

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, K. POLINSZKY, G. SCHAY

AC

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

REDIGIT

B. LENGVEL

TOMUS 48.

FASCICULUS I.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1966

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK
IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

LENGYEL BÉLA

TECHNIKAI SZERKESZTŐK

DEÁK GYULA és TAKÁCS VILMOS

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.

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVENTIBUS

L. ERDEY, K. POLINSZKY, G. SCHAY

AC

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

REDIGIT

B. LÉNGYEL

TOMUS 48.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1966

ACTA CHIM. HUNG.

INDEX

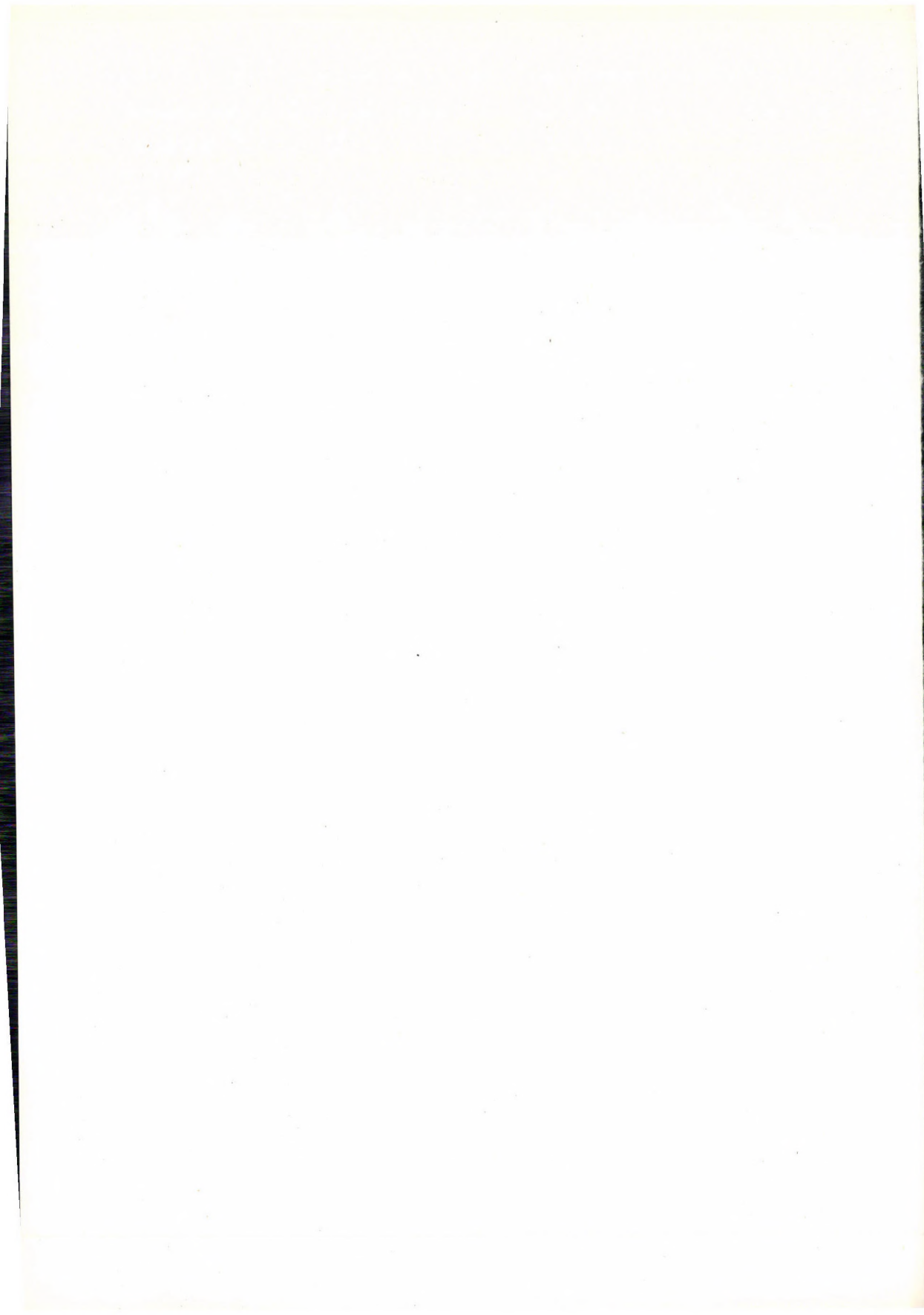
Tomus 48

Fasciculus 1.: 1966	
Fasciculus 2.: 1966	
Fasciculus 3.: 1966	
Fasciculus 4.: 1966	

<i>Aboulez, A. F. s. Kovács Ö. K. J.</i>	
<i>Baitz, E. s. Szőke, S.</i>	
<i>Bajusz, S. and Lázár, T.: Synthesis of Peptides Related to the C-Terminal 25—39 Sequences of Corticotropins</i>	111
<i>Bálint, T.: Determination of the Types of Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Products Boiling above 180° C by Ultraviolet Spectrophotometry</i>	261
<i>Barcza, L.: Beiträge zur Chemie des Selen und der Selenverbindungen, XV. Untersuchung der Reaktion von Diselendiälen mit Cyanid</i>	92
<i>Bayer, J.: Aufklärung der Struktur des Amidierungsnebenproduktes der Nikotinsäure [2-(3'-Pyridyl)-1,3,8-triazanaphthalin]</i>	353
<i>Bhatnagar, V. M. and Cloutier, J. A. R.: The X-ray Powder Diffraction Patterns of Camphor-Thiourea Clathrate (Short communication)</i>	23
<i>Bite, P. and Magyar, G.: Herstellung von $\Delta^{3,5}$-Steroid Verbindungen</i>	255
<i>Book Reviews</i>	365
<i>Cloutier, J. A. R. s. Bhatnagar, V. M.</i>	
<i>Csákvári, B., Dobos, S. und Pekári-Kerepesi, M.: Über den alkalischen Fehler von Glas-elektroden, IV. Untersuchung des von Lithiumionen verursachten alkalischen Fehlers</i>	1
<i>Dobos, S. s. Csákvári, B.</i>	
<i>Doleschall, G. and Lempert, K.: 4H-3,1 Benzoxazine-4-ones, V. Preparation of 5H,12H-Quinazolino[3,2-a]3,1-benzoxazine-5,12-dione, a New Stable Cyclic O-Acyl-isourea; Its Reactions and Conversion into 12H-Quinazolino[2,1-b]quinazoline-5(6H),-5(6H),12-diones Substituted in Position 6</i>	77
<i>Flóra, T.: Über die kinetische Untersuchung der thermischen Zersetzung von Nickel(II)-und Kobalt(II)-amminhalogeniden auf Grund der derivatographischen Kurven</i>	225
<i>Földes, V. s. Görög, S.</i>	
<i>Gelléri, A. s. Szőke, S.</i>	
<i>Görög, S.: Analysis of Steroids, IV. Bromometric Investigation of the Isomerization of Diacetylsolasonine</i>	121
<i>Görög, S. and Földes, V.: Analysis of Steroids V. Determination of Phenolic Hydroxyl Impurities in Oestrone Ether Derivatives</i>	249
<i>Halmos, M. s. Kovács, Ö. K. J.</i>	
<i>Havas, J. s. Pungor, E.</i>	
<i>Jámbor, B.: The Polarographic Catalytic Wave of Riboflavin</i>	89
<i>Kántor, T., Kocsis, E. und T.-Vándorffy, M.: Spektrographische Analyse von Metallpulvern mit hohem Wolframgehalt mit der Röhrenelektrodenmethode</i>	209
<i>Kaposi, O. s. Tamás, J.</i>	
<i>Kiss, A.: Reactions of Tungsten, Molybdenum and their Oxides in the System Potassium Hexacyanoferrate(III)-Alkali-Water, V. Study of the Decomposition Reactions of Complex Cyanides Occurring during the Dissolution of Tungsten, Molybdenum and their Oxides</i>	279

<i>Kocsis, E. s. Kántor, T.</i>	
<i>Kovács, Ö. K. J., Halmos, M. and Szabó, J.: Syntheses of 16α-hydroxymethyl-progesterone. Mechanism of the hydrolysis of 16α-cyano-Δ^5-pregnene-3β,20β-diol.</i>	129
<i>Kovács, Ö. K. J. and Kővári, I.: Chemistry of 1.3-diols, IV. Stereochemistry of the Prins Reaction of 4-t-butylcyclohexene.</i>	147
<i>Kovács, Ö. K. J., Aboulezz, A. F. and Matkovics, B.: Steroids VI. New Syntheses of 3β, 17-dihydroxy-Δ^5-androstene-16-ylacetic acid lactone. Stereochemistry of the Hydrogen Cyanide Addition to 16-methylene-3β-hydroxy-17-oxo-Δ^5-androstene.</i>	241
<i>Kővári, I. s. Kovács, Ö. K. J.</i>	
<i>Kumar, A. N. and Nigam, H. L.: Physico-Chemical Studies of the Palladium-Thiosalicylic Acid System.</i>	219
<i>Lázár, T. s. Bajusz, S.</i>	
<i>Lempert, K. s. Doleschall, G.</i>	
<i>Magyar, G. s. Bűte, P.</i>	
<i>Maros, L. und Szakács-Pintér, M.: Über eine neuere analytische Anwendung der Oxydation von organischen Verbindungen durch Brom, I. Bestimmung des p-Phenylendiamins und seiner N-alkylierten Derivate durch Chinone.</i>	161
<i>Maros, L. und Szebeni, Sz.: Über eine neue Methode zur Bestimmung von Cyanidionen im Makro- und Mikromaß.</i>	11
<i>Matherny, M.: Über die spektrographischen Eigenschaften der Kapillarelektroden I.</i>	203
<i>Matkovics, B. s. Kovács, Ö. K. J.</i>	
<i>Meienhoffer, J.: Modifizierte Synthese von Hexapeptidderivaten der Insulinsequenz B 9—14.</i>	171
<i>Nagy, Á. G.: Investigation of the Chemical Forms of Carrierfree ¹³¹I by Paper Electrophoresis.</i>	331
<i>Nigam, H. L. s. Kumar, A. N.</i>	
<i>Pekári-Kerepesi, M. s. Csákvári, B.</i>	
<i>Pungor, E., Tóth, K. and Havas, J.: Silicone Rubber Membrane Electrodes I. Theory (Short communication).</i>	17
<i>Salamon, T.: A Study of Component Transfer Combined with Chemical Reaction at the Liquid-Liquid Interface.</i>	105
<i>Scheiber, P. s. Tamás, J.</i>	
<i>Schulek, E., Szakács, O., and Török, T.: Lösungsspektralanalytische Untersuchungen in schwefelsaurem Medium I.</i>	185
<i>Schulek, E. s. Szakács, O.</i>	
<i>Szabó, E. and Szabon, J.: Determination of the Distribution Coefficient, Dimerization and Acidic Dissociation Constants of di-(2-ethylhexyl)-Phosphoric Acid, and of the Association Constant of di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid and tri-n-butyl Phosphate.</i>	299
<i>Szabó, J. s. Kovács, Ö. K. J.</i>	
<i>Szabon, J. s. Szabó, E.</i>	
<i>Szakács, O., Török, T. und Schulek, E.: Lösungsspektralanalytische Untersuchungen in schwefelsaurem Medium II.</i>	193
<i>Szakács, O. s. Schulek, E.</i>	
<i>Szakács-Pintér, M. s. Maros, L.</i>	
<i>Szebeni, Sz. s. Maros, L.</i>	
<i>Szőke, S., Gelléri, A. and Baitz, E.: Force Constants and Vibrational Forms of the Pyridine-N-Oxide Molecule.</i>	343
<i>Tamás, J., Kaposi, O. and Scheiber, P.: Application of the Moving Boundary Method to the Determination of the Transference Numbers of Ions in Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions.</i>	309
<i>Tóth, J.: Über die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Adsorbentien, I. (Auf Grund der multimolekularen Adsorption).</i>	27

<i>Tóth, J.</i> : Über die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Adsorbentien, II. (Auf Grund von monomolekularer Adsorption)	57
<i>Tóth, K.</i> s. <i>Pungor, E.</i>	
<i>Török, T.</i> s. <i>Schulek, E.</i>	
<i>Török, T.</i> s. <i>Szakács, O.</i>	
<i>T.-Vándorffy, M.</i> s. <i>Kántor, T.</i>	
<i>Várady, J.</i> : Ring Isomerization of Izoﬂavone Glycosides, II. Synthesis of Tectoridin (Short Communication)	181



ÜBER DEN ALKALISCHEN FEHLER VON GLASELEKTRODEN IV

UNTERSUCHUNG DES VON LITHIUMIONEN VERURSACHTEN
ALKALISCHEN FEHLERS

B. CSÁKVÁRI, S. DOBOS und M. PEKÁRI-KEREPESI

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

Eingegangen am 1. Juni 1965

Wie bekannt, tritt der alkalische Fehler von Glaselektroden sowohl in Alkalimetall- wie auch in Erdalkalimetallionen enthaltenden Lösungen auf und ist stark von der Qualität der Ionen abhängig [1, 2]. Die quantitative Deutung des alkalischen Fehlers beruht eigentlich auf Versuchsdaten über den durch Natriumionen verursachten alkalischen Fehler [3, 4, 5]. Dieser Umstand läßt sich nicht bloß durch die größere praktische Bedeutung der natriumionhaltigen Lösungen, sondern teils auch mit der Tatsache erklären, wonach der durch Natriumionen verursachte alkalische Fehler — mit Ausnahme der Lithiumionen — von weit größerem Ausmaß ist als im Falle der anderen Alkalimetalle bzw. Erdalkalimetalle.

Diese Arbeit berichtet über die Untersuchung des von Lithiumionen verursachten alkalischen Fehlers der Glaselektroden.

Als Modell zu unseren Versuchen wurde das klassische MACINNES—DOLESche [6] Elektrodenglas (Zusammensetzung: 22 Gew. % Na_2O , 6 Gew. % CaO , 72 Gew. % SiO_2) gewählt.

Bekanntlich wird bei der üblichen Voreinweichung der Glaselektroden infolge des zwischen Glas und wäßriger Lösung sich abspielenden Ionenaustausches eine Oberflächenschicht mit gewisser H^+ -Aktivität ausgebildet. Das Potential (E) der Glaselektrode wird durch die H^+ -Aktivität der Lösung und der Oberflächenschicht des Glases bestimmt [3]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H}{a'_H}, \quad (1)$$

wo E_0 eine von den Aktivitäten unabhängige Konstante und a_H bzw. a'_H die Wasserstoffionenaktivitäten in der Lösung bzw. in der Oberflächenschicht des Glases sind.

Falls die Glaselektrode als Wasserstoffelektrode funktioniert, ist a'_H konstant. In lithiumionenhaltigen alkalischen Lösungen sind die Abweichungen von der idealen Wasserstoffionenfunktion (ΔE) — auf Grund von Gleich-

chung (1) — dem Logarithmus der in der Oberflächenschicht des Glases ausgebildeten Wasserstoffionenaktivität proportional:

$$\Delta E = - \frac{RT}{F} \ln a'_H. \quad (2)$$

a'_H kann durch das Produkt des Molbruches (n_H) und des Aktivitätskoeffizienten ausgedrückt werden, so daß:

$$\Delta E = - \frac{RT}{F} \ln n_H \cdot f_H. \quad (3)$$

Im weiteren soll angenommen werden, daß die Lithiumionen — den Natriumionen ähnlich [4] — in der Oberflächenschicht des Glases die Bindungsenergie bzw. den Aktivitätskoeffizienten der in ihrer Umgebung befindlichen H^+ - bzw. H_3O^+ -Ionen nur wenig beeinflussen. Als vereinfachende Annahme soll also eingeführt werden, daß f_H annähernd konstant und sein Wert durch Normierung der Einheit gleich ist ($f_H = 1$).

Demgemäß ist:

$$\Delta E = - \frac{RT}{F} \ln n_H.$$

Der in pH-Einheiten ausgedrückte alkalische Fehler (Δ) ist:

$$\Delta = -\log n_H. \quad (4)$$

Für die Molbrüche der in der Oberflächenschicht des Glases befindlichen Kationen gilt der Zusammenhang

$$\sum n_{\text{Kation}} = 1.$$

Da jedoch nur mit der Gegenwart der beiden erwähnten potentialbestimmenden Ionen gerechnet wurde, ist

$$n_H + n_{Li} = 1, \quad (5)$$

wo n_H und n_{Li} die Molbrüche der entsprechenden Ionen in der Oberflächenschicht des Glases sind.

Im Sinne der Gleichungen (4) und (5) ist

$$n_{Li} = 1 - 10^{-\Delta}. \quad (6)$$

Auf Grund der Gleichung (6) kann n_{Li} — in Kenntnis des durch das Lithiumion verursachten alkalischen Fehlers — bestimmt werden. Den dieserweise erhaltenen Molbrüchen kann nur insofern ein physikalischer Inhalt zugeschrieben werden, als die zur Berechnung eingeführte vereinfachende Annahme ($f_H = 1$) tatsächlich besteht. Da im Laufe des Ionenaustausches



die Menge der durch Diffusion in die Oberflächenschicht gelangten Li^{+} -Ionen durch die Analyse der Oberflächenschicht des Glases unmittelbar bestimmbar ist, bietet sich zur experimentellen Kontrolle des aus E. M. K.-Messung berechneten Molbruches eine Möglichkeit.

Der alkalische Fehler wurde durch das Messen der E. M. K. der galvanischen Zelle



bestimmt. Wenn die Glaselektrode eine ideale pH-Funktion ergibt, ist die E. M. K. konstant. Die Abweichung von diesem konstanten Wert liefert unmittelbar ΔE (bzw. in pH-Einheiten ausgedrückt Δ). Die Messungen wurden bei konstanter Temperatur ($25 \pm 0,1^\circ \text{C}$) ausgeführt.

Wie bekannt, besteht die Oberflächenschicht des Glases aus zwei gut abgrenzbaren Teilen. In dem mit der wäßrigen Lösung in unmittelbarer Berührung stehenden äußeren Teil ist die Diffusionsgeschwindigkeit der an dem Ionenaustausch teilnehmenden Kationen wesentlich größer, als in der inneren Schicht [7]. Da sich das Endpotential der Glaselektrode in wenigen Minuten einstellt, ist anzunehmen, daß sich die potentialbestimmende Schicht auf die oben erwähnte äußere Schicht beschränkt.

Im Laufe unserer Untersuchungen wurde zwecks Analyse der Oberflächenschicht des Glases ein Abätzen mit verdünnter HF-Lösung vorgenommen [7]. Die aus MACINNES—DOLESCHEN Glas [6] bestehenden Stäbchen von einigen mm $\varnothing$ und 100 mm Länge wurden zuerst 3 Tage bei 40°C mit einer 0,1 n Salzsäurelösung behandelt, sodann 10 Minuten in eine Li^{+} -haltige Pufferlösung getaucht und nach einer Wäsche von 2 sec 5 Minuten hindurch mit 1%iger Fluorwasserstoffsäurelösung geätzt. Kontrollmessungen zeigten, daß die Tiefe der Abätzung der Glasoberfläche während 5 Minuten die Eindringtiefe der Lithiumionen weit übertraf. Dies bot die Möglichkeit, die Gesamtmenge der in die Oberflächenschicht gelangten Lithiumionen zu bestimmen.

Der Li^{+} -Gehalt der HF-Lösungen wurde flammenphotometrisch bestimmt. Im allgemeinen wurden Lösungen von 10^{-7} Mol $\text{Li}^{+}/\text{Lit.}$ neben 10^{-5} bis 10^{-4} Mol $\text{Na}^{+}/\text{Lit.}$ und 10^{-5} Mol $\text{Ca}^{++}/\text{Lit.}$ analysiert. Die auftretende Störwirkung wurde durch die Spaltvariationsmethode [8] beseitigt.

Die Meßergebnisse sind aus Abb. 1 ersichtlich. An der Ordinatenachse sind die auf die Oberflächeneinheit bezogenen Mengen der in der Oberflächenschicht befindlichen Lithiumionen (Bezeichnung N_{Li} , Reproduzierbarkeit $\pm 15\%$) aufgetragen, an der Abszissenachse hingegen der pH-Wert der Pufferlösungen (die Li^{+} -Konzentration der Pufferlösungen betrug 0,1 Mol $\text{Li}^{+}/\text{Lit.}$). Wie ersichtlich, steigt mit ansteigendem pH-Wert der Lösungen auch die

Menge der durch Ionenaustausch in die Oberflächenschicht gelangenden Lithiumionen an.

Auf Grund der Messung der E. M. K. der die Glaselektrode enthaltenden galvanischen Zelle (8) hört die potentialbestimmende Rolle der Wasserstoffionen in LiOH-Lösungen von 1 n und höherer Konzentration auf, und nur eine Lithiumionenfunktion ist zu beobachten. Dies gestattet, durch Behandeln

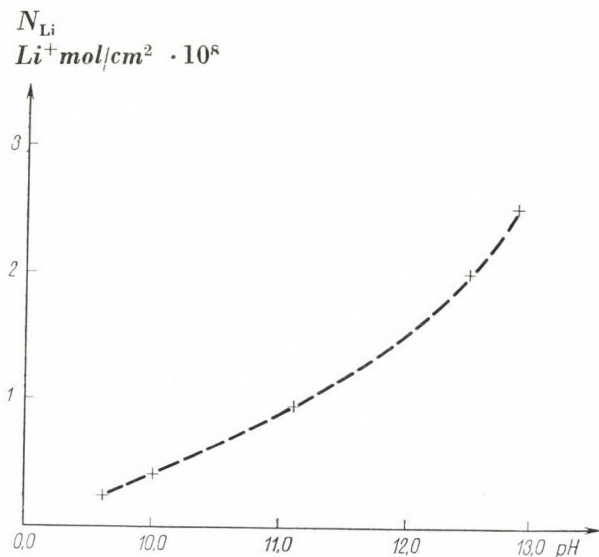


Abb. 1

mit 1 n LiOH-Lösung, die Sättigungskonzentration der durch die Oberflächenschicht aufnehmbaren Lithiumionen (N_0) zu erhalten.

Da

$$n_{Li} = \frac{N_{Li}}{N_0}, \quad (9)$$

kann der Molbruch der Lithiumionen in der Oberflächenschicht des Glases mit Hilfe dieser Messungen unmittelbar bestimmt werden.

Tab. I gestattet einen Vergleich der aus E. M. K.-Messungen und aus der Analyse der Oberflächenschicht erhaltenen Molbrüche. Die in der Tabelle angeführten Molbrüche sind in Funktion des pH-Wertes der Lösungen auf Abb. 2 dargestellt. Außer unseren eigenen Messungen sind auch die auf Grund der Gleichung (6) aus den von KRATZ [9] gemessenen Daten (siehe Tab. II) berechneten Molbrüche auf Abb. 2 dargestellt. Wie ersichtlich, liegen die mit zwei verschiedenen Methoden bestimmten Werte des Molbruches an einer einzigen Kurve, wodurch die Konstanz von f_H — im Falle $n_H \geq n_{Li}$ [10] — auch experimentell bestätigt wird.

Es wurde das Verhalten des Aktivitätskoeffizienten der Lithiumionen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Oberflächenschicht untersucht. Die Gleichgewichtskonstante des durch Gleichung (7) beschriebenen Ionenaustauschvorganges ist:

$$K' = \frac{a_H \cdot a'_{Li}}{a'_H \cdot a_{Li}}, \quad (10)$$

wo a_H und a_{Li} bzw. a'_H und a'_{Li} die entsprechenden Ionenaktivitäten in der Lösung bzw. in der Oberflächenschicht des Glases bedeuten.

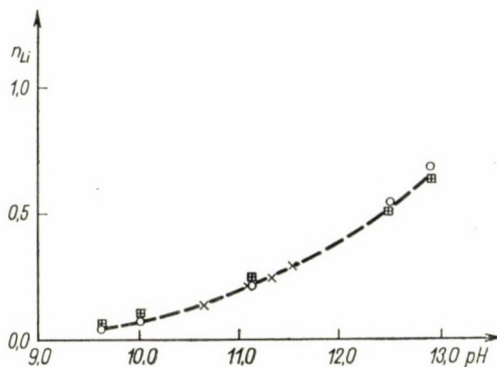


Abb. 2.

○ Eigene Messungen
× Werte von KRATZ [9]
⊕ Aus der Analyse erhaltene Molbrüche

Es soll nun der mit (2) ausgedrückte Wert von a'_H in Gleichung (10) eingesetzt werden:

$$K' = \frac{a_H}{a_{Li}} \cdot \frac{a'_{Li}}{e^{-\frac{\Delta E \cdot F}{RT}}}. \quad (11)$$

Tabelle I

Molbruch der Lithiumionen in der Oberflächenschicht des MACINNES—DOLESchen Glases

pH der Lösung	Li ⁺ - Konzentration der Lösung Li ⁺ Mol/Lit.	Li ⁺ -Menge in der Oberfläche Li ⁺ Mol/cm ² 10 ⁻⁸	n_{Li} (Analyse der Oberflächen- schicht)	n_{Li} (E.M.K.- Messung)	Abweichung
9,62	0,1	0,24	0,06	0,04	−0,02
10,01	0,1	0,41	0,10	0,07	−0,03
11,11	0,1	0,95	0,24	0,21	−0,03
12,50	0,1	2,00	0,50	0,54	+0,04
12,90	0,1	2,52	0,63	0,68	+0,05
13,8	1,0	4,01	1,0	1,00	—

Der in pH-Einheiten ausgedrückte alkalische Fehler ist:

$$\Delta = \frac{E \cdot F}{RT \cdot 2,3025} \quad (12)$$

Aus Gleichungen (11) und (12) erhält man den folgenden Zusammenhang:

$$K' = \frac{a_H}{a_{Li}} \cdot \frac{a'_{Li}}{10^{-d}} \quad (13)$$

Im Bereich der reinen Lithiumionenfunktion ist a'_{Li} definitionsgemäß konstant, und mit Normierung wird sein Wert der Einheit gleichgestellt. Dieserweise kann in Kenntnis der Ionenaktivität der Lösung und des (im Bereich der reinen Lithiumionenfunktion auftretenden) alkalischen Fehlers die Ionenaustauschkonstante berechnet werden ($K' = 1,5 \cdot 10^{-12}$). Nach der Berechnung dieses Wertes können, ebenfalls auf Grund der Gleichung (13), die a'_{Li} -Werte für den ganzen Meßbereich des alkalischen Fehlers erhalten werden.

Mit Hinsicht darauf, daß f_{Li} laut Definition:

$$f_{Li} = \frac{a'_{Li}}{n_{Li}} \quad (14)$$

folgt aus Gleichungen (13) und (14):

$$f_{Li} = K' \frac{a_{Li}}{a_H} \cdot \frac{10^{-d}}{n_{Li}} \quad (15)$$

Die auf Grund der Gleichung (15) berechneten f_{Li} -Werte sind aus Tab. II ersichtlich. Abb. 3 zeigt, daß f_{Li} stark von n_{Li} abhängig ist.

Es erwies sich schon früher, daß der Aktivitätskoeffizient der Na^+ -Ionen von der Zusammensetzung der Oberflächenschicht, also vom Molbruch der Na^+ -Ionen abhängig ist [4]:

$$f_{Na} = K'' (\alpha_{Na} n_{Na} + \beta_{Na})^\lambda, \quad (16)$$

wobei n_{Na} den Molbruch in der Oberflächenschicht des Glases,

K'' die Gleichgewichtskonstante des entsprechenden Ionenaustauschvorganges,

α_{Na} und β_{Na} durch die thermodynamischen Zusammenhänge bestimmten Konstanten, und

λ die aufeinander bezogene Koordinationszahl der Kationen bedeutet. Dieser letztere Wert kann aus der Zusammensetzung und der Dichte des Glases berechnet werden, und ergab sich zu 8.

Auf Abb. 4 ist die Funktion

$$\sqrt[8]{\frac{f_{Li}}{K'}} = \alpha_{Li} n_{Li} + \beta_{Li} \quad (17)$$

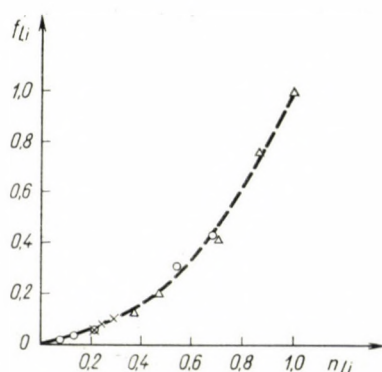


Abb. 3

0,1 Mol Li⁺/Lit. { ○ eigene Messungen
 × Werte von KRATZ [9]
 1,0 Mol Li⁺/Lit. △

Tabelle II

Kennzeichnende Daten des durch Lithiumionen verursachten alkalischen Fehlers

No.	Lösung		Alkalischer Fehler in pH-Einheiten	n_{Li}	f_{Li}
	pH	a_{Li}			
1	9,62	0,078	0,02	0,04	0,02
2	10,01	0,078	0,03	0,07	0,02
3*	10,66	0,078	0,06	0,13	0,04
4*	11,10	0,078	0,10	0,21	0,06
5	11,11	0,078	0,10	0,21	0,06
6*	11,32	0,078	0,12	0,24	0,08
7*	11,55	0,078	0,15	0,29	0,10
8	10,80	0,76	0,20	0,37	0,12
9	11,20	0,76	0,28	0,47	0,20
10	12,50	0,078	0,34	0,54	0,31
11	12,90	0,078	0,50	0,68	0,43
12	11,92	0,76	0,52	0,70	0,41
13	12,60	0,76	0,85	0,86	0,76
14	13,8	0,76	1,85	1,00	1,00

* Auf Grund der Messungen von KRATZ [9].

dargestellt. Die Konstanten der Gleichungen (16) und (17) sind in Tab. III angeführt. Bemerkenswert ist, daß die Werte von α_{Na} und α_{Li} identisch sind.

In der Untersuchung des durch Li^+ -Ionen verursachten alkalischen Fehlers konnte also experimentell bestätigt werden, daß der Aktivitätskoeffizient der Li^+ -Ionen in der Oberflächenschicht des Glases vom Molbruch der an dem Ionenaustausch teilnehmenden Ionen stark abhängig ist. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde bereits für den durch Na^+ -Ionen verursachten alkalischen Fehler gefunden [10], so daß — unserer Ansicht nach — die Änderung

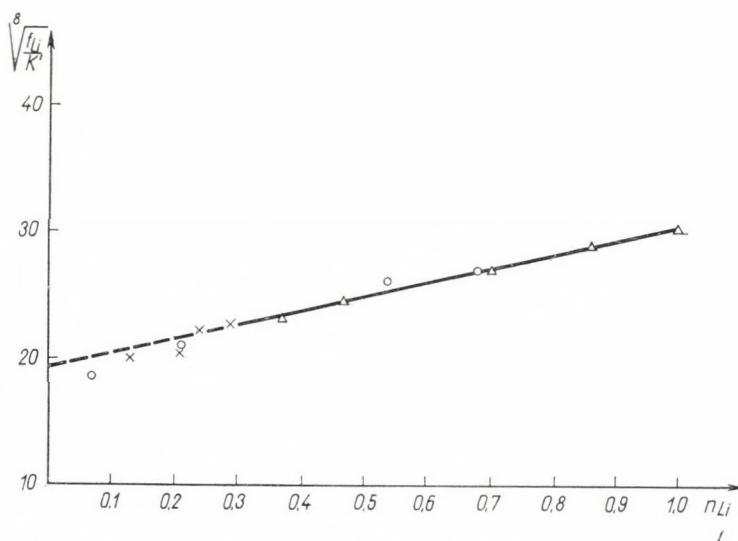


Abb. 4

0,1 Mol Li^+/Lit . { $\circ$ eigene Messungen
 1,0 Mol Li^+/Lit { $\times$ Werte von KRATZ [9]
 $\triangle$

des Aktivitätskoeffizienten der Alkalimetallionen in der potentialbestimmenden Oberflächenschicht des Glases bei der Deutung des alkalischen Fehlers von Glaselektroden nicht außer acht gelassen werden kann.

Tabelle III
 Konstanten der Gleichungen (16) und (17)

Den alkalischen Fehler verursachendes Alkalimetallion	α	β	λ
Na^+	11,1	17,8	8
Li^+	11,1	19,3	8

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der quantitativen Deutung des durch Lithiumionen verursachten alkalischen Fehlers von Glaselektroden konnte festgestellt werden, daß der Aktivitätskoeffizient der Lithiumionen in der Oberflächenschicht des Glases von der Zusammensetzung der potentialbestimmenden Schicht, also vom Molbruch der Lithiumionen in der Oberflächenschicht abhängig ist.

Die aus E. M. K.-Messungen berechneten Molbrüche wurden mit der Menge der in die Oberflächenschicht des Glases eingedrungenen Lithiumionen verglichen, und weitere Daten über die Funktion der Glaselektroden erhalten.

LITERATUR

1. JORDAN, D. O.: Trans. Faraday Soc. **34**, 1305 (1938).
2. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B., TILL, F. und BOKSAY, Z.: Magy. Kém. Lapja **9**, 265 (1954).
3. NIKOLSKIJ, B. P.: Acta Physicochimica U.R.S.S. **7**, 595 (1937).
4. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B. und BOKSAY, Z.: Acta Chim. Hung. **25**, 225 (1960).
5. SCHWABE, K. und SUSCHKE, H. G.: Angew. Chem. **76**, 39 (1964).
6. MACINNES, D. A. und DOLE, M.: J. Am. Chem. Soc. **52**, 29 (1930).
7. BOUQUET, G., DOBOS, S. und BOKSAY, Z.: Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim. **6**, 5 (1964).
8. DOBOS, S.: Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Chim. **6**, 57 (1964).
9. KRATZ, L.: Die Glaselektrode und ihre Anwendungen. Frankfurt/Main, Verlag D. Steinkopf. 1950. S. 81.
10. LENGYEL, B., CSÁKVÁRI, B. und TOPERCZER, J.: Acta Chim. Hung. **45**, 177 (1965).

The Alkaline Error of Glass Electrodes, IV

Investigation of the alkaline error caused by lithium ions

B. CSÁKVÁRI, S. DOBOS and M. PEKÁRI-KEREPESI

Summary. It was found in the course of studies for a quantitative interpretation of the alkaline error of glass electrodes caused by lithium ions that the activity coefficient of the lithium ions in the surface layer of glass depends on the composition of the layer determining the potential, i.e., on the molar fraction of lithium ions in the surface layer.

Molar fractions calculated from measured e.m.f. data were compared with the quantity of lithium ions penetrating into the surface layer of glass, to furnish hereby further data concerning the operation of glass electrodes.

О щелочной погрешности стеклянного электрода, IV

Изучение щелочной погрешности, вызываемой ионом лития

Б. ЧАКВАРИ, Ш. ДОБОШ и М. ПЕКАРИ-КЕРЕПЕШИ

Резюме. При качественной интерпретации щелочной погрешности стеклянного электрода, вызываемой ионом лития, было установлено, что коэффициент активности иона лития в поверхностном слое стекла зависит от состава слоя, определяющего потенциал, т. е. от молярной доли ионов лития в поверхностном слое.

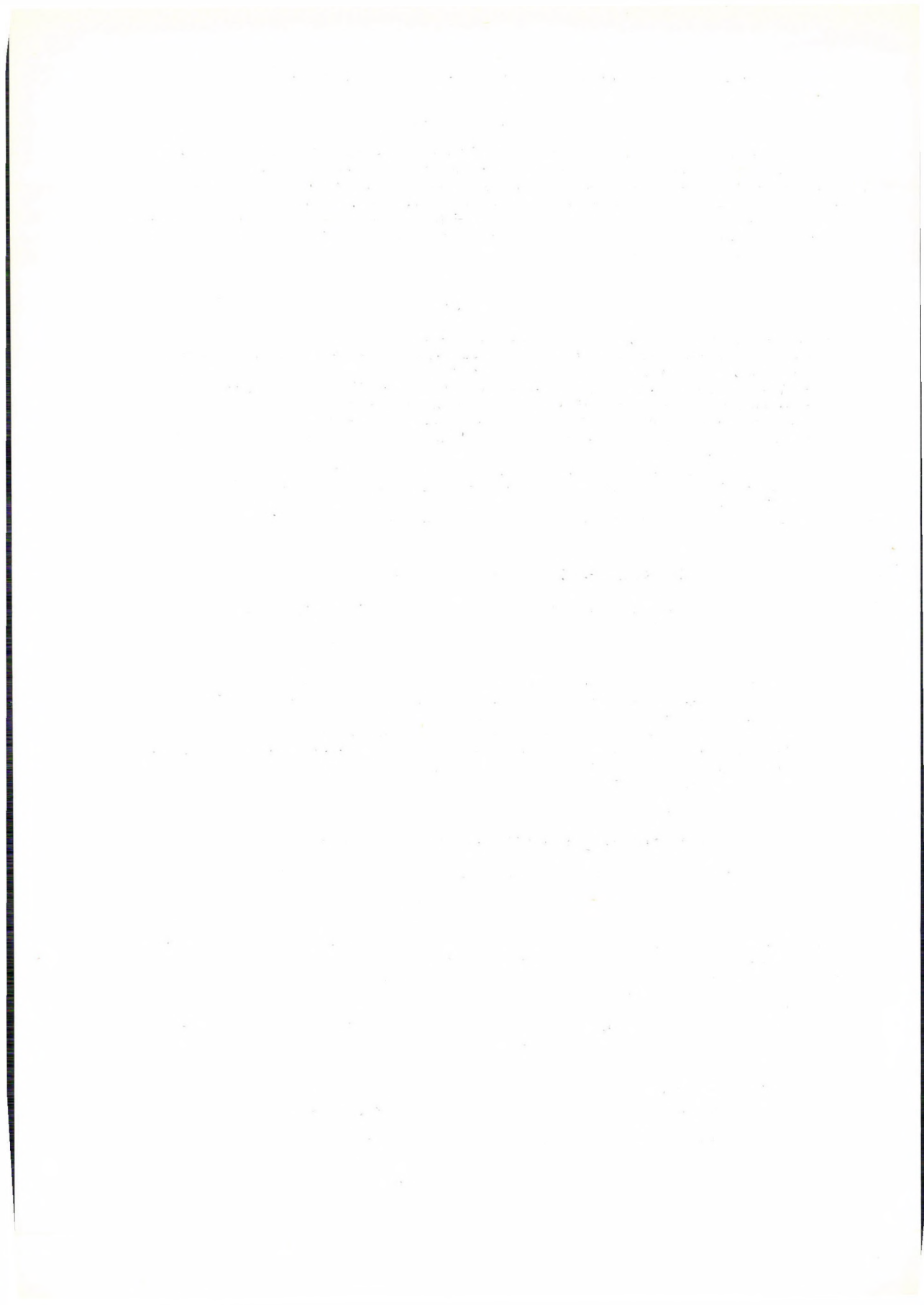
Рассчитанные на основе измерения ЭДС-а молярные доли сравнивались с количеством иона лития, проникавшего в поверхностный слой стекла и получились новые данные для работы стеклянного электрода.

Béla CSÁKVÁRI

Sándor DOBOS

Mária PEKÁRI-KEREPESI

} Budapest VIII. Múzeum krt. 6—8



ÜBER EINE NEUE METHODE ZUR BESTIMMUNG VON CYANIDIONEN IM MAKRO- UND MIKROMASS

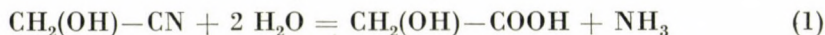
L. MAROS und SZ. SZE BENI

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

Eingegangen am 3. Mai 1965

Zur Messung des Cyanids sind zahlreiche Verfahren bekannt. In Bezug auf Selektivität und Einfachheit sind die Methoden von LIEBIG [1] und von DENIGES [2], ferner das auf der Bildung von Bromcyanid fußende jodometrische Verfahren von SCHULEK [3] hervorragend. Letzteres ist auch zur indirekten Bestimmung mehrerer anorganischer und organischer Verbindungen vorzüglich geeignet.

Während der Untersuchung der Additionsreaktion von Cyanwasserstoff zu Aldehyden beobachteten wir, daß das Glykolsäurenitril in einer alkalischen Lösung bei Siedetemperatur äußerst rasch eine Hydrolyse erleidet:



Das bei der Hydrolyse entstehende Ammoniak kann durch Destillation abgetrennt und gemessen werden. Diese Reaktion wurde zur Bestimmung des Cyanids angewendet.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Cyanidionen ist im Verhältnis zu der des Glykolsäurenitrils gering. Während 30minütigen Kochens einer etwa 0,05 m Kaliumcyanidlösung werden ungefähr 3% des Cyanids hydrolysiert. In 0,1 n und 1 n Natriumhydroxidlösungen erhöht sich dieser Wert auf etwa 5%.

Die auf Bildung von Glykolsäurenitril und auf seiner Hydrolyse beruhende Cyanidmessung ergibt auch im Mikromaße (0,01 n und 0,002 n) ganz genaue Resultate. Bei dieser Bestimmungsart wird die alkalische Cyanidlösung mit Formaldehyd versetzt, und das entstandene Ammoniak mittels Destillation abgetrennt. Bei der Destillation wurde das Prinzip der blasenfreien Destillation [4] verwertet. Auf solche Weise konnten wir das Ammoniak sogar in Wasser verlustlos absorbieren und dann unmittelbar mit einer Säurelösung titrieren. Die Meßergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.

In Tab. II sind die mit drei verschiedenen Methoden erhaltenen Werte des Kaliumcyanidgehaltes eines kommerziellen Kaliumcyanidpräparates angeführt. Der durch Ammoniak gemessene Cyanidgehalt zeigt mit den Angaben

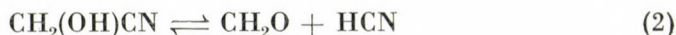
Tabelle I

KCN, gemessen mg/100,00 ml	Gemessene Lösung ml	0,1 n HCl, verbraucht		KCN, gefunden	
		einzelne Messungen ml	Durchschnitts- wert ml	mg	%
623,1	10,00	9,56	9,56	62,2	99,9
		9,56			
	4,98	4,76	4,76	31,0	99,9
		4,77			
	2,01	1,93	1,93	12,6	100,3
		1,94			
		0,01 n HCl, verbraucht			
		einzelne Messungen ml	Durchschnitts- wert ml		
62,31	10,00	9,60	9,61	6,26	100,4
		9,62			
	4,98	4,78	4,78	3,11	100,3
		4,79			
	2,01	1,92	1,92	1,25	99,8
		1,93			
		0,002 n HCl, verbraucht			
		einzelne Messungen ml	Durchschnitts- wert ml		
12,46	10,00	9,52	9,50	1,238	99,3
		9,49			
	4,98	4,75	4,74	0,618	99,5
		4,73			
	2,01	1,86	1,87	0,244	97,2
		1,88			

des LIEBIG—DENIGES- und des SCHULEK-Verfahrens eine gute Übereinstimmung. Das Ammoniak ist aber auch im 0,002 n Maße mit genügender Genauigkeit meßbar, während das LIEBIG—DENIGES-Verfahren bei solchen Konzentrationsverhältnissen schon unbrauchbar war.

Es ist zu bemerken, daß wir uns bestreben, die Aldehyd-Cyanhydrinbildungsreaktion auch zur Aldehydbestimmung heranzuziehen. Wir setzten uns das Ziel, auf Grund des erwähnten Prinzips ein auch im Mikromaße verwendbares Verfahren zur Aldehydmessung zu entwickeln. Wir begannen unsere Untersuchungen mit der Messung des Formaldehyds. Die Bildung des Glykolsäurenitrils ist ein rascher Vorgang, und gemäß der auf der Messung des Cyanidüberschusses fußenden Formaldehydbestimmungen ist auch die

Stabilität des Glykolsäurenitrils befriedigend. Bei der Bestimmung des Formaldehyds muß man jedoch — vor der Hydrolyse des Glykolsäurenitrils — den Cyanidüberschuß entfernen. Dieser wird aus der sauren Lösung als Cyanwasserstoff mittels Durchsaugen von Luft bzw. durch Kochen entfernt. Bei allen Prozeduren beobachteten wir aber während der nachfolgenden alkalischen Hydrolyse einen etwa 10–15%igen Ammoniakverlust im Verhältnis zur gemessenen Formaldehydmenge. Falls wir nach Entfernen des Cyanidüberschusses das Glykolsäurenitril in Gegenwart von Formaldehyd einer Hydrolyse unterwarfen, verminderte sich zwar der Ammoniakverlust um etwa 3–5%, wurde aber nicht vollkommen beseitigt. Auf Grund unserer Meßergebnisse stellten wir fest, daß die Bildung des Glykolsäurenitrils einen reversiblen Vorgang darstellt. Beim Entfernen des überschüssigen Cyanwasserstoffes (durch 5–10minütiges Kochen oder 25–30minütiges intensives Durchsaugen von Luft) beobachteten wir einen Abbau von 3–5%. In einer alkalischen Lösung zersetzt sich das Glykolsäurenitril — parallel mit seiner hydrolytischen Spaltung — auf folgende Weise



Der Vorgang der Hydrolyse [vgl. Gleichung (1)] verläuft nur in dem Fall vollkommen, wenn man mittels eines entsprechenden Formaldehydüberschusses für einen 100%igen Verlauf der Nitrilbildung sorgt.

Bei unseren, mittels der SCHULEK-schen Methode durchgeführten Untersuchungen beobachteten wir, daß der Formaldehyd nur in jenem Fall quantitativ mit dem Cyanid reagiert, wenn letzteres in einem mindestens 100%igen Überschuß verwendet wird. Die Ergebnisse der Formaldehydbestimmungen in Funktion der angewandten Cyanidüberschüsse sind in Tab. III zusammengestellt.

Tabelle II

Die zur Bestimmung des Kaliumcyanids angewandte Methode	KCN, % Einzelwerte	Durchschnittswert
LIEBIG—DENIGES-Methode (0,1n)	95,30	95,40
	95,60	
	95,40	
SCHULEK-Methode (Bromcyan, 0,1n)	95,02	95,12
	95,22	
	95,12	
Über Ammoniak (0,1n)	95,30	95,30
	95,20	
	95,40	

Tabelle III

CH ₂ O, Einwaage Millimol	KCN Einwaage Millimol	KCN Überschuß äqu. %	CH ₂ O, gefunden	
			Millimol	%
4,85	9,50	95,9	4,85	100,0
4,85	7,52	55,0	4,82	99,4
4,85	5,20	7,2	4,65	95,9
4,85	4,85	0,0	4,28	88,3

Unseren mit Acetaldehyd durchgeführten Untersuchungen nach beträgt die Menge des nach Bildung des Milchsäurenitrils und nachfolgender Hydrolyse gemessenen Ammoniaks nur 25% des theoretischen Wertes.

Unseren Messungen gemäß kann man Aldehyde mittels Addition von Cyaniden und Messung der während der Hydrolyse der gebildeten α -Hydroxysäurenitrile entwickelten Ammoniakmenge nicht bestimmen. Die Reaktion kann jedoch zur Messung von Cyanid durch Ammoniak verwertet werden. Im weiteren beschreiben wir ausführlich die bei unseren Untersuchungen als am geeignetst gefundene Variante des Verfahrens.

Beschreibung der Methode

Reagenzien

0,1 n, 0,01 n bzw. 0,002 n Salzsäure,

3%ige Formaldehydlösung,

20%ige Natriumhydroxidlösung,

0,2%ige äthanolische Methylrotlösung bzw. ein Gemisch von Methylrot-Methylenblau als Indikatorlösung,

Bimsstein (1,5–2,0 mm Durchmesser),

ausgekochtes destilliertes Wasser (1000–1500 ml destilliertes Wasser werden in Gegenwart von Bimssteinen 25–30 Minuten gekocht, sodann ohne Rühren abgekühlt).

In einem 20–50 ml Becherglas wird die schwach alkalische, zu untersuchende Lösung von 5–10 ml (enthaltend 0,004 bis 1,0 millimol Cyanidionen) mit 2 ml Formaldehydlösung vermischt.

Das Abflußrohr des mit einem Hahn versehenen Trichters des Destillierapparates [4] (vgl. Abb. 1) wird mit destilliertem Wasser blasenfrei gefüllt und im 100 ml Destillierkolben 5 ml Natriumhydroxidlösung mit 20–25 ml destilliertem Wasser vermischt. Einige Bimssteine werden in den Kolben eingestreut, der Apparat zusammengestellt, und die elektrische Heizung eingeschaltet. Die Heizung soll derart eingestellt sein, daß die Lösung lebhaft und gleichmäßig siede (der Kühler ist leer, ohne Wasserzirkulation).

Wenn am Ende des Kühlers schon lebhaft Wasserdämpfe austreten, wird der untere Hahn des Kühlers geöffnet, die beiden oberen Hähne geschlossen, und die Strömung des Kühlwassers im Gang gesetzt (das untere Drittel des Kühlers wird gekühlt). In einen 100 ml Erlenmeyerkolben mit eingeschlipfem Glasstopfen werden 20 ml ausgekochtes destilliertes Wasser gegossen und der Kolben mittels eines durchbohrten Korkstopfers auf solche Weise am Trichterrohr befestigt, daß das Ende des Trichterrohrs leicht an den Boden des Kolbens gepreßt sei. Nun wird der mittlere Hahn des Kühlers geöffnet und der untere Hahn geschlossen (die Vorlageflüssigkeit steigt bis zum unteren Drittel des Kühlers).

Die vorbereitete, mit Formaldehyd vermischte Cyanidlösung wird in den mit Hahn versehenen Trichter des Apparates gegossen und in kleinen Anteilen, durch mehrmaliges Öffnen und Schließen des Hahns in den Kolben eingelassen. Es ist zweckdienlich auf solche

Weise zu arbeiten, daß man den geschlossenen Hahn mit einer einzigen raschen Bewegung um etwa 180° umdreht. In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Umdrehung, fließen durch den übergangsweise offen stehenden Hahn 0,1–0,5 ml Anteile der Lösung in den Destillierkolben ein. Die letzten Anteile der Lösung werden in geringeren Dosen, mit rascherer Hahnumdrehung, in den Kolben eingelassen, so daß das Trichterrohr beim Einlassen des letzten Tropfens nicht vollkommen leer bleibe. Während dieser Prozedur hält man die Flüssigkeit im Kolben in lebhaftem Sieden und beobachtet das Niveau der Vorlageflüssigkeit im Kühler. Falls dieses um 1–2 cm höher wird, soll man die Einführung der Lösung übergangsweise

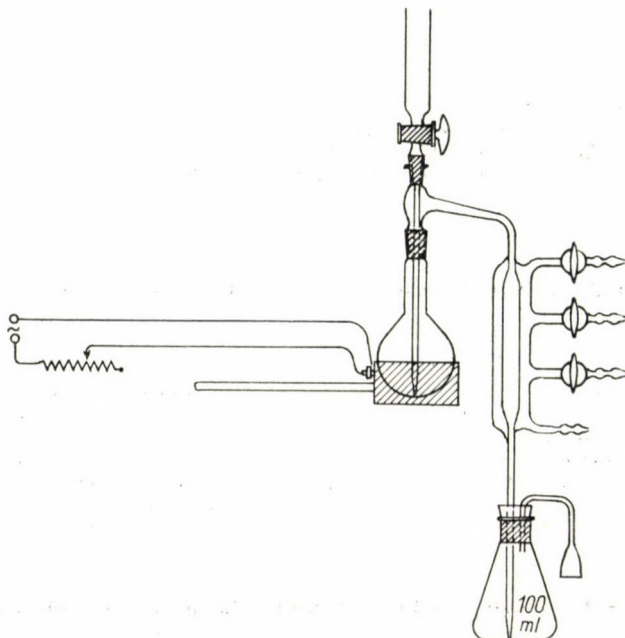


Abb. 1

unterbrechen. Wenn aber dieser Stand beträchtlich sinkt, öffnet man den oberen Hahn des Kühlers, schließt den mittleren Hahn, und erhöht den Stand der Vorlageflüssigkeit durch intensivere Kühlung. Der Kolben samt dem mit Hahn versehenen Trichter wird dreimal mit je 5 ml destilliertem Wasser nachgespült und dann durch das System 20–25 Minuten destilliert (etwa 30 ml Destillat).

Nach Beendigung der Destillation wird der untere Hahn des Kühlers geöffnet (der Stand des Kühlwassers sinkt bis zum unteren Drittel), dadurch verläßt die Vorlageflüssigkeit den Kühler. Jetzt senkt man den Vorlagekolben so, daß das Ende des Trichterrohrs über die Oberfläche der Flüssigkeit reiche. Die Destillation wird 1–2 Minuten fortgesetzt, um das Innere des Kühlers nachzuspülen.

Den Inhalt des Vorlagekolbens titriert man mit Salzsäure-Meßlösung in Gegenwart von 2 Tropfen Methylrotindikator (in 0,1 n Maße) bzw. eines Methylrot-Methylenblau-Indikatorgemisches (0,01 n und 0,002 n).

Bei den mit 0,01 n und 0,002 n Meßlösungen durchgeführten Bestimmungen soll man unter Anwendung aller benützten Reagenzien auch eine parallele Blindprobe titrieren.

ZUSAMMENFASSUNG

In einem alkalischen Medium bildet sich bei der Reaktion von Cyanid und Formaldehyd Glykolsäurenitril. Das entstandene Glykolsäurenitril wird in einer wässrigen Lösung bei Siedetemperatur rasch hydrolysiert. Die Menge des während der Hydrolyse freigewordenen Ammoniaks kann — nach Abtrennung durch Destillation — gemessen werden. Nach dem von den Verfassern entwickelten Verfahren wird das Ammoniak blasenfrei abdestilliert und durch Wasser absorbiert. Die Lösung wird unmittelbar mit Salzsäure-Meßlösung titriert. Das Verfahren eignet sich auch im Mikromaße zur Bestimmung von Cyanidionen.

LITERATUR

1. LIEBIG, J.: Ann. d. Chemie **77**, 102 (1851).
2. DENIGES, G.: Compt. rend. **117**, 1078 (1893).
3. SCHULEK, E.: Z. anal. Chem. **62**, 337 (1923).
4. MAROS, L., SCHULEK, E., PERL-MOLNÁR, I., SZAKÁCS-PINTÉR, M.: Anal. Chim. Acta **25**, 390 (1961).

New Method for the Macro and Micro Determination of Cyanide

L. MAROS and SZ. SZEBENI

Summary. In an alkaline solution the reaction of cyanide and formaldehyde affords glycolic nitrile. In an aqueous solution at boiling temperature this latter compounds rapidly undergoes hydrolysis. The ammonia formed in the course of hydrolysis can be measured, subsequent to isolation by distillation. In the procedure suggested by the authors, ammonia is liberated by bubble-free distillation, absorbed by water, and the solution directly titrated with hydrochloric acid. The method proved to be suitable for the measurement of cyanide on a microscale as well.

Новый способ макро и микро определения цианида

МАРОШ Л. и СЕБЕНИ С.

Резюме. В ходе реакции цианида и формальдегида в щелочной среде, образуется нитрил гликолевой кислоты. Последнее соединение в водном растворе, при температуре кипения, быстро гидролизуеться. Образующийся в ходе гидролиза аммиак может быть измерен после дистилляционной изоляции. Авторы изолировали аммиак безпузырьковой дистилляцией, поглощением водой, затем титровали, непосредственно после поглощения, эталонным раствором соляной кислоты. Метод может быть использован для измерений цианида и в микроразмерах.

László MAROS	}	Budapest, VIII. Múzeum krt. 6—8
Szabolcs SZEBENI		

SILICONE RUBBER MEMBRANE ELECTRODES, I

THEORY

(SHORT COMMUNICATION)

E. PUNGOR, K. TÓTH and J. HAVAS

(Department of Analytical Chemistry, University for Chemical Industry, Veszprém)

Received February 22, 1965

To construct reversible electrodes for the determination of various ions is one of the principal tasks in potentiometry. A metal/ion system gives acceptable results in many cases, e.g., when the ionic species to be estimated is present in relatively high concentrations, but often, when a low concentration is the case, the electrode will respond also to other ions present in the system.

We are in a position to report on some reversible and sensitive electrode constructions evolved in a special way for this purpose. The skeleton of such an electrode consists of a silicone rubber membrane into which a precipitate or an ion exchange resin is incorporated. Depending on the substance incorporated into the silicone rubber different electrodes will result for the measurement of the activity of different ions. We have found that the selectivity of such modified silicone rubber membrane electrodes is a function of the method of their preparation. These electrodes allow the selective determination of the activity of iodide, bromide, chloride, phosphate, and nickel ions.

Fig. 1 presents some results of measurements carried out with some of these electrodes. Here information is presented also about the limits of application of the different electrodes. It can be seen that there is a correlation between the limit of applicability and the solubility of the precipitate used for the modification of the membrane. We have found, further, that the characteristics of the silicone rubber have no effect upon the lower limits of concentration capable of being measured.

The theories about membrane electrodes are not suitable for the theoretical description of the phenomena just mentioned. Known theories are based upon DONNAN equilibria, and upon transport phenomena across membranes. A theory, elaborated by THEORELL, MEYER and SIEVERS, and later by HELFFERICH, supposes that the membrane is semipermeable and that there is a substantial amount of so-called fixed charges in the membrane. According to our calculations for the iodide electrode, the quantity of fixed charges in the membrane is very small indeed, about 10^{-5} mole per litre.

The question of the permeability was investigated in our experiments with the help of a sulphate-modified membrane, by immersing it into a solu-

tion containing phosphate ions and noting their transport through the membrane. At the other side of the membrane no trace of phosphate could be detected.

In an other arrangement we placed a silver foil between two silicone rubber membranes and measured the potential thus generated. The results showed that the insertion of the silver foil did not affect the operation of the electrode; this is again evidence to show that no primary effect in the electrode function can be attributed to transport processes across the membrane.

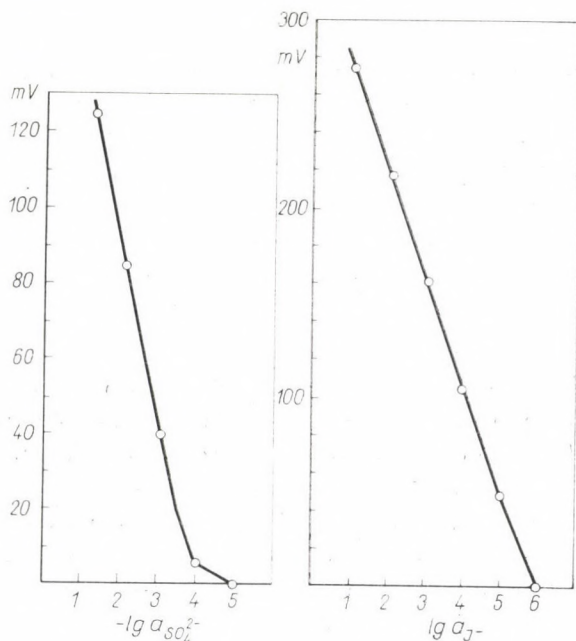


Fig. 1. Electrode potential in function of the ionic activity

When an ion-exchanger is used, ion transport across it lowers the value of the potential measured, since the diffusion potential does affect DONNAN potentials. The potential drop is in correlation with the transfer number across the membrane of the specified ion, as described by HELFFERICH.

Transport phenomena can be made ineffective even in such cases. This is done by inserting a silver foil between two silicone rubber membranes modified by an ion-exchange resin. Experiments with membranes containing an ion-exchanger in the hydroxyl form are summarized in Fig. 2 where membrane potential is shown as a function of the hydroxyl ion concentration of the solution. In the absence of the silver foil, a saturation-type curve can be traced in the higher concentration range, whereas with the silver foil present, measured values are in good accord with theory.

Of course, in a theoretical treatment of the potential function of a membrane it must be borne in mind that the potential formed is composed of two parts. One is furnished by the DONNAN potential deducible from the chemical potential at the surface of the electrode, the other by the so-called diffusion potential. This itself derives from several sources. As shown, diffusion across the membrane can be impeded. However, a situation much more diffi-

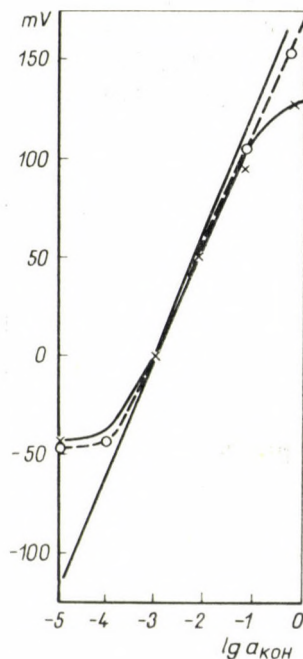


Fig. 2. Electrode potential of ion exchange resin membrane in function of the hydroxide ion activity

- × — theoretical curve,
- experimental results,
- o — experimental results using silver plate between the two rubber plates

cult to handle is given by the diffusion potential generated in function of the structure on the surface of the membrane. In a number of cases this destroys the selectivity of the membrane. According to our experiences, this effect does not occur in membranes suitably modified by silver halides. We propose not to deal with diffusion potentials but will restrict our discussion to the membrane potential derived from the chemical potential. We start therewith that a membrane can be described as composed of three layers of which two, *i.e.*, the boundary layers in contact with the appropriate solutions, operate in the evolution of equilibrium, whereas the middle one assures electrical contact between the other two which give the electrode function.

Based upon experimental findings, we assume that the boundary layer of the membrane in contact with solution swells, therefore the electrode must be kept in an appropriate solution prior to use. (This swelling calculated for the whole electrode is below 0.1% in the case of membranes modified by a precipitate.) In the distended layer equilibria (of dissociation, of solution, etc.) are established according to the nature of the substance incorporated in the silicone rubber membrane. Thus, with a precipitate composed of inorganic ions a solubility equilibrium, with an ion-exchanger a dissociation equilibrium in relation to the functional groups, must be reckoned with.

If none of the ionic species composing the precipitate is present in excess, the solubility equilibrium of the precipitate in the distended layer is given by the following formulas:

$$a = \sqrt[x+y]{\left(\frac{x}{y}\right)^y S}$$

$$b = \sqrt[x+y]{\left(\frac{y}{x}\right)^x S},$$

where

S is the solubility product of the precipitate A_xB_y ,

a and b are the activities of the ions A and B .

Let a membrane be immersed in the solution of a salt of activity c , and let one of the ions of this salt be the same as one of the precipitate. To make the model quite simple, the other ion in the solution shall be of the same valence as the first.

The ion common to precipitate and dissolved salt will enter the distended layer by diffusion, and to preserve electro-neutrality an equivalent of the other ionic species in solution will also enter the distended layer. Since the volume of the membrane which thus reacts is negligible in comparison with the volume of the solution, the change in activity within the solution, resulting from this diffusion, is negligible, too. At equilibrium, in the membrane boundary layer the activity of the ionic species common to precipitate and solution will be $a + z$. The activity of ion B in the membrane layer can be deduced from the solubility product:

$$b = \frac{\sqrt[y]{S}}{(a + z)^x}.$$

The activity of species B is very low, so that its value can be neglected compared to that of the ion entering the boundary phase, which thus can be

taken as z . In the equilibrium state, the two chemical potentials at the two sides of the membrane must be the same. This leads to the equation:

$$(a + z)z = c^2.$$

Substitution of z into the equation of b expresses the activity of B as a function of the ionic activity of A in solution. Substitution of this equation into that of Nernst gives:

$$E = \frac{x}{y} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a + \sqrt{a^2 + 4c_1^2}}{a + \sqrt{a^2 + 4c_2^2}}.$$

If c_1 and c_2 are greater than the ion activities, the former can be neglected compared to c . This is the situation when measurements are to be carried out at higher ionic activities. The equation can be written in the more simple form:

$$E = \frac{x}{y} \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

This equation indicates the limit of applicability for a given electrode. This limit is easy to gather from the equation: it lies at the value defined by the solubility of the precipitate used for the modification of the membrane.

If an ion-exchanger is used, the equation defining the potential can be given as follows:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{2Kd + a + \sqrt{a^2 + 4c_1^2}}{2Kd + a + \sqrt{a^2 + 4c_2^2}},$$

where

the deduction was made supposing that the investigated ions have only one charge,

Kd is the dissociation constant,

a is the ionic activity in the membrane layer in contact with distilled water.

With this equation the dissociation constants of the ion-exchangers can be calculated.

The electrodes can serve for the determination of ion activities. Using silicone rubber membrane electrodes suitable for the estimation of iodide ions, this can be done in 10^{-6} mole/litre iodide concentration in the presence of 10^{-1} mole/litre of chloride, 10^{-2} mole/litre of bromide, or one mole/litre of sulphate. Within the limits indicated above, the ions present in the solution affect the determination only through the value of the activity coefficient.

Therefore, these electrodes can be used for a rapid estimation of the mean ion activity coefficients of various solutions, as shown by the examples listed in Table I.

Table I

Determination of mean ionic activity coefficients from membrane potential measurements using bromide electrode

Concentration of the components (M/l)	Mean ionic activity coefficients	
	calculated	measured
10^{-3} KCl + 10^{-1} KBr	0,705	0,701
10^{-3} KCl + 10^{-2} KBr	0,886	0,878
10^{-3} KCl + 10^{-3} KBr	0,953	0,950

REFERENCES

1. PUNGOR, E., HOLLÓS-ROKOSINYI, E.: Acta Chim. Hung. **27**, 63 (1961).
2. PUNGOR, E., TÓTH, K.: Microchim. Acta 565 (1964).
3. PUNGOR, E., HAVAS, J., TÓTH, K.: Acta Chim. Hung. **41**, 239 (1964).
4. TÓTH, K.: Thesis, Veszprém, 1964.
5. HAVAS, J.: Thesis, Veszprém, 1964.
6. PUNGOR, E., HAVAS, J., TÓTH, K.: Z. Chem. **5**, 9 (1965).
7. TEORELL, T.: Proc. Soc. exp. Biol. N. Y. **33**, 282 (1935).
8. MAYER, K. H., SIEVERS, J. F.: Helv. Chim. Acta **19**, 649, 665, 948, 987 (1936).
9. HELFFERICH, F.: Ion exchange, Mc Graw Hill, London, 1962.

SUMMARY

A correlation has been deduced concerning the potential of rubber membrane electrodes modified with precipitates or ion-exchange resins. The equation of the membrane potential defines the lower limit of measurement. As to the formation of the diffusion potential, the validity of the equations deduced hitherto is confirmed.

Dr. Ernő PUNGOR	} Veszprém, Schönherz Z. u. 10
Dr. Klára TÓTH	
Dr. Jenő HAVAS	

THE X-RAY POWDER DIFFRACTION PATTERNS OF CAMPHOR-THIOUREA CLATHRATE

(SHORT COMMUNICATION)

V. M. BHATNAGAR and J. A. R. CLOUTIER

(*Infrared Spectroscopy Institute, Fisk University, Nashville, Tennessee, U.S.A., and
Laurentian University, Sudbury, Ontario, Canada.*)

Received July 3, 1965

Thiourea forms clathrate compounds with many branched-chain and cyclic aliphatic compounds. Originally it was thought that thiourea did not form clathrates with any straight-chain compounds but recently it has been reported [1, 2] that *n*-paraffins with 16 or more carbon atoms will form thiourea clathrates at 0°, or even at a temperature as high as 25°.

Camphor-thiourea clathrate was prepared by adding a methanolic solution of camphor (5 g in 10 ml of methanol) to a thiourea solution (20 ml of a 20% methanolic solution). Immediate clathration was observed resulting in the formation of a white precipitate. The mixture was stirred well and allowed to stand in a refrigerator for about 48 hours. The cold mixture was filtered and the solid washed with 10 ml of *n*-pentane. The clathrate melted with decomposition at 162—164°.

As X-ray crystallographic analysis is the most reliable and unequivocal method of confirming clathrate formation, the X-ray powder diffraction data of the camphor-thiourea clathrate have been determined. The infrared spectrum of this clathrate has been recently published [3]. The experimental technique of the X-ray diffraction studies has been described previously [4]. To study the effect of heat, the sample was kept at the given temperature for a minimum of one hour. Several diffraction patterns were obtained for each experimental condition.

The X-ray powder diffraction pattern of camphor-thiourea clathrate at room temperature is presented on Plate 1, Figure (A). The same pattern was obtained from the unground as well as from the finely ground specimen. At 100°, the pattern suffered major changes both in line positions and relative intensities, as shown in Figure (B). This state remained constant up to about 170°. At 200° Figure (C) was obtained indicating that the clathrate molecule had apparently dissociated. However, the available information did not allow to identify the molecular formula of the intermediate.

The diffraction data for room temperature and for 100° are given in Table I. In this Table, a diffuse line is indicated by the letter *d*, and un-

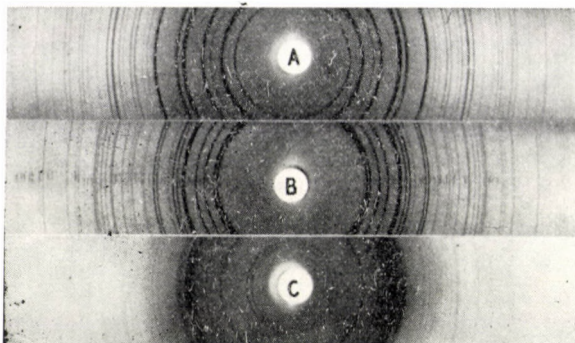
Table I

(A) Camphor-Thiourea Clathrate (room temperature)				(B) Camphor-Thiourea Clathrate (100 °C)			
<i>d</i> , Å	I/I ₁	<i>d</i> , Å	I/I ₁	<i>d</i> , Å	I/I ₁	<i>d</i> , Å	I/I ₁
8.29	1	1.88	15	4.60	2	2.03	5
6.42	1	1.83	1	4.45	100	1.96	1d
5.77	25	1.79	4	4.26	100	1.92	15w
5.27	2	1.75	1	4.06	1	1.86	4
4.94	1	1.71	3d	3.96	1	1.82	5
4.73	100	1.67	8	3.82	45	1.78	3
4.46	2	1.65	6	3.64	1	1.76	15
4.30	1	1.61	1	3.48	45	1.74	1
4.10	5	1.58	5	3.34	1	1.71	1
3.92	1	1.55	5	3.26	1	1.69	1
3.75	100	1.52	1	3.14	100	1.64	3
3.60	1	1.475	4	3.07	100	1.62	3
3.47	1	1.435	1	3.01	1	1.56	4w
3.34	1	1.425	2	2.94	35	1.472	1
3.25	1	1.406	1	2.85	45	1.447	1
[3.16	13]	1.389	12	2.73	5	1.426	5
[3.10	25]	1.369	1	2.63	1d	1.407	1
3.00	1	1.353	2	2.59	1d	1.370	2
[2.95	25]	1.334	3	2.53	40	1.358	2
[2.90	8]	1.310	1	2.46	45	1.333	2
2.75	1d	1.295	1	2.39	1	1.321	2
[2.50	25]	1.282	3	[2.31	5]	1.305	1
[2.48	6]	1.264	1	[2.28	1d]	1.260	2
2.36	4	1.252	1	2.19	1	1.236	2
2.30	4	[1.233	1]	[2.15	5]	1.209	1
2.19	10	[1.226	3]	[2.14	1d]	1.197	1
2.13	10	1.209	1	2.10	3	1.182	1
2.05	8	1.196	1				
2.00	8	1.185	1				
1.93	20						

resolved doublets which appeared as unusually wide lines are marked by *w*. Closely spaced lines are shown in brackets.

The authors are pleased to acknowledge the technical assistance of J. C. MÉRANGER and B. W. CHAN.

Plate I



X-Ray powder diffraction patterns of camphor-thiourea clathrate:

(A) At room temperature

(B) At 100 °C

(C) At 200 °C

Cu K α radiation, Philips Debye—Scherrer camera, diameter 114.83 mm, exposures of 10 hours at 30 kvp and 10 ma.

REFERENCES

1. McLAUGHLIN, R. L., McCLENAHAN, W. S.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 5804 (1952).
2. SCHLENK, W.: *Experientia*, **6**, 292 (1950).
3. BHATNAGAR, V. M.: Indian Chem. Mfs. **3**, 27 (1965).
4. BHATNAGAR, V. M., CLOUTIER, J. A. R.: Canadian J. Chem. **40**, 1708 (1962).

Vijay Mohan BHATNAGAR, Fisk University, Nashville, Tennessee (U.S.A.)
J. A. H. CLOUTIER, Laurentian University, Sudbury, Ontario (Canada)

ÜBER DIE BESTIMMUNG DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE VON ADSORBENZIEEN, I (AUF GRUND DER MULTIMOLEKULAREN ADSORPTION)

J. TÓTH

(*Wissenschaftliches Laboratorium für Erdölbergbau, Nagykanizsa*)

Eingegangen am 21. November 1965

Die Größe der spezifischen Oberfläche (F) stellt eine der kennzeichnendsten und bedeutsamsten Eigenschaften der porösen Stoffe dar. Zu ihrer Bestimmung sind mehrere Methoden bekannt. Die verbreitetste unter diesen ist jene von BRUNAUER—EMMETT—TELLER (BET), die auf der Auswertung der Dampfadsorptionsisotherme eines reinen Stoffes mit Hilfe der BET-Gleichung beruht. Diese Methode gewinnt in der letzten Zeit immer mehr an Bedeutung, da mit Hilfe der Methoden der frontalen und der Elutionsgaschromatographie die Adsorptionsisothermen äußerst schnell und einfach bestimmt werden können. Damit wurde der frühere Nachteil der Methode, namentlich die langwierige statische Bestimmung der Isotherme, überflüssig. Seit der theoretischen und praktischen Entwicklung der gaschromatographischen Isothermenbestimmung kann die BET-sche Berechnung als die rascheste Oberflächenbestimmungsmethode betrachtet werden. Gegen die BET-sche Theorie wurden jedoch bereits in der Vergangenheit zahlreiche Einwände erhoben. Die Vernachlässigung der energetischen Inhomogenität der Oberfläche des Adsorbens, die Identifizierung der mehrschichtigen Adsorption mit der Kondensation usw. waren dabei die hauptsächlichsten Angriffspunkte [1—3]. Trotz dieser Angriffe ergab die auf andere Arten durchgeführte BET-sche Methode — wahrscheinlich infolge der Kompensierung der begangenen Fehler — im allgemeinen befriedigende Resultate der Oberflächenbestimmung. Es wurden gleicherweise befriedigende Ergebnisse erhalten, wenn die Oberfläche eines Adsorbens aus den Isothermen verschiedener Adsorptive berechnet wurde. In beiden Fällen ergab sich eine Schwankung und Abweichung von etwa 15—20%, und so wurde diese Größenordnung des Fehlers bei der Anwendung der BET-schen Methode als zulässig betrachtet. Es kamen jedoch Fälle vor, bei denen die BET-sche Methode völlig versagte, wobei die erhaltenen F -Werte vollständig unreal waren. Bezüglich des Grundes dieser Erscheinung wurden allgemeingültige Feststellungen nicht gemacht, und fast immer Erklärungen individueller Geltung hingenommen. Die Mängel der BET-schen Theorie bedurften einer Berichtigung, insbesondere aus dem Grunde, weil es durch die Anwendung der gaschromatographischen Methode ermöglicht wurde, genaue Isothermen an äußerst

kleinen Oberflächen — von der Größenordnung von einigen m^2/g , ja sogar von einigen zehntel m^2/g — zu bestimmen. An Adsorbentien von derart geringer spezifischer Oberfläche können aus den bei der Gaschromatographie anwendbaren Versuchsbedingungen gemessenen Isothermen die F -Werte nicht mehr zuverlässig berechnet werden, mit dem üblichen Kompromiß, daß obschon die BET-sche Theorie nicht richtig ist, kann sie doch — eben wegen der verhältnismäßigen Kompensierung der Fehler — zur Bestimmung der Oberfläche ruhig angewendet werden.

Es erwies sich als zweckmäßig, die Bedingungen und Grenzen, bei denen die BET-sche Methode noch an beliebigen Adsorbentien mit Sicherheit angewendet werden kann, auch mathematisch genau zu formulieren. Zur gleichen Zeit ergab sich die Notwendigkeit, eine Berechnungsmethode bzw. die Ableitung einer Isothermengleichung zu finden, die bei Ungültigkeit der BET-schen Gleichung mit entsprechender theoretischer und praktischer Sicherheit angewendet werden kann.

Die Berechtigung des Verfahrens, die BET-sche Theorie oder Gleichung zu erweitern, wird durch die Erfüllung der folgenden Bedingungen unterstützt:

1. Die erweiterte BET-sche Gleichung soll diejenigen Parameter enthalten, die den Gültigkeitsbereich der üblichen BET-schen Gleichung bestimmen.
2. Die in der erweiterten Gleichung vorkommenden Konstanten sollen einen experimentell kontrollierbaren Sinn haben und sollen aus der Isotherme bestimmt werden können.
3. Die erweiterte Gleichung soll als speziellen Grenzfall die übliche BET-sche Gleichung enthalten.
4. Der aus der erweiterten Gleichung berechenbare F -Wert soll stets und ausnahmslos genau sein.

Zur Erreichung dieses Zieles mögen im ersten Schritt die Bedingungen untersucht werden, die die Gültigkeit der BET-schen Gleichung bestimmen. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, jene Ableitung der Gleichung zu beachten, in der die adsorbierten Mengen explizit vorkommen. Bei dieser Art der Ableitung kann gleichzeitig auf Beziehungen hingewiesen werden, die obschon sie in der Theorie stillschweigend enthalten sind, jedoch bis zur Zeit nicht genügend betont wurden und die eben jene vorerwähnten Gültigkeitsbedingungen enthalten.

Es sei die Anzahl der in der 1., 2., 3., ... i -ten Schicht befindlichen Moleküle der Reihe nach $a_1, a_2, a_3, \dots a_i$, und die Anzahl der in der gesättigten monomolekularen Schicht befindlichen Moleküle betrage a_u . Die Geschwindigkeit der Adsorption ist in jeder Schicht proportional dem Drucke p des Adsorptivs, der Anzahl der in der vorigen Schicht befindlichen noch freien aktiven Stellen ($a_{i-1} - a_i$) und der Geschwindigkeitskonstanten k_i der Adsorption. Wenn die Adsorptionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Schichten mit $v_1, v_2, \dots v_i$ bezeichnet werden, so gelten die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 v_1 &= k_1 p(a_u - a_1), \\
 v_2 &= k_2 p(a_1 - a_2) \\
 &\vdots \\
 v_i &= k_i p(a_{i-1} - a_i) \\
 &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Die Geschwindigkeit der Desorption ist aber proportional der Anzahl der durch die Moleküle der folgenden Schicht noch unbesetzten aktiven Stellen $(a_i - a_{i+1})$ und der Geschwindigkeitskonstanten der Desorption (k'_i). Die letztere Konstante wird nach der BET-schen Theorie in der ersten Schicht durch die Desorptionswärme (Q_a), in den weiteren Schichten aber durch die Verdampfungswärme (λ) bestimmt.

$$\begin{aligned}
 k'_1 &= f_1 \exp(-Q_a/RT), \\
 k'_2 &= f_i \exp(-\lambda/RT) \\
 &\vdots \\
 k'_i &= f_i \exp(-\lambda/RT) \\
 &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

wo f_1 und f_i Proportionalitätskoeffizienten sind.

Der Annahme nach kommt also bei der Bindung der zweiten und der weiteren Schichten allein die eigene Kohäsion des Adsorbats in Betracht, und so sind deren Desorptionsenergien mit der Verdampfungswärme λ identisch.

Wenn somit die Desorptionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Schichten mit $v'_1, v'_2, \dots, v'_i, \dots$ bezeichnet werden, so bestehen folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 v'_1 &= (a_1 - a_2) f_1 \exp(-Q_a/RT), \\
 v'_2 &= (a_2 - a_3) f_i \exp(-\lambda/RT) \\
 &\vdots \\
 v'_i &= (a_i - a_{i+1}) f_i \exp(-\lambda/RT) \\
 &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Im Gleichgewichtszustand sind die Desorptions- und Adsorptionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Schichten einander gleich:

$$\begin{aligned}
 k_1 p(a_u - a_1) &= f_1 \exp(-Q_a/RT) (a_1 - a_2) \\
 k_2 p(a_1 - a_2) &= f_i \exp(-\lambda/RT) (a_2 - a_3) \\
 &\vdots \\
 k_i p(a_{i-1} - a_i) &= f_i \exp(-\lambda/RT) (a_i - a_{i+1})
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Wir wollen nun die in den einzelnen Schichten adsorbierten Mengen gesondert berechnen und zu diesem Zweck führen wir die folgenden Abkürzungen ein:

$$K_1 = \frac{k_1}{f_1} \exp(Q_d/RT) \quad (5)$$

$$K = \frac{k_i}{f_i} \exp(\lambda/RT). \quad (6)$$

Unter Beachtung von (5) und (6) ergibt sich die in der ersten Schicht adsorbierte Menge zu

$$a_1 = \frac{K_1 p a_u + a_2}{1 + K_1 p} \quad (7)$$

bzw. die in den weiteren Schichten adsorbierten Mengen zu

$$a_i = \frac{K p a_{i-1} + a_{i+1}}{1 + K p} \quad (i = 2, 3, 4, \dots). \quad (8)$$

Wenn der Gleichgewichtsdruck den Sättigungsdruck p_0 erreicht, so tritt nach der BET-schen Vorstellung die Belegung in allen Schichten in vollem Maße ein, d. h., bei p_0 ist

$$a_u = a_i = a_{i+1} \quad (i = 1, 2, 3, \dots). \quad (9)$$

Die in den einzelnen Schichten adsorbierten Mengen müssen somit die Gl. (8) und die Gl. (9) für alle i -Werte gleicherweise erfüllen. Dies ist aber nur möglich, wenn einerseits die adsorbierten Mengen $a_1, a_2, a_3, \dots, a_i, \dots$ eine geometrische Reihe bilden, deren Quotient Kp ist, d. h., wenn

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = Kp \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (10)$$

ist, andererseits muß aber

$$K = \frac{1}{p_0} = \frac{k_i}{f_i} \exp(\lambda/RT), \quad (11)$$

d. h.

$$Kp = p_r \quad (12)$$

sein,

wo p_r den jeweiligen relativen Gleichgewichtsdruck bedeutet. Unter Beachtung von (12) können (8) und (10) bereits in folgender Form angeschrieben werden:

$$a_i = \frac{p_r a_{i-1} + a_{i+1}}{1 + p_r} \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (13)$$

und

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = p_r \quad (i = 1, 2, 3, \dots). \quad (14)$$

Unter Beachtung dieser Beziehungen kann die allein in der ersten Schicht adsorbierte Menge berechnet werden: In (7) kann für a_2 auf Grund von (10) $a_1 K p$ eingesetzt werden, und somit gilt

$$a_1 = \frac{a_u \frac{K_1}{K_1 - K} p}{\frac{1}{K_1 - K} + p} \quad (15)$$

Nach Dividieren des Zählers und Nenners von (15) durch p_0 und unter Einführung der folgenden Abkürzung:

$$K_1 p_0 = \frac{K_1}{K} = \frac{k_1 f_i}{f_1 k_i} \exp[Q_a - \lambda/RT] = c \quad (16)$$

erhalten wir für die in der ersten Schicht adsorbierte Menge die endgültige Form:

$$a_1 = \frac{a_u \frac{c}{c - 1} p_r}{\frac{1}{c - 1} + p_r} \quad (17)$$

In (17) ist bei $p_r = 1$, entsprechend der Forderung (9), $a_1 = a_u$. Von BET wird vorausgesetzt, daß in (16) $k_1 f_i \cong f_1 k_i$ ist, d. h., die Nettodesorptionswärme $\Delta\lambda_a$ kann auf Grund der Beziehung:

$$RT \ln c = Q_a - \lambda = \Delta\lambda_a \quad (18)$$

berechnet werden. Die insgesamt adsorbierte Menge ergibt selbstredend die Summe:

$$a = a_1 + \sum_{i=2}^{\infty} a_i \quad (19)$$

Der Wert der in Gl. (19) vorkommenden Summation ist der plurimolekular adsorbierten Menge (a_{pl}) gleich, und ihre Berechnung erfolgt auf Grund von (14) nach der Summe der geometrischen Reihe:

$$a_{pl} = \sum_{i=2}^{\infty} a_i = \frac{a_2}{1 - p_r} = \frac{a_1 p_r}{1 - p_r} \quad (20)$$

Schließlich ergibt sich also die gesamt adsorbierte Menge zu

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-1} p_r}{\frac{1}{c-1} + p_r} + \frac{a_1 p_r}{1 - p_r}, \quad (21)$$

oder

$$a = \frac{a_1}{1 - p_r}, \quad (22)$$

oder

$$a = \frac{a_u c p_r}{[1 + (c-1)p_r][1 - p_r]}, \quad (23)$$

wobei die letztere Gleichung nichts anderes darstellt als die übliche, in der Literatur heute noch benutzte und bekannte Form der BET-Beziehung. Die in der Gleichung (21) und auch in den übrigen Gleichungen vorkommenden Symbole a_1 , a_u usw. bedeuten — wie auch aus der Ableitung hervorgeht — in strengem Sinne die Anzahl der Moleküle oder die Oberflächenkonzentration. Bei festen Adsorbentien können aber die obigen Gleichungen auch dann noch angewendet werden, wenn in ihnen die adsorbierten Mengen in beliebigen Dimensionen vorkommen.

Die Art und Weise, wie die BET-Gleichungen (21–23) abgeleitet wurden, erschließt zugleich die bereits erwähnten und stillschweigend angenommenen Zusammenhänge, die die Gültigkeit und Anwendbarkeit der Gleichung bedingen. Die bedeutendste Beziehung wird in der Gleichung (21) widerspiegelt, wonach die multimolekulare Adsorption nach der BET-Theorie als ein Vorgang von additivem Charakter aufgefaßt wird. Der Vorgang ist in dem Sinne additiv, daß die Gesamtmenge des adsorbierten Stoffes (a) als eine Summe aus der monomolekular adsorbierten Menge (a_1) und aus den auf diese erste Schicht in mehreren Schichten adsorbierten Mengen (a_{pl}) aufgefaßt wird ($a = a_1 + a_{pl}$).

Die Additivität kann auch in anschaulicher Weise gedeutet werden. Auf Abb. 1. wurde schematisch dargestellt, daß eine beliebige Isotherme vom Typ II. nach der BRUNAUER—DEMING—TELLER-schen Einteilung [4] als eine Summe aus einer Langmuir'schen Isotherme Typ I. und einer multimolekularen Isotherme Typ III. dargestellt werden kann. (Im folgenden sind diese beiden Isothermen Komponentisothermen genannt, womit darauf hingewiesen werden soll, daß nach der BET-schen Theorie die Summe dieser beiden Isothermen die Isothermen vom Typ II. ergibt.) Aber auch auf Grund von einfachen Überlegungen sieht man leicht ein, daß zu einer gegebenen Isotherme vom Typ II. mehrere Komponentisothermen gefunden werden können. Hierfür wollen wir lediglich ein einziges Beispiel anführen. Die übliche Form (23)

der BET-schen Gleichung kann in Partialbrüche zerlegt werden, wodurch die folgende Beziehung erhalten wird:

$$a = \frac{a_u p_r}{\frac{1}{c-1} + p_r} + \frac{a_u p_r}{1-p_r} \quad (24)$$

Obschon diese Beziehung nur aus einer formalen Zerlegung der BET-schen Gleichung entstand, beleuchtet sie dennoch die bereits erwähnte Additivität. Die Isotherme II. Typs ergibt sich auch hier aus der Summe einer Langmuir-

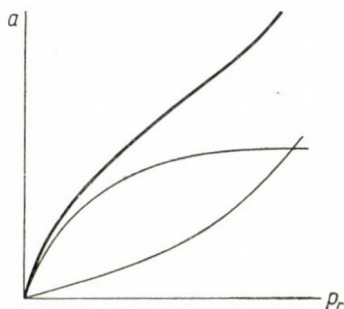


Abb. 1. Die BET-sche Theorie betrachtet eine Isotherme II. Typs als die Summe einer Langmuirschen Isotherme und einer Isotherme III. Typs

schen Isotherme und einer Isotherme III. Typs, doch sind diese beiden Komponenten mit den beiden Komponenten der das physikalische Wesen der BET-schen Gleichung widerspiegelnden Gleichung (23) nicht identisch. Die Bedingung für die näherungsweise Gleichheit der Komponenten kann jedoch leicht formuliert werden. Wenn $c \gg 1$ ist, so sind die monomolekularen Komponenten einander gleich, und wenn dazu noch die Bedingung $p_r \gg 1/c - 1$, d. h. $a_1 \approx a_u$ hinzukommt, so stimmen auch die plurimolekularen Komponenten überein. Unter bestimmten Bedingungen ist es also möglich, die tatsächlichen Komponentisothermen auch durch eine formale Überlegung anzunähern, aber es ist auch umgekehrt möglich: die gemessene Isotherme II. Typs setzt sich in der Wirklichkeit nicht aus den nach BET berechneten Komponenten zusammen. In der Praxis kommt beinahe stets der letztere Fall vor. Es ist eine allgemeine Erfahrung, wonach die BET-sche Gleichung nur in einem relativen Druckbereich von 0,05–0,35 angewendet werden kann. Dies bedeutet, daß in dem obigen Bereich die wirklichen Komponenten durch die aus der Gl. (21) berechneten Isothermen nur angenähert werden können. Die Berechnung der wahren Komponenten erscheint also als eine grundlegende Aufgabe auf dem Gebiete der Beschreibung und Interpretierung der plurimolekularen

Adsorption. Bezüglich der Bestimmung der spezifischen Oberfläche kommt selbstredend die entscheidende Rolle der monomolekularen Komponenten zu, da doch diese Isotherme den zur Grundlage der Berechnung dienenden Grenzwert a_u enthält. Es ist somit wichtig, die monomolekulare Komponente nicht annähernd, innerhalb der Grenzen der durch die BET-sche Theorie gegebenen Möglichkeiten ($0,05-0,35 p_r$), vielmehr in dem vollständigen Druckbereich (bis zu $p_r \approx 1$) genau zu kennen. Die Komponenten sind jedoch voneinander nicht unabhängig, da doch, wenn zu einer gemessenen Isotherme II. Typs auf irgendeinem Wege die eine Komponente ermittelt werden kann, so wird damit auch die zweite Komponente bestimmt, d. h., daß die Modifizierung der einen Komponenten den Verlauf der zweiten Komponenten notwendigerweise beeinflußt. Somit kann das Problem der genauen Bestimmung von a_u und die Festlegung der Gültigkeitsgrenzen der BET-schen Gleichung (21) auch durch die Frage nach den Faktoren formuliert werden, die die Form der Komponenten beeinflussen. In diesem Zusammenhange muß in erster Linie an solche physikalische Faktoren gedacht werden, die in der BET-schen Theorie als starre Voraussetzungen hingestellt werden. Eine solche starre Voraussetzung besagt, daß von der zweiten Schicht ab die Desorptionswärme der Verdampfungswärme gleich ist, d. h., der Verlauf der plurimolekularen Komponentisotherme wird in letzter Instanz durch die Verdampfungswärme bestimmt. Selbstredend wird bezüglich des Wärmeeffektes der monomolekularen Desorption kein solches starres Postulat aufgestellt, und das in der Gl. (21) vorkommende c kann prinzipiell einen beliebigen positiven Wert annehmen, wobei der Wert von c aus der Isotherme berechnet werden kann. Somit liegt die Forderung auf der Hand, daß bezüglich der Größe der plurimolekularen Desorptionswärme (Q_{pl}) auch die erweiterte BET-sche Gleichung keine Bedingung enthalte, und daß die plurimolekulare Desorptionswärme — gleich dem Wert von c — aus der Isotherme bestimmt werden könne.

Eine zweite starre Voraussetzung der BET-schen Theorie folgt aus der Gleichung (21). Aus ihr ergibt sich nämlich, daß die plurimolekulare Adsorption bereits bei einem beliebig geringen Wert von p_r stattfindet, d. h., die Theorie läßt kein initiales Druckintervall zu, in dem allein monomolekulare Adsorption stattfindet. Mathematisch bedeutet dies, daß in Gl. (21) die plurimolekulare Komponente auch bei einem infinitesimal kleinen Wert von p_r einen endlichen Wert hat. Diese Vorstellung kann jedoch nicht in jedem Fall der Wirklichkeit entsprechen. Es ist durchaus möglich, daß die plurimolekulare Adsorption erst beginnt, wenn ein Teil der monomolekularen Belegung bereits ausgebildet wurde. Diese Erscheinung kann insbesondere dann erwartet werden, wenn das Adsorbens Makro- und Mikroporen gleicherweise enthält. In den letzteren kann sich nämlich keine plurimolekulare Adsorption ausbilden, wobei in der Regel eben diese Poren zuerst gesättigt werden. Durch diese Verpflichtung der BET-schen Theorie, daß nämlich die Adsorption stets von Anfang an

(von $p_r = 0$ an) als multimolekular beschrieben wird, wird dem Verlauf der monomolekularen Komponentisotherme eine Schranke gesetzt, die in den Werten von a_u und F wesentliche Fehler herbeiführen kann. Wenn nämlich der erste Abschnitt einer Isotherme II. Typs bis zu einem gegebenen Druck nur eine monomolekulare Adsorption beschreibt, wobei aber die Isotherme nach der BET-schen Theorie in Komponente zerlegt wird, so ergeben sich die Werte der aus (21) berechneten monomolekularen Komponenten — und damit auch die Werte von a_u und F — geringer, als sie in Wirklichkeit sind. Dieser Fehler kann bei der gaschromatographischen und statischen Bestimmung der Isotherme bzw. der Oberfläche oft vorkommen. Unter den experimentellen Bedingungen der Isothermenbestimmung sind im allgemeinen nur im Bereiche der geringeren Relativdrücke (etwa bis zu $p_r = 0,4-0,5$) genaue Messungen möglich. Wenn in diesem Bereiche — z. B. bis zu $p_r = 0,05$ — keine plurimolekulare Adsorption stattfindet, so ergibt sich zwischen dem wahren und dem nach BET berechneten Wert von a_u eine wesentliche Abweichung, und hieran wird auch dadurch nichts geändert, daß die Gleichung (21) erst von $p_r = 0,05$ an angewendet wird. Diese Abweichung wird nur größer, wenn gleichzeitig auch die Bedingung $Q_{pl} = \lambda$ nicht erfüllt wird (siehe später Abb. 4). Aus diesem Grunde wird an die erweiterte BET-sche Gleichung noch die weitere Forderung gestellt, daß sie außer der Möglichkeit von $Q_{pl} \neq \lambda$ noch einen Faktor enthalte, der auf den Beginn der plurimolekularen Adsorption hinweist.

Der dritte strittige Punkt der BET-schen Theorie ist die Voraussetzung einer energetisch homogenen Oberfläche. Der Fehler, der sich hieraus ergibt, kann jedoch unter Beachtung der obigen Ausführungen auf Grund der folgenden Überlegung eliminiert werden. Wenn im anfänglichen Isothermenabschnitt, in dem die Oberfläche noch nicht homogenisiert worden ist, eine monomolekulare Adsorption stattfindet, so ist nach dem vorstehenden die Anwendung der BET-schen Gleichung ohnedies unbegründet, da sie zu schweren Fehlern führen kann. In diesem Fall muß die Beschreibung und die Deutung der Adsorption von einer anderen Seite her angenähert werden. Wenn aber schon von Beginn an (von $p_r \cong 0$ an) eine multimolekulare Adsorption stattfindet, so wird der Erfahrung nach die Oberfläche bis $p_r = 0,05$ bereits homogenisiert, d. h. die hierdurch bedingten Abweichungen zwischen den gemessenen und den nach (21) berechneten Werten sind nicht die Folgen der Inhomogenität der Oberfläche.

Zusammenfassend kann konkret festgestellt werden, daß die erweiterte BET-sche Gleichung gegensätzlich zur ursprünglichen Gleichung (21) über das folgende Mehr an Eigenschaften verfügen muß:

1. Die Gleichung soll jede Möglichkeit der Ungleichheit $Q_{pl} \neq \lambda$ ($Q_{pl} \leq \lambda$) enthalten, und die Größe von Q_{pl} soll aus der Isotherme bestimmt werden können.

2. Die Gleichung soll eine Konstante enthalten, die auf die anfängliche »Lage« (auf den anfänglichen Gleichgewichtsdruck) der multimolekularen Adsorption hinweist.

Der leichteren Übersichtlichkeit halber wollen wir die Konstanten, die die Träger dieser beiden Eigenschaften darstellen — durch gesonderte Ableitungen in die BET-sche Gleichung einführen.

1. Modifizierung der BET-schen Gleichung für den Fall von $Q_{pl} \neq \lambda$

Gegen die BET-sche Voraussetzung von $Q_{pl} = \lambda$ sind bereits mehrere Einwendungen erhoben worden. So wies DUBININ auf Grund der POLÁNYI-schen Potentialtheorie darauf hin, daß die Verdampfungswärme und die Desorptionswärme einander nicht gleich sein können, da das Potential mit Erhöhung des Abstandes von der Oberfläche stets schwächer wird. Hieraus folgt, daß wenn auch die plurimolekulare Desorptionswärme als eine Konstante betrachtet wird, dieser Wert — als Durchschnitt der verschiedenen Desorptionswärmen der einzelnen Schichten — mit der Verdampfungswärme nicht identisch sein kann. Auf Grund einer ähnlichen Überlegung wird auch von W. HIRST [1] bewiesen, daß die bei der plurimolekularen Adsorption abgegebene Wärme im allgemeinen geringer als die Kondensationswärme ist.

In unserer nachfolgenden Ableitung wollen wir aber nicht im voraus bedingen, daß Q_{pl} nur kleiner als λ sein kann, vielmehr wollen wir uns im folgenden nur darauf beschränken, daß die beiden Werte voneinander abweichen. Das BET-sche Gleichungssystem (4) soll daher nur insofern modifiziert werden, daß an Stelle von λ Q_{pl} gesetzt wird.

$$\begin{aligned} K_1 p(a_u - a_1) &= (a_1 - a_2) \\ &\vdots \\ K p(a_{i-1} - a_i) &= (a_i - a_{i+1}), \\ &\vdots \end{aligned} \quad (25)$$

wo

$$K_1 = \frac{k_1}{f_1} \exp(Q_d/RT) \quad (26)$$

und

$$K = \frac{k_i}{f_i} \exp(Q_{pl}/RT) \quad (27)$$

ist.

In Gl. (27) sind die Konstanten k_i und f_i natürlich nicht notwendigerweise identisch mit den Werten, die in dem Gleichungssystem (4) vorkommen.

Die Abweichung von Q_{pl} von der Verdampfungswärme wird in folgender Weise in Betracht gezogen:

$$Q_{pl} = \lambda \pm \lambda', \quad (28)$$

wo das Vorzeichen + gilt, wenn $Q_{pl} < \lambda$, und das Vorzeichen —, wenn $Q_{pl} > \lambda$ ist. Unter Berücksichtigung von (28) kann (27) auch auf die folgende Weise angeschrieben werden:

$$K = \frac{k_i}{f_i} \exp(\lambda/RT) k \quad (29)$$

$$k = \exp(\pm \lambda'/RT). \quad (30)$$

Die in der ersten Schicht adsorbierte Menge wird unverändert durch die Beziehung (7) beschrieben, während für die übrigen Schichten

$$a_i = \frac{K p a_{i-1} + a_{i+1}}{1 + K p} \quad (i = 2, 3, 4, \dots) \quad (31)$$

gilt.

Gl. (31) ist formal mit Gl. (8) völlig identisch, nur hat hier K einen anderen physikalischen Sinn. Dementsprechend ist

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = K p = \frac{k_i}{f_i} \exp(\lambda/RT) k p \quad (i = 1, 2, 3, \dots). \quad (32)$$

Nehmen wir die Unveränderlichkeit des Verhältnisses k_i/f_i an, so gilt wie bei Gl. (11):

$$\frac{1}{p_0} = \frac{k_i}{f_i} \exp(\lambda/RT). \quad (33)$$

In diesem Sinne ist

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = k p_r \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (34)$$

und

$$a_i = \frac{k p_r a_{i-1} + a_{i+1}}{1 + k p_r}. \quad (35)$$

Die in der ersten Schicht adsorbierte Menge kann aus (7) unter Berücksichtigung der Beziehung

$$a_1 = \frac{\frac{K}{K_1 - K} a_u p}{\frac{1}{K_1 - K} + p} \quad (36)$$

berechnet werden.

Infolge der Veränderung des physikalischen Sinnes von K gilt jetzt

$$\frac{K_1}{K} = \exp \{ [Q_a - (\lambda \pm \lambda')] / RT \} = \frac{c}{k}, \quad (37)$$

wenn $k_1 f_i \approx f_1 k_i$ und wenn $RT \ln c = Q_a - \lambda = \Delta \lambda_a$ ist.

Dividieren wir den Zähler und den Nenner von (36) durch $p_0 - 1$, so erhalten wir die endgültige Form der in der ersten Schicht adsorbierten Menge:

$$a_1 = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1}{c-k} + p_r} \quad (38)$$

Die plurimolekular adsorbierte Menge ergibt sich — ähnlich wie in Gl. (20) — zu

$$a_{pl} = \sum_{i=2}^{\infty} a_i = \frac{a_1 p_r}{\frac{1}{k} - p_r} \quad (39)$$

Die adsorbierte Gesamtmenge beträgt somit

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1}{c-k} + p_r} + \frac{a_1 p_r}{\frac{1}{k} - p_r} \quad (40)$$

oder

$$a = \frac{a_1}{1 - k p_r} \quad (41)$$

oder

$$a = \frac{a_u c p_r}{[1 + (c - k) p_r][1 - k p_r]} \quad (42)$$

In der Beziehung (40) spiegeln sich all die Ergebnisse in anschaulicher Weise wider, die durch die Annahme von $Q_{pl} \neq \lambda$ erhalten wurden. In Gl. (38) ist bei $p_r = 1/k$ $a_u = a_1$, und nach (34) bildet sich hierbei auch in den übrigen Schichten die volle Belegung aus, folglich wird hier die adsorbierte Gesamtmenge unendlich. Wenn also $k > 1/Q_{pl} > \lambda$, so kommt die volle Belegung der ersten und der übrigen Schichten bereits vor $p_r = 1$ zustande, wenn jedoch $k < 1/Q_{pl} < \lambda$, so ist die Belegung der Schichten sogar bei $p_r = 1$ unvollständig. Diese Aussage soll selbstredend nicht bedeuten, daß bei $p_r = 1$ die normale Kondensation und infolgedessen die Sättigung der Schichten nicht

erfolgt. Die obige Behauptung soll sich nur darauf beschränken, daß in dem Druckbereiche der Isotherme unter $p_r = 1$ die Belegungen der einzelnen Schichten kleiner (bei $k > 1$ größer) sind, als sie von der BET-schen Bedingung $Q_{pl} = \lambda$ verlangt werden. In einer anderen Fassung bedeutet dies, daß die Adsorption der plurimolekularen Schichten durch geringere (bei $k > 1$ größere) Wechselwirkungen gesichert wird, als sie bei den Kondensationskräften vorliegen, d. h., daß die bei $p_r = 1$ eintretende normale Kondensation keine Fortsetzung der bei $p_r < 1$ beobachteten Adsorption darstellt. Auch durch die Gleichung (33) wurde der nämliche Tatbestand formuliert. In Gleichung (32) hätte man sich nämlich unverändert der Bedingung bedienen können, daß bei $p = p_0$ $a_{i+1} = a_i$ und damit

$$k \frac{k_i}{f_i} \exp(\lambda/RT) = \frac{1}{p_0}$$

ist. Dabei hätten wir aber durchaus nicht mehr als die ursprüngliche BET-sche Gleichung ausgesagt, da doch die Beziehungen $Q_{pl} = \lambda$ und $a_{i+1}/a_i = p_r$ auch weiterhin gültig blieben, und höchstens die Berechnung der Nettodesorptionswärme $\Delta\lambda_a$, hätte sich anders gestaltet, wenn $k_i f_{i1} \neq k_1 f_i$ ist.

In unserer obigen Ableitung wurde Q_{pl} als eine Konstante betrachtet, obwohl es wahrscheinlich ist, daß bei Drücken $p_r \approx 1$ der Wert von Q_{pl} dem von λ gleich wird, d. h., k konvergiert gegen 1. Wir können annehmen, daß die bereits erwähnte Kontinuitätlichkeit der Adsorption und der Kondensation eben hierdurch gesichert wird. Bei den Drücken aber, die von $p_r \approx 1$ abweichen, wird die Abweichung von Q_{pl} von λ der Erfahrung nach durch die Konstante k gekennzeichnet. Aus den Beziehungen (28) und (30) folgt nämlich, daß

$$Q_{pl} = \lambda + RT \ln k \quad (43)$$

ist.

Wenn in Analogie zur Nettodesorptionswärme der ersten Schicht: $Q_a - \lambda = \Delta\lambda_a$ der Begriff der plurimolekularen Nettodesorptionswärme ($\Delta\lambda_{pl}$) eingeführt wird, so ist

$$Q_{pl} - \lambda = \Delta\lambda_{pl} = RT \ln k. \quad (44)$$

Für die plurimolekularen Schichten hat also k denselben physikalischen Sinn, wie ihn c für die erste Schicht hat. Bei $k = 1$ ist natürlich $\Delta\lambda_{pl} = 0$, und die Gleichungen (40)–(42) gehen in die übliche BET-sche Gleichung über.

Die Anwendung von (42) auf die Versuchsergebnisse kann mit Hilfe der linearisierten Form vorgenommen werden:

$$\frac{p_r}{a(1 - k p_r)} = \frac{1}{a_u c} + \frac{c + k}{a_u c} p_r. \quad (45)$$

Die Darstellung der Versuchsergebnisse nach (45) setzt aber die Kenntnis von k voraus. Die Bestimmung von k ist sogar auf zwei Arten möglich. Die erste Art besteht in einem Annäherungsverfahren, die zweite stellt einen etwas langwierigeren, doch völlig exakten Weg dar.

Das Wesen des Annäherungsverfahrens kann aus den Gleichungen (38) und (41) abgeleitet werden. Aus der Beziehung (38) folgt nämlich, daß bei der Bedingung:

$$p_r \gg \frac{1}{c - k} \quad \text{und} \quad c \gg k \quad (46)$$

$a_1 \approx a_u$ ist. In diesem Fall erhalten wir somit, entsprechend der linearen Form von (41):

$$\frac{1}{a} \approx \frac{1}{a_u} - \frac{k}{a_u} p_r, \quad (47)$$

bei der Darstellung der Beziehung $1/a$ vs. p_r eine Gerade, aus welcher k ohne weiteres bestimmt werden kann. Diese Schnellmethode hat jedoch den Nachteil der Beschränkung durch die Bedingung (46), die nur bei Isothermen, die sich auf einen verhältnismäßig weiten Druckbereich erstrecken und nur für Oberflächen mit genügend großer Adsorptionsenergie ausreichend erfüllt wird.

Die exakte und für jeden Fall anwendbare Bestimmung ist auf Grund der Funktion a_d/a_a vs. p_r möglich, die in unseren früheren Mitteilungen [5–6] des öfteren erwähnt wurde. Es wurde abgeleitet, daß für monomolekulare Adsorption und an einer energetisch inhomogenen Oberfläche die mit der Belegung (dem Gleichgewichtsdruck) sich ändernde Nettodesorptionswärme durch die folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\Delta\lambda = RT \ln \left[\left(\frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1 \right) \frac{1}{p_r} \right], \quad (48)$$

wobei definitionsgemäß

$$\frac{a_d}{a_a} \equiv \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1 \quad (49)$$

ist.

Es folgt aus dem vorstehenden, daß die Funktion a_d/a_a vs. p_r (die durch graphische Differentiation der Isotherme berechenbar ist) einer beliebigen monomolekularen Isotherme durch die Desorptionswärme bestimmt wird. So gehört z. B. zu der konstanten Nettodesorptionswärme der Langmuirschen Gleichung ($\Delta\lambda_a = \text{konst.}$, wo der Index a auf die konstante Desorptionswärme der homogenen Oberfläche hinweist) die Proportionalität:

$$\frac{a_d}{a_a} = \text{konst. } p_r. \quad (50)$$

Auf Grund der bestehenden physikalischen Analogie kann daher erwartet werden, daß auch die Funktion a_d/a_a vs. p_r der die mehrschichtige Adsorption beschreibenden Isothermen II. Typs durch die Desorptionswärmen (Q_{p1} und $\Delta\lambda_a$) bestimmt wird, d. h., c und k können aus dieser Funktion berechnet werden.

Bei Anwendung von (49) auf (42) erhalten wir:

$$\frac{a_d}{a_a} = \frac{-2k(c-k)p_r^2 + (c-2k)p_r}{1+k(c-k)p_r^2}. \quad (51)$$

Bei Bezeichnung der in der monomolekularen Komponenten (38) vorkommenden Konstante $1/c - k$ durch b kann (51) wie folgt umgeformt werden:

$$\frac{a_d}{a_a} = \frac{-2kp_r^2 + p_r(1-bk)}{kp_r^2 + b}. \quad (52)$$

Die Diskussion der Gleichungen (51) und (52) beweist, daß die Funktionen a_d/a_a vs. p_r der Isothermen II. Typs Maximumfunktionen sind, die nach einem anfänglichen Ansteigen abfallen, um später negativ zu werden (siehe Abb. 3). Aus (52) folgt, daß

$$b = \frac{1-2kp_{r0}}{k}, \quad (53)$$

wenn man den Druck, bei dem a_d/a_a Null wird, mit p_{r0} bezeichnet. Wird der Gleichgewichtsdruck, der zum Maximum der Funktion a_d/a_a vs. p_r gehört, mit p_{rm} bezeichnet, so erhalten wir aus der Maximumbedingung von (55):

$$p_{rm}^2[k(bk-1)] - 4bkp_{rm} + b(1-bk) = 0. \quad (54)$$

Wird (53) in (54) eingesetzt, so erhalten wir für k die folgende einfache Gleichung zweiten Grades:

$$\frac{p_{rm}^2 p_{r0}}{p_{r0} - 2p_{rm}} k^2 + 2p_{r0}k - 1 = 0, \quad (55)$$

deren positive Wurzel den gesuchten k -Wert ergibt. Die Werte von p_{rm} und p_{r0} können sogar bei graphischer Differentiation sehr genau umgrenzt und aus dem Verlauf der Funktion a_d/a_a vs. p_r bestimmt werden, und so läßt sich der

Wert von k nach (55) als der zuverlässigste Wert betrachten. Im Zusammenhang mit dieser Bestimmung können Schwierigkeiten nur dann auftreten, wenn die Isotherme — und damit auch die Funktion a_d/a_a vs. p_r — so steil ansteigt, daß die genaue Umgrenzung von p_{rm} unmöglich wird. In diesem Fall kann natürlich jedes andere Wertepaar $a_d/a_a - p_r$ verwendet werden, nur wird die zur Bestimmung von k dienende Gleichung zweiten Grades modifiziert:

$$k^2 \left[p_r^2 \left(\frac{a_d}{a_a} + 2 \right) + 2 p_r p_{r0} \right] - k \left[2 p_{r0} \frac{a_d}{a_a} \right] + \frac{a_d}{a_a} = 0. \quad (56)$$

In Kenntnis von k (d. h. Q_{pl}) kann somit auf die Versuchsergebnisse die Form (45) der modifizierten BET-schen Gleichung bereits angewendet werden, wobei a_u bzw. F unter Außerachtlassung der strengen BET-schen Bedingung von $Q_{pl} = \lambda$, d. h. genauer bestimmt werden kann.

2. Modifizierung der BET-schen Gleichung für den Fall, in dem die multimolekulare Adsorption nicht von Beginn an erfolgt

Die Beschreibung dieses Typs der Adsorption ist auf folgende Weise möglich: Wenn die Adsorption nicht schon von Beginn an multimolekular verläuft, so setzt sie in der zweiten und in den übrigen Schichten erst bei einem gegebenen Druck p_e ein, wobei die in der ersten Schicht adsorbierte Menge bereits einen endlichen Wert hat. Durch diesen Umstand wird die Ausbildung des Gleichgewichts in der Weise beeinflusst, daß die Geschwindigkeit der Adsorption in der ersten Schicht dem jeweiligen Gleichgewichtsdruck, in den übrigen Schichten aber der Druckdifferenz $p - p_e$ proportional ist. Die mathematische Formulierung dieses Tatbestandes führt zu der folgenden Form des Gleichungssystems (25):

$$\begin{aligned} K_1 p(a_u - a_1) &= (a_1 - a_2) \\ &\vdots \\ K(p - p_e)(a_{i-1} - a_i) &= (a_i - a_{i+1}), \\ &\vdots \end{aligned} \quad (57)$$

wo die Bedeutungen von K und K_1 unverändert durch (26) und (27) gegeben sind. Selbstverständlich gelten das Gleichungssystem (57) und die daraus im nachstehenden abzuleitenden Gleichungen nur bei Drücken $p > p_e$. Ähnlich den Beziehungen (38)–(42) können aus dem Gleichungssystem (57) folgende Gleichungen abgeleitet werden:

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = K(p - p_e) = kp'_r, \quad (i = 1, 2, 3, \dots), \quad (58)$$

wo

$$p'_r = p_r - p_{re} \quad (59)$$

ist. Die in der i -ten Schicht adsorbierte Menge beträgt:

$$a_i = \frac{kp'_r a_{i-1} + a_{i+1}}{1 + kp'_r} \quad (i = 2, 3, 4, \dots) \quad (60)$$

Die in der ersten Schicht adsorbierte Menge ist

$$a_1 = \frac{K_1 pa_u}{1 + kp_{re} + K_1 p - kp_r} \quad (61)$$

oder

$$a_1 = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1 + kp_{re}}{c-k} + p_r} \quad (62)$$

Die adsorbierte Gesamtmenge ist

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1 + kp_{re}}{c-k} + p_r} + \frac{a_1 p'_r}{\frac{1}{k} - p'_r} \quad (63)$$

oder

$$a = \frac{a_u c p_r}{[1 + kp_{re} + (c-k)p_r][1 - kp'_r]} \quad (64)$$

Auf die Meßergebnisse kann die linearisierte Form von (64) angewendet werden:

$$\frac{p_r}{a(1 - kp'_r)} = \frac{1 + kp_{re}}{a_u c} + \frac{c-k}{a_u c} p_r \quad (65)$$

In den obigen Gleichungen ist natürlich $p_r \geq p_{re}$. Bei $p_r = p_{re}$ ist entsprechend den Ausgangsbedingungen $a_{pl} = 0$ und

$$a_1 = \frac{a_u p_{re}}{\frac{1}{c} + p_{re}} = a_e, \quad (66)$$

wo a_e die zu dem Gleichgewichtsdruck p_{re} gehörende monomolekulare Belegung bedeutet, in der die mehrschichtige Adsorption beginnt. Nach den Gleichungen (58) und (63) bildet sich bei der nicht von Beginn an stattfindenden mehrschichtigen Adsorption die volle Belegung der Schichten bei dem Druck

$p_r = p_{re} + 1/k$ aus. Bei diesem Druck ist nämlich $a_u = a_1 = a_i$ ($i = 2, 3, \dots$) und $a_{pl} = \infty$. Demgemäß ist bei $p_r = 1$ die volle Belegung der Schichten nur möglich, wenn

$$k = \frac{1}{1 - p_{re}} \quad (67)$$

ist. Wenn der Wert von k kleiner als der in (67) gegebene ist, so bildet sich die volle Belegung der Schichten bis $p_r = 1$ prinzipiell nicht aus, während dies bei höheren k -Werten bereits vor $p_r = 1$ eintritt. Die hieran knüpfenden Überlegungen sind jenen völlig identisch, die bezüglich der Gleichung (40) angestellt wurden. Die Gleichungen (63)–(65) enthalten natürlich auch alle bisher abgeleiteten Gleichungen. Offenbar ist (63) bei $p_{re} = 0$ mit (40) identisch, während bei $p_{re} = 0$ und $k = 1$ die ursprüngliche BET-sche Gleichung zurück-erhalten wird. Bei $k = 1$ und $p_{re} \neq 0$ erhalten wir aber den speziellen Fall, in dem die Adsorption nicht von Beginn an multimolekular verläuft, jedoch $Q_{pl} = \lambda$ ist.

Die praktische Anwendung von (65) wird bei der Bestimmung von k durch ein neueres Problem erschwert, nämlich durch die Berechnung des Wertes von p_{re} . In genauerer Fassung: die Bestimmung von k wird erst möglich, wenn p_{re} bereits bekannt ist. Dies ist einfach einzusehen, da die Berechnung von k in der gleichen Weise erfolgt, wie sie schon im Zusammenhang mit der Gleichung (45) erörtert worden ist, nur muß jetzt (49) auf (64) angewendet werden:

$$\frac{a_d}{a_a} = \frac{-2kp_r^2 + (1 + kp_{re} - bk)p_r}{kp_r^2 + (1 + kp_{re})b}, \quad (68)$$

wo

$$b = \frac{1 + kp_{re}}{c - k} \quad (69)$$

ist.

Gleich dem Gedankengang bezüglich der Gleichungen (53) und (54) wird für k die folgende Gleichung zweiten Grades erhalten:

$$k^2 \left[p_{re}(2p_{r0} - p_{re}) + \frac{p_{rm}^2 p_{r0}}{p_{r0} - 2p_{rm}} \right] + k 2(p_{r0} - p_{re}) - 1 = 0. \quad (70)$$

Bei $p_{re} = 0$ geht natürlich (70) in (55) über bzw. (68) in (52), während bei einer nicht von Anfang an stattfindenden mehrschichtigen Adsorption kann (70) für k nur gelöst werden, wenn p_{re} bekannt ist. Das Prinzip für die Bestimmung von p_{re} folgt aus der Fassung der nicht von Beginn an stattfindenden multimolekularen Adsorption. Die Gleichungen (63) und (64) gehen

bei $p_r = p_{re}$ nach (66) in die Langmuirsche Gleichung über, folglich wird für alle Drücke $p_r \leq p_{re}$ die gemessene Isotherme durch eine Langmuirsche Gleichung beschrieben, mindestens solange, bis die Oberfläche praktisch als homogen betrachtet werden kann. Folglich wird bei den Drücken $p_r \leq p_{re}$ die Funktion a_d/a_a vs. p_r eine proportionale Beziehung ergeben, entsprechend der zu der Langmuirschen Isotherme gehörenden Gleichung $a_d/a_a = \text{konst. } p_r$. Daher kann sich in der Funktion der nicht von Anfang an mehrschichtigen Isotherme II. Typs a_d/a_a vs. p_r der Druck p_{re} nur dort befinden, wo die Proportionalität der Funktion aufhört. Bei den Funktionen a_d/a_a vs. p_r der Isothermen II. Typs kann sich jedoch auch für den Fall eine näherungsweise Proportionalität ergeben, wenn die Isotherme von Anfang an plurimolekular ist. Auf Grund der Gleichung (52) kann nämlich ein Teil des vor dem Maximum steigenden Abschnittes mit guter Annäherung als proportional betrachtet werden. Daher stellt die Proportionalität der Funktion a_d/a_a vs. p_r nur eine notwendige, aber nicht genügende Bedingung dafür dar, daß in diesem Abschnitt bloß eine einschichtige Adsorption stattfindet. Mit anderen Worten: An einer homogenen Oberfläche kann eine monomolekulare Adsorption *nur* bei einer proportionalen Beziehung verlaufen, wobei aber nicht bei jeder proportionalen Funktion a_d/a_a vs. p_r eine monomolekulare Adsorption stattfindet. Zu der noch ausstehenden genügenden Bedingung gelangen wir in folgender Weise: Der Übergang der Gleichung (63) bei $p_{re} = 0$ in die Langmuirsche Gleichung (66) bedeutet, daß solange die Isotherme homogen ist, der monomolekulare Abschnitt der Isotherme bei jedem Druck $p_r \leq p_{re}$ durch eine Langmuirsche Gleichung beschrieben wird, deren Konstanten a_u und c mit den in den Gleichungen (63) bzw. (65) vorkommenden Konstanten a_u und c identisch sind. Wenn somit der Druck p_{re} richtig gewählt wurde, so kann auch der monomolekulare Abschnitt der gemessenen Isotherme berechnet werden. Wenn diese Berechnung mit den gemessenen Daten nicht übereinstimmt, muß p_{re} solange modifiziert werden, bis die Übereinstimmung zustandekommt. Mit diesem Probieren ist gleichzeitig auch der richtige Wert von p_{re} bestimmt worden. Wenn in dem proportionalen (ansteigenden) Abschnitt der Funktion a_d/a_a vs. p_r eine solche Übereinstimmung nicht erreicht werden kann, so ist $p_{re} \approx 0$, d. h., die Adsorption verläuft von Anfang an mehrschichtig. Zusammenfassend: Eine Isotherme II. Typs weist in dem Falle einen nur einschichtigen Adsorption beschreibenden Abschnitt auf, wenn in dem proportionalen (ansteigenden) Abschnitt der Funktion a_d/a_a vs. p_r ein Druck p_{re} existiert, der — unter Voraussetzung einer mehrschichtigen Adsorption und durch Anwendung der Gleichung (65) — solche Konstanten a_u und c ergibt, die gleichzeitig auch die Konstanten der Langmuirschen Gleichung des monomolekularen Abschnittes darstellen. Wenn diese Übereinstimmung innerhalb der Grenzen der experimentellen und der Rechenfehler (3–4%) zustandekommt, so ist die notwendige und genügende Bedingung für die Existenz von p_{re} erfüllt.

Im nachstehenden wollen wir das oben Gesagte an Hand von einigen Versuchsergebnissen unterstützen und vorführen. Zu diesem Zweck dürften die klassischen Messungen von BRUNAUER und EMMETT [7] die geeignetsten

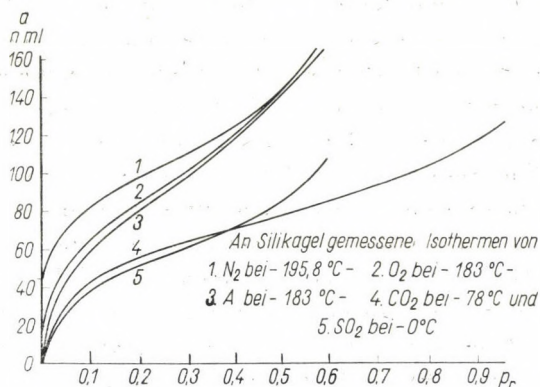


Abb. 2. An Silikagel gemessene Isothermen von

1. N_2 bei $-195,8^\circ C$ - 2. O_2 bei $-183^\circ C$ - 3. Ar bei $-183^\circ C$ - 4. CO_2 bei $-78^\circ C$ und 5. SO_2 bei $0^\circ C$

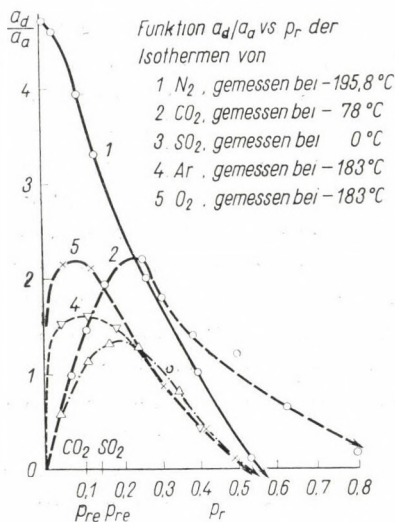


Abb. 3. Funktion a_d/a_a vs. p_r Isothermen von

1. N_2 , gemessen bei $-195,8^\circ C$, 2. CO_2 , gemessen bei $-78^\circ C$, 3. SO_2 , gemessen bei $0^\circ C$, 4. Ar , gemessen bei $-183^\circ C$, 5. O_2 , gemessen bei $-183^\circ C$

sein. Genannte Autoren maßen am Silikagel die Isotherme des Stickstoffes bei $-195,8^\circ C$, die des Argons und Sauerstoffes bei $-183^\circ C$, die des Kohlendioxyds bei $-78^\circ C$ und die des Schwefeldioxyds bei $0^\circ C$ aus (Abb. 1. und 2.). Auf diese Isothermen haben wir zunächst die ursprüngliche BET-sche Gleichung

Tabelle I

Die aus Brunauerschen Isothermen auf Grund von (21) berechnet physikalischen Konstanten

Adsorptiv	a_a n ml/g	Flächenbedarf der Moleküle $\text{\AA}^2$	F m ² /g	$\Delta\lambda_a$ cal/Mol.
N ₂ — 195,8 °C	130,4	16,2	567	721
O ₂ — 183 °C	122,8	14,1	466	629
Ar — 183 °C	120,5	14,4	465	592
CO ₂ — 78 °C	71,1	16,5	318	1573
SO ₂ 0 °C	74,1	19,2	383	1840

chung (23) angewendet, und die derart gewonnenen Werte von F und $\Delta\lambda_a$ in Tab. I zusammengefaßt. Bei der beschränkten Leistungsfähigkeit der Gleichung (23) (ein Intervall von 0,05—0,4 p_r) sind auch die F -Werte nicht völlig eindeutig. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die erscheinende Schwankung durch den unrichtigen Wert des Oberflächenbedarfes bzw. durch die Abweichung von der dichtesten, kugelförmigen Packung der Moleküle erklärt werden könnte. Eine solche Erklärung würde auch durch die Meßtemperatur der Isothermen nicht unterstützt. Auch hier — wie in den meisten Fällen — dürften die Abweichungen von den gemessenen Werten wie auch die Schwankung der F -Werte ihren Grund in den BET-schen Grundannahmen haben. Der erste Schritt zur Berechnung der modifizierenden Konstanten k und p_{re} besteht in der Ermittlung der Funktionen a_d/a_a vs. p_r . Die durch graphische Differentiation erhaltenen Funktionen wurden auf Abb. 3 dargestellt.

Auf Grund der Maximum- und Null-Stellen (p_{rm} und p_{r0}) dieser Funktionen können die k -Werte mit Hilfe der Gleichung (55) berechnet werden. In Kenntnis dieser Werte kann die lineare Form von (45) bereits auf die Meßergebnisse angewendet werden. Die Berechnungen bewiesen ohne Ausnahme, daß die obere Grenze der Gültigkeit von (45) gleichsam schrankenlos ist, und es besteht bloß eine prinzipielle obere Grenze von $p_r \approx 1$. Die untere Grenze kann mit $p_r = 0,05$ angegeben werden, und die Abweichungen unterhalb dieser Grenze sind auf die Inhomogenität der Oberfläche zurückzuführen. Zur Veranschaulichung dieses Tatbestandes wollen wir die Daten der bei —78 °C gemessenen Isotherme des Kohlendioxyds anführen, die sich auf ein äußerst breites, nahezu bis $p_r = 1$ reichendes Druckintervall erstrecken und daher zum Vergleich der Leistungsfähigkeit der ursprünglichen BET-schen Gleichung und der von (45) besonders geeignet sind (siehe Tab. I und II). In Tab. III wurden die aus den fünf Isothermen nach BET und die auf Grund von (45) berechneten F - und $\Delta\lambda_a$ -Werte sowie jene auf Grund von (44) berechneten $\Delta\lambda_{pl}$ -Werte angeführt. Die $\Delta\lambda_{pl}$ -Werte der Isothermen sind ausnahmslos von negativem Vorzeichen, die Desorptionswärme der plurimolekularen Schichten ist also — entsprechend den bisherigen Literaturangaben — stets kleiner

Tabelle II

Vergleich der nach Gleichung (45) und der nach der BET-schen Gleichung (21) berechneten, sowie der gemessenen Daten auf Grund der gemessenen Isotherme von CO₂ bei -78 °C

p	Gemessene adsorbierte Menge	Berechnet nach (45)	Berechnet nach der BET-schen Gl. (21)
0,1	41,7	42,6	41,7
0,2	54,8	54,1	54,4
0,3	63,2	61,9	59,2
0,4	70,6	68,8	70,0
0,5	77,2	75,9	84,7
0,6	85,0	83,7	106,5
0,7	93,4	92,5	142,6
0,8	102,8	103,0	214,6
0,9	114,5	115,7	430,0
0,95	122,0	123,2	861,0

als die Verdampfungswärme. Aus den Daten der Tab. III kann auch festgestellt werden, daß die auf Grund von (45) berechneten spezifischen Oberflächen eine Schwankung von bereits geringerem Maße als die nach BET berechneten aufweisen und daher können sie als realer betrachtet werden.

Das physikalische Bild der durch die obigen fünf Isothermen beschriebenen Adsorption kann noch weiter verfeinert werden, wenn wir untersuchen, ob in den anfänglichen Abschnitten der Isothermen eine nur monomolekulare Adsorption möglich ist, d. h., ob ein Druck $p_{re} > 0$ existiert, bei welchem die mehrschichtige Adsorption beginnt. Diese Berechnungen ergaben, daß bei den Isothermen von Stickstoff, Sauerstoff und Argon ein solcher Druck nicht nachgewiesen werden kann ($p_{re} \approx 0$), doch weisen die Isothermen von Schwe-

Tabelle III

Die aus den Brunauerschen Isothermen nach BET und nach der Gl (45) berechneten physikalischen Konstanten

Adsorptiv	Nach BET		Nach Gl. (45)		
	$\Delta\lambda_a$ cal/Mol	F m ² /g	$\Delta\lambda_a$ cal/Mol	F m ² /g	$\Delta\lambda_{pl}$ cal/Mol
N ₂ -195,8 °C	721	567	785	574	- 16,0
O ₂ -183 °C	629	466	616	476	- 7,0
Ar -183 °C	592	465	561	495	- 12,4
SO ₂ 0 °C	1840	383	1641	423	- 51,2
CO ₂ - 78 °C	1573	318	1185	427	-219

feldioxyd und Kohlendioxyd einen wohl definierten, genau umgrenzbaren monomolekularen Abschnitt auf. Die Berechnungen wurden folgendermaßen durchgeführt: In dem proportionalen (ansteigenden) Abschnitt der Funktion a_d/a_a vs. p_r wurde ein p_{re} -Wert angenommen, zu dem k auf Grund von (70) berechnet wurde. Die Gleichung (65) konnte nunmehr auf Drücke $p_r > p_{re}$ angewendet werden. Die aus (65) berechneten Konstanten a_u und c wurden als die Konstanten der die monomolekulare Adsorption beschreibenden Langmuirschen Gleichung:

$$a_1 = \frac{a_u p_r}{\frac{1}{c} + p_r} \quad (71)$$

betrachtet, und es wurde versucht, die gemessenen Werte der Isotherme bei Drücken $p_r < p_{re}$ zu berechnen. Es wurde jener Druck p_{re} als richtig betrachtet, bei dem die mit Hilfe von (71) berechneten und die gemessenen Daten innerhalb einer Fehlergrenze von höchstens $\pm 2-3\%$ übereinstimmen. In dieser Weise fand man bei den Isothermen von SO_2 und CO_2 für p_{re} 0,14 bzw. 0,10. Wenn natürlich die Isotherme keinen monomolekularen Abschnitt hat, kann eine solche Übereinstimmung zwischen den mit Hilfe von (71) berechneten und den gemessenen Werten nicht erreicht werden (die Isothermen von Ar, O_2 , N_2). Wir wollen noch bemerken, daß sich unter $p_r = 0,04$ zwischen den aus (71) berechneten und den gemessenen Werten bereits eine Abweichung größer als 2% ergeben kann, doch kann dies auf die Inhomogenität der Oberfläche zurückgeführt werden. Die physikalische Realität der monomolekularen Abschnitte der Isothermen von CO_2 und SO_2 wird auch durch den Umstand unterstützt, daß unter Beachtung der mit Hilfe von (65) berechneten und in Tab. IV angeführten F -Werte alle spezifischen Oberflächen beinahe vollständig übereinstimmen, nur der auf Grund der Stickstoffisotherme errechnete Wert erweist sich etwas höher. (Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß bei dieser Isotherme — im Gegensatz zu den bisher erörterten — die pluri-molekulare Komponentisotherme in Wirklichkeit größer, die monomolekulare hingegen kleiner ist, als sie durch die BET-sche Gleichgewichtsannahme berechnet werden kann.) Es ist beachtenswert, daß bei der Deutung der Adsorption nach (65) Q_{pl} größer ist, als wenn die Adsorption bereits von Beginn an für mehrschichtig betrachtet wird. (Beim SO_2 erschien diese Zunahme in dem Maße, daß Q_{pl} um 20 cal/Mol größer als λ gefunden wurde.) Der formale Grund für diese Zunahme liegt darin, daß die bei p_{re} beginnende multimolekulare Komponentisotherme steiler ansteigt, als wenn sie bei $p_r = 0$ beginnen würde. Zur genaueren physikalischen Deutung dieser Erscheinung sollen noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Es dürfte auch von Interesse sein, daß die Isothermen von CO_2 und SO_2 durch die Gleichungen (65) und (45) mit gleicher Genauigkeit beschrieben werden können, obwohl die beiden

Gleichungen unterschiedlichen physikalischen Sinn haben. Diese Erscheinung, wie es bereits erwähnt wurde, kann darauf zurückgeführt werden, daß eine Isotherme II. Typs prinzipiell als die Summe von zahlreichen Komponenten I. und III. Typs mathematisch richtig beschrieben werden kann. Welche unter diesen die richtige ist, darüber kann nur die Erfahrung entscheiden.

Von den in der Literatur vorliegenden Isothermen haben wir zahlreiche Isothermen II. Typs durch obige Methode ausgewertet, wobei wir stets zu einem eindeutigen empirischen Ergebnis gelangten. Dieses Ergebnis kann kurz in zwei Punkten formuliert werden:

1. In dem ersten Abschnitt der Isothermen II. Typs kann eine monomolekulare Adsorption in dem Falle erwartet werden, wenn das Maximum (p_{rm}) der Funktion a_d/a_a vs. p_r auf Relativdrücke entfällt, die höher als 0,1 sind. Bei p_{rm} -Werten, die niedriger liegen, existiert im allgemeinen keine monomolekulare Adsorption, und die Isotherme beschreibt schon von Anfang an eine mehrschichtige Adsorption.

2. Dem Charakter der untersuchten Isotherme entsprechend können die gemessenen Daten mit Hilfe der Gleichungen (45) oder (65) in jedem Falle ausgezeichnet verfolgt werden, die F -Werte sind real und weisen keine Schwankungen in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Adsorptivs auf.

Im Besitze der erweiterten BET-schen Gleichung können bereits auch die Fehlergrenzen genau bestimmt werden, innerhalb derer die mit Hilfe der ursprünglichen BET-schen Gleichung berechneten a_u - bzw. F -Werte von den die Wirklichkeit besser annähernden Werten abweichen können, die unter Berücksichtigung von k und p_{re} , d. h. mit Hilfe der Gleichung (65) berechnet werden.

Den prozentualen Fehler können wir mit der folgenden Gleichung ausdrücken:

$$\Delta\% = \frac{a_u - a_{u\text{ BET}}}{a_{u\text{ BET}}} \cdot 100, \quad (72)$$

wo a_u die mit Hilfe von (65) berechnete monomolekular adsorbierte Gesamtmenge, und $a_{u\text{ BET}}$ die mit Hilfe der ursprünglichen Gleichung (23) berechnete Gesamtmenge bedeutet. Wenn bei einem gegebenen Druck p_r für die gemessene Menge a des Adsorbats beide Gleichungen angeschrieben und die a_u ausgedrückt werden, so kann (72) auch die folgende Form annehmen:

$$\frac{\Delta\%}{100} = \frac{[1 - k(p_r - p_{re}) + cp_r][1 - k(p_r - p_{re})]}{[1 + (c - 1)p_r][1 - p_r]} - 1. \quad (73)$$

Aus obiger Gleichung ersieht man leicht, welcher schwerer Fehler bei Vernachlässigung der Konstanten k und p_{re} begangen werden kann.

Zur Veranschaulichung dieser Möglichkeit soll Abb. 4. dienen, auf der nur für einen, aber oft vorkommenden Fall die Gleichung (73) berechnet und

dargestellt wurde. Die Werte von $\Delta\%$ wurden bei verschiedenen k -Werten und bei festgelegtem Wert von p_r und c in Abhängigkeit von p_{re} dargestellt. Es ist wohl ersichtlich, daß bei dem oft möglichen Werte von $p_{re} = 0,1$ schon ein Fehler von 20–70% begangen werden kann, wenn die modifizierte BET-sche Gleichung nicht angewendet wird. Dieser Fehler ist natürlich um so größer, bei je höherem Wert von a die Berechnung nach (73) durchgeführt wird. Prinzipiell ergibt sich $\Delta\%$ bei $p_r \approx 1$ zu unendlich, da doch hier nach BET a gleich unendlich ist, obwohl in der Wirklichkeit stets endliche a -Werte gemessen werden.

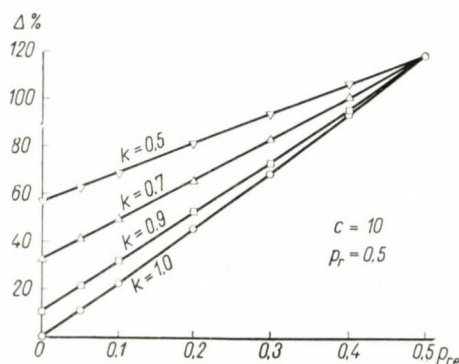


Abb. 4. Prozentuelle Abweichung von dem mit der BET-schen Gleichung berechneten a_u -Wert bei verschiedenen Werten von p_{re} und k

Zum Schluß wollen wir noch einmal die als natürlich erscheinende Tatsache betonen, nach der die ursprüngliche und die modifizierte BET-schen Gleichungen ausschließlich auf mehrschichtige Adsorption angewendet werden können, also nur in Fällen, in welchen die Adsorptionsisotherme in wohl definierte Komponentisothermen zerlegt werden kann. Aus diesem Grunde müssen die Angaben und Arbeiten der Literatur, die über die Anwendung der BET-schen Gleichung auf an mikroporigen Adsorbentien (an Aktivkohlen) gemessene Isothermen berichten, mit der nötigen Kritik behandelt werden. An mikroporigen Adsorbentien, an denen eine in Betracht kommende mehrschichtige Adsorption — mindestens bis $p_r = 0,7-0,8$ — nicht erfolgt, kann die Anwendung der BET-schen Gleichungen höchstens eine mathematische Spielerei sein, aber keinesfalls können sie als eine zuverlässige Methode zur Bestimmung von F betrachtet werden. Über das Verfahren, das bei monomolekularer Adsorption angewendet werden kann, soll in unserer nächsten Mitteilung berichtet werden.

Tabelle IV

Die aus den Isothermen von SO_2 und CO_2
nach der Gleichung (65) berechneten physikalischen Konstanten

Adsorptiv	$\Delta\lambda_a$ cal/Mol	$\Delta\lambda_{pl}$ cal/Mol	F m ² /g
SO_2 0 °C	1643	20	490
CO_2 -78 °C	1187	-204	465

ZUSAMMENFASSUNG

Im Interesse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Adsorbentien und zur Weiterentwicklung der für die Beschreibung der mehrschichtigen Adsorption geeigneten BET-schen Theorie wurden einige Eigenschaften derselben nachgewiesen, die in ihr auch bisher enthalten waren, doch nicht gehörig hervorgehoben wurden. So kann nach der Theorie die mehrschichtige Adsorption durch zwei additive Isothermen beschrieben werden. Die Adsorption der ersten Schicht wird durch die Langmuirsche Gleichung:

$$a_1 = \frac{a_u \frac{c}{c-1} p_r}{\frac{1}{c-1} + p_r} \quad (1)$$

beschrieben, während die auf diese Schicht erfolgende plurimolekulare Adsorption durch die Gleichung:

$$a_{pl} = \frac{a_1 p_r}{1 - p_r} \quad (2)$$

verfolgt werden kann. Die adsorbierte Gesamtmenge wird durch die Summierung von (1) und (2) erhalten:

$$a = a_1 + a_{pl} \quad (3)$$

Die Anwendung der BET-schen Gleichung in einem weiten Druckbereich und die genaue Bestimmung der spezifischen Oberfläche werden durch zwei Hauptgründe gehindert. Der erste Grund liegt darin, daß die Desorptionswärme der plurimolekularen Schichten nach der Theorie der Verdampfungswärme gleich ist, der andere Grund ist aber die Voraussetzung, daß bei einem beliebig geringen p_r -Wert (im Grenzfall bei $p_r = 0$) bereits eine mehrschichtige Adsorption stattfindet. In vielen Fällen liegt jedoch die Annahme auf der Hand, daß die mehrschichtige Adsorption erst bei einem gegebenen Gleichgewichtsdruck p_{re} beginnt, und bis zu diesem Drucke nur einschichtige Adsorption stattfindet. Diese beiden Grundgedanken dienen zum Ausgang zur Weiterentwicklung der BET-schen Theorie.

Die Gleichheit der Verdampfungswärme (λ) und der Desorptionswärme wurde abgelehnt und zur Beschreibung und Deutung der mehrschichtigen Adsorption die folgende Beziehung abgeleitet:

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1}{c-k} + p_r} + \frac{a_1 p_r}{\frac{1}{k} - p_r}, \quad (4)$$

wo der physikalische Sinn der neu eingeführten Konstanten k durch die folgende Beziehung gegeben wird:

$$\Delta \lambda_{pl} = Q_{pl} - \lambda = RT \ln k. \quad (5)$$

Wegen des die Wirklichkeit besser annähernden physikalischen Inhalts ist der Anwendungsbereich der linearen Form von (4):

$$\frac{p_r}{a(1 - kp_r)} = \frac{1}{a_u c} + \frac{c - k}{a_u c} p_r \quad (6)$$

viel breiter als jener der ursprünglichen BET-schen Gleichung.

Bei Makro- und Mikroporen enthaltenden Adsorbentien kann mit Recht angenommen werden, daß die mehrschichtige Adsorption nicht bei $p_r = 0$ beginnt, vielmehr findet bis zu einem gegebenen Druck p_{re} nur monomolekulare Adsorption statt. Für die von hier an stattfindende mehrschichtige Adsorption kann nun die folgende Gleichung angewendet werden:

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c - k} p_r}{\frac{1 + kp_{re}}{c - k} + p_r} + \frac{a_1 (p_r - p_{re})}{\frac{1}{k} - (p_r - p_{re})} \quad p_r \geq p_{re} \quad (7)$$

Alle Konstanten, die in den Gleichungen (4) und (7) vorkommen, können aus der Isotherme bestimmt werden. Der in dieser Weise berechnete Wert von a_u bildet die Grundlage zur genauen Berechnung der spezifischen Oberfläche.

LITERATUR

1. HIRST, W.: Discussion of the Faraday Soc. No. 3. 100 (1948).
2. COOCK, M. A.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 2925 (1948).
3. HALSEY, G.: J. Chem. Phys. **16**, 931 (1948).
4. BRUNAUER, S., DEMING, L. S. and TELLER, F.: J. Am. Chem. Soc. **62**, 1723 (1940).
5. TÓTH, J.: Acta Chim. Hung. **30**, 415 (1962).
6. TÓTH, J.: Acta Chim. Hung. **31**, 393 (1962).
7. EMMET, P. H. and BRUNAUER, J.: J. Am. Chem. Soc. **59**, 2682 (1937).

Determination of the Specific Surface of Adsorbents I

J. TÓTH

Summary. For the determination of the specific surface of adsorbents, and for the further development of the BET-theory, suitable for the description of multilayer adsorption, some characteristics of the theory, implicitly contained but not duly enhanced, were demonstrated. Hereby, the multilayer adsorption can be described according to the theory by two additive isotherms. The adsorption of the first layer is described by Langmuir's equation:

$$a_1 = \frac{a_u \frac{c}{c - 1} p_r}{\frac{1}{c - 1} + p_r} \quad (1)$$

while the plurimolecular adsorption, taking place on this layer, can be represented by the equation

$$a_{pl} = \frac{a_1 p_r}{1 - p_r} \quad (2)$$

The total adsorbed quantity is given by the sum of equations (1) and (2):

$$a = a_1 + a_{pl} \quad (3)$$

The application to a broader pressure range of the BET-equation and the exact determination of the specific surface are hindered by two chief reasons. The first of these is that according to the theory, the heat of desorption of polymolecular layers is identical with the heat of evaporation, while the second is the assumption that, already at however small p_r -values (in the limiting case at $p_r = 0$), multilayer adsorption occurs. However, in many cases it is more reasonable to assume that multilayer adsorption begins only from a certain equilibrium pressure, p_{re} , on, while up to this value monolayer adsorption occurs. The further development of the BET-theory starts from these basic considerations.

Rejecting the identity of the heat of evaporation (λ) and the heat of plurimolecular desorption (Q_{pl}), the following correlation was found for the description and interpretation of multilayer adsorption:

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} P_r}{\frac{1}{c-k} + P_r} + \frac{a_1 P_r}{\frac{1}{k} - P_r}, \quad (4)$$

where the physical meaning of the newly introduced constant k is given by the following relationship:

$$\Delta\lambda_{pl} = Q_{pl} - \lambda = RT \ln k. \quad (5)$$

Due to the physical content of Equ. (4), which gives a better approximation of reality, its linear form:

$$\frac{P_r}{a(1 - kP_r)} = \frac{1}{a_u c} + \frac{c-k}{a_u c} P_r \quad (6)$$

can be applied to a much broader domain, than the original BET-equation.

For adsorbents containing both macro and micro pores, it seems justified to assume that multilayer adsorption does not begin at $p_r = 0$, but up to a certain p_{re} -pressure only monomolecular adsorption occurs. In this case, for the multilayer adsorption proceeding from here on, the following equation is valid:

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} P_r}{\frac{1 + k p_{re}}{c-k} + P_r} + \frac{a_1 (P_r - p_{re})}{\frac{1}{k} - (P_r - p_{re})} \quad P_r \geq p_{re} \quad (7)$$

All the constants in equations (4) and (7) can be determined from the isotherm. The resulting value of a_u forms the basis for the exact determination of the specific surface.

Определение удельной поверхности адсорбентов, I

И. ТОТ

Резюме. В интересах определения удельной поверхности адсорбентов и дальнейшего развития теории БЭТ, пригодной для описания многослойной адсорбции, показано несколько таких свойств теории, которые она и до сих пор содержала, но которые не были в достаточной степени подчеркнуты. Так, согласно теории, многослойная адсорбция описывается с помощью двух, аддитивных изотерм. Адсорбцию первого слоя описывается уравнением Лангмюра

$$a_1 = \frac{a_u \frac{c}{c-1} P_r}{\frac{1}{c-1} + P_r}, \quad (1)$$

а происходящая над этим слоем мономолекулярная адсорбция характеризуется с помощью следующего уравнения:

$$a_{pl} = \frac{a_1 P_r}{1 - P_r}. \quad (2)$$

Сумма (1) и (2) дает суммарное адсорбированное количество:

$$a = a_1 + a_{pl}. \quad (3)$$

Применение уравнения БЭТ в более широких пределах давлений и точное определение удельной поверхности мешается двумя главными причинами. Одной из них является то, что согласно теории теплота десорбции равняется теплоте испарения. Другой же причиной является то предположение, что при каких-либо малых величинах p_r (в предельном случае при $p_r = 0$) уже имеет место многослойная адсорбция. Однако, в большинстве случаев, более вероятным кажется предположение, что многослойная адсорбция начи-

нается только при одном заданном равновесном давлении p_{re} , до этого имеет место одно-
слойная адсорбция. Эти две основные идеи служат отправной точкой к дальнейшему раз-
витию теории БЭТ.

Отвергалась равнозначность теплоты испарения (λ) и теплоты многомолекулярной
десорбции (Q_{pl}) и выводилась следующая зависимость для описания и объяснения много-
слойной адсорбции:

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1}{c-k} + p_r} + \frac{a_1 p_r}{\frac{1}{k} - p_r}, \quad (4)$$

где физический смысл введенной вновь постоянной k определяется следующим урав-
нением:

$$\Delta\lambda_{pl} = Q_{pl} - \lambda = RT \ln k. \quad (5)$$

Область применения линейной формы уравнения (4)

$$\frac{p_r}{a(1 - kp_r)} = \frac{1}{a_u c} + \frac{c-k}{a_u c} p_r \quad (6)$$

является гораздо более широкой, чем первоначального уравнения БЭТ, вследствие физи-
ческого содержания в большей степени соответствующего действительности. В случае
адсорбентов, содержащих как микропоры, так и макропоры является справедливым
предположение, что многослойная адсорбция не начинается у $p_r = 0$, а до одного опреде-
ленного давления p_{re} имеет место только мономолекулярная адсорбция. Тогда, для много-
слойной адсорбции, происходящей после этого применяется следующее уравнение:

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1+kp_{re}}{c-k} + p_r} + \frac{a_1 (p_r - p_{re})}{\frac{1}{k} - (p_r - p_{re})} \quad p_r \geq p_{re} \quad (7)$$

Все постоянные, содержащиеся в уравнениях (4) и (7) могут быть определены из изотермы.
Рассчитанная таким путем постоянная a_u представляет собой основу точного определения
удельной поверхности.

József Tóth, Kőolajbányászati Tudományos Laboratórium, Nagykanizsa

ÜBER DIE BESTIMMUNG DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE VON ADSORBENZIEEN, II (AUF GRUND VON MONOMOLEKULARER ADSORPTION)

J. TÓTH

(*Wissenschaftliches Laboratorium für Erdölbergbau, Nagykanizsa*)

Eingegangen am 21. November 1965

Im ersten Teil dieser Arbeit [1] wurde die Bestimmung der spezifischen Oberfläche auf Grund der mehrschichtigen Adsorption behandelt. Es wurde bereits dort betont, daß die erste und grundlegendste Bedingung für die Anwendung der ursprünglichen und der modifizierten BET-schen Gleichungen im Vorgang der multimolekularen Adsorption besteht. An mikroporigen Adsorbentien (Aktivkohlen) kann sich jedoch im allgemeinen keine mehrschichtige Adsorption ausbilden, und daher müssen für diesen Fall die BET-schen Methoden abgelehnt werden. Es ergab sich aus diesem Grunde die Notwendigkeit, eine Methode der Oberflächenbestimmung zu entwickeln, die bei ausgesprochen monomolekularer Adsorption angewendet werden kann.

Die Grundlage der in unserer ersten Mitteilung [1] behandelten BET-schen Methoden bestand darin, daß die mehrschichtige Adsorption durch eine Gleichung entsprechenden physikalischen Inhaltes beschrieben und der Grenzwert (a_u) der monomolekular adsorbierten Menge berechnet wurde. Im vorliegenden Fall muß ein ähnliches Verfahren verfolgt werden. Es soll daher die genaue Beschreibung der einschichtigen Adsorption und damit die Bestimmung von a_u versucht werden. Im Zusammenhang mit der Lösung dieses Problems tauchen jedoch zwei schwere Fragen auf. Zuerst muß auf empirischem oder theoretischem Wege entschieden werden, ob die untersuchte Adsorption monomolekular, multimolekular oder aber auf beide Arten verläuft. Die begriffliche Einführung und die Bestimmung des in unserer früheren Mitteilung [1] behandelten Druckes p_{re} gab auf die letztere Art der Adsorption bereits eine befriedigende Antwort. Nun soll eine allgemeiner gültige Formulierung des Charakters der Adsorption angestrebt werden. Die andere und vielleicht noch wichtigere Frage ist die energetische Inhomogenität der Oberfläche, die bei der monomolekularen Adsorption nicht mehr vernachlässigt werden kann, da sie sich in der Regel im vollen Isothermenabschnitt (bis $p_r = 0,5-0,7$) bemerkbar macht. Aus diesem Grunde konnten in unseren nachstehenden Überlegungen die obigen beiden Fragen nicht außer Acht gelassen werden.

Die Beschreibung und Deutung der an einer Oberfläche inhomogener Aktivität stattfindenden monomolekularen Adsorption soll in solcher Weise versucht werden, daß die Oberfläche im Prinzip in unendlich viele Oberflächenelemente (im Grenzfall in Punkte) zerlegt wird. Da diese Flächenelemente (Punkte) bereits unbedingt von homogener Energie sind, so kann auf diese Elemente die Differentialgleichung der Langmuirschen Isotherme angewendet werden. Die Anwendung der Differentialgleichung wird aus dem Grunde betont, weil sie in gewisser Hinsicht Neues gegenüber der bisherigen Praxis bedeutet. Die Deutung der an einer inhomogenen Oberfläche stattfindenden Adsorption wurde bereits von EUCKEN [2] in der Weise versucht, daß er die Oberfläche in mehrere homogene Abschnitte zerlegte. Von EUCKEN wurde jedoch auf diese Abschnitte nicht der differentielle Ausdruck der Langmuirschen Gleichung, sondern die ursprüngliche Gleichung in der Form von

$$a = \frac{a_u p_r}{\frac{1}{c} + p_r} \quad (1)$$

angewendet. Die Anwendung dieser Art setzt jedoch voraus, daß die Flächenelemente von endlicher Größe sind, gleichzeitig wird willkürlich beurteilt, wieviel Flächenelemente und wo (in welchem Bereich der Belegung) sie ausgewählt werden sollen. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß den Konstanten a_u der ausgewählten Langmuirschen Gleichungen kein realer physikalischer Inhalt zugesprochen werden kann, vielmehr können sie nur als Rechenmittel betrachtet werden. Der Differentialausdruck dagegen enthält die Konstante a_u nicht und aus der Natur der Differentialgleichungen folgend, kann er auch auf einen einzigen Punkt der Oberfläche angewendet werden. Aus den auf die Gesamtheit oder mindestens auf die Mehrheit der die Oberfläche bildenden Punkte angewendeten Differentialgleichungen können aber auf die nachstehend erörterte Weise der Charakter und die energetischen Verhältnisse der Oberfläche bereits ermittelt werden. Hierzu ist jedoch erforderlich, daß die angewendete Differentialgleichung folgenden Bedingungen Genüge leiste:

1. Sie soll aus den Meßergebnissen der Adsorptionsisotherme leicht bestimmt werden können.
2. Sie soll mit irgendeiner Meßbaren physikalischen Größe in Zusammenhang gebracht und gedeutet werden können.

Diese beiden Bedingungen werden durch die folgende Differentialgleichung der Langmuirschen Gleichung erfüllt:

$$\frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1 = cp_r \quad (2)$$

Wird die linke Seite der Gleichung (2) wie üblich mit dem Symbol a_d/a_a bezeichnet, so ergibt sich

$$\frac{a_d}{a_a} = \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1. \quad (3)$$

Die Langmuirsche Differentialgleichung kann folgendermaßen angeschrieben werden:

$$\frac{a_d}{a_a} = cp_r. \quad (4)$$

Die Gleichungen (2) bzw. (4) erfüllen die erwähnten beiden Bedingungen, da a_d/a_a durch graphische Differentiation der Isotherme bestimmt werden kann [3], und wenn die allgemeine Definition der Nettodesorptionswärme [3]:

$$\Delta\lambda = RT \ln \left[\frac{a_d}{a_a} \frac{1}{p_r} \right] \quad (5)$$

auf die Langmuirsche Gleichung angewendet wird, so erhalten wir die bekannte Beziehung:

$$\Delta\lambda_a = RT \ln c = \text{konst.} \quad (6)$$

Auf einer idealen, den Vorstellungen von LANGMUIR entsprechenden homogenen Oberfläche stellt somit die Beziehung a_d/a_a vs. p_r die Proportionalität (4) dar, wobei die Richtungstangente der Geraden c ist. Wenn dementsprechend an einem beliebigen Punkte der Langmuirschen Isotherme der Wert a_d/a_a bestimmt wird, und wenn diese Werte in Abhängigkeit von p_r dargestellt werden, so entfallen die Meßpunkte auf eine von der Origo ausgehende Gerade.

Wenn die Oberfläche energetisch inhomogen ist, so läßt sich die Gleichung (4) auf einen beliebigen Punkt der Isotherme unverändert anwenden, nur werden dabei die in den Differentialgleichungen vorkommenden Konstanten c einander nicht gleich sein. Dies bedeutet praktisch, daß die aus der Isotherme bestimmte Funktion a_d/a_a vs. p_r keine proportionale Gerade, sondern eine von der Natur der Oberfläche abhängige Beziehung unterschiedlichen Typs ergeben wird. Diese Funktion kann man in anschaulicher Weise folgendermaßen deuten: Zu den Elementen oder Punkten der Oberfläche mit verschiedenen Energien gehören verschiedene Werte von c (verschiedene Desorptionswärmen). Dementsprechend kann zu jedem einzelnen Oberflächenelement je eine Differentialgleichung vom Typ (4) — bzw. in dem Diagramm a_d/a_a vs. p_r je eine proportionale Gerade — zugeordnet werden (siehe Abb. 1).

Auf diesen Geraden befindet sich ein Punkt, der durch den mittels graphischen Differentiation der in Frage stehenden Isotherme berechenbare

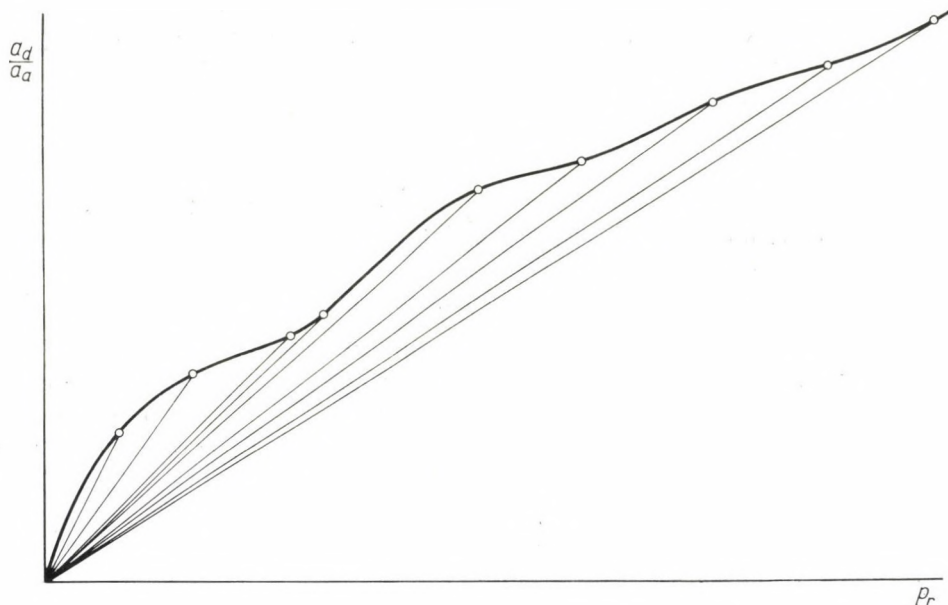


Abb. 1. Charakter der Funktion a_d/a_a vs. p_r , gemessen an einem mikroporösen Adsorbens von inhomogener Energie

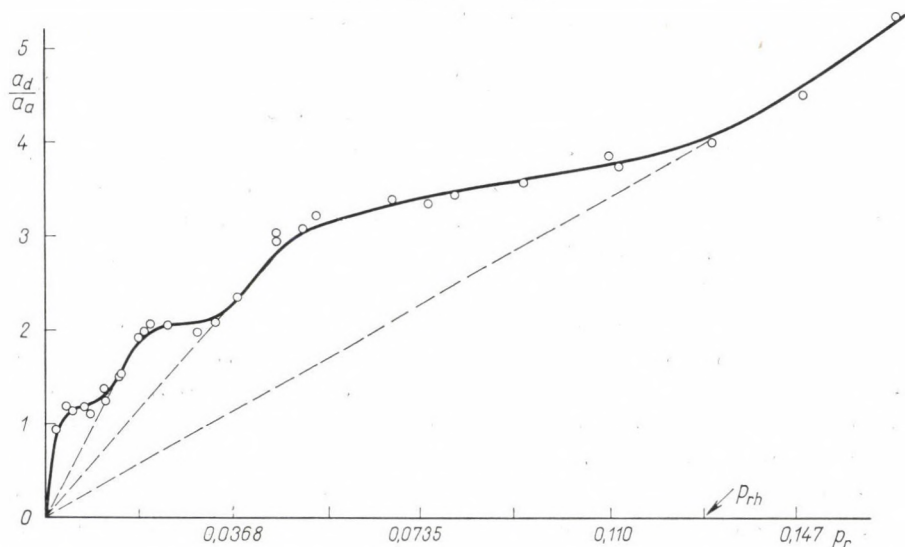


Abb. 2. Funktion a_d/a_a vs. p_r der Isotherme des Äthans, gemessen an Aktivkohle Nuxit AL bei 20 °C

Wert von a_d/a_a bestimmt wird. Die Gesamtheit dieser Punkte ergibt die von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängige Funktion a_d/a_a vs. p_r (s. Abb. 1).

Auf den Abbildungen 2, 3, 4 wurden die Funktionen a_d/a_a vs. p_r der an den Aktivkohlen Nuxit AL und Columbia L [4, 5] gemessenen Isothermen

dargestellt. Aus der Form dieser Funktionen muß die Folgerung gezogen werden, daß die energetische Inhomogenität der in Frage stehenden Adsorbentien keinen stetigen, sondern einen »stufenweisen« Verlauf aufweist.

In den Abschnitten nämlich, die als Fortsetzung einer vom Ursprung ausgehenden proportionalen Geraden betrachtet werden können (s. die gestrichelten Linien auf Abb. 2, 3, 4), läßt sich die Oberfläche auf Grund von (4) als homogen betrachten. Die Langmuirschen Abschnitte trennen jedoch kürzere oder längere Abschnitte von inhomogener Energie voneinander, wobei für die letzteren Abschnitte die näherungsweise Beziehung $a_d/a_a \approx \text{konst.}$ gilt. Die homogenen Oberflächenanteile werden der Reihe ihrer abnehmenden Energie nach gesättigt, was dadurch bewiesen wird, daß die Richtungstangenten c der Abschnitte mit zunehmender Belegung abnehmen. Die nämliche Reihenfolge der Sättigung gilt auch für die inhomogenen Abschnitte.

Die Anzahl derartiger »Stufen«, die wir auf der Oberfläche eines Adsorbens nachweisen können, hängt natürlich von der Genauigkeit und der Anzahl der Meßergebnisse in dem betreffenden Druckbereich ab. Verfügen wir z. B. nur über einige Meßergebnisse in dem Gleichgewichtsdruckbereich von 0 bis 10 Torr, so kann die »stufenweise« Struktur und deren Verteilung in dem Bereich durch graphische Differentiation nicht nachgewiesen werden. Dazu bedürfte es mehrerer, mindestens 8–10, gegebenenfalls noch mehrerer Meßdaten (z. B. Messungen je 0,5 Torr). In letzterem Fall könnten bereits in einem beschränkten Bereich der Belegung die Struktur des Adsorbens, die Verteilung der Stufen und die energetischen Verhältnisse studiert werden. Auch auf den mitgeteilten Abbildungen konnten wir daher nur soviel Energiestufen nachweisen, wie sie durch die Anzahl der Messungen und die Genauigkeit der graphischen Differentiation ermöglicht wurden. Es ist durchaus möglich, daß ein Abschnitt, der sich auf Grund von zwei-drei Meßergebnissen als homogen erweist, nach der Auswertung von 10–15 Meßergebnissen nicht mehr homogen ist, sondern aus mehreren kleineren »Stufen« besteht. Die ausführliche Untersuchung der Struktur des Adsorbens durch diese Methode erfordert somit viele und genaue Meßergebnisse.

Nach dieser ausführlichen Untersuchung der monomolekularen Isothermen sind wir bereits in der Lage, den Zusammenhang zwischen der Form der Funktion a_d/a_a vs. p_r und dem Charakter der Adsorption zu suchen und auf Grund dieses Zusammenhanges die Isothermen I. und II. Typs zu gruppieren.

Die auf den Abbildungen 1–4 dargestellten Funktionen a_d/a_a vs. p_r sind charakteristische Vertreter der monomolekularen Isothermen, die an mikroporigen Adsorbentien von inhomogener Aktivität gemessen wurden. Die möglichen und die am häufigsten vorkommenden Funktionen a_d/a_a vs. p_r der mehrschichtigen Adsorption (Isothermen II. Typs) wurden bereits in unserer früheren Mitteilung beschrieben.

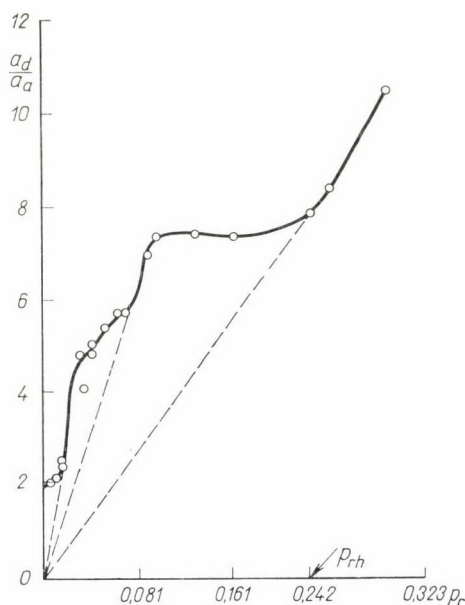


Abb. 3. Funktion a_d/a_a vs. p_r der Isotherme des Propans, gemessen an Aktivkohle Nuxit AL bei 20 °C

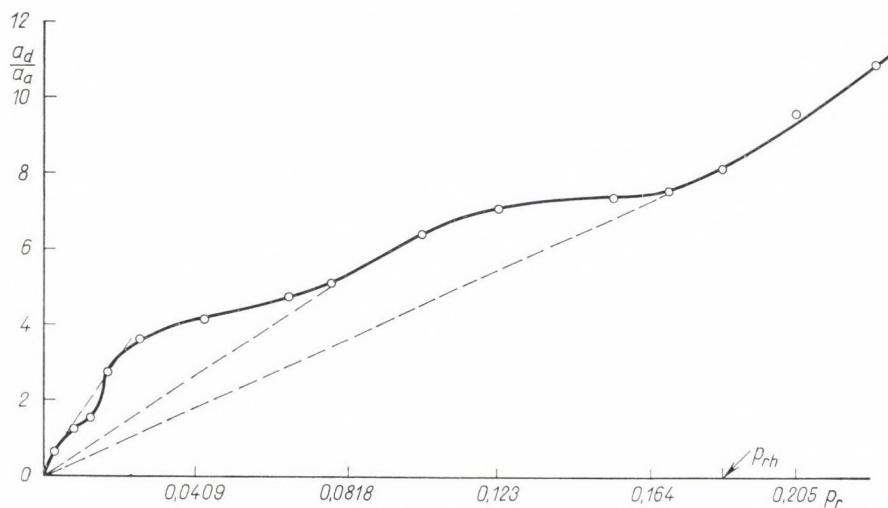


Abb. 4. Funktion a_d/a_a vs. p_r der Isotherme des Propans, gemessen an Aktivkohle Columbia L bei 37,8 °C

Den erwähnten Zusammenhang zwischen dem Charakter der Adsorption und der Form der Funktion a_d/a_a vs. p_r können wir somit auf den Abbildungen 5—8 zusammenfassend veranschaulichen. Auf Abb. 5 wird eine monomolekulare Isotherme, gemessen an einer Oberfläche inhomogener Aktivität, und ihre

Funktion a_d/a_a dargestellt. Abb. 6 stellt eine mehrschichtige Adsorption dar, die an einer inhomogenen Oberfläche bis p_{re} monomolekular, von da an aber multimolekular verläuft. Abb. 7 ist der Abb. 6 gleich, jedoch mit dem Unterschied, daß der monomolekulare Abschnitt bis p_{re} wesentlich kürzer ist, und die Inhomogenität der Oberfläche, wegen der bereits bei geringen Relativ-

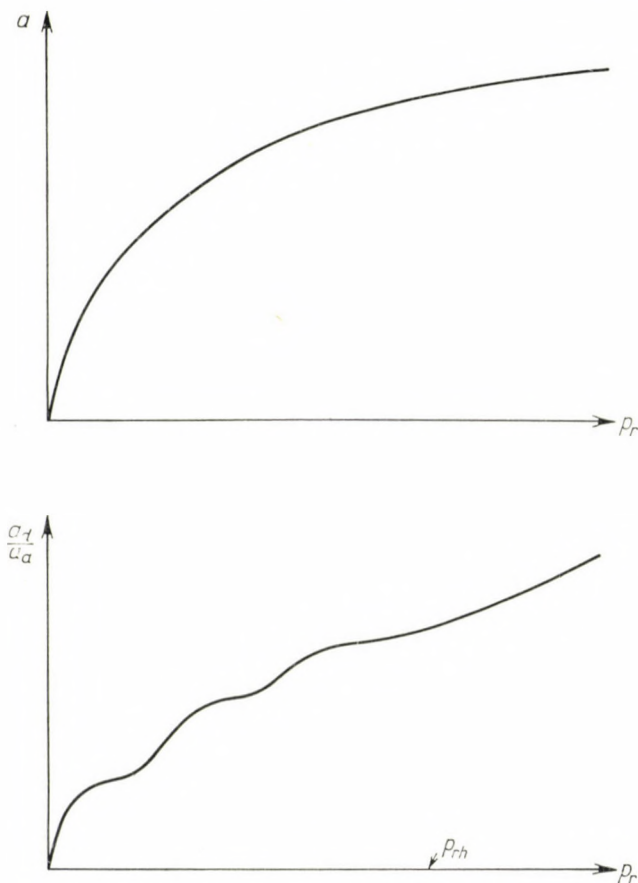


Abb. 5. An einer inhomogenen Oberfläche gemessene monomolekulare Isotherme und deren Funktion a_d/a_a vs. p_r

drücken eintretenden energetischen Homogenisierung der Oberfläche, nicht nachgewiesen werden kann. Abb. 8 veranschaulicht den typischen Fall einer bereits von Anfang an (von $p_r = 0$) mehrschichtigen Adsorption.

Die Einteilung der Abbildungen 5—8 nach dem Charakter der Adsorption wurde durch die Erfahrung ermöglicht bzw. bestätigt. Die Funktion a_d/a_a vs. p_r auf Abb. 5 kennzeichnet der Erfahrung nach stets eine monomolekulare Adsorption, da allein bei der Annahme einer einschichtigen Adsorption im Falle einer Funktion dieser Art ein eindeutiger und realer F -Wert erhalten

wird. Gleichzeitig spricht auch die mikroporige Beschaffenheit des Adsorbens für die einschichtige Adsorption. Die in unserer früheren Mitteilung ausführlich behandelte Berechnungsweise des auf den Abbildungen 6—8 vorkommenden p_{re} -Wertes beweist, daß bis p_{re} nur eine monomolekulare Adsorption vorstellbar ist. In jedem Fall wurde diese Feststellung durch die Tatsache bekräftigt,

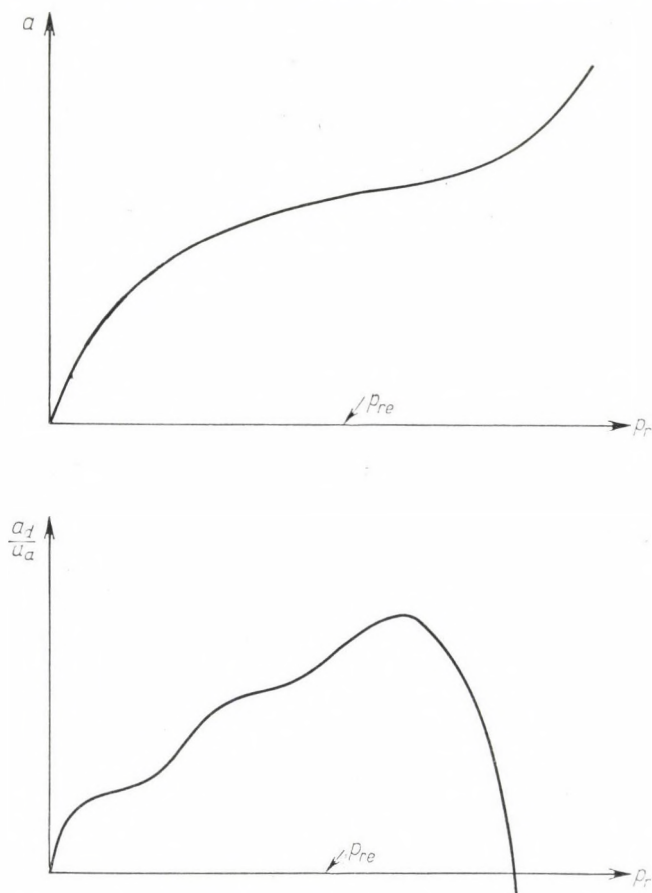


Abb. 6. Funktion a_d/a_a vs. p_r einer Isotherme, die an einer inhomogenen Oberfläche bis p_{re} monomolekular und von dort an multimolekular verläuft

daß auf Grund der bis p_{re} monomolekular und nach p_{re} mehrschichtig verlaufenden Adsorption die gleichen F -Werte gefunden wurden. Diese Gleichheit der F -Werte kann nur auf die Existenz von p_{re} , d. h. auf die Abtrennung der mono- und multimolekularen Isothermenabschnitte zurückgeführt werden.

Die in der Wirklichkeit vorkommenden Isothermen I. und II. Typs oder ein jeglicher Übergang zwischen ihnen können zu irgendeinem Typ der Abbildungen 5—8 zugeordnet und auf Grund dieser Zuordnung der Charakter der

Adsorption, die anwendbare Isothermengleichung und die Berechnungsweise des F -Wertes entschieden werden.

Die Möglichkeit zur genauen Bestimmung von F auf Grund der monomolekularen Adsorption hängt mit der Erscheinung zusammen, daß die Ober-

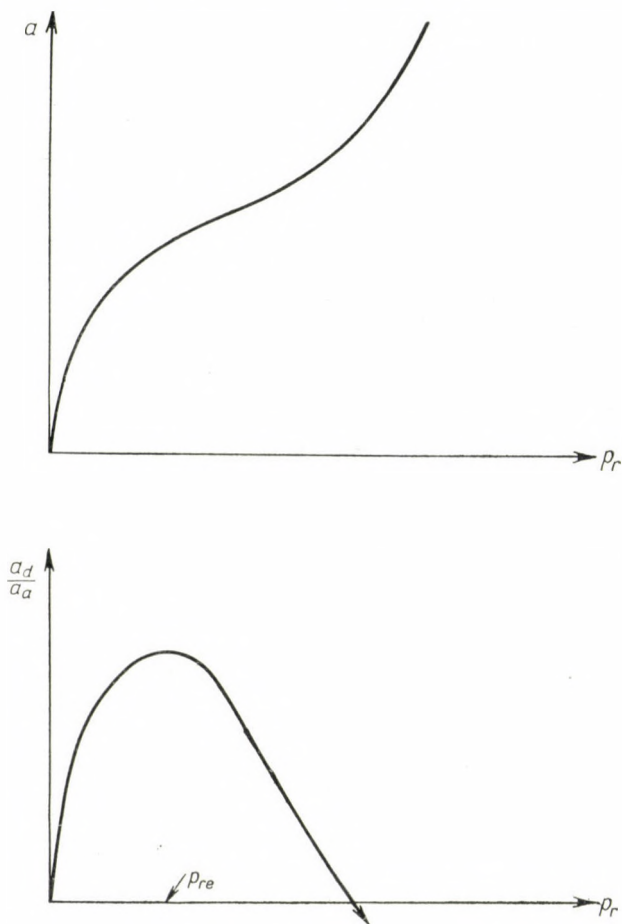


Abb. 7. Funktion a_d/a_a vs. p_r und der kurze monomolekulare Abschnitt einer Isotherme, die eine mehrschichtige Adsorption beschreibt

flächen inhomogener Aktivität früher oder später mit dem Fortschreiten der Adsorption mit endgültigem Charakter homogenisiert werden. Diese Homogenisierung macht sich in der Funktion a_d/a_a vs. p_r dadurch bemerkbar, daß dem letzten proportionalen Langmuirischen Abschnitt keine weitere Stufe folgt. (Auf den Abbildungen 2, 3, 4 wurde diese Grenze der Homogenisierung mit p_{rh} bezeichnet.) Die a_d/a_a vs. p_r -Funktionen der sich auf einen weiten Bereich der Belegung erstreckenden Isothermen I. Typs enden somit mit

einem proportionalen Abschnitt. In diesem, der endgültigen Homogenisierung entsprechenden Abschnitt kann die Langmuirsche Gleichung (1) bereits ihrem physikalischen Sinne gemäß und im Einklang mit diesem physikalischen Sinn angewendet werden, d. h., die in der Gleichung vorkommende Konstante a_u

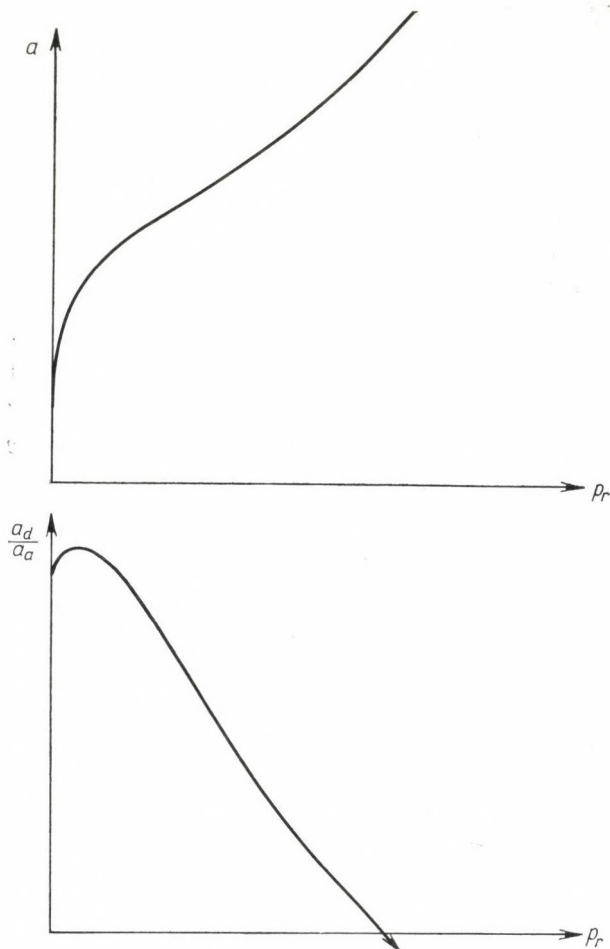


Abb. 8. Funktion a_d/a_a vs. p_r einer Isotherme, die von Beginn an eine mehrschichtige Adsorption beschreibt

ergibt ebenfalls einen richtigen Wert. Die Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche besteht also darin, daß zunächst aus der Funktion a_d/a_a vs. p_r der Isotherme die Grenze (p_{rh}) der endgültigen Homogenisierung ermittelt und von diesem Druck an die Langmuirsche Gleichung angewendet wird. Aus der Gleichung kann der Grenzwert (a_u) der monomolekularen Adsorption berechnet werden, der zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche als Aus-

gangspunkt dient. In dieser Berechnung wird vorausgesetzt, daß in der vollen monomolekularen Schicht die Moleküle kugelförmig sind und daß sie sich in jener dichtesten Packung angeordnet befinden, die dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit bei der Temperatur der Isotherme entspricht. Mit dieser Voraussetzung wurde die volle monomolekulare Schicht — zumindest im Hinblick auf das spezifische Volumen — als eine normale Flüssigkeit betrachtet. Auf Grund dieser Annahme kann die spezifische Oberfläche durch die folgende Gleichung berechnet werden:

$$F = \frac{a_u}{22414} 2 \sqrt{3} \left(\frac{M \rho}{4 \sqrt{2} N} \right)^{2/3} N, \quad (7)$$

wo a_u den auf die geschilderte Weise berechneten Grenzwert der monomolekularen Adsorption in ml/g, M das Molekulargewicht des Adsorptivs, ρ das auf den flüssigen Aggregatzustand des Adsorptivs bezogene spezifische Volumen in ml/g und N die Avogadrozahl bedeuten.

Wir müssen jedoch ausdrücklich betonen, daß diese Methode dann und nur dann angewendet werden darf, wenn sich die Isotherme auf einen derartig weiten Druckbereich erstreckt, in dem die endgültige Homogenisierung der Oberfläche erfolgt. Aus den Abbildungen 2, 3, 4 geht hervor, daß die Funktion a_d/a_a vs. p_r auch bei einer Isotherme, die sich auf einen schmäleren Druckbereich erstreckt, mit Proportionalität enden kann, d. h., daß bei diesen Isothermen auf die letzten Meßergebnisse die Langmuirsche Gleichung ebenfalls gut angewendet werden kann. Da aber diese Anwendung nur für einen intermediären homogenen Oberflächenabschnitt gilt und nicht die endgültige Homogenisierung kennzeichnet, deckt auch die in der Gleichung vorkommende Konstante a_u nicht den ihr zugeschriebenen physikalischen Sinn und kann nur als ein Rechenwert betrachtet werden. Die zahlreichen, auch in der Literatur aufzufindenden Widersprüche, die mit dem aus der Langmuirschen Gleichung berechneten a_u -Wert zusammenhängen, können alle darauf zurückgeführt werden, daß die Langmuirsche Gleichung in einem Druckbereich angewendet wurde, der nicht der endgültigen Homogenisierung entspricht. Diesbezüglich wollen wir bloß ein Beispiel anführen. Von ITTERBECK und VEREYCKEN wurde die Adsorptionsisotherme des Kohlenmonoxyds am Glas bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Bei der Anwendung der Langmuirschen Gleichung auf die Isothermen beobachteten sie, daß mit abnehmender Temperatur der Wert der Konstanten wesentlich zunahm, obzwar prinzipiell — von der Wärmeausdehnung abgesehen — a_u konstant bleiben sollte. Diese Erscheinung kann mittels der monomolekularen Adsorption nicht erklärt werden. Auf Grund des im vorstehenden Gesagten muß jedoch das physikalische Bild der monomolekularen Adsorption nicht verworfen werden, wenn wir annehmen, daß die Oberfläche des Glases inhomogen ist. Damit liegt der wahrschein-

lichste Grund für die Änderung von a_u darin, daß bei den Isothermen höherer Temperatur nicht jene Belegung erreicht worden war, bei der die Oberfläche endgültig homogenisiert wurde, und daher konnten aus den auf diese Isothermen angewendeten Langmuirschen Gleichungen nur Werte von a_u errechnet werden, die unterhalb des tatsächlichen Wertes von a_u lagen.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte haben wir an Aktivkohlen Nuxit AL [4] Columbia L [5] die spezifischen Oberflächen auf Grund der Adsorptionsisothermen von verschiedenen Gasen und Dämpfen berechnet. Die Teil- und Endergebnisse der Berechnungen sind in den Tab. I und II angeführt. Zu der Bewertung der in den Tabellen enthaltenen Daten muß folgendes bemerkt werden:

Die spezifischen Oberflächen der Aktivkohlen Nuxit AL und Columbia L betragen nach den Angaben der Literatur 1000 bzw. 1200 m²/g. Diese Werte können — innerhalb der Grenzen der Versuchs- und Rechenfehler ($\pm 10\%$) — aus den Isothermen von Adsorptiven verschiedener Qualität und Temperatur bestimmt werden, wenn wir folgende Erfahrungen vor Augen halten:

Die volle monomolekulare Schicht verhält sich nur bis zu einer reduzierten Temperatur von $\vartheta = T/T_k = 0,9$ als eine normale Flüssigkeit, d. h., das spezifische Volumen der vollen monomolekularen Schicht und das der normalen Flüssigkeit können nur bis zu dieser Temperatur als identisch betrachtet werden. Wie bekannt, wächst das spezifische Volumen unmittelbar unter der kritischen Temperatur T_k , d. h. um den Wert von $\vartheta = 0,95$, rapid zu einem Wert an, der dem kritischen Zustand entspricht. (Siehe Abb. 9, auf der das spezifische Volumen von Propan in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur dargestellt ist.) Die adsorbierte monomolekulare Phase folgt der Erfahrung nach nicht dieser Änderung. Diese Erfahrung ergab sich aus dem Umstand, daß aus den Isothermen über $\vartheta = 0,9$ — obwohl all die anderen bereits erörterten Bedingungen der richtigen Bestimmung von a_u erfüllt worden waren — unreal hohe Werte von F erhalten würden.

Über $\vartheta = 0,9$ konnten aus den Isothermen bis etwa $\vartheta = 1,2$ richtige Werte von F berechnet werden, wenn man voraussetzte, daß sich die volle monomolekulare Schicht im Zustand einer sogenannten Quasiflüssigkeit befindet. Dieser Zustand der »Quasiflüssigkeit« weist praktisch darauf hin, daß die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens der adsorbierten Schicht auf Grund von $\left(\frac{d\rho}{d\vartheta}\right)_{\vartheta=0,9}$ verfolgt werden kann, d. h. daß sich ρ zu jedem Wert über $\vartheta = 0,9$ durch einfache Extrapolation berechnen läßt (siehe Abb. 9.). Diese Vorstellung bedeutet physikalisch, daß sich die Moleküle unter der Wirkung des Kraftfeldes des Adsorbens in der vollen adsorbierten monomolekularen Schicht, in Nähe der kritischen Temperatur und sogar darüber, in einer dichten Packung befinden, als wären sie im Flüssigkeitszustand. Auch der Ausdruck »Quasiflüssigkeit« weist auf diesen Tatbestand hin.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche erwiesen sich selbstredend nur diejenigen Isothermen als geeignet, bei denen die endgültige Homogenisierung der Oberfläche festgestellt werden konnte. So ergab sich z. B., daß an der Aktivkohle Nuxit AL bei den Isothermen von Äthan und Äthylen über 60 °C, bei den Isothermen des Kohlendioxys über 40 °C, an der Aktivkohle Columbia L bei den Isothermen von n-Butan über 93 °C, bei jenen des Propans und Äthans über 65 °C und bei den Isothermen des Äthylens über 38 °C im Meßbereich keine vollständige Homogenisierung der Oberfläche vorhanden

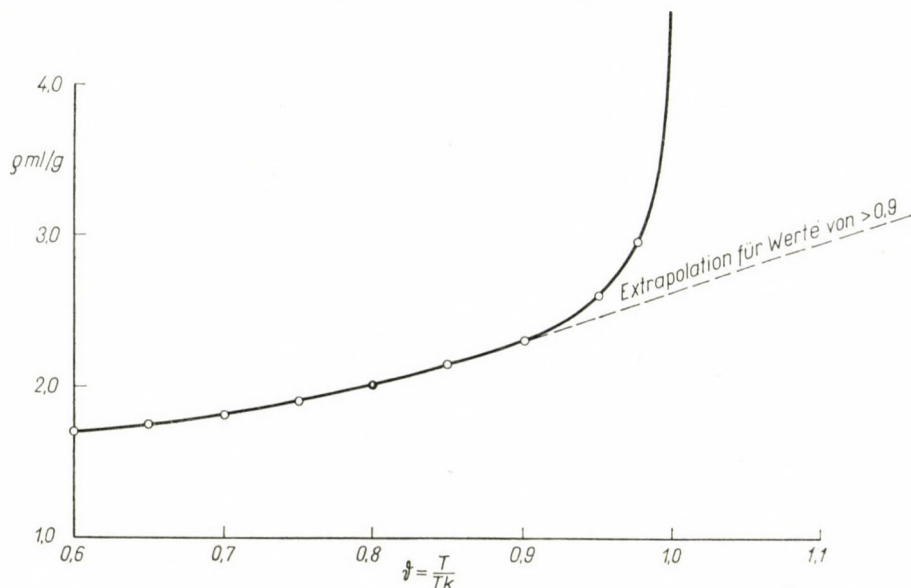


Abb. 9. Spezifisches Volumen des flüssigen Propans in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur. Extrapolation für Werte von 0,9

war, und so wäre die Bestimmung von a_u bzw. F aus diesen Isothermen physikalisch unbegründet gewesen.

Gleichung (7) setzt die kugelförmige Packung der Moleküle voraus. Diese Annahme kann für das Molekül des n-Butans nicht mehr angenommen werden, daher mußte man die tatsächliche Raumbesetzung und Orientation des Moleküls in Betracht ziehen. Diesbezüglich haben wir die Untersuchungen von RUSSEL und COCHRAN [6] verwendet. Nach den Messungen dieser Autoren ergibt sich bei Siedetemperatur der Raumbedarf des n-Butanmoleküls — an Stelle von 32,1 Å² bei Voraussetzung einer kugelförmigen Packung — zu 39 Å², eine Zunahme von 21,5%. Diese, im Gegensatz zur kugelförmigen Packung sich zeigende Zunahme von 21,5% kann mit guter Näherung als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden, und so ist es möglich die spezifische Oberfläche aus den Isothermen des n-Butans zuverlässig zu berechnen.

Tabelle I

Spezifische Oberfläche der Aktivkohle Nuxit Al, berechnet aus den

Adsorptiv	Äthan			
Temperatur der Isotherme °C	20	40	60	90
$\vartheta = \frac{T}{T_k}$	0,959	1,025	1,090	
Raumbedarf eines Moleküls Å ²	129,1	125,5	120,1	
Raumbedarf eines Moleküls Å ²	28,7	30,4	32,2	
F m ² /g	994	1026	1038	nicht meßbar

Adsorptiv	Propylen			
Temperatur der Isotherme °C	20	40	60	90
$\vartheta = \frac{T}{T_k}$	0,802	0,856		0,993
a_u n.ml/g	123,1	117,7		113,1
Raumbedarf eines Moleküls Å ²	28,7	30,1		34,8
F m ² /g	948	904	Angabe steht aus	1057

Die unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte berechneten spezifischen Oberflächen stimmen ohne Ausnahme miteinander und mit den Angaben der Literatur gut überein. Sie erwiesen sich als unabhängig nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Beschaffenheit des Adsorptivs. Es erscheint somit die Grundannahme als gerechtfertigt, daß die volle monomolekulare Schicht bis $\vartheta = 0,9$ als eine normale Flüssigkeit behandelt werden kann, und daß sie sich auch oberhalb dieser Temperatur im Zustand der erwähnten Quasiflüssigkeit befindet.

Die Bestimmung von $a_u(F)$ auf Grund der monomolekularen Adsorption kann jedoch nicht nur mit Hilfe der von der endgültigen Homogenisierung an verwendbaren Langmuirschen Gleichung vorgenommen werden, vielmehr auch mit Hilfe einer Isothermengleichung, die die monomolekulare Adsorption an

Isothermen verschiedener Adsorptive bei verschiedenen Temperaturen

Äthylen				Propan			
20	40	60	90	20	40	60	90
1,036	1,107	1,177		0,792	0,846	0,900	0,981
131,6	119	110,8		119,7	112,7	109,1	101,4
29,2	31,3	33,2		30,2	31,6	33,4	35,9
1034	1000	987	nicht meßbar	972	958	978	978

n-Butan				Kohlendioxyd			
20	40	60	90	20	40	60	90
0,688	0,735	0,782	0,852	0,963	1,029		
91,5	86,3	83,0	78,1	176,7	168,1		
40,5	41,3	42,8	45,7	21,5	22,9		
995	957	956	959	1023	1036	nicht meßbar	nicht meßbar

einer inhomogenen Oberfläche beschreibt. Eine solche Gleichung stellt die in einer unserer früheren Mitteilungen [7] abgeleitete Beziehung:

$$a = \frac{a_u p_r}{(b' + p_r^m)^{1/m}} \quad 0 < m < 1 \quad (8)$$

dar, in welcher die Konstante b' durch die Gleichung:

$$b' = \exp\left(\frac{-\Delta\lambda}{RT}\right) p_r^{(m-1)} \quad (9)$$

formuliert werden kann. Aus der neuen Isothermengleichung (8) kann der dem physikalischen Inhalt entsprechende Wert von a_u bestimmt werden, wenn

nur die physikalischen Grenzen streng in Betracht gezogen werden, unter denen (8) bzw. ihre Differentialgleichung von der Form:

$$\frac{a_d}{a_a} = \frac{1}{b'} p_r^m \quad 0 < m < 1 \quad (10)$$

gültig ist. Die Gleichung (10) fungiert dabei als Ergebnis der Durchschnittsbildung der »Energienstufen« an der inhomogenen Oberfläche, als eine monoton ansteigende Funktion.

Auf Grund des vorangehenden ist es offenbar, daß Gleichung (10) nach der endgültigen Homogenisierung der Oberfläche ihre physikalische Gültigkeit verliert, da in diesem Bereich bereits Gleichung (4) angewendet werden muß. Wenn daher $(a_h p_{rh})$ den Beginn der endgültigen Homogenisierung anzeigt, so muß (10) zwischen den Grenzen $p_r - p_{rh}$ integriert werden, und so erhalten wir:

$$a = \frac{D a_h p_{rh}}{(b' + p_r^m)^{1/m}}, \quad (11)$$

wo

$$D = \frac{(b' + p_{rh}^m)^{1/m}}{p_{rh}} \quad (12)$$

ist. Da am Punkte $(a_h p_{rh})$ auf Grund von (9)

$$b' = \exp\left(-\frac{\Delta\lambda_a}{RT}\right) p_{rh}^{m-1} \quad (13)$$

ist, so kann D auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$D = \left[\frac{\exp\left(-\frac{\Delta\lambda_a}{RT}\right)}{p_{rh}} + 1 \right]^{1/m}, \quad (14)$$

wo $\Delta\lambda_a$ die auf die bereits homogenisierte Oberfläche bezügliche Nettodesorptionswärme darstellt. Wenn

$$\frac{\exp\left(-\frac{\Delta\lambda_a}{RT}\right)}{p_{rh}} \ll 1 \quad (15)$$

ist, so ist

$$D a_h = a_u, \quad (16)$$

da $D = 1$ und damit $a_u \approx a_h$ ist.

Tabelle II

Spezifische Oberfläche der Aktivkohle Columbia L, berechnet aus den Isothermen verschiedener Adsorptiven verschiedenen Temperaturen

Adsorptiv	Äthan		Äthylen	Propan		n-Butan		
Temperatur der Isotherme °C	37,8	65,6	37,8	37,8	65,6	37,8	65,6	93,3
$\vartheta = T/T_k$	1,018	1,109	1,099	0,840	0,915	0,730	0,795	0,860
a_u n ml/g	154,7	134,4	158,2	137,3	125,9	108,3	98,3	93,5
Raumbedarf eines Moleküls Å ²	30,3	32,6	31,1	31,6	34,0	41,3	43,1	45,7
F m ² /g	1259	1178	1324	1163	1150	1200	1138	1148

Die letztere annähernde Gleichung folgt spontan aus der für den Punkt $(a_h p_{rh})$ bereits anwendbaren Langmuirschen Gleichung:

$$a_h = \frac{a_u p_{rh}}{\exp\left(-\frac{\Delta\lambda_a}{RT}\right) + p_{rh}} \quad (17)$$

und der Bedingung (15).

Aus all dem folgt, daß richtige a_u -Werte auf Grund von (8) nur dann ohne weiteres berechnet werden können, wenn die Bedingung (15) erfüllt wird, d. h., wenn $\Delta\lambda_a$ genügend groß ist. Im entgegengesetzten Fall ergibt sich für die in (8) vorkommende Konstante a_u ein zu hoher Wert. Dies ist der Grund dafür, daß von SZEPESI und Mitarbeitern [7] bei der Anwendung der Gleichung (8) der Grenzwert der monomolekularen Adsorption etwas höher als erwartet gefunden wurde. Auf Grund von (8) kann selbstredend a_u auch bei Nichterfüllung der Bedingung (15) berechnet werden, nur muß man in diesem Fall berücksichtigen, daß aus (17)

$$a_u = a_h \left[\frac{\exp\left(-\frac{\Delta\lambda_a}{RT}\right)}{p_{rh}} + 1 \right] \quad (18)$$

folgt, d. h., daß

$$a_u = a_h D^m \quad (19)$$

ist.

Unter Berücksichtigung von (14) kann (11) auf die folgende Form gebracht werden:

$$a = \frac{(a_u^{1/m} a_h^{1-1/m}) p_r}{(b' + p_r^m)^{1/m}} \quad (20)$$

Bei Nichterfüllung der Bedingung (15) läßt sich somit der Grenzwert der monomolekularen Adsorption nur mit Hilfe der Gleichung (20), d. h. in Kenntnis von a_h berechnen. Zur genauen Bestimmung der spezifischen Oberfläche kann daher die Isotherme (8) — wie auch die Langmuirsche Gleichung — ausschließlich mit gehöriger Umsicht und bei Kenntnis des Geltungsbereiches und der Bedingungen der Gleichung angewendet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch die graphische Differentiation der Adsorptionsisothermen ist es möglich den differentialen Ausdruck:

$$\frac{a_d}{a_a} \equiv \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1,$$

zu berechnen. Auf Grund der Darstellung dieses Ausdruckes in Abhängigkeit von p_r kann man auf den mono- oder multimolekularen Charakter der Adsorption folgern. Bei der monomolekularen Adsorption, die an einer energetisch inhomogenen Oberfläche gemessen wurde, kann aus dem Verlauf der Funktion a_d/a_a vs. p_r auch auf die Struktur des Adsorbens gefolgert werden. Auf Grund dieses Verlaufes läßt sich die Grenze nachweisen, bei der die Oberfläche des Adsorbens im Laufe der Adsorption praktisch vollständig homogenisiert ist. Diese Grundlage ermöglicht es die spezifische Oberfläche von mikroporigen Adsorbentien aus den bis zu einer reduzierten Temperatur von $\theta = 1,2$ reichenden Isothermen genau zu bestimmen. Die Grundannahme dieser Bestimmung besteht in dem als begründet anzusehenden physikalischen Bild, wonach die volle monomolekulare Schicht — zum mindesten in Hinblick auf das spezifische Volumen — bis $\theta = 1,2$ als eine normale Flüssigkeit behandelt werden kann.

LITERATUR

1. TÓTH, J.: Acta Chim. Hung. **48**, (1966).
2. EUCKEN, A.: Lehrbuch der chem. Physik II. 1209 (1949).
3. TÓTH, J.: Acta Chim. Hung. **30**, 415 (1962).
4. SZEPESI, L. and ILLÉS, V.: Acta. Chim. Hung. **35**, 53 (1963).
5. RAY, G. C. and BOX, E. D.: Ind. Eng. Chem. **42**, 1315 (1950).
6. RUSSEL, A. S. and COCHRAN, C. N.: Ind. Eng. Chem. **42**, 1332 (1950).
7. TÓTH, J.: Acta. Chim. Hung. **31**, 393 (1962).
8. SZEPESI, L., ILLÉS, V. and BENEDEK, P.: Acta. Chim. Hung. **35**, 433 (1963).

Determination of the Specific Surface of Adsorbents II

J. TÓTH

Summary. From the plotting against p_r of the differential expression

$$\frac{a_d}{a_a} \equiv \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1,$$

which can be calculated by the graphical differentiation of the adsorption isotherms, conclusions can be drawn on the mono- or multimolecular character of adsorption. In monomolecular adsorption, measured on energetically inhomogenous surfaces, the course of the function a_d/a_a vs. p_r permits also to conclude on the structure of the adsorbent. This allows to evaluate that point, at which the surface becomes practically completely homogenous. This forms the basis for the exact determination of the specific surface of microporous adsorbents from isotherms extending to a reduced temperature of $\theta = 1.2$. The basic assumption of this determination is the physical concept, thought adequately justified, that the entire monomolecular layer — at least as pertinent to the value of the specific volume — may be considered up to $\theta = 1.2$ as normal liquid.

Определение удельной поверхности адсорбентов, II

Й. ТОТ

Резюме. На основе изображения дифференциального выражения

$$\frac{a_d}{a_a} \equiv \frac{a}{F_r} \frac{dp_r}{da} - 1,$$

рассчитываемого графическим дифференцированием адсорбционных изотерм, в зависимости от p_r можно судить о моно- или мономолекулярном характере адсорбции. В случае мономолекулярной адсорбции, измеренной на энергетически негомогенных поверхностях, ход функции a_d/a_a в зависимости p_r позволяет делать заключения о структуре адсорбента. На основе этого можно показать тот предел, у которого поверхность адсорбента практически полностью гомогенизируется по ходу адсорбции. Это представляет основу возможности определения удельной поверхности микропористых адсорбентов из изотерм, определенных до приведенной температуры $\vartheta = 1,2$. Исходным допущением определения является та, кажущаяся обоснованной, физическая картина, что весь мономолекулярный слой — по крайней мере применительно к величине удельного объема — до $\vartheta = 1,2$ считается нормальной жидкостью.

József Tóth, Kőolajbányászati Tudományos Laboratórium, Nagykanizsa

4*H*-3,1-BENZOXAZIN-4-ONES, V*

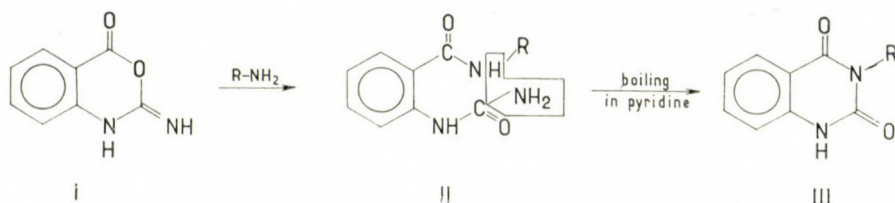
PREPARATION OF 5*H*, 12*H*-QUINAZOLINO[3,2-*a*]-[3,1]-BENZOXAZINE-5,12-DIONE, A NEW STABLE CYCLIC O-ACYL-ISOUREA; ITS REACTIONS AND CONVERSION INTO 12*H*-QUINAZOLINO [2,1-*b*]QUINAZOLINE-5(6*H*), 12-DIONES SUBSTITUTED IN POSITION 6

G. DOLESCHALL and K. LEMPERT

(Research Group for Alkaloid Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences and Department of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received April 21, 1965

In Part II of this series [2] a novel method was described for the preparation of 2,4(1*H*,3*H*)-quinazolinediones substituted in position 3 (III). This method consisted in converting 1,2-dihydro-2-imino-4*H*-3,1-benzoxazin-4-one (I) with aliphatic or aromatic primary amines into 2-ureidobenzamides (II), and subsequently refluxing the products with pyridine to afford the corresponding 3-substituted 2,4(1*H*,3*H*)-quinazolinediones (III).



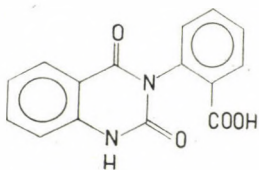
Since then, this synthesis has also been carried out with some *o*-, and *o,o'*-substituted anilines (see Experimental). Anthranilic acid was one of the *o*-substituted anilines to which the synthesis was applied [3]. The 3-(2-carboxyphenyl)-2,4(1*H*,3*H*)-quinazolinedione (IV) which could readily be prepared in this way appeared to be of interest because it contains two functional groups (a carboxyl and the carbonyl group in position 2 of the hetero ring) arranged in such a way that the formation of a new ring with their participation seemed promising. Thus, *e.g.*, starting with IV, an expectedly simple route may lead to 12*H*-quinazolino[2,1-*b*]quinazoline-5(6*H*),12-dione (VIa) and to its 6-substituted derivatives (VIb-i). A few years ago compounds of this type (VIa-c) were prepared by British authors [4].**

Our plan was to obtain compounds of type VI from IV by treating the latter first with an inorganic acid chloride, and allowing the resulting acid chloride (V) to react with the appropriate primary amine.

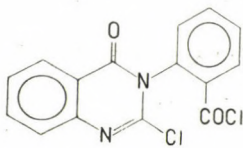
Prolonged boiling of a suspension of IV in phosphoryl chloride gave slowly a homogeneous solution. Of this after a while, still during the boiling

* Part IV: Acta Chim. Hung. **40**, 235 (1964).

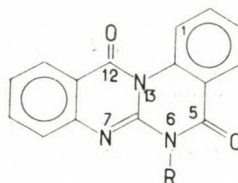
** In the cited paper these compounds are named as 5,6-dihydro-5,12-dioxo-12*H*-6,7,12a-triaza-benz[*a*]anthracenes.



IV



V



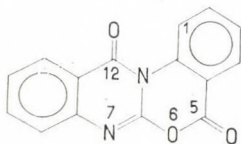
VI

- | | |
|--------------|--|
| a : R = H | f : R = BzOCH ₂ CH ₂ - |
| b : R = Me | g : R = HOCH ₂ CH ₂ - |
| c : R = Et | h : R = ClCH ₂ CH ₂ - |
| d : R = n-Bu | i : R = Et ₂ NCH ₂ CH ₂ - |
| e : R = Ph | |

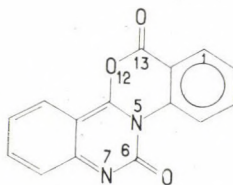
procedure, a colourless crystalline product (A) began to precipitate. The same product was formed much faster, almost instantaneously when the reaction was carried out in homogeneous phase, by reacting IV with phosphoryl chloride or thionyl chloride in pyridine solution.*

According to the analytical data, product A had the molecular formula C₁₅H₈N₂O₃. Accordingly, the compound contained no halogen, and thus it could not be identical with the expected V. It was found that the product obtained from IV (molecular formula C₁₅H₁₀N₂O₄) was formed by the loss of one molecule of water without any deeper structural changes because, by subjecting A to hydrolysis, the initial IV was readily recovered. Similarly, methanolysis afforded the methyl ester of IV, while aminolysis gave the corresponding amides (XIV) of IV (see below).

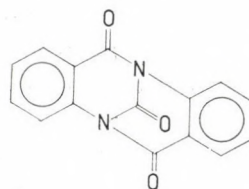
On the basis of its way of formation, analytical data and reactivity, A has to be considered as a derivative of IV in which the carboxyl group is present in a kind of "activated" state, and actually only a single structural formula (VII) appears to be possible for it. Structures VIII and IX which would be similarly consistent with the analytical data are theoretically not likely. Struc-



VII



VIII



IX

* In the absence of pyridine, the reaction with thionyl chloride affords the hydrochloride of A.

Table I

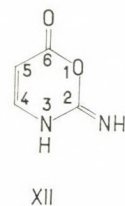
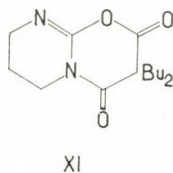
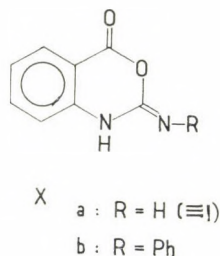
Bands of importance in the infrared spectrum of VII

Wavenumber cm ⁻¹	Origin	Notes
		OH and NH bands are absent
3155 3085 3055	ν C—H, aromatic	
1775	ν C=O, lactone	in Xa and Xb : 1750; in the amino tautomer of Xa : 1768 [5-7]; in XI (non conjugated): 1785 cm ⁻¹ [8]
1710 } doublet 1695 }	ν C=O, amide-I	in XI : 1710 cm ⁻¹ [8]
	ν C=N	in Xa : 1700; in the amino tautomer of Xa and in XI (conjugated C=N): 1660 and 1650 cm ⁻¹ , respectively [5-7]; in XI : 1677 cm ⁻¹ [8]
1625 1595 triplet 1575	aromatic skeletal vibration	
1480 1460 doublet	aromatic skeletal vibration	
1080 1065 doublet	one of them ν C—O—C (ether band)	
785—755, triplet	aromatic C—H, out of plane vibrations	

ture **VII** is also confirmed by the ultraviolet and infrared spectra of **A** which, at the same time, exclude the structural alternatives **VIII** and **IX**. The ultraviolet spectrum of **A** recorded in dioxane is, though not completely identical, still very similar to the spectra of compounds of type **VI** (see Experimental).

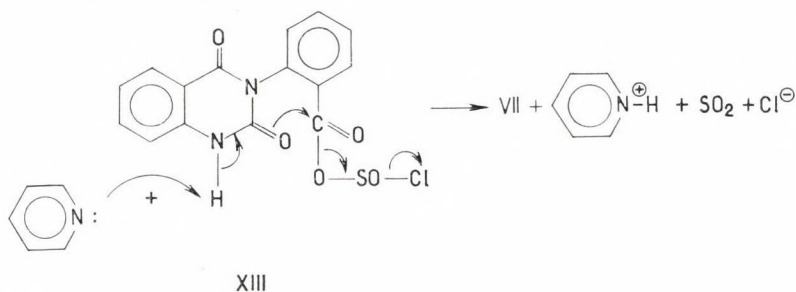
The identified bands of importance of the infrared spectrum are listed in Table I. From the aspect of alternative structures, mainly three bands between 1775 and 1695 cm⁻¹ are of significance: the lactone band alone is sufficient to exclude alternative **IX** together with the fact that these three bands separate to a singlet and a doublet. According to structure **IX** one should expect either a single (merged) carbonyl band or a symmetrical triplet band (due to coupling of the three amide-I bands).

Compound **VII** is a new representative of the, for the time very little known group of O-acyl-isoureas. It is of interest to note that all representatives



of this group so far known (**VII**,* **Xa** [5, 6], **Xb** [6, 7]** and **XI*** [8]) contain the structural units of O-acyl-isourea incorporated in a ring, and in each case they are condensed derivatives of 2-imino-2*H*-1,3-oxazin-6(3*H*)-one (**XII**) or of its 4,5-dihydro derivative. Apparently, in the case of such cyclic O-acyl-isoureas there is some stabilizing factor and the open-chain analogues are unknown owing to their instability. An investigation of this problem is in progress.

Reaction **IV** $\rightarrow$ **VII**, which is effected by thionyl chloride and pyridine, essentially consists in the fragmentation caused by pyridine of the intermediate **XIII***** formed in the first step.****



The observed reactivity of **VII** is consistent with that expected for O-acyl-isoureas, namely it is completely analogous to that of **Xa** and **Xb** [2, 3, 5, 7]. Thus, **VII** forms with hydrochloric acid a monohydrochloride which reacts with nucleophilic agents in the same way as the base, i.e. under cleavage of the C-5—O-6 bond and formation of the carboxylic derivatives of **IV**; however, the reactivity of the salt markedly exceeds that of the base. *E.g.*, while the base is converted by amines into the corresponding amides

* Compounds **VII** and **XI** are, strictly considered, O,N-diacyl-isourea derivatives.

** *Added in proof:* Recently **Xb** and analogues have been prepared by several new procedures, viz. by heating isocyanates with benzotriazinone [11] or anthranilic acid [12] and by cyclodehydration of the anthranilic acid adduct of phenyl isocyanate [13].

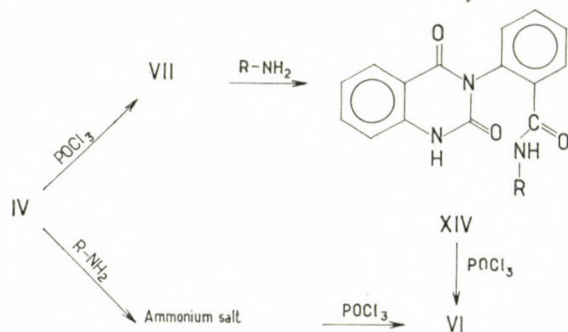
*** As regards the formation of intermediates of similar type in the reaction of carboxylic acids and thionyl chloride cf. [9].

**** The cyclization of **IV** to **VII** by thionyl chloride is by no means customary. (2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-quinazolinyl)-acetic acid, *e.g.*, is not cyclized by thionyl chloride in anhydrous dioxane, but simply transformed into the corresponding acid chloride, although there are, apparently, no steric factors which should prevent cyclization.

(XIV) of IV, it does not react with alcohols. The monohydrochloride, in turn, can readily be converted with alcohols into the corresponding esters of IV. Analogously, the hydrolysis of VII is also catalyzed by the acid which is a constituent of the monohydrochloride.

Though the reaction of IV with inorganic acid chlorides afforded VII in place of the expected V, our original purpose, the preparation of compounds of type VI, was not frustrated. Namely, the amides XIV — whose structures (i.e., the course of aminolysis connected with their preparation) have been unequivocally proved by the observation that these compounds, while insoluble in aqueous acids, are readily soluble in aqueous alkali, and can be precipitated from this solution by carbon dioxide — obtainable from VII by treatment with amines may be cyclized under loss of water in excellent yields to VI, when refluxed with phosphoryl chloride. This reaction may be carried out not only with unsubstituted aliphatic and aromatic primary amines but also with substituted ones, e.g., with 2-diethylamino-ethylamine. The reaction of VII with colamine similarly gave the corresponding amide (XIV; R = HO-CH₂-CH₂-). However, cyclization with phosphoryl chloride afforded in that case, instead of VIg or VIh, another product (cf. Part VI* of this series). The O-benzoyl derivative (XIV; R = BzO-CH₂-CH₂-) of the amide obtained with colamine, reacted, however, with phosphoryl chloride in the usual way, i.e., under formation of VI.

The structures of the above-discussed products were verified, in addition to the way of their synthesis, by the identity of their ultraviolet spectra with those of VIb and VIc described in literature [4].



In some instances, the same compounds of type VI were prepared, though in lower yields, by dehydration of the corresponding primary amine salt of carboxylic acid IV in boiling phosphoryl chloride.

* DOLESCHALL, G., LEMPert, K.: Chem. Ber. **99** (1966), in press

Experimental*

2-Ureido-[N-(2-hydroxyphenyl)-benzamide] (II; R 2-HO-C₆H₄)

A solution of 2.0 g (10 mmoles) of 2-ammonio-4H-3,1-benzoxazin-4-one chloride (I. HCl) in 40 ml of anhydrous dioxane was stirred at room temperature with 2.75 g (25 mmoles) of o-aminophenol. The precipitate was filtered, washed with water and ethanol, and dried in a vacuum desiccator over phosphorus pentoxide to give 2.20 g (81%) of a colourless crystalline powder, m.p. 193–194° (decomp.) (from 50% aqueous dimethylformamide).

C₁₄H₁₃N₃O₃ (271.3). Calcd. C 61.98; H 4.83; N 15.49%. Found C 61.64; 62.13; H 4.83; 4.82; N 15.64; 15.24%.

In a similar way, also 2-ureido-[N-(2-methoxy-phenyl)-benzamide] (II; R = 2-CH₃O-C₆H₄) was prepared; yield: 98%; m.p. 197° (from methanol).

C₁₅H₁₅N₃O₃ (285.3). Calcd. C 63.15; H 5.30; N 14.73%. Found C 63.29; 63.14; H 5.30; 5.08; N 14.61; 14.50%.

3-(2-Hydroxyphenyl)-2,4(1H, 3H)-quinazolinedione (III; R 2-HO-C₆H₄)

A solution of 1.5 g (5.55 mmoles) of 2-ureido-[N-(2-hydroxyphenyl)-benzamide] (II; R = 2-HO-C₆H₄) in 20 ml of anhydrous pyridine was refluxed 8 hours, and subsequently evaporated to dryness in vacuum. The obtained brown oil was boiled up with 10 ml ethanol, the precipitate formed on cooling was filtered, washed with a small amount of ethanol and dried in a vacuum desiccator over phosphorus pentoxide to give 0.84 g (60%) of a colourless crystalline powder, m.p. 309–310° (decomp.) (from methanol).

C₁₄H₁₀N₂O₃ (254.2). Calcd. C 66.13; H 3.96; N 11.02%. Found C 66.19; 66.17; H 4.20; 4.03; N 10.94; 11.18%.

Similarly, also 3-(2-methoxyphenyl)-2,4(1H,3H)-quinazolinedione (III; R = 2-CH₃O-C₆H₄) was prepared; yield: 99%; m.p. 269° (from nitromethane).

C₁₅H₁₂N₂O₃ (268.3). Calcd. N 10.44%. Found N 10.55; 10.58%.

3-(2,6-Dihydroxyphenyl)-2,4(1H, 3H)-quinazolinedione (III; R 2,6-(HO)₂C₆H₃)

A solution of 12.1 g (75 mmoles) of 1,2-dihydro-2-imino-4H-3,1-benzoxazin-4-one (I) in 1200 ml of acetone was treated with 8.0 g (50 mmoles) of 2-amino-resorcinol hydrochloride and as much water as required to obtain a homogeneous solution. After allowing the reaction mixture to stand overnight, it was evaporated to dryness, the residue rubbed with water, filtered off with suction, and the insoluble part boiled up twice with 200 and 100 ml, respectively of methanol, and filtered while hot. The insoluble residue was dried at 60°. The crude product (4.80 g of a grey, amorphous substance) was dissolved in 50 ml of anhydrous pyridine, refluxed 8 hours, evaporated to dryness in vacuum, the residue dissolved in dilute hot aqueous potassium hydroxide solution, and the solution neutralized with glacial acetic acid. The substance which separated on cooling was filtered off, washed with water, and dried at 60° to yield 4.20 g (31%) of a crystalline powder which became coloured on standing; m.p. 354–356° (decomp.; sinters from 320° on) (from glacial acetic acid).

C₁₄H₁₀N₂O₄ (270.2). Calcd. C 62.22; H 3.73; N 10.37%. Found C 62.35; 62.45 H 3.67; 3.77; N 10.29; 10.57%.

5H, 12H-Quinazolino[3,2-a]-[3,1]-benzoxazine-5,12-dione (VII)

(a) 4.0 g (14.2 mmoles) of 3-(2-carboxyphenyl)-2,4(1H,3H)-quinazolinedione (IV) [3] were boiled three hours with 10 ml of phosphoryl chloride. Meanwhile IV dissolved, affording first a red liquid, but subsequently a yellowish white precipitate appeared. After cooling, the precipitate was filtered off, thoroughly washed with acetone, and dried in a vacuum desiccator over phosphorus pentoxide. Yield: 2.10–2.50 g (56–66%) of a colourless crystalline powder, m.p. 228° (from a mixture of anhydrous dioxane and anhydrous ether).

C₁₅H₈N₂O₃ (264.2). Calcd. C 68.18; H 3.05; N 10.60%. Found C 68.21; 67.97; H 3.25; 2.81; N 10.50; 10.61%.

* All melting points are uncorrected.

Ultraviolet spectra (in anhydrous dioxane)

VII		VIb**	
$\lambda_{\max}$ nm	log ϵ	$\lambda_{\max}$ nm	log ϵ
234	4.60	236	4.65
262*	4.28	267*	4.35
286*	4.12	283	4.32
320*	3.66	321*	3.74
330	3.72	334*	3.68
341*	3.55	350*	3.52

* shoulder

** Except the shoulders at 267 and 350 nm the same spectrum was obtained also in ethanol.

(b) To a suspension of 10 g (35.5 mmoles) of **IV** in 25 ml of anhydrous pyridine 25 ml of thionyl chloride were added rapidly under ice cooling.* After allowing the mixture to stand 10 minutes, the separated crystals were filtered off at 0°, washed with anhydrous pyridine and with acetone, and dried in air. Yield: 7.80 g (83%) of a pale yellow crystalline powder; m.p. and mixed m.p. with the substance obtained according to (a): 228°.

(c) To a suspension of 2.0 g (7.6 mmoles) of **IV** in 5 ml of pyridine, 1.0 ml (11 mmoles) of phosphoryl chloride was added, and the mixture allowed to stand ten minutes at room temperature. The abundant white precipitate was filtered off, washed with anhydrous pyridine, and acetone, and dried in air. Yield: 1.38 g (77%); m.p. and mixed m.p. with the substance obtained according to (a): 228°.

Hydrochloride (**VII**, HCl)

(a) 1.0 g (3.8 mmoles) of **VII** was dissolved in 10 ml of hot anhydrous dioxane saturated with hydrogen chloride. After cooling, petroleum ether was added to the solution until it became turbid. The precipitate which soon separated was filtered off, washed with a small amount of anhydrous acetone, and dried in a vacuum desiccator over phosphorus pentoxide to yield 0.32 g (27%) of colourless crystals which decomposed from 180° on (from a mixture of anhydrous dioxane and petroleum ether).

$C_{15}H_9N_2O_3Cl$ (300.7). Calcd. N 9.32; Cl 11.79%. Found N 9.13; 9.00; Cl 11.77; 11.32%.

(b) 4.0 g (14.2 mmoles) of **IV** were boiled 3 hours with 10 ml of thionyl chloride on a steam bath. After cooling, the undissolved substance was filtered off, washed with some anhydrous acetone, and dried in vacuum over phosphorus pentoxide. Yield: 3.15 g (74%) of colourless crystals which decomposed from 180° on (from a mixture of anhydrous dioxane and petroleum ether).

Hydrolysis of **VII** and of its hydrochloride

(a) 1.0 g (3.8 mmoles) of **VII** was boiled an hour with a mixture of 10 ml of water and 10 ml of dioxane. On cooling, crystals separated from the clear solution. These were filtered off, washed with water, and dried at 60°. Yield: 0.52 g (48%) of **IV**; m.p. 299–300° (decomp.) (from 50% aqueous ethanol).

$C_{15}H_{10}N_2O_4$ (282.2). Calcd. N 9.93%. Found N 9.80; 9.67%.

(b) 1.0 g (3.8 mmoles) of **VII** was boiled two minutes with 10 ml of 20% hydrochloric acid. The precipitate was filtered off, and processed as described under (a); yield: 0.96 g (87%) of **IV**, m.p. 301–302° (decomp.).

Calcd. N 9.93%. Found N 9.86; 9.93%.

* If only a small excess of thionyl chloride was applied, the product was more contaminated.

2-Ureido-[N-(2-carbomethoxyphenyl)-benzamide] (II; R = 2-CH₃OOC-C₆H₄)

2.0 g (10 mmoles) of **I**·HCl in 10 ml of anhydrous dioxane were agitated 5 hours at room temperature with 4.5 g (30 mmoles) of methyl anthranilate. The precipitate was filtered off, washed with ether and then with water, and dried in air. Yield: 2.80 g (89%) of colourless crystals, m.p. 184° (decomp.; from 50% aqueous ethanol).

C₁₆H₁₅N₃O₄ (313.3). Calcd. C 61.33; H 4.83; N 13.41%. Found C 61.56; 61.60; H 4.92; 5.04; N 13.00; 13.92%.

3-(2-Carbomethoxy-phenyl)-2,4(1H, 3H)-quinazolinedione (III; R = 2-CH₃OOC-C₆H₄)

(a) 2.0 g (6.4 mmoles) of **II** (R = 2-CH₃OOC-C₆H₄) were boiled 8 hours with 30 ml of anhydrous pyridine, the solution evaporated to dryness in vacuum, and the brown oily residue crystallized from 25 ml of ethanol; yield: 1.13 g (60%) of colourless crystals, m.p. 248–249° (from methanol).

C₁₆H₁₂N₂O₄ (296.3). Calcd. C 64.86; H 4.08; N 9.46%. Found C 64.56; 64.56; H 4.25; 4.55; N 9.27; 9.35%.

(b) 1.0 g (3.8 mmoles) of **VII** was boiled 15 minutes with a mixture of 5 ml of anhydrous dioxane saturated with hydrogen chloride and 5 ml of anhydrous methanol, then the solution poured into 50 ml of water. The precipitate was filtered off, washed with water, and dried in air; yield: 0.91 g (80%), m.p. and mixed m.p. with the substance prepared according to (a): 248–249° (from methanol).

Aminolysis of VII

(a) To a suspension of 2.0 g (7.6 mmoles) of **VII** in 20 ml of dioxane, an ethanolic solution of methylamine prepared from 0.68 g (10 mmoles) of methylamine hydrochloride and 0.23 g (10 mg-atoms) of sodium in 10 ml of ethanol was added, and the mixture allowed to stand an hour at room temperature, then boiled 30 minutes. After cooling, the precipitate was filtered off, washed with a small amount of cold methanol, and dried at 60°. Yield: 2.10 g (94%) of **XIV** (R = CH₃), colourless crystals, m.p. 343–345° (from a mixture of dimethylformamide and methanol).

C₁₆H₁₃N₃O₃ (295.3). Calcd. C 65.08; H 4.47; N 14.23%. Found C 64.84; 64.78; H 4.90; 5.07; N 13.94; 14.01%.

(b) 1 ml (10 mmoles) of n-butylamine was added to the suspension of 2.0 g (7.6 mmoles) of **VII** in 20 ml of dioxane. The mixture became slightly warm and a homogeneous solution was obtained which was allowed to stand an hour at room temperature, then boiled half an hour, and evaporated to dryness in vacuum. On boiling the oily residue with 20 ml of water, it afforded a crystalline mass. After cooling, this was filtered off, washed with water and dried at 60° to yield 2.35 g (92%) of **XIV** (R = n-C₄H₉); m.p. 170–171° (from nitromethane).

C₁₉H₁₉N₃O₃ (337.3). Calcd. C 67.64; H 5.68; N 12.46%. Found C 67.57; H 5.46; N 12.56%.

(c) **VII** was similarly reacted with 2-aminoethanol. Yield: 67% of **XIV** (R = 2-HO-C₂H₄); m.p. 256–257° (from a mixture of pyridine and ether).

C₁₇H₁₅N₃O₃ (325.3). Calcd. C 62.76; H 4.65; N 12.92. Found C 62.77; 62.50; H 4.60; 4.43; N 12.55; 12.83%.

(d) The above described amides are readily soluble in 1.0 N aqueous alkali at room temperature, and precipitate unchanged when this solution is treated with carbon dioxide. They do not undergo any change when treated with aqueous hydrochloric acid or with gaseous hydrogen chloride in ethanol.

12H-Quinazolino[2,1-b]quinazoline-5(6H),12-diones (VI) substituted in position 6

(a) Prepared by cyclization of the amides (**XIV**) of 3-(2-carboxyphenyl)-2,4(1H,3H)-quinazolinedione

2.0 g (7.6 mmoles) of **XIV** (R = CH₃) were boiled three hours with 10 ml of phosphoryl chloride. Hydrogen chloride evolved and a red solution was obtained which was evaporated to dryness in vacuum. After rubbing the residue with 40 ml of ice (!) water, the solution was made alkaline with 40% aqueous sodium hydroxide, thoroughly rubbed, the precipitate filtered off, washed with water, and dried in air at 60°. Yield: 1.72 g (82%) of **Vib**, colourless crystals, m.p. 175–176° (from a 1 : 2 vol. by vol. mixture of dimethylformamide and methanol); lit. m.p. [4]: 176°.

$C_{16}H_{11}H_3O_2$ (277.3). Calcd. C 69.30; H 4.00; N 15.16%. Found C 69.58; H 4.08; N 15.48%. Also the corresponding n-butyl derivative (**VId**) was prepared in a similar way: yield 93%; m.p. 135° (from ethanol).
 $C_{19}H_{17}N_3O_2$ (319.3). Calcd. C 71.45; H 5.37; N 13.16. Found C 71.24; H 5.19; N 13.16%.

Ultraviolet spectra (in ethanol)

$\lambda_{\max}$ nm	(log ϵ)	Vib		VId	
		Data of literature [4]		$\lambda_{\max}$ nm	(log ϵ)
		$\lambda_{\max}$ nm	(log ϵ)		
235	4.63	235	4.61	235	4.74
283	4.29	283	4.26	283	4.38
320	3.67	320	3.67	320	3.84
335*	3.64	335*	3.63	335*	3.80

* shoulder

(b) *Prepared from VII*

2.30 g (20 mmoles) of β -diethylamino-ethylamine were added to a suspension of 4.0 g (15.2 mmoles) of **VII** in 40 ml of dioxane. Compound **VII** dissolved while the mixture became slightly warm. The solution was allowed to stand an hour, then it was boiled for half an hour, and evaporated to dryness in vacuum. The residue was dissolved in dilute hydrochloric acid, and neutralized with a 10% aqueous solution of potassium carbonate. The separating brown oil solidified on standing. It was filtered off, washed with water and dried in vacuum over phosphorus pentoxide. The crude product was heated for 1 hr. with 20 ml of phosphoryl chloride on a steam bath, then the red homogeneous solution was evaporated to dryness in vacuum. The brown oily residue was rubbed with 40 g of ice-water, and 4 ml of concentrated hydrochloric acid were added in order to dissolve the insoluble portion (eventually under gentle heating). After filtration, the filtrate was made alkaline with 10% aqueous sodium hydroxide solution. The separated oil solidified on standing, yield 3.45 g (48%) of **VII**, m.p. 124–125° (from ethanol).

$C_{21}H_{22}N_3O_2$ (362.4). Calcd. C 69.59; H 6.12; N 15.46%. Found C 69.11; H 6.08; N 15.75%.

On recrystallizing the base from 5 parts of 5% aqueous hydrochloric acid, the hydrochloride monohydrate was obtained, yield 84%, m.p. 278–280° (decomp.).

$C_{21}H_{22}N_3O_2 \cdot HCl \cdot H_2O^*$ (416.9). Calcd. C 60.50; H 6.03; Cl 8.53%. Found C 60.80; H 5.94; Cl 8.73%.

(c) *Prepared by the ring closure of primary ammonium salts of IV*

A mixture of 2.0 g (7.1 mmoles) of **IV**, 1.37 ml (15 mmoles) of aniline and 10 ml of phosphoryl chloride was boiled an hour. Hydrogen chloride evolved and a red solution was obtained which was evaporated to dryness in vacuum. The residue was boiled up with water, the supernatant decanted after cooling, and the insoluble part was filtered off, washed with water and dissolved in 30 ml of glacial acetic acid. The solution was filtered, the filtrate treated with 90 ml of water, the precipitated **VIe** filtered off, washed with water, and dried at 60°. Yield: 1.42 g (59%) of colourless crystals; m.p. 265° (from glacial acetic acid).

$C_{21}H_{13}N_3O_3$ (339.4). Calcd. C 74.32; H 3.86; N 12.38%. Found C 74.38; 74.38; H 3.70; 3.75; N 12.42; 12.65%.

* That the water is simply water of crystallization and not chemically bound follows unequivocally from the IR spectrum. The carbonyl bands of compounds **VIIb**, **VIIc**, **VIIe** and **VII** $\cdot HCl \cdot H_2O$, namely, appear at 1708/1695, 1710/1695, 1710/1695 and 1710/1695 cm^{-1} , respectively. The spectrum of **VIIc** contains an additional carbonyl band at 1720 cm^{-1} , belonging to the benzyloxy group.

Ultraviolet spectrum (in ethanol)

$\lambda_{\max}$, nm	log ϵ
220	4.64
235	4.66
283	4.30
308 (shoulder)	3.78

In a similar way, also the n-butyl derivative (**VId**) was prepared in 40% yield; m.p. and mixed m.p. with the product obtained according to (a): 135°.

The methyl analogue (**VIb**) was prepared essentially in the same way, however, with the difference that the alkaline extraction was followed directly by recrystallization of the end product from ethanol. Yield: 14%, m.p. and mixed m.p. with the product obtained according to (a): 174–175°.

(d) 6-(2-Benzoyloxyethyl)-12H-quinazolino[2,1-b]quinazoline-5(6H),12-dione (**VIj**)

A mixture of 15 g (46 mmoles) of **XIV** ($R = 2\text{-HO-C}_2\text{H}_5$), 7.0 ml (60 mmoles) of benzoyl chloride and 100 ml of anhydrous pyridine was boiled an hour, evaporated to dryness in vacuum, the brown oily residue rubbed with ether, the supernatant liquid decanted, the insoluble part dissolved in 50 ml of acetone and reprecipitated with 300 ml of water. On drying in vacuum over phosphorus pentoxide, the oil transformed into a brownish amorphous powder.

Since the crude product could not be crystallized, it was cyclized with 100 ml of phosphoryl chloride in the way described under (b). Processing the mixture similarly to the 6-methyl derivative [see under (c)] gave **VIj**, yield 7.2 g (38%), m.p. 153–154° (from ethanol).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ (411.4). Calcd. C 70.06; H 4.17; N 10.21%. Found C 69.85; H 3.96; N 10.50%.

Ultraviolet spectrum (in ethanol)

$\lambda_{\max}$, nm	log ϵ
234	4.53
283	4.10
321	3.60

The spectrum is completely identical with that of a mixture made up of benzoic acid and **VIj** in 1 : 1 molar ratio.

Thanks are due to Dr. L. LÁNG for establishing the ultraviolet spectra,* to Dr. P. SOHÁR for establishing and interpreting the infrared spectra, and to Mrs. I. BALOGH-BATTA and her co-workers for the microanalyses.

SUMMARY

3-(2-Carboxyphenyl)-2,4(1*H*,3*H*)-quinazolinedione (**IV**) reacts with inorganic acid chlorides to yield 5*H*,12*H*-quinazolino[3,2-*a*]-[3,1]-benzoxazin-5,12-dione (**VII**). Compound **VII** gives a hydrochloride which is converted by nucleophilic agents (such as water, alcohols, or amines) into **IV**, into the esters and the amides (**XIV**) of **IV**, respectively. Treatment of amides **XIV** with phosphoryl chloride affords 6-substituted 12*H*-quinazolino[2,1-*b*]quinazoline-5(6*H*),12-diones (**VI**). Compounds of type **VI** may also be prepared from the ammonium salts of **IV** by treatment with phosphoryl chloride.

* These spectra have been published in a work edited by Dr. L. LÁNG [10].

REFERENCES

1. DOLESCHALL, G., LEMPert, K.: *Acta Chim. Hung.* **40**, 235 (1964).
2. DOLESCHALL, G., LEMPert, K.: *Monatsh. Chem.* **95**, 1068 (1964).
3. DOLESCHALL, G., LEMPert, K.: *Monatsh. Chem.* **95**, 1083 (1964).
4. BUTLER, K., PARTRIDGE, M. W.: *J. Chem. Soc. (London)* **1959**, 1512.
5. LEMPert, K., DOLESCHALL, G.: *Tetrahedron Letters* **1963**, 784.
6. LEMPert, K., DOLESCHALL, G.: *Monatsh. Chem.* **95**, 950 (1964).
7. DOLESCHALL, G., LEMPert, K.: *Tetrahedron Letters* **1963**, 1195.
8. LEEMANN, H. G. et al.: *Helv. Chim. Acta* **46**, 1148 (1963); GMÜNDER, J., LINDEMANN, A.: *Helv. Chim. Acta* **47**, 66 (1964); *Chimia* **17**, 25 (1963).
9. NEWMAN, M. S., COURDUVELIS, C.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2942 (1964).
10. LÁNG, L. (editor): *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region*. Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, and Academic Press, New York Vol. V and VI, 1965.
11. HERLINGER, H.: *Angew. Chem.* **76**, 437 (1964).
12. SHEEHAN, J. C., DAVES, G. D. JR.: *J. Org. Chem.* **29**, 3599 (1964).
13. KURIHARA, M., YODA, N.: *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2597.

4H-3,1-Benzoxazin-4-one. V

Das 5H,12H-Chinazolino[3,2-a]-[3,1]-benzoxazin-5,12-dion, ein neuer stabiler cyclischer O-Acyl-isoharnstoff, seine Herstellung, Reaktionen und Umwandlung in in Stellung 6 substituierte 12H-Chinazolino[2,1-b]chinazolin-5(6H),12-dione

G. DOLESCHALL und K. LEMPert

Zusammenfassung. Das 3-(2-Carboxyphenyl)-2,4(1H,3H)-chinazolidion (IV) wird durch anorganische Säurechloride zum 5H,12H-Chinazolino[3,2-a]-[3,1]-benzoxazin-5,12-dion (VII) umgesetzt. VII bildet ein salzsaures Salz, das sich mit nucleophilen Agenzien (Wasser, Alkohole, Amine) zu IV, seinen Estern bzw. seinen Amidinen (XIV) umwandelt. Die Amide XIV lassen sich mittels Phosphorylchlorids in in Stellung 6 substituierte 12H-Chinazolino[2,1-b]chinazolin-5(6H),12-dione (VI) überführen. Die Verbindungen VI lassen sich auch durch Reaktion der Ammoniumsalze von IV mit Phosphorylchlorid herstellen.

4H-3,1-бензоксазин-4-оны. V.

Получение 5H,12H-хиназолино[3,2-a]-[3,1]-бензоксазин-5,12-диона, нового стабильного циклического O-ацил-изокарбамида, его реакции и превращение в 12H-хиназолино[2,1-b]хиназолин-5(6H), 12-дионы, замещенные в положении 6.

Г. ДОЛЕШАЛЛ и К. ЛЕМПЕРТ

Резюме

Резюме. 3-(2-карбоксо-фенил)-2,4(1H, 3H)-хиназолиндион (IV), под воздействием хлоридов неорганических кислот переходит в 5H,12H-хиназолино[3,2-a]-[3,1]-бензоксазин-5,12-дион (VII). Соединение (VII) образует гидрохлорид, который под воздействием нуклеофильных агентов (вода, спирты, амины) переходит в IV, эфиры IV и амиды (XIV) этого соединения. Амиды XIV реакцией с хлористым фосфориллом могут быть переведены в 12H-хиназолино[2,1-b]хиназолин-5(6H),12-дионы, замещенные в положении 6 (VI). Соединения VI образуются также и из солей аммония соединения IV, под воздействием хлористого фосфорила.

Gábor DOLESCHALL }
Prof. Károly LEMPert } Budapest XI. Gellért tér 4

THE POLAROGRAPHIC CATALYTIC WAVE OF RIBOFLAVIN

B. JÁMBOR

(*Institute of Plant Physiology, L. Eötvös University, Budapest*)

Received July 1, 1965

Riboflavin (vitamin B₂) is known to form part of the prosthetic group of the flavin enzymes, and thus plays an important role in biological oxidation-reduction processes. It is well-known furthermore that, due to its fluorescence, riboflavin acts as a photochemical sensitizer in various photochemical reactions [1—6]. It has not yet been established beyond doubt whether this photochemical activity is exerted also in photosynthesis [7], however it seems certain that riboflavin plays the part of an electron transferring agent also in photosynthesis [8]. Moreover, riboflavin is known to form a complex with ATP, and this process is influenced by light [3—5]. The activation energy of ATP is considerably changed by the complex formation [3—5].

Our aim was to study by polarography the reaction mechanisms involved in this many-sided biological role of riboflavin. Riboflavin, on acquiring two electrons, is reduced to the leuco form on the dropping mercury electrode. The corresponding polarographic step and the influence of light on this step has been studied by several authors [9—15]. In our informative investigations, we observed the appearance of a catalytic wave also. No mention is made of this wave in the cited literature or in the available general works [16—18]. Since it was hoped that the catalytic wave would react more sensitively to minor structural changes than the reduction step studied up to the present, it was decided to study the former in detail, and to utilize the gained experience in subsequent investigations.

This investigation of the catalytic wave of riboflavin had the further objective to furnish additional knowledge on the nature of catalytic waves.

Experimental

1. *Materials and methods.* Generally, polarograms were recorded in 10^{-1} M phosphate buffer solutions. The riboflavin stock solution was prepared by adding to the weighed quantity of the compound, corresponding to 10^{-2} M, a small volume of water and 1—2 drops of a 50% KOH solution, and filling up with water to the mark. By this procedure decomposition was prevented,

as compared to solutions prepared without the addition of KOH. Polarograms were recorded with a polarograph, type HEYROVSKY LP55A, using a NOVAK vessel (*i.e.*, a pool of mercury at the bottom of the vessel constituted the anode). Polarograms usually were recorded from -1 V on (in some cases from -1.2 V on), as only the reduction step appears at more positive potentials, which, however, is several hundred times smaller than the catalytic wave. Before polarographing, air was removed by bubbling N_2 through the solution. One division on the abscissa axis corresponds to 0.2 V. The temperature of the polarographed solution was about 20° , and, in any case, can be considered constant for each recorded series. No solution older than 1–2 days was used for recording the polarograms, since, due probably to precipitation, decomposition or some other reason, after 2 days of standing the height of the catalytic wave obviously decreased. The cause of this behaviour has not been investigated.

2. *Effect of the pH.* As it may be seen in Fig. 1, the height of the catalytic wave of riboflavin diminishes rapidly with an increase of the pH, to disappear completely in neutral medium. The relationship, based on a great number of measured data, is shown graphically in Fig. 2.

3. *Effect of the mercury level and temperature.* Fig. 3 shows the height of the wave to be practically independent of the mercury level of the dropping mercury electrode, as it is generally characteristic of catalytic waves.

Fig. 4 illustrates the influence of temperature on the polarogram. It can be seen that higher temperatures change the shape of the wave, and also its height diminishes. The original shape and height of the wave is almost completely reestablished on cooling the solution.

4. *Effect of the riboflavin concentration.* Riboflavin solutions of various concentrations were polarographed in phosphate buffer solutions adjusted to $pH = 4.8$, while the sensitivity of the galvanometer was changed so that the height of the waves could be measured without difficulty. The height of the waves obtained at various sensitivities, calculated for the full sensitivity of the galvanometer, were plotted against the concentrations (Fig. 5). The shape of the curve is similar to that of the Langmuir adsorption isotherm. To achieve a more accurate analysis, this correlation was also plotted with the logarithms of the concentration values (Fig. 6). In this case, the relationship is represented by two straight lines of different slope. This is inconsistent with Langmuir's empirical formula of the adsorption isotherm. On investigating the cause of the increase in slope (breaking) of the straight line, it was found on the evidence of Fig. 7 that just above the concentration corresponding to the intersection of the two lines ($3 \cdot 10^{-5}$ M), the original wave (denoted further by I) is preceded by a new wave (denoted further by II). The height of the latter increases with increasing concentration at a higher rate than that of wave I. The dependence of wave II on the concentration has also been plotted in Fig. 6.

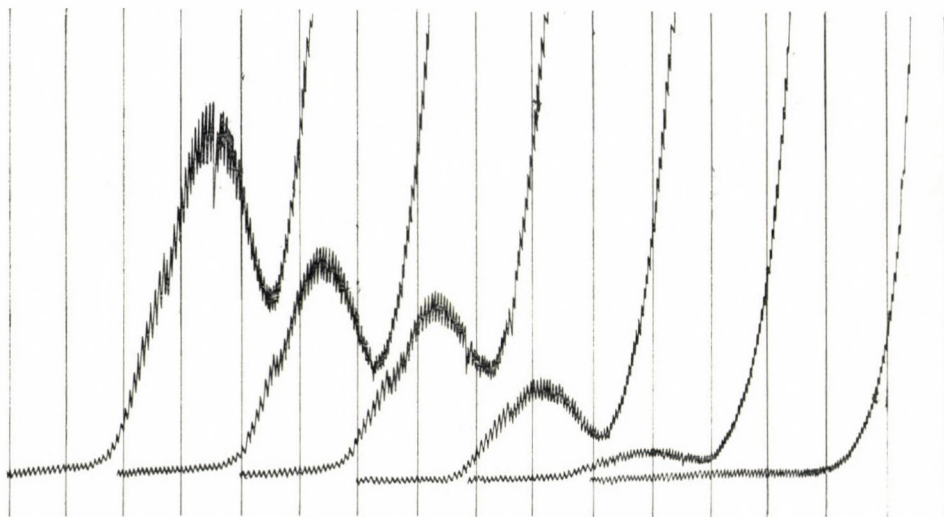


Fig. 1. Polarogram of 10^{-4} M riboflavin in 0.1 M phosphate buffer solution, recorded at a sensitivity of 1/200 at the following pH values: 4.8, 5.3, 6.3, 6.5 and 6.8

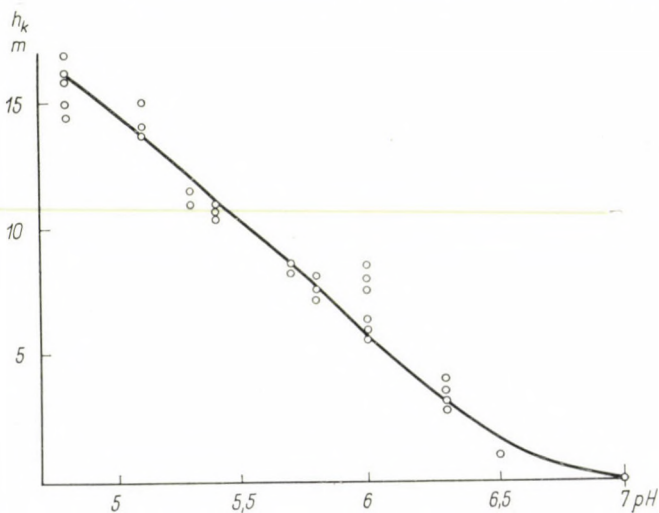


Fig. 2. Dependence of the height of the wave of 10^{-4} M riboflavin on the pH of the solution (0.1 M phosphate buffer). The wave heights are calculated for full galvanometer sensitivity

The steeper part of the other line (presenting the break) obviously corresponds to the sum of waves I and II. It should be mentioned, however, that the straight line representing the height of wave II is rather inaccurate, because wave II fuses with wave I, so that its height can scarcely be measured.

5. *Degree of the catalytic effect.* Fig. 8 shows side by side the catalytic wave of riboflavin and the diffusion-controlled step corresponding to its reduc-

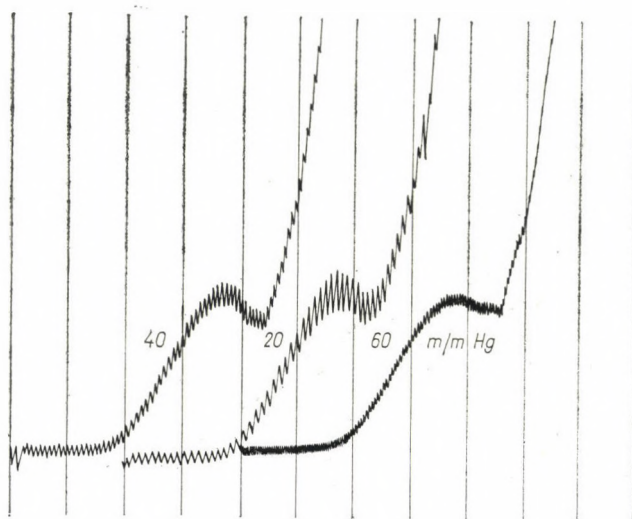


Fig. 3. 10^{-4} M riboflavin in phosphate buffer adjusted to pH = 6.0, recorded at a sensitivity of 1/200. Height of mercury level: 40, 60 and 20 cm

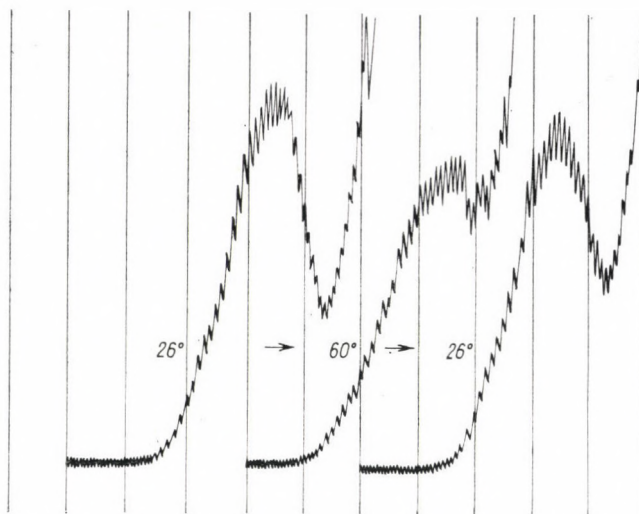


Fig. 4. Polarogram of 10^{-4} M riboflavin in phosphate buffer of pH = 5, recorded at a sensitivity of 1/200; first curve: 26°; second curve: 60°; the third curve was recorded with the same solution after cooling to 26°

tion, at a concentration of 10^{-4} M. The ratio of the height of the catalytic wave and the reduction step is 100 : 1, calculated for full galvanometer sensitivity. At lower concentrations, e.g., at 10^{-6} M, this ratio becomes still greater, being about 1200 : 1, as it may be seen from the corresponding values in Figs. 8 and 6.

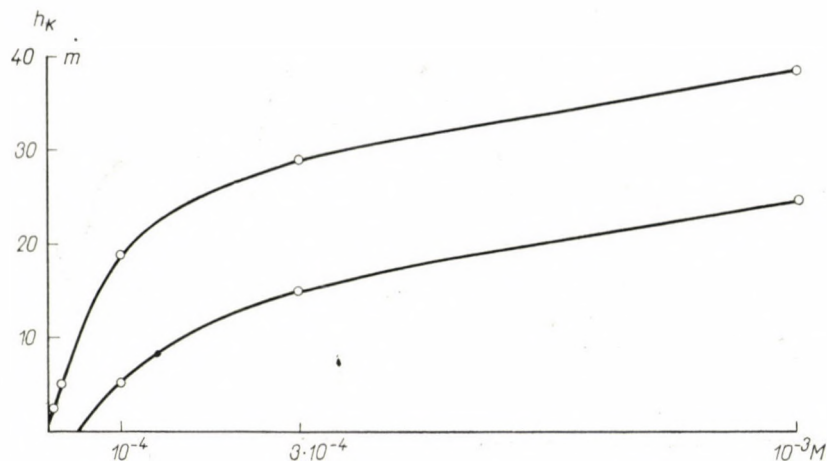


Fig. 5. Dependence of the height of the waves of riboflavin on the riboflavin concentration in phosphate buffer adjusted to pH = 4.8. Wave heights are converted to a sensitivity of 1/1. The lower curve represents the second ("pre")-wave appearing at higher concentrations; the upper curve corresponds to the sum of the two waves

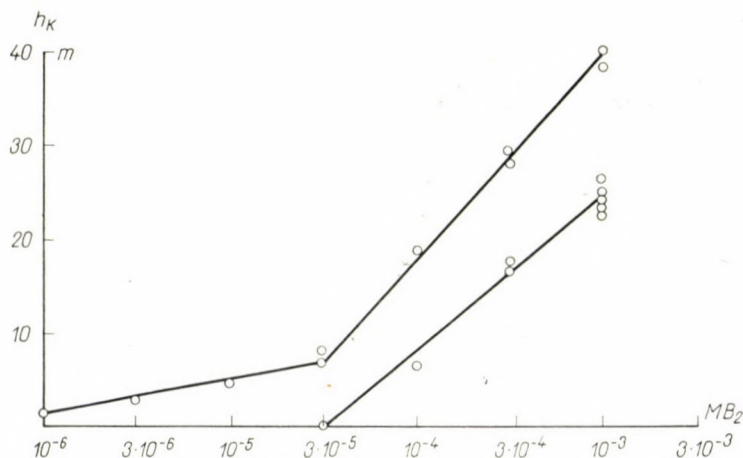


Fig. 6. Dependence of the height of the waves of riboflavin on the riboflavin concentration in phosphate buffer adjusted to pH = 4.8. Wave heights are converted to a sensitivity of 1/1. The lower curve represents the second ("pre")-wave appearing at higher concentrations; the upper curve corresponds to the sum of the two waves

6. *Effect of colloids.* As shown in Figs. 9 and 10, on the addition of agar and gelatin, respectively, first the amplitude of the wave increases; at higher colloid concentrations the wave becomes distorted, and finally disappears.

7. *Effect of buffer capacity and ionic strength.* The diagram in Fig. 11 shows the wave height in dependence on the buffer concentration. The curve

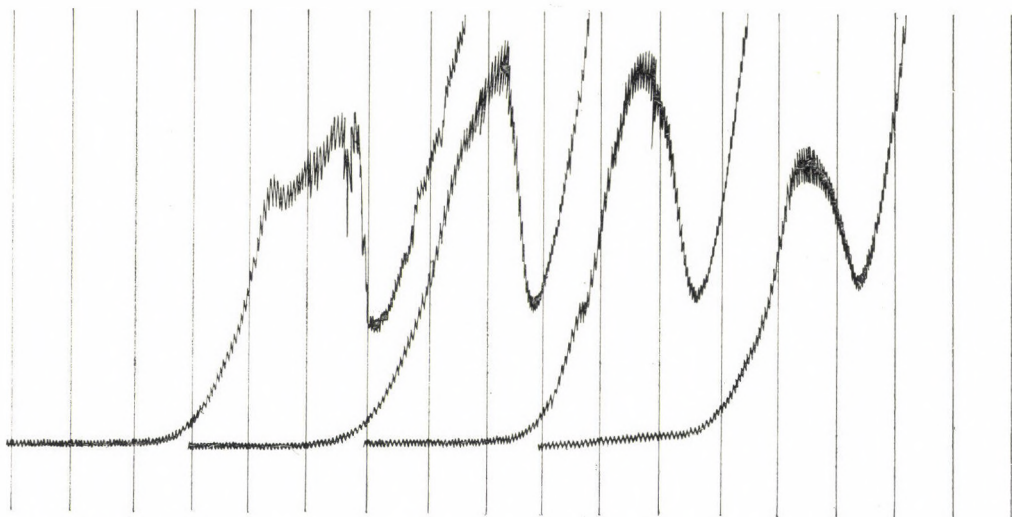


Fig. 7. Polarograms of 10^{-3} , $3 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , and $3 \cdot 10^{-5}$ M riboflavin in 0.1 M phosphate buffer solution adjusted to pH = 4.8 at 1/500, 1/300, 1/200, and 1/150 sensitivity

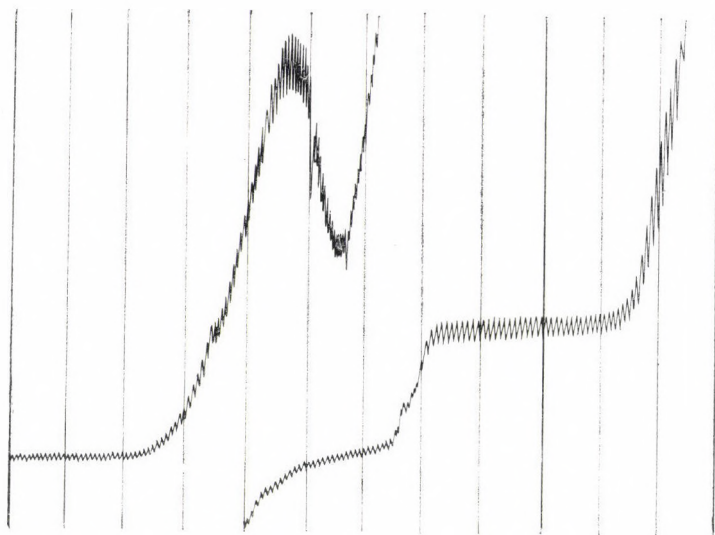


Fig. 8. Polarograms of 10^{-4} M riboflavin, recorded from -1 V on at a sensitivity of 1/200, and from 0 V on at a sensitivity of 1/7

marked by KCl was recorded in buffer solutions of different concentration, brought to the same molarity by the addition of KCl. As evidenced by the shape of the curves, the height of the wave increases with increasing buffer capacity up to a concentration of $3 \cdot 10^{-2}$ M at a rather slow rate, and above

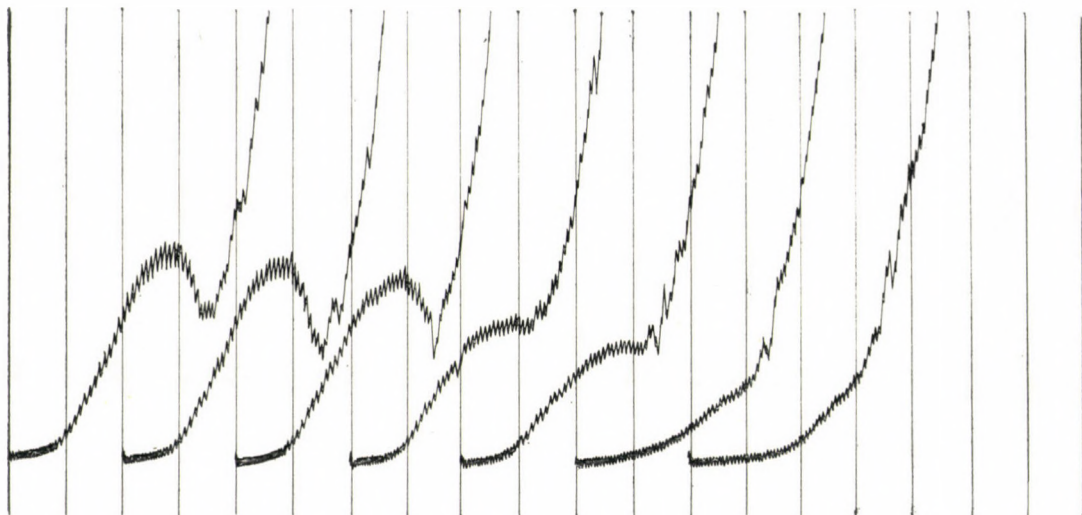


Fig. 9. Polarograms of 10^{-4} M riboflavin at pH = 5, recorded from 1.2 V at a sensitivity of 1/300 in the presence of $5 \cdot 10^{-4}$ to $10^{-10}\%$ of agar

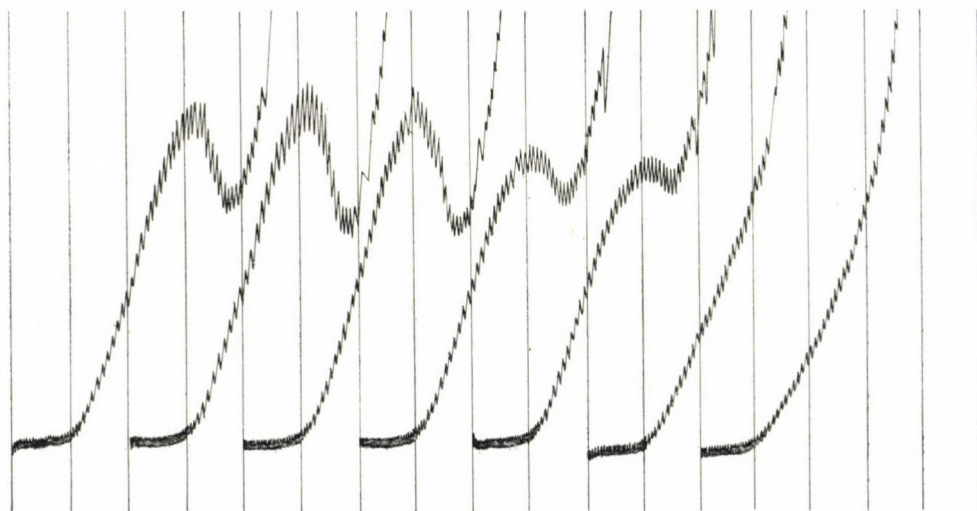


Fig. 10. Polarograms of 10^{-4} M riboflavin in 0.1 M phosphate buffer adjusted to pH = 5.5, at a sensitivity of 1/150, recorded from -1.2 V, in the presence of $5 \cdot 10^{-4}$ to $10^{-10}\%$ of gelatin

this value rapidly. Moreover, it can be seen that in solutions made up with KCl to the same molarity (1 M), the height of the wave is but about the half of the former value. At buffer concentrations above 10^{-1} M, this effect of KCl diminishes.

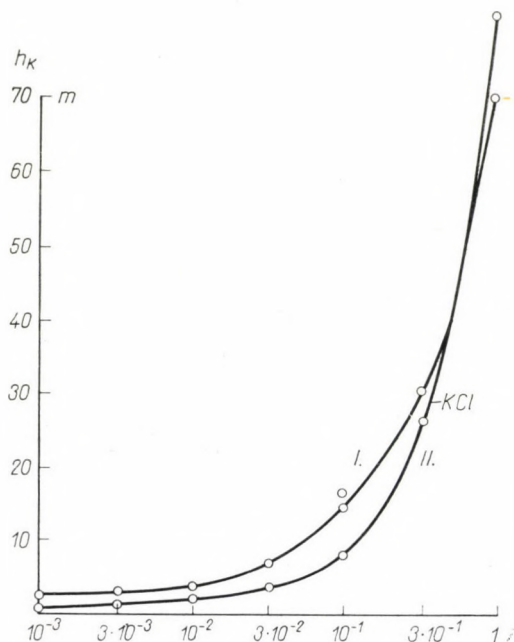


Fig. 11. Dependence of the wave height of 10^{-4} M riboflavin, calculated for full sensitivity, on the buffer concentration (Curve I). Curve II was plotted with solutions which have been made up with KCl to 1 M; pH = 4.8

Discussion

The dependence or independence of the wave height on the pH-value, buffer capacity, height of the mercury level, and on the riboflavin concentration are in agreement with the general results reported in connection with catalytic waves. As regards the degree of the catalytic effect, compounds giving catalytic waves behave very differently: some give catalytic waves of a height in the order of magnitude of the diffusion step; an example is "Depridol" [19]. The other extreme is represented by cysteine (in BRDICKA's solution) for which the ratio of the height of the catalytic wave and the reduction step is about 1000 : 1. With alkaloids, vitamins, etc., giving catalytic waves, the wave may be several hundred times higher, than the diffusion-controlled step. Thus, the ratio of 1200 : 1, found for riboflavin assigns this compound to a class of very high catalytic effect.

Remarkable is the finding that a second wave appears at higher riboflavin concentrations. The elucidation of the cause of its appearance requires further investigations. For the time being it may be assumed as a hypothesis that at higher concentrations the interaction of the riboflavin molecules pro-

duces some kind of change in the molecular structure. However, this effect is presumably restricted to the surface of the dropping mercury electrode, and it does not occur in the interior of the solution. In contrary case, it ought to exert an influence also on the absorption spectrum of riboflavin. To our knowledge, such an effect has not been found and reported. If this phenomenon actually occurs only at the surface of the mercury, it will be very difficult to clarify this problem.

A raise in temperature caused — at least under the given conditions — some decrease in the wave height. Data published in literature on the temperature coefficient of catalytic waves are contradictory, therefore this value is not decisive of the catalytic character of the wave.

On increasing the buffer capacity, the wave becomes substantially higher. This behaviour is, in general, characteristic of catalytical waves. However, the character of the curve representing the relationship: height of wave/buffer capacity may be different. For "Depridol" an optimum curve was found [19], while the slope of the corresponding curve of riboflavin is less steep at lower concentrations, and it increases exponentially above a buffer concentration of $3 \cdot 10^{-2} M$. The depressive action of strong electrolytes is in agreement with the results published by PUNGOR and FARSANG [20].

The observed depressive action of colloids is also a general characteristic of catalytic waves.

The author wishes to thank Miss K. KISBÁN, Mr. R. CIELESZKY and Miss Á. SZUTRÉLY for technical assistance. He also thanks the Pharmaceutical Works Chinoin for lending the polarograph used in this work.

SUMMARY

Riboflavin gives a catalytic wave, which is about a thousand times higher than the polarographic reduction step. The dependence of the height of this wave on the concentration of riboflavin, buffer capacity, ionic strength of the solution, temperature, height of the mercury level and on the pH has been studied. The effects of these variables substantiate the catalytic character of the wave. At riboflavin concentrations higher than $3 \cdot 10^{-5} M$, a second catalytic wave has been found preceding the wave occurring also at low concentrations. The two waves seem to be independent of each other.

REFERENCES

1. MERKEL, J. R., NICKERSON, W. J.: *Biochim. Biophys. Acta* **14**, 303 (1954).
2. STRAUSS, G., NICKERSON, W. J.: Papers presented at the Div. Biol. Chem. Am. Soc., Atlantic City, 1959. pp. 50C—51C.
3. GARAY, K., FEHÉR, I.: *Agrokémia és Talajtan* **2**, 273 (1953).
4. GARAY, K.: V. Magyar Biokémiai Vándorgyűlés, Siófok, 1963, 493.
5. GARAY, K.: VI. Magyar Biokémiai Vándorgyűlés, Tihany, 1964, 1 (41).
6. JÁMBOR, B.: *Agrokémia és Talajtan* **5**, 99 (1956); *Die Pharmazie* **13**, 282 (1958).
7. KAMEN, M. D.: *Primary Processes in Photosynthesis*. Acad. Press, New York, 1963. p. 31.

8. ARNON, D. I.: *Nature* **184**, 10 (1959).
9. BRDICKA, R., KNOBLOCH, E.: *Z. Elektrochem.* **47**, 721 (1941).
10. BRDICKA, R.: *Chem. Listy* **36**, 286, 299 (1942).
11. BRDICKA, R.: *Z. Elektrochem.* **48**, 686 (1942).
12. BRDICKA, R.: *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* **14**, 130 (1949).
13. MORI, Y., MURATA, K.: *Vitamin (Japan)* **2**, No. 1, 24 (1949).
14. KOCENT, A.: *Chem. Listy* **47**, 195 (1953).
15. KOCENT, A.: *Chem. Listy* **47**, 652 (1953).
16. STACKELBERG, M., HANS, W., JENSCH, W.: *Z. Elektrochem.* **62**, 839 (1958).
17. BREZINA, M., ZUMAN, P.: *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie.* Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1956. pp. 358—361.
18. PROSZT, J., GYÖRBIRÓ, K., CIELESZKY, V.: *Polarográfia.* Akad. Kiadó, Budapest, 1964. pp. 144—147.
19. JÁMBOR, B., BAJUSZ, E.: *Die Pharmazie* **14**, 447 (1959).
20. PUNGOR, E., FARSANG, GY.: *Acta Chim. Hung.* **27**, 175 (1961).

Über die katalytische polarographische Welle des Riboflavins

B. JÁMBOR

Zusammenfassung. Riboflavin gibt eine katalytische polarographische Welle, die etwa tausendmal höher ist, als seine Reduktionswelle. Es wurde die Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Konzentration des Riboflavins, von der Pufferkapazität und der Ionenstärke der Lösung, von der Temperatur, der Quecksilberniveauhöhe und dem pH-Wert untersucht. Der Einfluß der Versuchsumstände entspricht dem katalytischen Charakter der Welle. Oberhalb einer Riboflavinkonzentration von $3 \cdot 10^{-5}$ tritt eine zweite katalytische Welle auf, die der auch bei geringer Konzentration auftretenden Welle vorangeht. Die beiden Wellen scheinen voneinander unabhängig zu sein.

Полярографическая каталитическая волна лактофлавина

Б. ЯМБОР

Резюме. Лактофлавин дает каталитическую волну, превышающую полярографическую восстановительную ступень тысячу раз. Исследовалась зависимость высоты волны от концентрации лактофлавина, от буферной ёмкости и ионной концентрации раствора, а также, от температуры, высоты уровня ртути и от величины pH. Влияние экспериментальных условий указывало на каталитический характер волны. При концентрации лактофлавина большей, чем $3 \cdot 10^{-5}$ M, выступает вторая каталитическая волна, которая предшествует волне, выступающей в случае малых концентраций. Эти две волны кажутся независимыми друг от друга.

Béla JÁMBOR, Budapest, VIII. Múzeum krt. 4/a

INDEX

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

CSÁKVÁRI, B., DOBOS, S. und PEKÁRI-KEREPEŠI, M.: Über den alkalischen Fehler von Glaselektroden IV. Untersuchung des von Lithiumionen verursachten alkalischen Fehlers	1
MAROS, L. und SZEKENI, SZ.: Über eine neue Methode zur Bestimmung von Cyanidionen im Makro- und Mikromaß	11
PUNGOR, E., TÓTH, K. and HAVAS, J.: Silicone Rubber Membrane Electrodes I. Theory (Short communication)	17

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

BHATNAGAR, V. M. and CLOUTIER, J. A. R.: The X-ray Powder Diffraction Patterns of Champhor-Thiourea Clathrate (Short communication)	23
TÓTH, J.: Über die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Adsorbentien, I. (Auf Grund der multimolekularen Adsorption)	27
TÓTH, J.: Über die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Adsorbentien, II. (Auf Grund von monomolekularer Adsorption)	57

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOLESCHALL, G. and LEMPERT, K.: 4H-3,1-Benzoxazine-4-ones, V. Preparation of 5H,12H-Quinazolino[3,2-a] [3,1]-benzoxazine-5,12-dione, a New Stable Cyclic O-Acylisourea. Its Reactions and Conversion into 12H-Quinazolino[2,1-b]quinazoline-5(6H), 12-diones Substituted in Position 6	77
JÁMBOR, B.: The Polarographic Catalytic Wave of Riboflavin	89

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1966. II. 18. — Terjedelem: 8,75 (A/5) ív, 38 ábra

66.61997 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

The Acta Chimica publish papers on chemistry, in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appears 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 32

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 32

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 32

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.

All the reviews of the Hungarian Academy of Sciences may be obtained among others from the following bookshops:

ALBANIA

Ndermarja Shtetnore e Botimeve
Tirana

AUSTRALIA

A. Keesing
Box 4886, GPO
Sidney

AUSTRIA

Globus Buchvertrieb
Salzgries 16
Wien I.

BELGIUM

Office International de Librairie
30, Avenue Marnix
Bruxelles 5
Du Monde Entier
5, Place St. Jean
Bruxelles

BULGARIA

Raznoiznos
1Tzar Assen
S fia

CANADA

Pannonia Books
2 Spadina Road
Toronto 4, Ont.

CHINA

Waiwen Shudian
Peking
P. O. B. Nr. 88.

CZECHOSLOVAKIA

Artia A. G.
Ve Smeckách 30
Praha II.
Postova Novinova Sluzba
Dovoz tisku
Vinohradska 46
Praha 2
Postova Novinova Sluzba
Dovoz tlace
Leningradska 14
Bratislava

DENMARK

Ejnar Munksgaard
Nørregade 6
Kopenhagen

FINLAND

Akateeminen Kirjakauppa
Keskuskatu 2
Helsinki

FRANCE

Office International de Documentation
et Librairie
48, rue Gay Lussac
Paris 5

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC

Deutscher Buch-Export und Import
Leninstraße 16.
Leipzig C. I.
Zeitungsvertriebsamt
Clara Zetkin Straße 62.
Berlin N. W.

GERMAN FEDERAL REPUBLIC

Kunst und Wissen
Erich Bieber
Postfach 46
7 Stuttgart S.

GREAT BRITAIN

Collet's' Subscription Dept.
44—45 Museum Street
London W. C. I.
Robert Maxwell and Co. Ltd.
Waynflete Bldg. The Plain
Oxford

HOLLAND

Swetz and Zeitlinger
Keizersgracht 471—487
Amsterdam C.
Martinus Nijhof
Lange Voorhout 9
The Hague

INDIA

Current Technical Literature
Co. Private Ltd.
Head Office:
India House OPP.
GPO Post Box 1374
Bombay I.

ITALY

Santo Vanasia
71 Via M. Macchi
Milano
Libreria Commissionaria Sansoni
Via La Marmora 45
Firenze

JAPAN

Nauka Ltd.
2 Kanada-Zimbocho 2-chome
Chiyoda-ku
Tokyo
Maruzen and Co. Ltd.
P. O. Box 605
Tokyo

Far Eastern Booksellers
Canada P. O. Box 72
Tokyo

KOREA

Chulpanmul
Korejskoje Obshchestvo po Exportu i
Importu Proizvedenij Pechati
Phenjan

NORWAY

Johan Grundt Tanum
Karl Johansgatan 43
Oslo

POLAND

Export und Import Unternehmen
RUCH
ul. Wilcza 46.
Warszawa

ROUMANIA

Carlimes
Str. Aristide Briand 14—18.
Bucuresti

SOVIET UNION

Mezhdunarodnaja Kniga
Moscow
G—200

SWEDEN

Almqvist and Wiksell
Gamla Brogatan 26
Stockholm

USA

Stechert Hafner Inc.
31 East 10th Street
New York 3 N. Y.
Walter J. Johnson
111 Fifth Avenue
New York 3. N. Y.

VIETNAM

Xunhasaba
Service d'Export et d'Import des Livres
et Périodiques
19, Tran Quoc Toan
Hanoi

YUGOSLAVIA

Forum
Vojvode Misica broj 1.
Novi Sad
Jugoslovenska Kniga
Terazije 27.
Beograd

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUUVANTIBUS

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, F. MÁRTA, J. PROSZT, Z. SZABÓ,
P. SZÓR, L. VARGHA, K. VAS

REDIGIT

B. LENGVEL

TOMUS 48.

FASCICULUS 2.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1966

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
LENGYEL BÉLA

TECHNIKAI SZERKESZTŐK
DEÁK GYULA és TAKÁCS VILMOS

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 502, postafiók 32) 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 32.

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

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

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES SELENS UND DER SELENVERBINDUNGEN, XV*

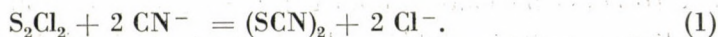
UNTERSUCHUNG DER REAKTION VON DISELENDIHALOGENIDEN MIT CYANID

L. BARCZA

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

Eingegangen am 31. Mai 1965

In einer früheren Mitteilung [1] beschrieben wir ausführlich die Untersuchung der Reaktion von Dischwefeldichlorid mit Cyanid. Es wurde dabei festgestellt, daß (unter den angewandten Reaktionsbedingungen) infolge eines $\text{Cl}^- - \text{CN}^-$ -Austausches Dirhodan als Reaktionsprodukt gebildet wird:



Das Dirhodan oxydiert den Cyanidüberschuß und setzt sich letzten Endes stöchiometrisch zu Rhodanid um. Daher ist die untersuchte Reaktion nicht nur vom analytischen, sondern auch vom anorganisch-chemischen Standpunkte interessant.

Es war unser Ziel mit den vorliegenden Versuchen, das Verhalten der Diselendihalogenide zu klären. Unsere Untersuchungsreihe ist von zwei Gesichtspunkten aus bedeutungsvoll. Einerseits, weil wir zur Zeit überhaupt keine Bestimmungsmethode für Diselendihalogenide kennen. Die in der Literatur nur zerstreut und beiläufig erwähnten Analysendaten beziehen sich lediglich auf die Bestimmung von Gesamtselen und Gesamthalogen. Es soll jedoch bemerkt werden, daß sogar diese Möglichkeiten nicht vollkommen geklärt sind, und — wie wir dies später sehen werden — daß die Sache gar nicht so einfach ist, wie bei den viel gründlicher untersuchten Schwefelverbindungen.

Andererseits ergibt sich ein Problem anorganisch-chemischen Charakters. Die Reaktionen der Diselendihalogenide weisen im allgemeinen auf eine asymmetrische Struktur ($\text{Se} = \text{Se} = \text{X}_2$) hin [2]. Die Ergebnisse von Dipolmomentuntersuchungen [3] bestätigen gleichfalls diese Struktur, während die Resultate von Messungen der magnetischen Suszeptibilität [4] und Röntgendiffraktion [5] die Kettenstruktur unterstützen ($\text{X}-\text{Se}-\text{Se}-\text{X}$).

Es soll noch erwähnt werden, daß bei der Reaktion von Se_2Cl_2 mit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ — statt des erwarteten $\text{H}_2\text{Se}_2\text{S}_4\text{O}_6$ — $\text{SeS}_4\text{O}_6^{2-}$ entsteht [6]. Dies kann jedoch mit einer vorangehend stattfindenden Disproportionierung der Diselen-

* Mitteilung XIV: *Acta Chim. Hung.* **47**, 137 (1966).

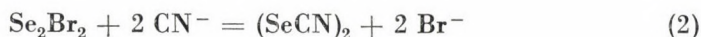
dihalogenide erklärt werden. Wir weisen aber darauf hin, daß die Reaktion des Se_2Br_2 mit AgCN in ätherischem Medium $(\text{SeCN})_2$ liefert [7].

Daher kann man in speziellen Fällen erwarten, daß die chemischen Reaktionen der auf physikalischem Wege bewiesenen Struktur gemäß verlaufen. In anderen Fällen aber — und das bedeutet den größten Teil der Reaktionen — ist die chemische Reaktion von solcher komplexen Natur (instabile Zwischenprodukte entstehen, Diselendihalogenide hydrolysieren bzw. sie werden disproportioniert usw.), daß man auf Grund der Endresultate der Reaktionen auf die Struktur der Diselendihalogenide nicht folgern kann.

Eben darum ist es interessant, daß es uns zu beweisen gelang, wonach bei der Reaktion von Diselendibromid mit Cyanid auch in wässrigem Medium ganz eindeutig Diselenocyanid gebildet wird. Dieses Produkt reagiert mit überschüssigem Cyanid und wird stöchiometrisch zu Selenocyanid reduziert, wobei Paracyan als Beiprodukt entsteht.

Der experimentelle Beweis dieses Vorganges erfolgte der Untersuchung des Dischwefeldichlorids ähnlich [1]. Es gelang uns, die geringe Menge des als Primärprodukt gebildeten Diselenocyanids durch Destillation zu isolieren und zu identifizieren. Hier verzichteten wir auf die Beschreibung weiterer Angaben, nachdem unsere Untersuchungen den bei der Reaktion von Dischwefeldichlorid mit Cyanid durchgeführten Studien ähnlich waren, und wir weisen auf unsere frühere Mitteilung [1] hin.

Demgemäß besteht die Reaktion des Diselendibromids mit Cyanid aus folgenden Teilvorgängen:



Das stöchiometrisch gebildete Selenocyanid kann in Anwesenheit von Paracyan jodometrisch gemessen werden [8]. So eignet sich die Reaktion zur Bestimmung von Diselendihalogeniden.

Das bei den Untersuchungen verwendete Diselendibromid wurde mittels der Reaktion von rotem Selen analytischer Reinheit und destilliertem Brom hergestellt. Brom wurde in geringem Überschuß in einer Kohlenstoffdisulfidlösung angewendet. Nach Auflösen des Selens wurde die Lösung durch einen Glasfilter filtriert, dann das Lösungsmittel und das überschüssige Brom im Vakuum bei Zimmertemperatur mittels eines getrockneten Luftstromes aus der Lösung entfernt.

Beschreibung des Verfahrens

Reagenzien

Benzin (Sdp. 70–90°, sorgfältig gereinigte Fraktion)

Kaliumcyanid

Borsäure

Natriumwolframat

10%ige Perchlorsäurelösung

0,1%ige äthanolische Methylrotlösung

Frisch bereitetes, gesättigtes Bromwasser

5%ige Phenollösung

Kaliumjodid

0,01 n Natriumthiosulfatlösung

1%ige Stärkelösung

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen werden etwa 40 mg mit analytischer Genauigkeit gewogenes Diselendibromid mit 2 ml Benzin und mit einer Lösung von 0,20 g Kaliumcyanid in 5 ml Wasser übergossen und das Gemisch einige Minuten intensiv gerührt, bis die Substanz sich vollkommen löst. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten wird das Gemisch mit etwa 70 ml Wasser verdünnt, 1 g Borsäure zugefügt, und nach Einwurf einiger Körnchen Bimsstein in einem gut funktionierenden Abzug 15 Minuten lebhaft gekocht, wobei das

Tabelle I

Bestimmung von Se_2Br_2

Se_2Br_2 eingewogen mg	Se_2Br_2 -Gehalt des untersuchten Anteils mg	0,01 n $Na_2S_2O_3$ verbraucht ml	Se_2Br_2 , gefunden		
			mg		%
			Einzelwerte mg	Durchschnitts- wert mg	
23,2	4,626	5,75	4,568	4,571	98,81
		5,74	4,560		
		5,77	4,584		
32,4	3,257	4,11	3,265	3,252	99,85
		4,10	3,257		
		4,07	3,233		
42,9	4,320	5,37	4,266	4,271	98,87
		5,37	4,266		
		5,39	4,282		
46,6	4,693	5,86	4,655	4,658	99,26
		5,88	4,671		
		5,85	4,647		
64,6	3,243	4,02	3,193	3,198	98,61
		4,03	3,201		
		4,03	3,201		
71,4	3,584	4,46	3,543	3,540	98,77
		4,44	3,527		
		4,47	3,551		
78,5	3,964	4,94	3,924	3,940	99,40
		4,96	3,940		
		4,98	3,956		

verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird. Die abgekühlte Lösung wird in einen 100 ml Meßkolben umgespült und bis zur Marke aufgefüllt.

Ein 10,00 ml Anteil der Stammlösung wird in einem 100 ml Kolben mit Glasstopfen mit 25 ml Wasser verdünnt, 0,2 g Natriumwolframat zugefügt und nach Auflösen der Substanz die Lösung mit einem Tropfen Methylrot versetzt. Nach dem Neutralisieren wird der Lösung so viel Bromwasser zugefügt, bis sie eine gut beobachtbare bräunlichgelbe Farbe zeigt. Nach 2—3 Minuten werden 2—4 ml Phenollösung mit einer raschen Bewegung, dann nach weiteren 4—5 Minuten 2 ml Perchlorsäurelösung zugegeben. Nach Auflösen von etwa 0,1 g Kaliumjodid im Gemisch wird nach 20 Minuten das freigesetzte Jod durch Titration mit 0,01 n Thiosulfatlösung gemessen.

1 ml 0,01 n Thiosulfatlösung zeigt 0,7944 mg Diselendibromid an.

Ein Teil unserer mittels dieser Methode erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.

*

Während die Bestimmung des Halogenidgehaltes von Dischwefeldihalogeniden keine besondere Schwierigkeiten verursacht, muß man bei der Untersuchung von Diselendihalogeniden sorgfältig eine möglichst vollkommene Oxydation anstreben, um das bei der Hydrolyse und Disproportionierung entstandene Selenit und elementare Selen zu Selenat zu oxydieren. Das Selenit stört nämlich die argentometrische Messung des Halogenids, außerdem verläuft seine Oxydation zu Selenat verhältnismäßig schwer. Unserer Erfahrung gemäß kann man befriedigende Resultate nur in dem Falle erhalten, wenn der alkalische Rückstand nach der Hydrolyse mittels äthanolischer Alkalilauge mit konzentriertem Wasserstoffperoxid mehrmals zur Trockne verdampft wurde, d. h. wenn man ziemlich kräftige alkalisch-oxydative Behandlung anwendete.

Beschreibung des Verfahrens

Reagenzien

20%ige Natronlauge

Äthanol

Konzentriertes Wasserstoffperoxid

10%ige Salpetersäure

10%ige Eisen(III)nitratlösung

0,1 n Silbernitratlösung

0,1 n Kaliumrhodanidlösung

In einem weithalsigen 100 ml Erlenmeyerkolben werden etwa 80 mg mit analytischer Genauigkeit gewogenes Diselendibromid mit einem Gemisch von 2 ml Alkali und 2—4 ml Äthanol übergossen, sodann das Gemisch — unter zeitweiser Schüttelung — auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit 1—2 ml Wasserstoffperoxid übergossen, und wieder zur Trockne eingedampft. Diese Behandlung wird noch zweimal wiederholt, dann der Rückstand in 20 ml Wasser gelöst, die Lösung mit 10—15 ml Salpetersäure angesäuert, und mit 10,00 ml Silbernitratlösung versetzt. Der Überschuß an Silberionen wird mittels Titration mit einer Rhodanid-Meßlösung in Gegenwart von 1 ml Eisen(III)nitratlösung gemessen.

1 ml 0,1 n Silbernitratlösung zeigt 15,89 mg Se_2Br_2 an.

Unsere bei der Bestimmung des Bromidgehaltes von Diselendibromid erhaltenen Resultate sind in Tab. II zusammengefaßt.

Tabelle II

Bestimmung von Se_2Br_2 durch Br^-

Se_2Br_2 eingewogen g	0,1 n AgNO_3 verbraucht ml	Se_2Br_2 gefunden	
		g	%
0,0515	3,23	0,0513	99,64
0,0750	4,66	0,0740	98,71
0,0756	4,70	0,0747	98,77
0,0802	5,03	0,0799	99,64
0,0897	5,61	0,0891	99,36
0,1283	7,95	0,1263	98,44
0,1295	8,05	0,1279	98,76
0,1424	8,85	0,1405	98,74

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, wonach Diselendibromid unter entsprechenden Bedingungen mit Cyanid auf solche Weise reagiert, daß (über Diselenocyanid) in stöchiometrischem Verhältnis Selenocyanid gebildet wird.

Das entstandene Selenocyanid kann mit Bromcyan jodometrisch gemessen werden.

Auch zur Bestimmung des Bromidgehaltes von Diselendibromid wird ein Verfahren beschrieben. Dabei zeigen sich gewisse Schwierigkeiten bei der eindeutigen Oxydation des Sells zu Selenat.

LITERATUR

1. SCHULEK, E., BARCZA, L., GÁBOR-FEHÉR, M., LADÁNYI, L.: Acta Chim. Hung. **47**, 129 (1966).
2. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, System No. 10; Selen; Teil B; 8. Aufl. (Gmelin Verlag, Clausthal-Zellerfeld) 1949. Seite 148, 121.
3. SMITH, C. P., LEWIS, G. L., GROSSMAN, A. J., JENNINGS, F. B.: J. Am. Chem. Soc. **62**, 191, 1219 (1940).
4. PRASAD, M., DHARMATTI, S. S.: Proc. Indian Acad. Sci. **12A**, 185 (1940).
5. STAMMREICH, H., FÖRNERIS, R.: Spectrochim. Acta **8**, 46 (1956).
6. REINGARDAS, D. F., JANICKIS, J.: Liet. TSR. M. Akad. Darb., Ser. B **1962**, 109.
7. KAUFMAN, H. P., KÖGLER, F.: Ber. **59**, 178 (1926).
8. SCHULEK, E., BARCZA, L.: Talanta **3**, 23 (1959).

Contributions to the Chemistry of Selenium and Selenium Compounds, XV

Investigation of the Reaction of Diselenium Dihaloids with Cyanide

L. BARCZA

Summary. It was found that at adequate ratios diselenium dibromide reacts with cyanide in a way that, through diselenocyanide, selenocyanide is formed in stoichiometric ratio.

The formed selenocyanide can be measured by iodimetry through cyanogen bromide.

A method is described for the determination of the bromide content in diselenium dibromide. Difficulties are encountered here by the task that selenium must unequivocally be oxidized to selenate.

Данные к химии селена и его соединений XV.**Изучение реакций диселен-дигалогенидов с цианидами**

Л. БАРЦА

Резюме. Установили, что диселен-дибромид, при соответствующих пропорциях, таким образом реагирует с цианидом, что из него, стехиометрически, образуется (через диселеноцианид) селеноцианид.

Образовавшийся селеноцианид, через бромциан, может быть измерен иодометрически.

Изложен метод определения содержания бромидов в диселен-дибромиде. В ходе определения большой проблемой является то, что селен необходимо однозначно окислять в селенат.

Lajos BARCZA; Budapest VIII., Múzeum krt. 4/b

A STUDY OF COMPONENT TRANSFER COMBINED WITH CHEMICAL REACTION AT THE LIQUID–LIQUID INTERFACE

T. SALAMON

(Institute of Physical Chemistry, University for Chemical Industry, Veszprém)

Received June 20, 1965

The present work reports on the effect of the velocity of a chemical reaction on the rate of component transfer. In component transfer combined with a chemical reaction, the transfer involves the chemical reaction proceeding at the interface and the transport of the formed product into the other phase. Usually, the rate of component transfer is characterized by the component transfer coefficients. On the analogy of Ohm's law, component transfer coefficients can be interpreted, on the basis of their physical meaning, in terms of (specific) conductivities, referred to unit surface.

The resistance against component flow, which is the reciprocal value of the component transfer coefficient, characteristic of the overall process, is equal to the sum of the reciprocal values of the resistances corresponding to the individual partprocesses. Thus, in the case of transfer combined with chemical reaction, three transfer coefficients can be distinguished.

The density of component flow may be expressed in the usual way as the product of the corresponding driving forces and the transfer coefficients [1].

For the determination of the reaction rate coefficient, the density of the total component flow and the flow density of the component transport of physical character must be known. The rate of the chemical reaction can be calculated from the difference of these two values. By means of the component transport coefficients, the reaction rate coefficient can be calculated with the following relationship:

$$\frac{1}{k_r} = \frac{1}{K} - \frac{1}{K^x}, \quad (1)$$

where

$$k_r = k \cdot \frac{V}{F}. \quad (2)$$

In the calculation of the value of K^x , the resistance attributed to chemical reaction is not considered. Its determination is made possible by the empirical correlation of LEWIS [2], derived by dimensional analysis:

$$k_\alpha = 1.13 \cdot 10^{-7} v_\alpha [\text{Re}_\alpha + \text{Re}_\beta^{\eta_\beta/\eta_\alpha}]^{1.65} + 0.0167 v_\alpha. \quad (3)$$

The Reynolds number in the expression is defined by the following equation:

$$Re = \frac{L^2 N}{\nu} \quad (4)$$

This correlation is widely applied [3], although its use is not fully justified, because the left-hand side of the equation is not dimensionless, therefore also the dimension of length, characteristic of the apparatus, is incorporated in the numerical value of the constants. Thus, the correlation can be used only with an apparatus, the dimensions of which are similar to that of the original.

The system water-chloroform-acetic acid was selected as model. This choice was justified by the following characteristics:

1. The viscosity of both solvents is low, permitting easy and efficient mixing.
2. The concentration can be determined exactly and quickly by titration.
3. At acid concentrations below 10 per cent, the mutual solubility of the two solvents can be neglected. The phases can be considered as immiscible.

Carboxylic acids are dissolved in an apolar solvent in dimeric, in a polar solvent in monomeric form. Consequently, in case of a polar-apolar solvent pair a chemical reaction (association or dissociation) will take place at the interface of the phases during the transfer of carboxylic acids.

In the dimer-monomer conversion of carboxylic acids at the interface, the reaction proceeds between the component to be transferred and the molecules of the polar phase. The chemical reaction may be considered as a molecular diffusion process through an imaginary film [2]. In this case, the heterogeneous reaction taking place at the interface is treated as a homogeneous reaction proceeding in the interior of one of the phases.

Dependence of the transfer rate on the direction of the transfer

Our experiments were carried out in the cylindrical transfer cell of DAVIES [4]. In the apparatus, equipped with a thermostating jacket, the two phases can be stirred independently of each other, and the transfer surface is well defined and reproducible. In the experiments, a determined quantity of acetic acid was added, by means of a hypodermic needle, to the chloroform and water, respectively, weighed into the cell, and the change of the acetic acid concentration of the aqueous phase was determined in function of time.

The concentration was determined by the potentiometric titration of samples taken from the aqueous phase. The change in concentration with time could be followed with an accuracy of ± 2 per cent. The flow density of the overall process was calculated from the mass balance established for acetic acid. The overall component transfer coefficients were referred to the aqueous phase. Since the partition coefficient of acetic acid is dependent on the con-

centration in the investigated system, also the equilibrium data of the ternary system, reported in literature [5], had to be considered.

In our experiments, the speed of stirring, the temperature, and the direction of the transfer process have been varied. The results are shown in Table I.

Table I

Direction of transfer	Water $\rightarrow$ chloroform				Chloroform $\rightarrow$ Water	
	25			30	25	
t, $^{\circ}\text{C}$						
N, min^{-1}	86	111	130	111	111	130
Re_{water}	2610	3360	3925	3540	3360	3925
$Re_{\text{chloroform}}$	6160	7925	8710	8710	7925	8710
$10^3 K$, $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$. .	1.47	1.70	2.76	2.07	0.240	0.253
$10^3 K^x$, $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$..	2.30	2.95	4.10	3.16	2.78	3.58
$10^3 k_r$, sec^{-1}	0.530	0.715	1.10	0.780	0.0341	0.355

It may be seen from the Table that the values of the overall component transfer coefficients, if the chemical reaction is not considered, are almost identical, independently of the direction of the transfer. Since the rates of a chemical reaction proceeding at the interface differ by an order of magnitude in case of association and dissociation, the rate of the overall component transfer will more or less decrease depending on the direction of the transfer.

Investigation of the dissociation reaction

For the transfer of acetic acid from chloroform into water, the overall process was found to be of first order (Fig. 1). The known interpretation [2] of the order of the dimer-monomer transformation is the following: The reaction can be represented by the stoichiometric equation:



Water as the solvent is present in a great excess, therefore, the reaction is of pseudo-first order. Since the degree of dissociation of acetic acid in the measured range is between 0.001 and 0.004, electrolytic dissociation occurring in the aqueous phase was not taken into consideration. In the investigated system, the dissociation of the dimeric acetic acid is a heterogeneous reaction. Relating the reaction at the interface in the usual way to the acetic acid concentration

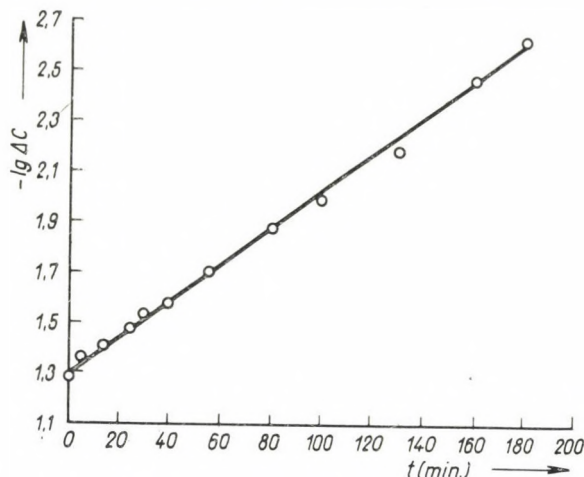


Fig. 1. Batchwise transfer of acetic acid from water into chloroform

in the aqueous phase, the rate constant of the corresponding reaction of pseudo-first order was found to be $3.41 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ at 25°C and a r. p. m. of 111. In the transfer from chloroform into water, the rate of the overall process is determined by the rate of the chemical reaction.

Investigation of the association reaction

In case of transfer from water into chloroform, an investigation of the overall process showed that, the reaction proceeding in the opposite direction, i.e. association of the monomer acetic acid molecules, was also of first order (Fig. 2). An interpretation of the kinetic order may be given as follows.

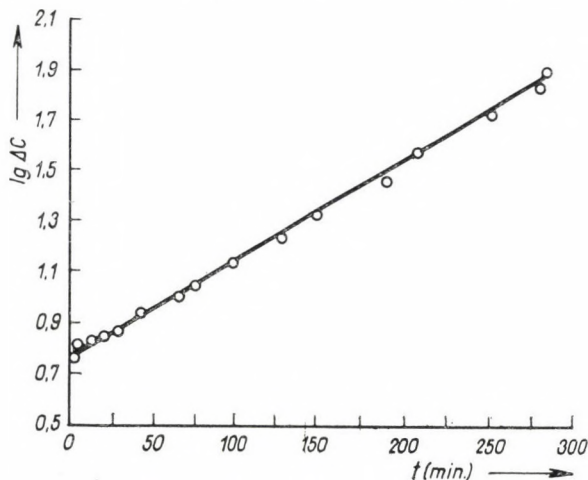


Fig. 2. Batchwise transfer of acetic acid from chloroform into water

The polar acetic acid molecules are arranged at the interface according to the principle of HARDY—HARKINS. The polar carboxylic group is oriented towards the polar water, while the apolar methyl group towards the apolar chloroform phase. In chloroform, acetic acid is dissolved in the dimeric form. From dimerisation, the collision of two monomer acetic acid molecules is required. Since the overall process is of first order, and of the part-processes dimerisation is the slowest, also this process must be of first order. Presumably, a monomer acetic acid molecule arriving from the interior of the phase reacts with an acetic acid molecule adsorbed at the interface, and the formed dimer passes into the chloroform phase. Since the rate of reaction is proportional to the first power of the acetic acid concentration in the aqueous phase, it is to be assumed that the interface is practically covered by the adsorbed acetic acid molecules. This explains the pseudo-first order of the reaction.

In case stirring at 111 r. p. m., the value of the reaction rate constant at 25 °C was found to be $7.15 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Calculated from data measured at 25 and 30°, with the equation of Arrhenius a value of about 3 kcal mol⁻¹ was obtained for the activation energy of the dimerization of acetic acid.

Thus, of the two reactions, the dimerisation, accompanied by the liberation of energy, is the quicker process. In this case, the rate of the chemical reaction is comparable to the rate of mass transport of physical character.

List of symbols

F	area of interface	(cm ²)
k	reaction rate constant referred to unit volume	(sec ⁻¹)
k	reaction rate constant defined by Equation (1)	(cm · sec ⁻¹)
K	component transfer coefficient	(cm · sec ⁻¹)
K^x	component transfer coefficient extrapolated for infinite reaction rate	(cm · sec ⁻¹)
L	length of the stirring blade	(cm)
N	speed of stirring	(sec ⁻¹)
V	volume	(cm ³)
ν	kinematic viscosity	(cm ² · sec ⁻¹)
η	dynamic viscosity	(g · sec ⁻¹ · cm ⁻¹)
Indexes:		
α	the investigated (donor) phase	
β	phase in contact with phase α , acceptor phase	

SUMMARY

The transfer of acetic acid between the phases chloroform and water has been investigated. The chemical reaction proceeding at the interface dimerisation or conversion of the monomer into dimer was found to follow first order kinetics in both directions. The order of the dimerisation reaction has been interpreted on basis of the reaction mechanism. According to this interpretation, dimerisation at the interface is a reaction of pseudo-first order.

REFERENCES

1. BENEDEK, P., LÁSZLÓ, A.: A vegyészmérnöki tudomány alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964.
2. LEWIS, J. B.: Chem. Engng. Science **3**, 248 (1954).
3. DAVIES, J. T., RIDEAL, E. K.: Interfacial Phenomena. Academic Press, New York—London, 1961.
4. DAVIES, J. T., MAYERS, G. R. A.: Chem. Engng. Science **16**, 55 (1961).
5. LANDOLT—BÖRNSTEIN: Physikochemische Tabellen. Springer, Berlin 1963.

Untersuchung eines mit chemischer Reaktion verbundenen Komponentenüberganges an Flüssigkeit—Flüssigkeit Oberflächen

T. SALAMON

Zusammenfassung. Es wurde der Übergang von Essigsäure zwischen Chloroform und Wasser untersucht. Man fand, daß die chemischen Reaktionen (Dimerisation oder Aufspaltung von Dimeren) die sich an der Oberfläche abspielen, in allen beiden Richtungen von erster Ordnung sind. Die Resultate bezüglich der Ordnung der Dimerisation werden diskutiert und auf Grund des Reaktionsmechanismus gedeutet. Die Dimerisation an der Oberfläche wurde als eine Reaktion von pseudoerster Ordnung gefunden.

Изучение, связанной одновременно с химической реакцией, передачи компонентов на поверхности раздела фаз жидкость-жидкость

Т. ШАЛАМОН

Резюме. Исследовалась передача уксусной кислоты между фазами хлороформ — вода. Установлено, что химическая реакция (димеризация или переход димер — мономер) является, в обоих направлениях, реакцией первого порядка. Результаты, относящиеся к порядку реакции димеризации, объяснялись на основе механизма реакции. Согласно этому, димеризация на поверхности раздела фаз является реакцией псевдо-первого порядка.

Dr. Tamás SALAMON; Veszprém, Schönherz Z. u. 10.

SYNTHESIS OF PEPTIDES RELATED TO THE C-TERMINAL 25–39 SEQUENCES OF CORTICOTROPINS*

S. BAJUSZ and T. LÁZÁR

(Research Institute for Pharmaceutical Chemistry, Budapest)

Received November 1, 1965

The sequences of corticotropins** of known primary structure, isolated from pig, sheep and beef pituitaries are very similar in structure, with only minor differences within the nonapeptide fragments of the C-terminal moiety (Fig. 1).***

Structures of α_p -, α_b - and α_s - ACTH

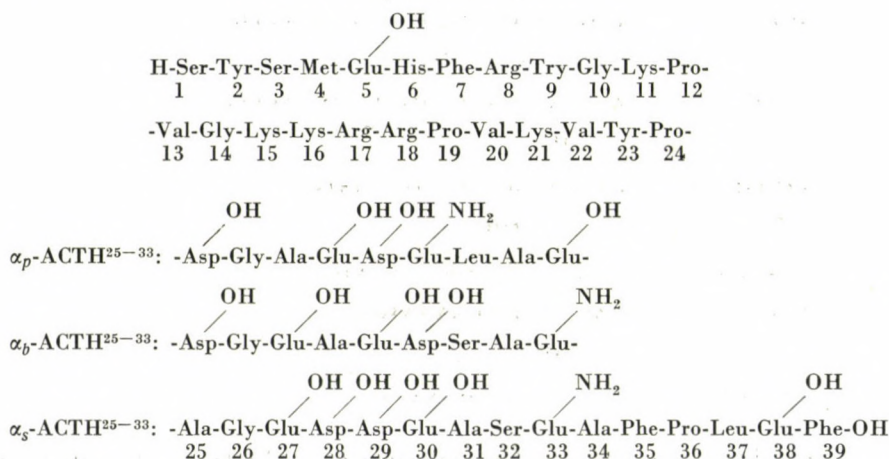


Fig. 1

During the last 5 years several papers reported on the synthesis of corticotropin fragments. They mostly dealt with the N-terminal half of the molecule (identical in all the three corticotropins) [1–4], since previous

* These results have been reported at the Meeting of the Hungarian Chemical Society, September 2–4, 1965, Sopron.

** In this paper the corticotropins are designated as α -ACTH, as proposed by C. H. Li in 1962. Accordingly, α_p -ACTH stands for porcine corticotropin (β -corticotropin or corticotropin-A), α_s -ACTH for sheep corticotropin (α -corticotropin), and α_b -ACTH for bovine corticotropin.

*** The abbreviations for amino acids and their substituents are those recommended in "Peptides", G. T. Young, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1963, pp. 261–269.

studies had shown the adrenocorticotrophic activity residing in this part. Consequently, N-terminal fragments may substitute to a certain extent for the whole corticotropin molecule. However, there have also been a few communications [5—6] on the synthesis of peptide derivatives of the C-terminal part which contains acidic amino acid residues. The present paper is also concerned with the C-terminal moieties of the corticotropins, in particular with the synthesis of 25—39 pentadecapeptide fragments.

The initial step consists in preparing certain peptides or peptide derivatives which may serve as building stones of the mentioned pentadecapeptides (Table I).

Table I

Peptide derivatives related to the C-terminal 25—39 sequences of α -ACTHs

α_p -ACTH ^{30—36} :	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \qquad \text{OBu}^t \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Z-Glu-Leu-Ala-Glu-Ala-Phe-Pro-OH} \end{array}$ (XVIII)
α_s -ACTH ^{31—36} :	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{Z-Ala-Ser-Glu-Ala-Phe-Pro-OH} \end{array}$ (XXIII)
α_b -ACTH ^{31—36} :	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{Z-Ser-Ala-Glu-Ala-Phe-Pro-OH} \end{array}$ (XXVI)
$\alpha_{p,s}$ -ACTH ^{33—36} :	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{Z-Glu-Ala-Phe-Pro-ONP} \end{array}$ (XIXa)
$\alpha_{p,s,b}$ -ACTH ^{37—39} :	$\begin{array}{c} \text{OBu}^t \\ \diagup \\ \text{Z-Leu-Glu-Phe-OBu}^t \end{array}$ (XXXII)
α_s -ACTH ^{25—26} :	$\begin{array}{c} \text{OBu}^t \\ \diagup \\ \text{Z-Ala-Gly-ONP} \end{array}$ (XXXIIIa)
$\alpha_{p,b}$ -ACTH ^{25—26} :	$\begin{array}{c} \text{OBu}^t \\ \diagup \\ \text{Z-Asp-Gly-ONP} \end{array}$ (XXXIVa)

α_p -ACTH^{30—36} as a protected heptapeptide (XVIII) was prepared according to the scheme shown in Fig. 2.

γ -*t*-Butyl-L-glutamyl-L-alanyl-L-phenylalanyl-L-proline (X) was built up stepwise starting with free proline (position 36). Of the intermediates, the free peptides and the already known carbobenzyloxy-L-phenylalanyl-L-proline [7] (III) were all crystalline products. The other component of the synthesis of this protected heptapeptide was carbobenzyloxy-L-glutaminyl-L-leucyl-L-alanine azide (XVII). The corresponding hydrazide (XVI) and methyl ester (XV) were made by the interaction of L-leucyl-L-alanine methyl ester (XIV) and p-nitrophenyl carbobenzyloxy-L-glutamate [8] (XII). The activated ester was prepared from the protected amino acid by the mixed anhydride method, instead of the earlier process with carbodiimide [8]. In this way the known side-reaction of nitrile formation from the carboxamide was avoided.

in part with carbobenzyloxy-L-alanyl-L-serine azide (**XXII**), and in part with the protected dipeptide azide of reversed sequence (**XXV**), the synthesis of the desired two protected hexapeptides (**XXIII** and **XXVI**) has been achieved.

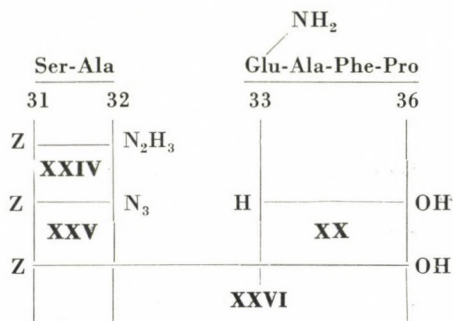


Fig. 4

Carbobenzyloxy-L-leucyl- γ -*t*-butyl-L-glutamyl-L-phenyl-alanine *t*-butyl-ester was prepared stepwise, similarly to the β -corticotropin synthesis [9] of R. SCHWYZER (Fig. 5).

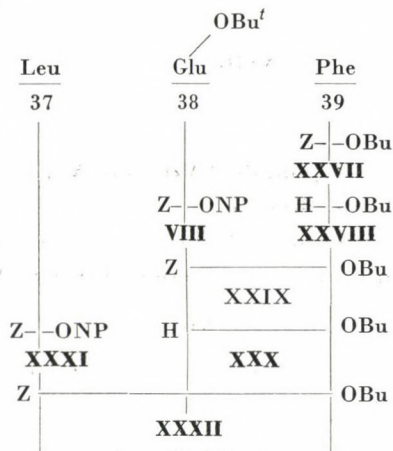


Fig. 5

The *p*-nitrophenyl ester derivatives of the protected dipeptides **XXXIII** [10] and **XXXIV** were prepared with dicyclohexylcarbodiimide and *p*-nitrophenol. The latter dipeptide was produced by acylation of glycine with the corresponding activated ester.

Experimental*

* Melting points are uncorrected. The R_f values were determined by thin-layer chromatography on silicagel in the following solvent systems:

A: ethyl acetate-pyridine-acetic acid-water (60 : 20 : 6 : 11) [9]

B: chloroform-methanol (9 : 1)

C: *n*-butanol-pyridine-acetic acid-water (30 : 20 : 6 : 24) [9]

Carbobenzyloxy-L-phenylalanyl-L-proline [7] (Z-Phe-Pro-OH, III)

L-Proline (I, 3.8 g; 33 mmoles) was added to a stirred solution of *p*-nitrophenyl carbobenzyloxy-L-phenylalaninate (II; 12.6 g; 30 mmoles) in pyridine (25 ml) containing triethylamine (4.62 ml; 33 mmoles). After two hours of stirring the proline dissolved. The reaction mixture was allowed to stand overnight. The pyridine was evaporated, and the residue dissolved in a mixture of ether and water, then saturated with carbon dioxide. The aqueous layer was separated and washed with portions of ether (two or three times) to remove any unchanged activated ester and *p*-nitrophenol by-product. The aqueous solution was acidified with dilute hydrochloric acid to give the protected dipeptide as an oil which was crystallized by seeding or scratching. The crystals were filtered off, washed with water, then ether, and dried; yield 9.35 g (78.5%), m.p. 109–110° (lit. [7] m.p. 109.5–110.5°) R_f^A 0.75–0.80.

L-Phenylalanyl-L-proline (H-Phe-Pro-OH, IV)

The protected dipeptide (III; 9.35 g; 23.6 mmoles) was hydrogenated in methanol (300 ml) in the presence of palladium on carbon. The progress of hydrogenolysis was followed by thin-layer chromatography. The catalyst was removed by filtration, and the filtrate evaporated. The raw product was recrystallized from hot acetone containing some water; yield 5.4 g (87.3%), m.p. 127–129°, $[\alpha]_D^{20}$ –22.05° (c 1, water), R_f^A 0.23–0.29.

$C_{14}H_{18}O_3N_2$ (262.30). Calcd. C 64.2; H 6.9; N 10.7%. Found C 64.3; H 7.0; N 10.7%.

L-Alanyl-L-phenylalanyl-L-proline (H-Ala-Phe-Pro-OH, VII)

L-Phenylalanyl-L-proline (IV; 5.25 g; 20 mmoles) was suspended in a stirred solution of *p*-nitrophenyl carbobenzyloxy-L-alaninate (V; 6.4 g; 18.6 mmoles) in pyridine (15 ml) containing triethylamine (2.7 ml; 19.3 mmoles). Stirring was continued for about two hours while the dipeptide dissolved, and the solution was kept at room temperature overnight. The pyridine was evaporated, and the residue dissolved in ether-water mixture. After saturation with carbon dioxide and separation, the aqueous layer was washed with ether and acidified with dilute hydrochloric acid. The protected tripeptide separated as an oil which was extracted with ethyl acetate and this solution was washed with water, dried and evaporated to dryness to give 8.15 g product (VI; 93.5%). It was dissolved in methanol (300 ml) and hydrogenated over palladium on carbon. The catalyst was removed by filtration and the filtrate concentrated to 50 ml. The crystals which separated were filtered off and washed with cold ethanol and ether. Washings and the mother liquor were combined and evaporated to dryness. The residue was recrystallized from ethanol. Overall yield: 4.4 g (75%) of VII, m.p. 159–161°, $[\alpha]_D^{20}$ –51° (c 1, water), R_f^A 0.12–0.17, R_f^C 0.50–0.55.

$C_{17}H_{23}O_4N_3$ (333.38). Calcd. C 61.15; H 6.95; N 12.6%. Found C 61.05; H 7.1; N 12.65%.

***p*-Nitrophenyl carbobenzyloxy- γ -*t*-butyl-L-glutamate [11] (Z-Glu(OBu^t)-ONP, VIII)**

α -Carbobenzyloxy- γ -*t*-butyl-L-glutamic acid dicyclohexylamine salt (6.0 g; 11 mmoles) was suspended in ether (30 ml) and 1 *N* sulfuric acid (14 ml) was added. After thorough shaking, the aqueous layer was separated and extracted with more ether. The combined ether solutions were washed with water (two or three times), dried and the solvent evaporated. To the ethyl acetate solution (15 ml) of the residue *p*-nitrophenol (1.65 g; 11.8 mmoles) and dicyclohexylcarbodiimide (2.4 g; 11.6 mmoles) were added. The mixture was kept for 90 minutes in ice-salt bath, then for two hours at room temperature. Dicyclohexylurea was filtered off and the filtrate washed with 3% potassium bicarbonate solution. After drying, the solution was evaporated and the residue crystallized from cyclohexane; yield: 4.2 g (79%), m.p. 59–61° (lit. [11] m.p. 58–60°).

 γ -*t*-Butyl-L-glutamyl-L-alanyl-L-phenylalanyl-L-proline (H-Glu(OBu^t)-Ala-Phe-Pro-OH, X)

The free tripeptide (VII; 0.9 g; 2.7 mmoles) was added to a solution of *p*-nitrophenyl carbobenzyloxy- γ -*t*-butyl-L-glutamate (VIII, 1.23 g; 2.68 mmoles) in dimethylformamide (3 ml) containing triethylamine (0.38 ml; 2.7 mmoles). Stirring was continued until the free

tripeptide dissolved. After working up (similarly to the preparation of tripeptide VI) 1.6 g (91%) of the protected tetrapeptide was obtained as a foam. The product was hydrogenated in methanol (30 ml) over palladium on carbon. During hydrogenolysis, the free peptide separated in crystalline form. At the end of reaction (checked by thin-layer chromatography) the mixture was boiled, the catalyst removed by filtration, and washed with hot methanol. The filtrate and washings were evaporated. The residual crystals were filtered off, washed with cold methanol and dried; yield 0.85 g (67%), m.p. 182–184°, $[\alpha]_D^{20}$ –57.8° (c 1, water), R_f^A 0.30–0.35, R_f^C 0.60–0.65.

$C_{26}H_{38}O_7N_4$ (518.60). Calcd. C 60.25; H 7.4; N 10.8. Found C 60.3; H 7.3; N 10.8.

Carbobenzyloxy-L-glutamine [12] (Z-Glu(NH₂)-OH, XI)

L-Glutamine (29.13 g; 0.2 mol) was dissolved in a mixture of 4 N sodium hydroxide (50 ml) and 10% solution of sodium carbonate (215 ml). To the stirred solution carbobenzyloxy-chloride (40 g; 235 mmoles) was added in one portion under cooling. Stirring was continued for twenty hours. The aqueous solution was washed with ether and acidified to give an oil which became crystalline on scratching. The carbobenzyloxy derivative was filtered off, washed with water and dried. After recrystallization from water (300 ml) 45.1 g (81%) of XI was obtained, m.p. 135–137° (lit. [12] m. p. 135°).

p-Nitrophenyl carbobenzyloxy-L-glutamate [8] (Z-Glu(NH₂)-ONP, XII)

A mixed anhydride was prepared from carbobenzyloxy-L-glutamine (XI; 2.8 g; 10. mmoles) in dimethylformamide (20 ml) with triethylamine (1.4 ml; 10 mmoles) and ethyl chloroformate (1.0 ml; 10 mmoles) at –10°. After 10 minutes stirring, p-nitrophenol (1.45 g; 12 mmoles) was added to the anhydride, and the reaction mixture was kept at room temperature overnight. The activated ester crystallized on the addition of water (100 ml). The crystals were filtered off and washed with water. The crude product (3.44 g; 86%; m.p. 148–150°) was recrystallized from hot ethanol (75 ml); yield 2.84 g (71%), m.p. 156–157°.

Methyl carbobenzyloxy-L-glutaminy-L-leucyl-L-alaninate (Z-Glu(NH₂)-Leu-Ala-OMe, XV)

Methyl carbobenzyloxy-L-leucyl-L-alaninate [13] (XIII; 1.4 g; 4 mmoles) was hydrogenated over palladium on carbon catalyst in methanol (10 ml) in the presence of an equivalent quantity of hydrochloric acid, produced by adding 0.285 ml of acetyl chloride to the mixture. At the end of the reaction the catalyst was removed by filtration and the filtrate evaporated. The resulting oil (XIV) was dissolved in pyridine (4 ml) and treated with p-nitrophenyl carbobenzyloxy-L-glutamate (XII; 1.6 g; 4 mmoles). The solution was allowed to stand at room temperature overnight. The solution turned into a gel which was triturated with 5% sodium carbonate solution. After filtration and washing with sodium carbonate and water the crude product was crystallized from ethanol–water; yield 1.62 g (85%), m.p. 226–227°, $[\alpha]_D^{20}$ –40.7° (c 2, acetic acid), R_f^B 0.95–0.98.

$C_{23}H_{34}O_7N_4$ (478.53). Calcd. C 57.65; H 7.15; N 11.75%. Found C 57.8; H 7.2; N 11.95%.

Carbobenzyloxy-L-glutaminy-L-leucyl-L-alanine hydrazide (Z-Glu(NH₂)-Leu-Ala-N₂H₃, XVI)

To a hot solution of the protected tripeptide ester (XV; 1.43 g; 3 mmoles) in methanol (15 ml) hydrazine hydrate (0.7 ml) was added; after refluxing for three hours, the solution was kept at room temperature overnight. The crystals were collected by filtration and washed with cold methanol to yield 1.32 g (92%) of the product, m.p. 234–235°, R_f^B 0.55–0.60, $[\alpha]_D^{20}$ –36.5° (c 2, acetic acid).

$C_{22}H_{34}O_6N_6$ (478.54). Calcd. C 55.2; H 7.15; N 17.55%. Found C 55.5; H 7.2; N 17.35%.

Carbobenzyloxy-L-glutaminy-L-leucyl-L-alanyl-γ-t-butyl-L-glutamyl-L-alanyl-L-phenylalanyl-L-proline (Z-Glu(NH₂)-Leu-Ala-Glu(OBu^t)-Ala-Phe-Pro-OH, XVIII)

A cold suspension of the protected tripeptide hydrazide (XVI; 0.66 g; 1.38 mmoles) in dimethylformamide (6 ml) was mixed with 6 N hydrochloric acid (0.46 ml). After dissolution of the hydrazide (at –5°) the solution was cooled to –20° and 5 M sodium nitrite (0.28 ml) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 20 minutes at –10°, and after

cooling to -30° it was made basic by adding triethylamine (0.56 ml, 4 mmoles). This solution of the azide was dropped into a suspension of the free tetrapeptide (**X**; 0.65 g; 1.25 mmoles) in dimethylformamide (4 ml). The mixture was stirred at -10° for three hours and kept at room temperature overnight. After evaporating the solvents, the resulting oil was triturated with 1 *N* citric acid, filtered, washed with citric acid solution and water, finally dried. The product was dissolved in hot methanol and allowed to crystallize at room temperature. The crystals were collected by filtration and washed with cold methanol. The mother liquor and washings were combined and evaporated. The residual oil was crystallized from methanol to give a second crop of **XVII**; overall yield: 0.7 g (58%), m. p. $226-227^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} -33.6^{\circ}$ (c 1, dimethylformamide), R_f^A 0.6–0.7.

$C_{48}H_{68}O_{13}N_8$ (965.09). Calcd. C 59.7; H 7.1; N 11.6%. Found C 59.7; H 7.35; N 11.5%.

L-Glutaminyl-L-alanyl-L-phenylalanyl-L-proline (H-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-OH, **XX**)

The free tripeptide (**VII**; 3.35 g; 10.1 mmoles) was suspended in a solution of *p*-nitrophenyl carbobenzyloxy-L-glutamate (**XII**; 4.0 g; 10 mmoles) in pyridine (20 ml) containing triethylamine (1.4 ml; 10 mmoles). The free tripeptide was dissolved with stirring (about two hours), then the solution was allowed to stand at room temperature overnight. The solvent was removed by distillation in vacuum and the resulting oil was diluted with ether and water. After saturation with carbon dioxide, the aqueous phase was washed with ether and acidified. The oil which separated was extracted with ethyl acetate (200 ml), and washed with water. The dried ethyl acetate solution was evaporated and the residue dissolved in a hot mixture of ethanol (3 ml) and ethyl acetate (5–10 ml), then diluted with hot ethyl acetate (130 ml). After standing at room temperature for a day and in refrigerator for another one, the protected tetrapeptide which precipitated was collected by filtration and washed with cold ethyl acetate; yield: 4.0 g (67%), R_f^A 0.6–0.7. This tetrapeptide (**XIX**; 3.35 g; 5.63 mmoles) was hydrogenated in anhydrous methanol (50 ml) over palladium on carbon (dry or in absolute methanol). The produced free peptide separated during the reaction as crystals. At the end of the hydrogenolysis, the suspension was boiled to dissolve the crystals, the catalyst was removed by filtration and washed with hot methanol. The combined methanol solution was concentrated to about 30 ml and the crystals were filtered off, washed with cold methanol and dried; yield 2.25 g (87%), m.p. $150-152^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} -68.75^{\circ}$ (c 1, water), R_f^A 0.05–0.10, R_f^C 0.42–0.47.

$C_{22}H_{31}O_6N_5$ (461.51). Calcd. C 57.25; H 6.75; N 15.2%. Found C 57.35; H 6.8; N 15.2%.

Carbobenzyloxy-L-alanyl-L-seryl-L-glutaminyl-L-alanyl-L-phenylalanyl-L-proline (Z-Ala-Ser-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-OH, **XXIII**)

To a stirred suspension of carbobenzyloxy-L-alanyl-L-serine hydrazide [14] (**XXI**; 780 mg; 2.4 mmoles) in dimethylformamide (8 ml) 6 *N* hydrochloric acid (1.2 ml) was added dropwise at -5° . After dissolution, the stirred mixture was cooled to -20° and 5 *M* sodium nitrite (0.48 ml) was added. Stirring was continued for 20 minutes at -10° , then the solution was made basic by adding triethylamine (1.3 ml; 9.3 mmoles) at -30° . To this azide solution a suspension of the free tetrapeptide (**XX**; 921.5 mg; 2.0 mmoles) in dimethylformamide (4 ml) was added, and stirring was continued at -10° for three hours. The mixture was kept at room temperature overnight. The solution was concentrated to a small volume and triturated with 2 ml of 1 *N* hydrochloric acid and 2 ml of chloroform. The resulting amorphous material was filtered off, washed with the same mixture, and then with 2 ml each of water and chloroform. On drying 1.43 g (95%) of **XXIII** was obtained. R_f^A 0.34–0.42, $[\alpha]_D^{20} -75.3^{\circ}$ (c 1, methanol).

$C_{36}H_{47}O_{11}N_7 \cdot 3 H_2O$ (807.84). Calcd. C 53.5; H 6.6; N 12.1%. Found C 53.3; H 6.7; N 12.05%.

Carbobenzyloxy-L-seryl-L-alanyl-L-glutaminyl-L-alanyl-L-phenylalanyl-L-proline (Z-Ser-Ala-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-OH, **XXVI**)

In the same way as described above for the preparation of **XXIII**, the azide was prepared from carbobenzyloxy-L-seryl-L-alanine hydrazide [15] (**XXIV**; 778 mg; 2.4 mmoles), then it was reacted with the free tetrapeptide (**XX**; 924 mg; 2 mmoles) to yield 0.9 g (83%) of the protected hexapeptide (**XXVI**), R_f^A 0.34–0.42, $[\alpha]_D^{20} -76.1^{\circ}$ (c 1, methanol).

$C_{36}H_{47}O_{11}N_7 \cdot 2.5 H_2O$ (798.83). Calcd. C 54.7; H 6.65; N 12.4%. Found C 54.7; H 6.65; N 12.4%.

***p*-Nitrophenyl carbobenzyloxy-L-glutaminy-L-alanyl-L-phenylalanyl-L-proline
(Z-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-ONF, XIXa)**

To a solution of carbobenzyloxy-L-glutaminy-L-alanyl-L-phenylalanyl-L-proline (XIX; 600 mg; 1 mmole) in dimethylformamide (1 ml) containing pyridine (0.158 ml; 2 mmoles), bis-*p*-nitrophenyl sulphite (350 mg; 1 mmole) was added. The mixture was allowed to stand at room temperature overnight, then another portion of sulfite (350 mg) was dissolved in it. After storage at room temperature for 6 hours and trituration with ether, the crude product was crystallized from ethanol; yield: 420 mg (58%), m.p. 189–190°, $[\alpha]_D^{20}$ –36.2° (c 1, dimethylformamide).

C₃₆H₄₀O₁₀N₆ (716.73). Calcd. C 59.5; H 5.7; N 11.7%. Found C 59.6; H 5.8; N 11.7%.

***t*-Butyl carbobenzyloxy-L-phenylalaninate [16] (Z-Phe-OBu^t, XXVII)**

Carbobenzyloxy-L-phenylalanine (5.98 g; 20 mmoles) was dissolved in a mixture of abs. pyridine (20 ml) and *t*-butanol (52 ml) and phosphoryl chloride (3.69 g; 2.2 ml; 24 mmoles) was added dropwise to the stirred solution at –5°. Stirring was continued for three hours at room temperature, then the reaction mixture was evaporated and the residual oil was distributed between ethyl acetate and water. The organic layer was washed with 1 *N* citric acid solution and then with water. After drying, the ethyl acetate was removed by distillation in vacuum yielding the desired ester in crystalline form, 6.72 g (95%), m.p. 75–76° (lit. [16] m.p. 81–82°).

***t*-Butyl carbobenzyloxy- γ -*t*-butyl-L-glutamyl-L-phenylalaninate (Z-Glu(OBu^t)-Phe-OBu^t, XXIX)**

t-Butyl carbobenzyloxy-L-phenylalaninate (XXVII; 2.2 g; 6.2 mmoles) was hydrogenated in methanol (20 ml) over palladium on carbon. At the end of the hydrogenolysis, the catalyst was removed by filtration and the filtrate was evaporated. The resulting oil was dissolved in pyridine (6 ml) containing *p*-nitrophenyl carbobenzyloxy- γ -*t*-butyl-L-glutamate (VIII; 2.6 g; 5.65 mmoles). After standing overnight, the solvent was removed by distillation and the residual oil was dissolved in ethyl acetate. The ethyl acetate solution was washed with 5% potassium bicarbonate, water, 1 *N* citric acid, and finally with water again. After drying, the ethyl acetate was evaporated to give the crystalline protected dipeptide ester; yield: 2.57 g (84%), m.p. 131–132°, $[\alpha]_D^{20}$ –11.7° (c 1, methanol).

C₃₀H₄₀O₇N₂ (540.64). Calcd. C 66.6; H 7.4; N 5.2%. Found C 66.7; H 7.45; N 5.2%.

***t*-Butyl carbobenzyloxy-L-leucyl- γ -*t*-butyl-L-glutamyl-L-phenylalaninate
(Z-Leu-Glu(OBu^t)-Phe-OBu^t, XXXII)**

A suspension of the above protected dipeptide ester (XXIX; 2.41 g; 4.45 mmoles) in methanol (20 ml) was hydrogenated in the presence of palladium on carbon. At the end of the reaction the dipeptide dissolved. The catalyst was removed by filtration and the filtrate evaporated to give an oil which was dissolved in pyridine (5 ml) containing *p*-nitrophenyl carbobenzyloxy-L-leucinate (1.72 g, 4.45 mmoles). The reaction mixture was kept at room temperature overnight then the solvent evaporated. The residual oil was dissolved in ethyl acetate and washed with potassium bicarbonate, water, 1 *N* citric acid and water. After drying, the ethyl acetate was evaporated to leave the protected tripeptide ester; it was recrystallized from ether to yield 2.55 g (87.5%), m.p. 117°, $[\alpha]_D^{20}$ –39° (c 1, methanol).

C₃₆H₅₁O₈N₃ (653.80). Calcd. C 66.1; H 7.85; N 6.45%. Found C 66.4; H 8.0; N 6.3%.

***p*-Nitrophenyl carbobenzyloxy- β -*t*-butyl-L-aspartyl-glycinate (Z-Asp(O Bu^t)-Gly-ONP, XXXIVa)**

A solution of glycine (180 mg; 2.4 mmol) in water (1.0 ml) containing triethylamine (0.30 ml, 2.15 mmoles) was mixed with *p*-nitrophenyl carbobenzyloxy- β -*t*-butyl-L-aspartate (889 mg; 2.0 mmoles) and dimethylformamide (3 ml). The suspension was stirred for a day at room temperature. After evaporating the solvents, the residue was diluted with 1 *N* citric acid (5 ml) and extracted with ether. The ether solutions were combined and washed with water, dried and evaporated. The residual oil was dissolved in ethyl acetate, 50 mg of *p*-nitrophenol

and 415 mg (2.0 mmoles) of dicyclohexylcarbodiimide were added and the mixture was allowed to stand for three hours. Dicyclohexylurea, formed as a by-product, was removed by filtration and the filtrate was diluted with benzene and washed with a 5% solution of sodium carbonate, then water. After drying, the organic solvent was removed to leave a crystalline material. The crystals were triturated with cyclohexane and filtered off: yield: 700 mg (70%), m.p.) 79–81° (after recrystallization from ether 82–83°), $[\alpha]_D^{20} -17.6^\circ$ (c 1 methanol).

$C_{24}H_{27}O_9N_3$ (501.48). Calcd. C 57.5; H 5.45; N 8.4%. Found C 57.75; H 5.45; N 8.5%.

p-Nitrophenyl carbobenzyloxy-L-alanyl-glycinate (Z-Ala-Gly-ONP, XXXIIIa)

A solution of carbobenzyloxy-L-alanylglycine [10] (XXXIII; 1.4 g; 5 mmoles) in dimethylformamide (10 ml) was mixed with p-nitrophenol (0.74 g; 5.3 mmoles) and dicyclohexylcarbodiimide (1.03 g; 5 mmoles), and the mixture was kept at room temperature for three hours. After removing the dicyclohexylurea, the solution was diluted with water. The crystalline activated ester was collected and recrystallized from ethanol to give 1.59 g (79%) of the desired ester, m.p. 178–179°, $[\alpha]_D^{20} -10.7^\circ$ (c 1, dimethylformamide).

$C_{19}H_{19}O_7N_3$ (401.37). Calcd. C 56.85; H 4.75; N 10.45%. Found C 56.8; H 4.8; N 10.4%.

SUMMARY

Z-Glu(NH₂)-Leu-Ala-Glu(OBu^t)-Ala-Phe-Pro-OH, Z-Ala-Ser-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-OH, Z-Ser-Ala-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-OH, Z-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-ONP, Z-Leu-Glu(OBu^t)-Phe-OBu^t, Z-Ala-Gly-ONP and Z-Asp(OBu^t)-Gly-ONP have been prepared for the synthesis of C-terminal fragments of corticotropins.

REFERENCES

1. LI, C. H., MEIENHOFER, J., SCHNABEL, E., CHUNG, D., LO T-B., RAMACHANDRAN, J.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 5760 (1960); **83**, 4449 (1961).
2. HOFMANN, K., YAJIMA, H., LIU, T-Y., YANAIHARA, N., YANAIHARA, C., HUMES, J. L.: J. Am. Chem. Soc. **84**, 1054 and 4481 (1962).
3. HOFMAN, K., YAJIMA, H., LIU, T-Y., YANAIHARA, N.: J. Am. Chem. Soc. **83**, 487 (1961); **84**, 4475 (1962).
4. SCHWYZER, R., KAPPELER, H.: Helv. Chim. Acta **44**, 1136 (1961); **46**, 1550 (1963).
5. OERTEL, G. W.: Angew. Chem. **70**, 51 (1958).
6. RZESZOTARSKA, B., TASCHNER, E., WASIELEWSKI, C.: Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **27**, 2238 (1962).
7. NEUMAN, R. E., SMITH, E. L.: J. Biol. Chem. **193**, 97 (1951).
8. BODÁNSZKY, M., DU VIGNEAUD, V.: J. Am. Chem. Soc. **81**, 5688 (1959).
9. SCHWYZER, R., SIEBER, P.: Nature **190**, 172 (1963).
10. SCHRÖDER, E.: Ann. **679**, 207 (1964).
11. SCHNABEL, E.: Z. Naturforsch. **19b**, 120 (1964).
12. BERGMANN, M., ZERVAS, L.: Ber. **65**, 1192 (1932).
13. POLGLASE, W. J., SMITH, E. L.: J. Am. Chem. Soc. **71**, 3081 (1949).
14. MACLAREN, J. A., SAVIGE, W. E., SWAN, J. M.: Australian J. Chem. **11**, 345 (1958).
15. HARRIS, J. I., FRUTON, J. S.: J. Biol. Chem. **191**, 143 (1951).
16. ANDERSON, G. W., CALLAHAN, F. M.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 3359 (1960).

Synthesen von Peptiden in Beziehung zu dem C-Terminal 25—39 Sequenzen des Corticotropins

S. BAJUSZ und T. LÁZÁR

Zusammenfassung. Zur Synthese der C-terminalen Fragmente der Corticotropine wurden die folgenden Verbindungen gebildet:

Z-Glu(NH₂)-Leu-Ala-Glu(OBu^t)-Ala-Phe-Pro-OH
 Z-Ala-Ser-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-OH
 Z-Ser-Ala-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-OH
 Z-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-ONP
 Z-Leu-Glu(OBu^t)-Phe-OBu^t
 Z-Ala-Gly-ONP
 Z-Asp(OBu^t)-Gly-ONP

Синтез пептидов, связанных с С-терминальными 25—39 секвенциями кортикотропинов

Ш. БАЮС и Т. ЛАЗАР

Резюме. Для синтеза С-терминальных фрагментов кортикотропинов были получены ниже следующие соединения:

Z-Glu(NH₂)-Leu-Ala-Glu(OBu^t)-Ala-Phe-Pro-OH,
 Z-Ala-Ser-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-OH,
 Z-Ser-Ala-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-OH,
 Z-Glu(NH₂)-Ala-Phe-Pro-ONP,
 Z-Leu-Glu(OBu^t)-Phe-OBu^t,
 Z-Ala-Gly-ONP,
 Z-Asp(OBu^t)-Gly-ONP

Sándor BAJUSZ } Budapest IV., Szabadságharcosok útja 47/49.
 Teréz LÁZÁR }

ANALYSIS OF STEROIDS, IV*

BROMOMETRIC INVESTIGATION OF THE ISOMERIZATION OF DIACETYLSOLASODINE

S. GÖRÖG

(*Physico-chemical Research Laboratory Gedeon Richter Chemical Works, Budapest*)

Received September 7, 1965

In an earlier paper [1], a method suitable for the bromometric determination of steroids containing a double bond in position Δ^5 was published. According to this method, the compound to be determined is titrated with 0.1 *N* bromine solution in glacial acetic acid, in a medium which is 0.5 *M* in respect to sodium acetate and 0.08 *M* in respect to mercury(II)chloride, using visual end-point detection.

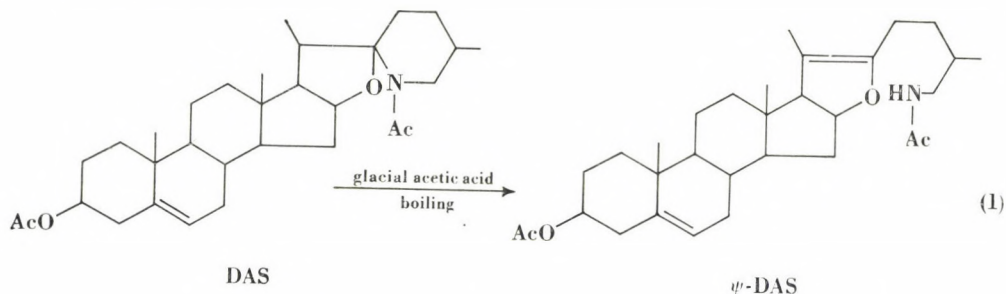
The suggested method was applied in the investigation of the intermediate products of the decomposition of solasodine, a basic material of prominent significance in the pharmaceutical industry. It was found that solasodine, diacetylsolasodine, and pregna-5,16-diene-3 β -ol-20-one-3-acetate all unequivocally underwent bromination solely on double bond Δ^5 , and thus they consumed two equivalents of bromine. On investigating, in turn, ψ -diacetylsolasodine (ψ -DAS) prepared by the isomerization of diacetylsolasodine (DAS), the uptake of eight equivalents of bromine was observed similarly unequivocally under completely identical conditions. Consequently, ψ -DAS may also be determined in the way described in the cited paper [1], the equivalent weight being equal to 1/8 of the molecular weight. In addition to the possibility of checking the purity of ψ -DAS in this way, the suggested method is also suitable for the study of the kinetics and the factors effecting the conversion of the reaction.

Kinetic investigation of the isomerization of diacetylsolasodine

The isomerization reaction is generally carried out by boiling the starting material in glacial acetic acid. Under such conditions, ψ -DAS is obtained in practically theoretical yield [2]. However, in respect to the reaction periods required, very discrepant data are found in literature; the reaction periods quoted in various papers range from 15 minutes [2] to 12 hours [3]. According to the paper chromatographic investigations of LÁBLER and CERNY [4], only

* Part III: *Acta Chim. Hung.* **47**, 121 (1966).

traces of DAS are detectable after boiling for 5 minutes and even these traces disappear after 10 minutes. On basis of measuring the change in the optical rotatory power BITE and TUZSON [5] found that reaction period was 40 minutes. The different authors generally agree that prolonged boiling is detrimental to the formed ψ -DAS.



The progress of the isomerization can quantitatively be followed by the bromometric titration of samples periodically withdrawn from the glacial acetic acid solution of the reaction mixture. Our kinetic investigations were carried out as follows: 50 ml of glacial acetic acid was adjusted in an ultra-thermostat to the desired temperature, then 0.498 g of DAS was quickly dissolved in it in order to obtain a 0.02 *M* solution. Samples were periodically withdrawn from this solution. Each sample was quickly cooled, and an aliquot of 5.00 ml was titrated by bromometry [1]. Since the measured consumption of the titrant is due to the combined effect of DAS and ψ -DAS, the formula

$$\frac{8x + 2(100 - x)}{100} = n \quad (2)$$

was used for calculating the result. Here x is the percentage of ψ -DAS formed, while n is the number of bromine equivalents taken up per mole.

When exactly 5.00 ml of a 0.02 *M* solution is titrated, the value of n is directly given by the actually measured consumption of titrant.

Hence,

$$x = \frac{100n - 200}{6} \% \quad (3)$$

Multiplying the value of x (actual conversion) by $2 \cdot 10^{-4}$, the concentration of ψ -DAS can be calculated.

The curves of formation of ψ -DAS at various temperatures are shown in Fig. 1.

Examination of the curves presented in Fig. 1 shows that the reaction takes place throughout and unequivocally according to first order.

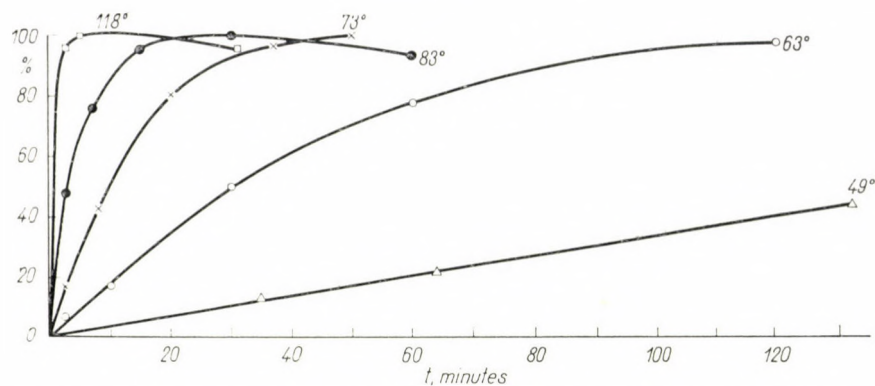


Fig. 1. Curves of formation of ψ -DAS at various temperatures. Initial concentration of DAS: 0.02 M in glacial acetic acid

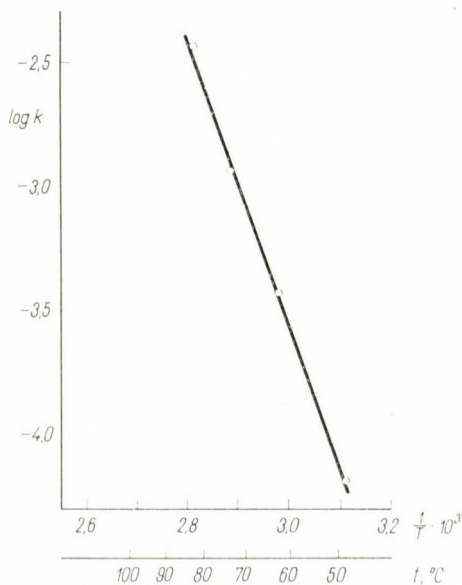


Fig. 2. Validity range of the Arrhenius equation

In Fig. 2, the logarithms of the monomolecular rate constant, calculated from the equation:

$$\frac{d[\psi - \text{DAS}]}{dt} = k [\text{DAS}] \quad (4)$$

are plotted against the reciprocal values of absolute temperature ($^{\circ}\text{K}$).

The activation energy is, calculated from the slope of the straight according to the Arrhenius equation, 27 kcal/mole.

By extrapolation of the rate constant on the basis of Fig. 2, it was found that the half-life of the reaction is in the order of magnitude of several days at room temperature, but only a few seconds at the boiling point of acetic acid. This latter value is nearest to the results of LÁBLER and CERNY [4], though our kinetic data cannot be strictly applied to the technological conditions used by the mentioned authors, because in highly concentrated solutions (10 to 20%) intermolecular interactions may play an appreciably more significant role.

The influence of various paramaters on the reaction rate and conversion was investigated with the aid of the above-discussed method.

It can be seen from the curves presented in Fig. 1 that at higher temperatures, after attaining a conversion rate of 100%, slow further conversion of the formed ψ -DAS must be taken into account, as reported in the literature.

The effect of the quality of acetic acid applied as the solvent was also examined. In the presence of 1.5% of acetic anhydride, the rate of further conversion of ψ -DAS was found to be so high that an appreciable portion of ψ -DAS is already lost when the isomerization reaction is completed. Thus, in this case, the actual conversion rate cannot exceed 70 or 80%.

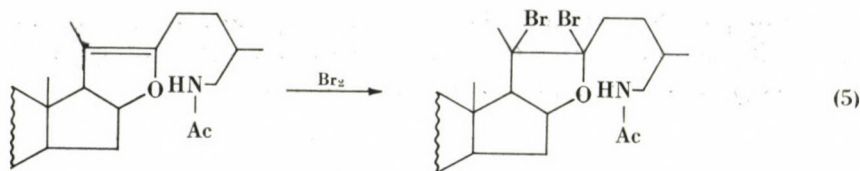
In the presence of water, the rate of the isomerization reaction is markedly increased, however, so is the rate of further conversion. Still, the reaction is by far not so sensitive to the presence of water as to acetic anhydride: conversions as high as 90% were observed even in the presence of 5% of water.

Since the isomerization reaction occurs unequivocally and quantitatively under appropriate conditions; the bromometric method is suitable also for the analysis of DAS of technical grade. Namely, when the isomerization reaction is carried out under analytical conditions (*i.e.*, by boiling 0.05 g of DAS for 5 minutes in 5 ml of anhydrous acetic acid), the isomerized starting material can be measured in form of ψ -DAS in a considerably more sensitive and more characteristic way than before isomerization.

When calculating the results, Equation (3) was applied, taking into account that the impurities undergo bromination on the Δ^5 double bond only. In this way, correct data are obtainable as regards the purity of DAS.

Mechanism of the "anomalous" bromine addition of ψ -diacetylsolasodine

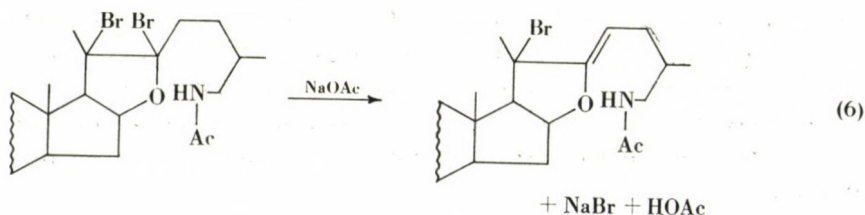
The above-described investigations were based on the analytical method utilizing the "anomalous" bromine addition of ψ -DAS. No data referring to this exceptionally high bromine addition can be found in literature. Still, a similar observation was made by MARKER [6] in the field of steroid sapogenines closely related to solasodine: ψ -sarsasapogenin was found to react with a large quantity of bromine. However, the mechanism of the reaction has not been studied.



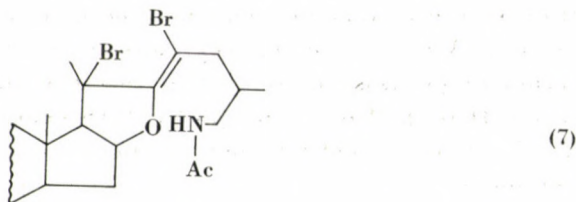
As regards the mechanism of the exceptional bromination of ψ -DAS, we succeeded in establishing with certainty that the second portion of bromine (six equivalents), taken up after the two equivalents of bromine have been added to the Δ^5 double bond, can only be attached to C₂₀ or C₂₂ (which have undergone changes during isomerization) or must be found in their immediate vicinity. (According to our model experiments, primary acetamino compounds do not take up any bromine under the applied experimental conditions.)

Thus, the third and fourth equivalents of bromine are obviously added to the double bond $\Delta^{20(22)}$ formed during isomerization. (Compounds of vinyl ether character readily undergo bromination [7]).

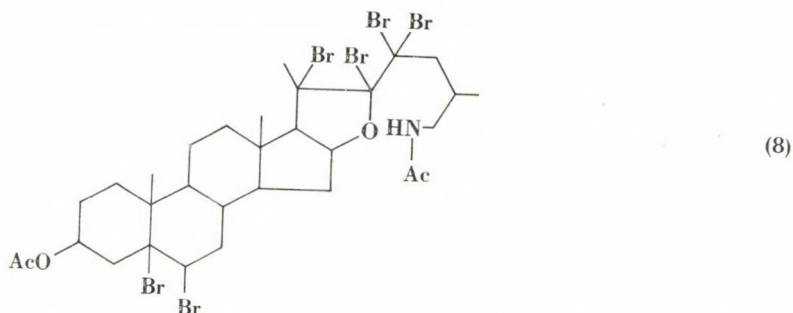
However α,β -dibromo ethers obtainable by the bromination of vinyl ethers are very unstable, and they are capable of conversion into β -bromovinyl ethers by spontaneously splitting off hydrogen bromide [7–11]. In the present case, that results in the formation of a Δ^{22} double bond (6). This reaction is promoted by the presence of sodium acetate, and under such conditions it may take place instantaneously.



The compound formed, having again vinyl ether structure, undergoes bromination at the double bond Δ^{22} (fifth and sixth equivalents of bromine), followed by the elimination of another molecule of hydrogen bromide. Consequently, a β -bromovinyl ether structure (7) is formed by the repeated creation of the Δ^{22} double bond.



Compounds containing bonds of this type also readily undergo bromination [9], affording, after the uptake of the seventh and eighth equivalents of bromine, a 5,6,20,22,23,23-hexabromo derivative (8).



This product is also unstable, however, as there is no mobilizable hydrogen atom in the immediate vicinity of the critical C₂₂ atom, the conversion of the compound can no longer be an instantaneous reaction, therefore, the titration may be completed at this stage with a sharp end-point.

Evidence for the eventual decomposition of the hexabromo compound was obtained in the following way: When the sodium acetate remaining in the reaction mixture was determined, by means of perchloric acid, a few minutes after the bromometric titration the disappearance of about four equivalents of sodium acetate was observed; while in another sample allowed to stand for some hours, the disappearance of five equivalents of sodium acetate per mole of *ψ*-DAS was found. In contrast to the two moles of hydrogen bromide instantaneously split off according to the above-discussed scheme, this means the elimination of further two and three moles of hydrogen bromide, respectively. In accordance with this observation, a tribromo derivative could be actually isolated from the solution after completion of the bromometric titration.

The decomposition of the hexabromo compound may take place in several ways.

In the first line, one must take into account the formation of further double bonds. This view is substantiated by the fact that after attaining the end-point of the bromometric titration the reaction mixture is still capable of taking up slowly appreciable amounts of bromine.

Also the cleavage of the bromine atom attached to C₂₂ with the hydrogen atom of the acetamino group may occur in all probability, resulting in ring closure. (A reaction of this type was observed by MARKER [12] in the bromination of *ψ*-sarsasapogenin). This reaction route is supported by the observation that the band at 6.6 μ of *ψ*-DAS, characteristic of the —NH—Ac group [2], is almost completely missing in the infrared spectrum of the tribromo compound.

Lastly, the possibility of acetolysis of the geminal dibromo bond under the action of sodium acetate must be considered. This reaction is made plausible by the fact that the intensity of the C=O band at 5.8μ in the infrared spectrum of the tribromo compound is significantly higher than that of the corresponding band of ψ -DAS.

However, the above described reactions are no longer instantaneous processes, and they are not unequivocal and quantitative conversions, either. Thus it is not surprising that attempted, 5,6-debromination [13], by heating with potassium iodide, of the tribromo compound, gave a monobromo product which was shown by thin-layer chromatography to consist actually of a mixture of several substances.

Thanks are due to Miss GABRIELLA FARKAS for the infrared analyses, and to Miss MÁRIA KAPÁS for her valuable assistance in the experimental work.

SUMMARY

A bromometric method based on catalytic bromine addition has been evolved for the determination of ψ -diacetylsolasodine. The equivalent weight is equal to 1/8 of the molecular weight in this reaction. The suggested method has allowed the kinetic investigation of the isomerization reaction of diacetylsolasodine. The effect of temperature and of other factors on the reaction rate on the conversion have been established. The activation energy of the reaction is 27 kcal/mole.

The probable mechanism of the exceptionally high bromine addition, which is the basis of the suggested analytical method, is presented.

REFERENCES

1. GÖRÖG, S.: Magyar Kém. Folyóirat **70**, 161 (1964); Acta Chim. Hung. **47**, 1 (1966).
2. SATO, Y., IKEKAWA, N., MOSETTIC, E.: J. Org. Chem. **25**, 783 (1960).
3. SCHREIBER, K.: German Democratic Republic, Patent No. 18 125.
4. LÁBLER, L., CERNY, V.: Tagungsberichte Nr. 7, Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin, 1961. S. 207.
5. BITE, P., TUZSON, P.: Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **10**, 235 (1958).
6. MARKER, R. E., ROHRMANN, E.: J. Am. Chem. Soc. **62**, 521 (1940).
7. FAVORSKII, A. E., SHCHUKINA, M. N.: Zhurn. Obshch. Khim. **17**, 1 (1943).
8. FAVORSKII, A. E., SHCHUKINA, M. N.: Zhurn. Obshch. Khim. **15**, 385 (1945).
9. SHCHUKINA, M. N.: Zhurn. Obshch. Khim. **18**, 1350 (1948).
10. SHOSTAKOVSKII, M. F., BOGDANOVA, A. V.: Zhurn. Obshch. Khim. **17**, 565 (1947).
11. SHOSTAKOVSKII, M. F., KOGAN, Y. B., SHIDELKOVSKAYA, F.: Zhurn. Obshch. Khim. **17**, 945 (1947).
12. MARKER, R. E., TSUKAMOTO, T., TURNER, D. L.: J. Am. Chem. Soc. **62**, 2525 (1940).
13. WALL, M. E., JONES, H. W.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 3222 (1957).

Zur Analytik der Steroide, IV

Bromometrische Untersuchung der Isomerisierung des Diacetylsolasodins

S. GÖRÖG

Zusammenfassung. Zur Bestimmung des ψ -Diacetylsolasodins wurde eine auf katalytische Bromaddition fußende bromometrische Methode entwickelt. Das Äquivalentgewicht ist dabei 1/8 des Molekulargewichts gleich. Die Methode ermöglicht die kinetische Untersuchung der

Isomerisierung des Diacetylsolasodins. Die Wirkung der Temperatur und anderer Faktoren auf die Geschwindigkeit und Umsetzung der Reaktion wurde ermittelt. Für die Aktivierungsenergie der Reaktion ergab sich der Wert 27 kcal/Mol.

Der wahrscheinliche Mechanismus der als Grundlage der analytischen Methode dienenden außerordentlich großen Bromaddition wird vorgelegt.

Данные к аналитике соединений, имеющих скелет стерана, IV

Бромометрическое исследование изомеризации диацетил-соласодина (ДАС)

Ш. ГЕРЁГ

Резюме. Разработали бромометрический метод, основанный на каталитическом присоединении брома, для определения ψ -ДАС. Эквивалентный вес составляет восьмую часть молекулярного веса. Метод дает возможность изучения кинетики изомеризации ДАС. Определили влияние температуры и других факторов на скорость реакции и конверсию. Нашли, что энергия активации реакции равна 27 ккал/моль.

Дается вероятный механизм чрезвычайно большого присоединения брома, представляющего основу аналитического метода.

Dr. Sándor GÖRÖG; Budapest X. Cserkesz u. 63.

STERIODS, I

SYNTHESES OF 16 α -HYDROXYMETHYLPROGESTERONE.

MECHANISM OF THE HYDROLYSIS OF 16 α -CYANO- Δ^5 -PREGNENE-3 β ,20 β -DIOL

Ö. K. J. KOVÁCS, M. HALMOS and J. SZABÓ

(*Institute of Organic Chemistry, University of Szeged*)

Received January 19, 1965

It is known that the effect of biologically active steroids, particularly that of adrenocorticoids can be influenced by substitutions on C₁₆. In the pregnane series, in the course of researches into the effect of various substituents, the 16-CH₂-X group was first mentioned in 1958 [1]. The greatest interest has been attached to the addition of hydrogen cyanide to the Δ^{16} -bond. The majority of papers dealing with this subject [1—13] are devoted to further reactions of the 16 α -nitril group, to the stereochemical changes involved, and to the determination of the configurations of the products. Chloroform and bromoform have also been added to the Δ^{16} -bond [14]. On subjecting the formed 16 α -CX₃ trihaloid derivative to partial hydrolysis, the corresponding 16 α -CH₂-halogen derivatives have been obtained [15—17]. The 16 α -CH₂NO₂ derivative has been prepared [18] with nitromethane. By treating 16 α ,17 α -cyclomethylene- Δ^5 -pregnene-3 β -ol-20-one with hydrogen halides in the presence of boron fluoride catalyst, it was possible to prepare again 16 α -CH₂-halogen derivatives [19, 20]. Halogenation by N-halosuccinimide of 16-methylene-17 α -hydroxypregnane derivatives [21, 22] afforded 16 β -CH₂-halo-16 α ,17 α -oxidopregnane derivatives which could be converted into 16-halo-methylene- and 16-halomethyl- Δ^{15} -steroids.

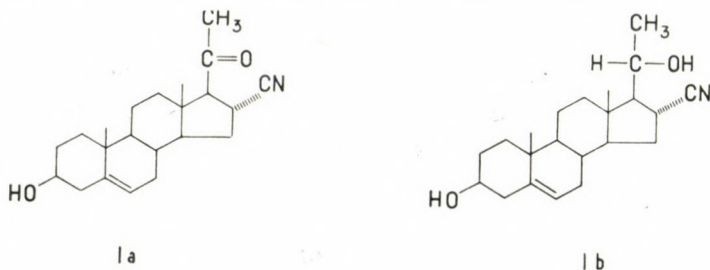


Fig. 1

Our experiments to prepare 16-CH₂-X-pregnane derivatives were started in 1960, taking into account the results of ROMO [1], ELLIS, PETROW and WEDLAKE [2], and MAZUR and CELLA [3] already known at that time. On

subjecting 16 α -carbomethoxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (III d) [3] or 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone acetate (IV b) [3] to reduction with lithium aluminium hydride, 16 α - and 16 β -hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (Va and VIa), respectively, were obtained. Our attempts to selectively acetylate the primary hydroxyl group of VIa failed, but we succeeded in preparing from Va the 16 α -benzoyloxymethyl derivative (Vb) which could be converted into the corresponding progesterone derivative (VIIIc) [24] with the aid of the Jones reagent [23]. Meanwhile, a paper was published by

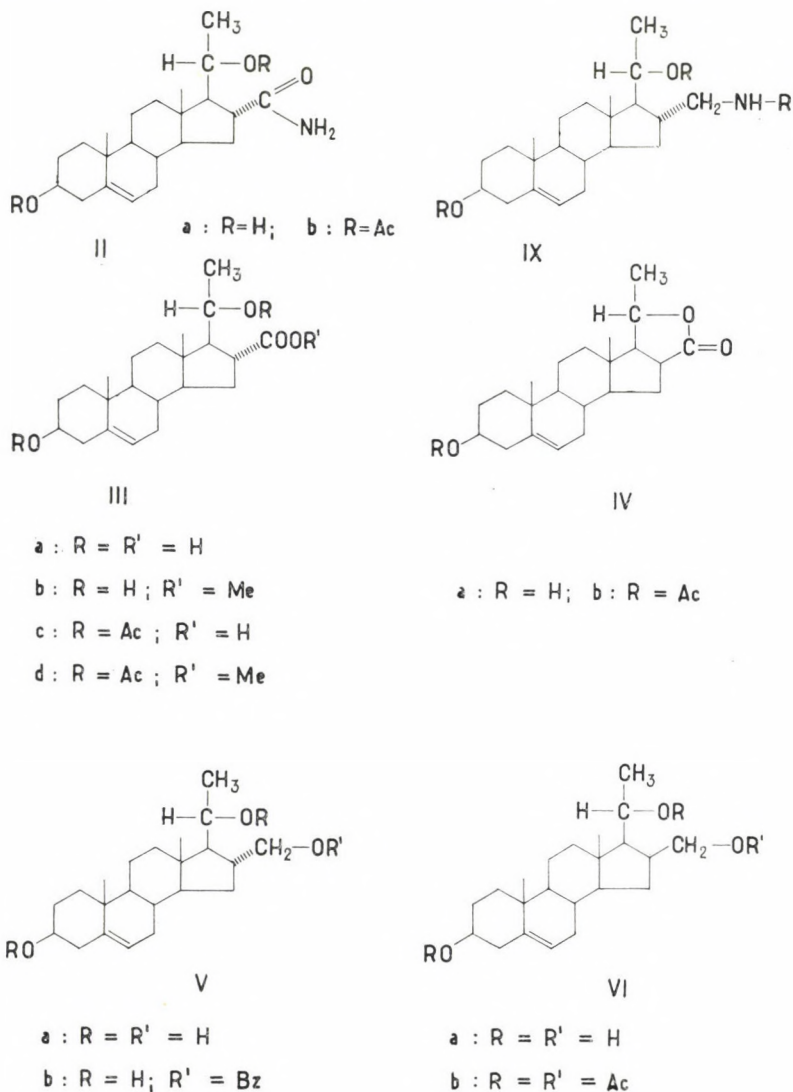


Fig. 2

BEAL and PIKE [4b] who achieved the hydrolysis of the 16 α -cyano group in the series of 11-oxopregnane and Δ^5 -pregnene derivatives and the further conversion of the products in a way that the C₂₀ and C₃ carbonyl functions were protected in the form of a cycloethylene ketal.

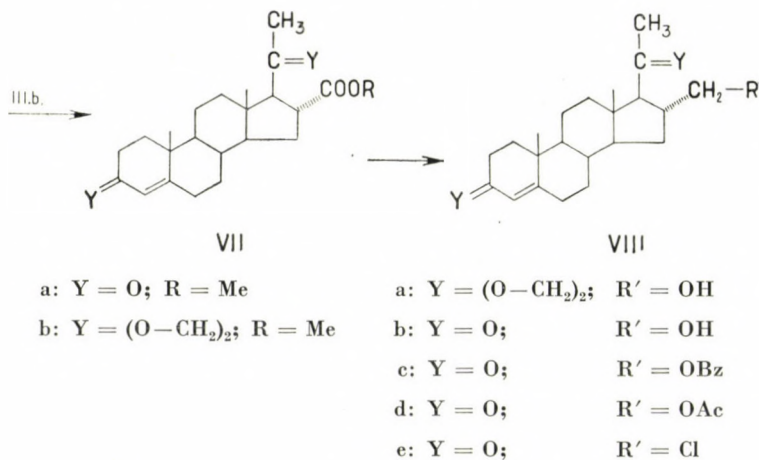


Fig. 3

This principle has been applied by us to **IIIb** which was converted in two oxidation steps into the corresponding diketone (**VIIa**), and further into 3,20-bis-cycloethylene ketal (**VIIIb**). Reduction of this latter compound with lithium aluminium hydride and acid hydrolysis of the product afforded the expected 16 α -hydroxymethyl progesterone (**VIIIb**) [24]. After termination of these experiments, the communication of HELLER, STOLAR and BERNSTEIN [6] became available to us. These authors obtained the key compound (**VIIIb**) on the basis of the same principle though in another way.

In both of our syntheses of 16 α -hydroxymethyl-progesterone we used 16 α -carbomethoxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIb**) as the starting material which was prepared by treating the corresponding 16 α -carboxylic acid (**IIIa**) with diazomethane. There are some data in literature [25] according to which isomerization of the carboxyl group caused by diazomethane is presumed in similar reactions. In order to exclude this possibility, 16 α -carboxy-3 β ,20 β -diol

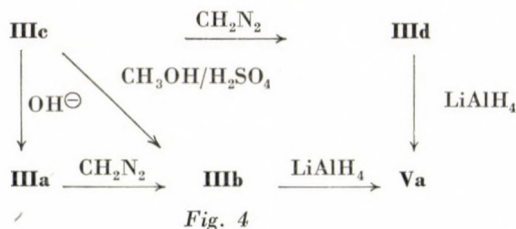


Fig. 4

diacetate (**IIIc**) was allowed to react, on the one hand, with diazomethane (Fig. 4) affording 16 α -carbomethoxy-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIId**), and, on the other, with methanolic sulphuric acid, leading to 16 α -carbomethoxy-3 β ,20 β -diol (**IIIb**). This latter compound has also been prepared by the reaction of 16 α -carboxy-3 β ,20 β -diol (**IIIa**) with diazomethane. Reduction with lithium aluminium hydride of the compounds **IIIb** and **IIIId** prepared by different methods of esterification gave the same substance, 16 α -hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Va**), as shown by mixed m. p. determination, thin-layer chromatography, and a direct comparison of the infrared spectra (Fig. 4).

In subsequent experiments, 16 α -chloromethyl-progesterone (**VIIIe**) was prepared according to VILLOTTI, HALPERN and BOWERS [20]. Subjecting this compound to solvolysis under various conditions (such as NaOAc/AcOH; BF₃/AcOH; NaOAc/EtOH), the substance was recovered unchanged and was not converted into the expected compound (**VIIId**).

In the hydrolysis of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Ib**) MAZUR and CELLA [3] obtained a mixture of the two C₁₆ isomers (**IIIa** and **IVa**) (their acetates when separated on silica gel gave 29% of **IIIc** and 20% of **IVb**). At the beginning of our present investigations we presumed that during hydrolysis one of the isomers is converted into the other by inversion. Since for preparative reasons it was desirable to shift the reaction in favour of the predominant formation of one or the other isomer, the progress of conversion was followed by thin-layer chromatography. Our qualitative tests showed that

a) the two isomers (**IIIa** and **IVa**) appeared almost at the same time in the reaction mixture, and their quantities increased in the same proportion during the hydrolysis,

b) instead of 72 hours given originally [3], the hydrolysis took place practically in 9 hours,

c) a new substance of low *R_f* value appeared at the beginning of hydrolysis which disappeared in the seventh hour. The progress of this process was also followed by infrared spectrophotometry. The absorption of the 4.5 μ valence band (Fig. 5a) of the nitril group (**Ib**) and that of the 6.02 μ valence

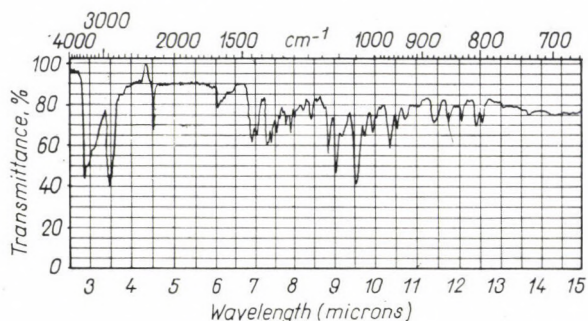


Fig. 5a. Infrared spectrum of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Ib**)

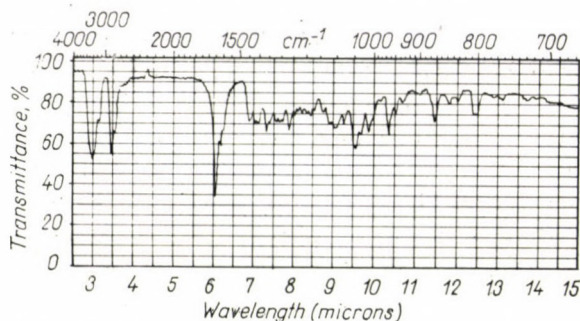


Fig. 5b. Infrared spectrum of 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (IIa)

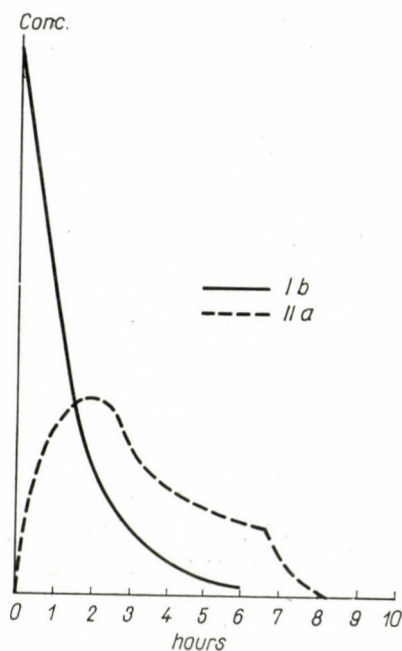


Fig. 5c. Changes in the concentrations of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol and of 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol during alkaline hydrolysis

band (Fig. 5b) of the carbonyl group of the amide (IIa) served for the characterization of the composition of the samples withdrawn periodically (Fig. 5c).

When the hydrolysis was interrupted in the third hour, a new substance could be isolated from the reaction mixture by preparative thin-layer chromatography. This substance (m. p. 298–300°; $[\alpha]_D^{20}$ –68°; $c = 0.39$, chloroform), according to the analytical data and infrared spectrum, proved to be a 16-carboxamido-pregnane derivative (Fig. 6, IIa). The steric position of the carboxamido group was verified by synthesis, namely, the reduction of Ib and

IIa with lithium aluminium hydride afforded the same aminomethyl compound (**IXa**), and treatment with pyridine-acetic anhydride gave the same triacetate (**IXb**). After publication of an excellent and detailed paper by CRABBÉ and coworkers [7], considering the slightly different physical constants of our **IIa** prepared from 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β -ol-20-one by reduction with sodium borohydride (m. p. 283–285°; $[\alpha]_D -77^\circ$; $c = 0.15$, chloroform), we synthesized 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIb**) starting from **IIIa** [7], then converted the diol carboxamide (**IIa**), isolated by us from the hydrolysis of **Ib**, into diacetate (**IIb**) in pyridine-acetic anhydride. Substances **IIb** obtained in these two different ways were found to be identical by the direct comparison of the infrared spectra and by mixed m. p. determination. When the isolated **IIa**-amide and the synthesized **IIb** were subjected to hydrolysis under the conditions applied in the hydrolysis of **Ib**-nitrile [3],

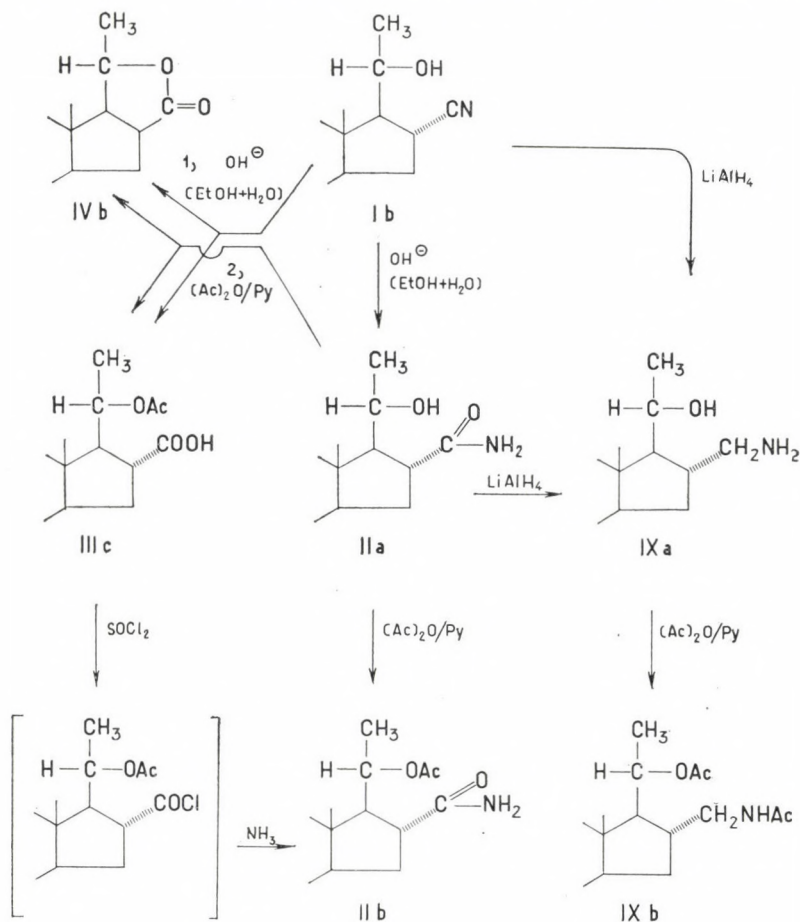


Fig. 6

a nearly 1 : 1 mixture of **IIIa** and **IVa** resulted, according to the analysis by thin-layer chromatography. After acetylation of the hydrolyzate, the spots of **IIIb** and **IVb** appeared on the chromatogram in similar ratio.

Considering the above experimental evidence, the mechanism presented in Fig. 7 was suggested [26] for the interpretation of the process



occurring under the experimental conditions given by MAZUR and CELLA [3]. Namely, the mechanism presented by CRABBÉ *et al.* [7] for the hydrolysis of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β -ol-20-one (**Ia**) could not be applied to the 20 β -ol derivative (**Ib**). The mechanism suggested by us (Fig. 7) takes into account, in turn, besides the alkaline isomerization of the 16 α -nitrilo group [12, 27–29], also a similar isomerization of the 16 α -carboxamido group. It also appeared reasonable to suppose that in the presence of 16 β -groups, owing to the favourable steric arrangement, the deprotonated 20 β -OH may participate as a neighbouring group in the reaction.

Taking into account that in our preliminary experiments neither



nor



isomerization was observable under the conditions specified by MAZUR and CELLA [3], we presumed in the general interpretation of the reaction [26b] that the C₁₆ inversion “involved one of the compounds which still contained nitrogen”.

CRABBÉ, ROMO and coworkers, referring to our results [26b], summarized their views on the problem in a recent preliminary communication [12a] and in a subsequent paper [12b]; they presented a new mechanism (Fig. 8), differing from their previous scheme [7], to interpret the hydrolysis involving partial inversion of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β -ol-20-one (**Ia**) and of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Ib**) applied also in our experiments.

According to this mechanism, of the processes **Ib** $\rightarrow$ **X** and **Ib** $\rightarrow$ **IIa** the abnormal one is the quicker. Thus, the lactone **IVa**, formed by C₁₆-isomerization, is the main product (kinetic product) which is converted under the applied reaction conditions into the *trans* acid, **IIIa** owing to thermodynamical reasons, by another C₁₆-isomerization (thermodynamic product).*

* In the abnormal direction of the above mechanism the use of the lactone form (**IVa**) is purely formal, because, under the conditions of hydrolysis, the 16 α - and 16 β -acids are present as salts. Thus, in our experiments we succeeded in isolating the potassium salt of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol corresponding to **IVa**.

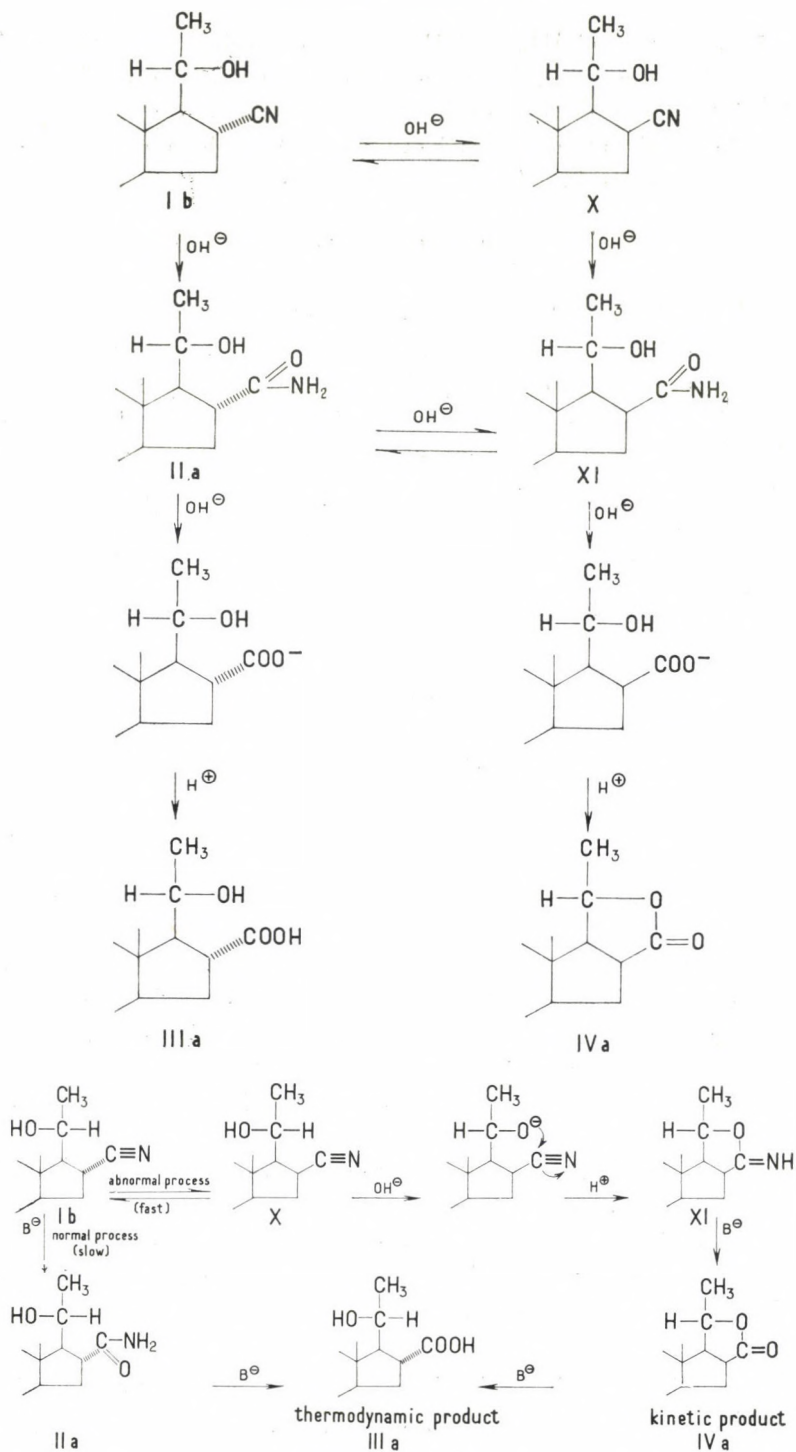


Fig. 7

However, the mechanisms given earlier [7] and the one explaining the partially new facts [12] refer to other experimental conditions of hydrolysis [7] (ethylene glycol : water : potassium hydroxide ratio 10 : 1 : 0.225; one hour) than those used by MAZUR and CELLA [3] (ethanol : water : potassium hydroxide ratio 10 : 50 : 2, 10 hours). On reproducing the experiments of CRABBÉ *et al.* [7] we found that in ethylene glycol **I** was converted mainly into **IVa**, but within the 30 hours period stated by the mentioned authors, the isomerization **IVa** $\rightarrow$ **IIIa** occurred only to a small extent. In our opinion the observation [12], presented as an evidence in favour of the abnormal process, that the hydrolysis of **X**, prepared from the corresponding 16 β -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β -ol-20-one by reduction with sodium borohydride, affords 54% of 16 β -lactone (**IVa**) and 20% of 16 α -acid (**IIIa**), can be interpreted not only by the equilibrium **IVa** $\rightleftharpoons$ **IIIa**, but also by the equilibria **Ib** $\rightleftharpoons$ **X** and **IIa** $\rightleftharpoons$ **XI**.

In the knowledge of what has been said above [12], the experiments for the isomerization of **IIIa** and **IVa** claimed to lead to equilibrium, were repeated by us under the conditions described by MAZUR and CELLA [3]. However, the presence of the other isomer could not be detected even after a reaction period of 96 hours. As the isolated **IIa** gave under similar conditions a nearly 1 : 1 mixture of **IIIa** and **IVa**, without taking into account the structures of the intermediates, in our opinion our original presumption as regards the mechanism of isomerization [26] appears to be verified.

Experimental

16 α -Cyano- Δ^5 -pregnene-3 β -ol-20-one (**Ia**)

On reacting $\Delta^{5,16}$ -pregnadiene-3 β -acetoxy-20-one in methanol with sodium cyanide according to ROMO [1], 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β -ol-20-one was obtained, m. p. 233–234°; $[\alpha]_D^{20} +16^\circ$ ($c = 0.9$; CHCl_3); infrared spectrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3.0, 4.5, 5.9 μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_2$ (341.47). Calcd. C 77.38; H 9.15; N 4.10%. Found C 77.47; H 9.07; N 4.22%.

16 α -Cyano- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Ib**)

The compound was prepared according to MAZUR and CELLA [3] by reduction with sodium borohydride, m. p. 232–233°; $[\alpha]_D^{20} -74^\circ$ ($c = 0.5$; dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 2.9, 4.5 μ .

Alkaline hydrolysis of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Ib**)

A solution of 20 g of **Ib** in 500 ml of 96% ethanol was heated to boiling, treated with a solution of 100 g potassium hydroxide in 250 ml of water, and the mixture refluxed 12 hours. After the beginning of boiling, 1 ml samples were withdrawn from the reaction mixture in 30 minute periods. These samples were dissolved in 3 ml of 5 *N* hydrochloric acid, the solution extracted with 2 ml of ethylacetate, the extract washed with water, dried over anhydrous sodium sulfate, and the solvent evaporated. Each sample prepared in this way was subjected to thin-layer chromatography (non-bonded alumina, neutral III; layer thickness 0.5 mm; solvent system benzene : ethylacetate, 9 : 1; R_f values: **Ib** 0.77; **IIa** 0.10; **IIIa** 0.00; **IVa**: 0.15).

The spot of the substance of R_f 0.10 (**IIa**) appeared at the beginning of hydrolysis and it disappeared in the seventh hour. The spot of **Ib** was not detectable after the ninth hour. The spots of R_f 0.00 (**IIIa**) and 0.15 (**IVa**) were observed already in the first samples, in nearly

equal amounts. These samples were also subjected to infrared analysis (*Perkin—Elmer Infra-red* 137, in KBr discs). The absorption of the carbonyl stretching bands of $4.5\ \mu$ of the nitrile (**Ib**) and of $6.0\ \mu$ of the amide (**IIa**) served for the characterization of the composition of the samples (Fig. 5c).

On allowing the above-mentioned hydrolyzate, after boiling for 12 hours, to stand overnight at room temperature, a white crystalline substance could be separated; it was washed with some ethanol and dried. Up to 300° no melting was observable. 1.4 g of this substance which proved to be the potassium salt of 16β -carboxy- Δ^5 -pregnene- $3\beta,20\beta$ -diol was dissolved in 50 ml of 50% hot aqueous ethanol, the solution filtered, treated with 20 ml of concentrated hydrochloric acid, and the precipitated crystal needles were washed with water, dried and recrystallized from ethyl acetate to yield 0.7 g of fine needles of 16β -carboxy- Δ^5 -pregnene- $3\beta,20\beta$ -diol-16,20-lactone (**IVa**), m. p. $242-245^\circ$; $[\alpha]_D^{20} -32^\circ$ ($c = 0.2$, dioxan), infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 2.9, $5.7\ \mu$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (344.47). Calcd. C 76.70; H 9.34. Found C 76.60; H 9.27%.

The filtrate of the above hydrolyzate was acidified with concentrated hydrochloric acid, the precipitate filtered off and dried. 4 g of the product was heated two hours on a water bath with a mixture of 20 ml of acetic anhydride and 20 ml of pyridine, diluted with 200 ml of water, and extracted with 5×20 ml of chloroform; the extracts were combined, washed with 3×50 ml of 5% hydrochloric acid and 2×50 ml of water, dried over anhydrous sodium sulfate, and the solvent was evaporated. The amorphous residue was subjected to chromatography on silica gel (120 g; cf. Table I).

Table I
Fractions obtained on chromatography (silica gel)

No. of fraction	Weight of fraction g	Consistency	Eluting solvent system	
			benzene %	ethyl acetate %
1	0.0077	crystalline	95	5
2	0.2055	crystalline	95	5
3	0.9755	crystalline	95	5
4	0.5135	crystalline	95	5
5	0.3115	crystalline	95	5
6	0.1850	crystalline	95	5
7	0.1525	amorphous	95	5
8	0.1290	amorphous	95	5
9	0.1140	amorphous	95	5
10	0.0850	amorphous	95	5
11	0.0865	amorphous	95	5
12	0.1020	amorphous	95	5
13	0.0595	amorphous	95	5
14	0.1670	crystalline	90	10
15	0.5810	crystalline	90	10
16	0.0630	crystalline	90	10
17	0.0135	crystalline	90	10
18	0.0000	—	90	10
19	0.0520	amorphous	0	100
Total 3.8037				

Combining fractions 2–11, and recrystallizing from ethanol gave crystal needles of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone acetate (**IVb**), 0.8 g, m. p. 237–240°; $[\alpha]_D^{20}$ –36° (c = 0.5, dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 5.7, 8.0 μ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (386.51). Calcd. C 74.58; H 8.87%. Found C 74.54; H 8.85%.

The combined fractions 14–17 were recrystallized, by suspending the material in hot cyclohexane and adding as much ethyl acetate as needed to get a clear solution. Yield: 0.7 of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIc**), m. p. 186–188°; $[\alpha]_D^{20}$ –52° (c = 0.5 dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 2.9, 5.7, 8.0 μ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_6$ (446.56). Calcd. C 69.92; H 8.85%. Found C 69.97; H 8.72%.

16 β -Carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone (**IVa**)

A solution of 1 g of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone acetate (**IVb**) in 100 ml of methanol was mixed with 10 g of potassium hydroxide in 20 ml of water; the mixture was boiled an hour, diluted with an equal volume of water and acidified with 10% hydrochloric acid. The white precipitate was filtered off, washed with water and dried (0.79 g); m. p. 237–239°. Recrystallization from anhydrous methanol yielded 0.61 g (68%) of **IVa**, m. p. 241–242°; $[\alpha]_D^{20}$ –31° (c = 0.5, dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 2.9, 5.7 μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (344.47). Calcd. C 76.70; H 9.34%. Found C 76.62; H 9.27%.

16 α -Carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIa**)

A solution of 446 mg of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIc**) in 50 ml of methanol was treated with a solution of 5 g of potassium hydroxide in 10 ml of water. The mixture was refluxed 6 hours, evaporated to 1/3 volume, acidified with concentrated hydrochloric acid, diluted with water to threefold volume, and the precipitated substance filtered. Recrystallization from anhydrous methanol gave 282 mg (77%) of **IIIa**, m. p. 289–292°; $[\alpha]_D^{20}$ –75° (c = 0.5, dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 2.9, 5.7 μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (362.49). Calcd. C 72.89; H 9.45%. Found C 72.78; H 9.52%.

Isolation of 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIa**) by preparative thin-layer chromatography

The mixture of 1 g of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Ib**) in 25 ml of 96% ethanol and 5 g of potassium hydroxide in 12.5 ml of water was refluxed 3 hours. After cooling, 100 ml of 15% hydrochloric acid was added, the precipitated substance filtered, washed with water, dried and subjected to chromatography (sheets of 20 $\times$ 25 cm, non-bonded alumina, neutral **III**; solvent system benzene : ethyl acetate 1 : 1).

After developing the chromatogram, the band of the same position as the standard substance was removed from the sheet, extracted with ethyl acetate, and evaporated. On recrystallizing the residue from 1 : 1 dioxan : *n*-hexane, 205 mg of **IIa** was obtained, m. p. 295–300° (decomposition; from 200° upwards, the crystal structure of the substance underwent alteration); $[\alpha]_D^{20}$ –77° (c = 0.1, chloroform); infrared spectrum $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 2.9, 3.1, 6.0, 6.2 μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}$ (361.50). Calcd. C 73.09; H 9.76; N 3.87%. Found C 73.07; H 9.66; N 3.98%.

16 α -Carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**II b**)

(a) 2 ml of acetic anhydride was added to a solution of 96 mg of 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIa**) in 6 ml of pyridine. After allowing the mixture to stand overnight, it was diluted with water, the precipitated substance filtered, washed and dried. Recrystallization from methanol gave 73 mg (62%) of 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIb**), m. p. 203–204°; $[\alpha]_D^{20}$ –56° (c = 0.5, chloroform); infrared spectrum $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3.1, 5.8, 6.0, 6.1, 8.0 μ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N}$ (445.57). Calcd. C 70.08; H 8.82%. Found C 70.06; H 8.70%.

(b) When a benzene solution of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIc**) was converted with thionyl chloride into the acid chloride according to CRABBÉ *et al.* [7], and the chloride reacted with ammonia to give the amide, the recrystallized product, 16 α -carbox-

amido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIb**), had the same physical constants (m. p. 202–204°; $[\alpha]_D^{20}$ –56°, c = 0.5, chloroform) and the same infrared spectrum as the substance prepared according to (a).

16 α -Aminomethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IXa**)

(a) A solution of 3.4 g of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β -ol-20-one (**Ia**) in 300 ml of anhydrous tetrahydrofuran was added to a suspension of 3 g of lithium aluminium hydride in 200 ml tetrahydrofuran. After boiling the mixture under reflux for 20 hours, it was decomposed with water under cooling, the formed precipitate filtered off, washed with tetrahydrofuran, and the filtrate evaporated after drying with anhydrous sodium sulfate. Repeated recrystallizations from methanol gave 1.42 g (41%) of 16 α -aminomethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IXa**), m. p. 247–250°; $[\alpha]_D^{20}$ –82° (c = 0.2; ethanol); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 3.0, 3.1, 6.3 μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{N}$ (347.52). Calcd. C 76.03; H 10.73; N 4.03%. Found C 75.95; H 10.58; N 4.32%.

When 16 α -aminomethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IXa**) was heated 2 hours with acetic anhydride in pyridine, N-acetyl-16 α -aminomethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IXb**) could be isolated in the usual way, m. p. 184–186°; $[\alpha]_D^{20}$ –66° (c = 0.5, chloroform); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 3.1, 5.8, 6.1, 8.0 μ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{O}_5\text{N}$ (473.73). Calcd. C 71.01; H 9.15; N 2.96%. Found C 70.92; H 9.05; N 3.02%.

(b) 88 mg of 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIb**) was reacted with lithium aluminium hydride in the way described under (a). After recrystallization, 28 mg (40%) of 16 α -aminomethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IXa**) was obtained, m. p. 246–249°; $[\alpha]_D^{20}$ –81° (c = 0.2, ethanol); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 3.0, 3.1, 6.3 μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{N}$ (247.52). Calcd. C 76.03; H 10.73; N 4.03%. Found C 75.92; H 10.59; N 4.21%.

N-Acetyl-16 α -aminomethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IXb**) prepared from the above substance, on basis of its physical constants and infrared spectrum, proved to be identical with the product obtained according to (a).

Alkaline hydrolysis of 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIa**)

A mixture of 35 mg of 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIa**) in 0.9 ml of 95% ethanol, and 17 mg of potassium hydroxide in 0.45 ml of water was refluxed for 12 hours. The reaction mixture was treated with hydrochloric acid and subjected to thin-layer chromatography as described above in the alkaline hydrolysis of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Ib**). By extracting the appropriate fronts, 9 mg of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone (**IVa**, m. p. 243–245°; $[\alpha]_D^{20}$ –31°, c = 0.1, dioxan), and 7 mg of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIa**, m. p. 290–292°; $[\alpha]_D^{20}$ –75°, c = 0.2, dioxan) were obtained. Acetylation of **IVa** (pyridine–acetic anhydride) afforded 5 mg of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone acetate (**IVb**; m. p. 238–240°), while similar acetylation of **IIIa** gave 3 mg of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-3,20-diacetate (**IIIc**; m. p. 186–188°). On the basis of mixed m. p. determination and the infrared spectra, both acetylated products were identical with the authentic substances.

Alkaline hydrolysis of 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-3,20 diacetate (**IIb**)

45 mg of 16 α -carboxamido- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-3,20 diacetate (**IIb**) was hydrolyzed as described for **IIa**, treated with acid, and subjected to thin-layer chromatography. Yield: 12 mg of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone (**IVa**; m. p. 242–245°; $[\alpha]_D^{20}$ –32°, c = 0.15, dioxan), and 9 mg of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIa**; m. p. 289–292°; $[\alpha]_D^{20}$ –74°, c = 0.2, dioxan). Acetylation of **IVa** yielded 6 mg of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone acetate (**IVb**; m. p. 238–240°), while acetylation of **IIIa** gave 4 mg of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIb**; m. p. 187–188°). On basis of the mixed m. p. determination and the infrared spectra, both acetylated products were identical with the authentic substance.

Attempted isomerization of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone (**IVa**)

(a) A mixture of 200 mg of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone (**IVa**) in 5 ml of 95% ethanol, and 1 g of potassium hydroxide in 4 ml of water was boiled 72 hours

under reflux. After treatment with hydrochloric acid as described above, only unchanged 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone (**IVa**) could be detected in the thin-layer chromatogram of the crude product. On recrystallization from anhydrous methanol, 172 mg (86%) of pure **IVa** was obtained; m. p. 241–242°; $[\alpha]_D^{20}$ –31° (c = 0.5, dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 2.9, 5.7 μ .

(b) 225 mg of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20 lactone (**IVa**) in 10 ml of ethylene glycol was mixed with 225 mg of KOH in 1 ml of water; the mixture was refluxed for 30 hours, diluted with water to five times of the original volume, acidified to pH = 1 with 10% HCl, and extracted with five 50 ml portions of ethyl acetate. The thin-layer chromatogram of the extract revealed the presence of only a minute amount of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIa**) in addition to large quantities of the unchanged starting material (**IVa**). Recrystallization from methanol of the residue obtained on evaporating the extract gave 140 mg of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,2-lactone (**IVa**), m. p. 240–242°; $[\alpha]_D^{20}$ –30° (c = 0.5, dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 2.9, 5.7 μ .

(c) The experiment of alkaline isomerization described under (b) was repeated with a refluxing period of 90 hours. The results obtained for the ratio of **IVa** to **IIIa** were similar.

(d) Repeating the experiments described under (a) and (b) with 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone acetate (**IVb**) gave analogous results.

Attempted isomerization of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIa**)

(a) A mixture of 200 mg of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIa**) in 5 ml of 95% ethanol and 1 g of potassium hydroxide in 4 ml of water was refluxed 72 hours. After treatment with hydrochloric acid, as described in the previous experiments, the crude product was subjected to thin-layer chromatography; the presence of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone (**IVa**) could not be detected. Recrystallization of the crude product from methanol yielded 164 mg (82%) of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIa**), m. p. 288–291°; $[\alpha]_D^{20}$ –75° (c = 0.5, dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 2.9, 5.7 μ .

(b) On repeating the experiment described under (a) with 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIc**), similar results were obtained.

16 α -Carbomethoxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIId**)

A solution of 9.1 g of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIc**) in 250 ml of ether was treated with an excess of ethereal diazomethane solution prepared in the conventional way; the mixture was allowed to stand 12 hours at room temperature, and the formed crystal needles were separated by filtration. Yield: 2.2 g of 16 α -carbomethoxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIId**), m. p. 189–190°; $[\alpha]_D^{20}$ –62° (c = 1.0, dioxan). Recrystallization of the residue of the evaporated ethereal mother liquor from a mixture of methanol and ethyl acetate gave further 5.3 g of **IIIId**, m. p. 189–190°; $[\alpha]_D^{20}$ –61° (c = 1.0, dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 5.8, 8.0 μ . A sample for analysis was recrystallized from a 9 : 1 mixture of anhydrous ethyl acetate and methanol, affording a substance of m. p. 189–90°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_6$ (460.59). Calcd. C 70.40; H 8.75%. Found C 70.09; H 8.52%.

16 α -Carbomethoxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIb**)

(a) A solution of 5 g of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIa**) in 200 ml of methanol was treated in the usual way with an excess of ethereal diazomethane solution. After allowing the mixture to stand 30 minutes, it was evaporated and the residue recrystallized from a mixture of anhydrous methanol and ether, affording 4.1 g (80%) of crystal needles of **IIIb**, m. p. 178–180°; $[\alpha]_D^{20}$ –75° (c = 0.2, chloroform); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 3.0, 5.8 μ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (376.51). Calcd. C 73.36; H 9.64%. Found C 73.18; H 9.47%.

(b) 1 ml of concentrated sulfuric acid was added to a solution of 446 mg of 16 α -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIc**) in 50 ml of anhydrous methanol, and the mixture refluxed six hours, evaporated to half volume, diluted with 50 ml of water, the precipitated substance filtered off, dried and repeatedly recrystallized from a mixture of anhydrous methanol and ether to yield 241 mg (64%) of 16 α -carbomethoxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIb**), m. p. 176–179°; $[\alpha]_D^{20}$ –74° (c = 0.2, chloroform). On basis of the mixed m. p. determination and the infrared spectrum, the substance is identical with the authentic compound described under (a).

16 α -Hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (Va)

(a) A solution of 500 mg of 16 α -carbomethoxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**IIIb**) in 20 ml of anhydrous tetrahydrofuran was added during an hour, with stirring, to 1 g of lithium aluminium hydride in 20 ml of anhydrous tetrahydrofuran. After refluxing the mixture for an hour, it was decomposed under cooling with 10 ml of ethyl acetate and 4 ml of water, then filtered. The residue obtained on evaporating the solvents was combined with the pyridine extract of the precipitate on the filter, and recrystallized from a mixture of anhydrous pyridine and *n*-hexane, affording 270 mg (58%) of 16 α -hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Va**), m. p. 226–229°. The substance was repeatedly recrystallized for analysis from anhydrous dioxan, yielding needles of m. p. 230–232°; $[\alpha]_D^{20}$ –84° (*c* = 1.0, anhydrous pyridine); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 3.1 μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$ (348.50). Calcd. C 75.81; H 10.41%. Found C 75.62; H 10.21%.

(b) A solution of 1 g of 16 α -carbomethoxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (**IIIId**) in 50 ml of anhydrous tetrahydrofuran was added during an hour, with stirring, to a mixture of 3 g of lithium aluminium hydride and 100 ml of anhydrous tetrahydrofuran. After refluxing the mixture half an hour, it was decomposed under cooling as described under (a), and the formed product was isolated from the filtrate and from the pyridine extract. Recrystallization of the crude product from a mixture of anhydrous pyridine and *n*-hexane afforded 480 g (63%) of 16 α -hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Va**), m. p. 228–230°; $[\alpha]_D^{20}$ –84° (*c* = 1.0, anhydrous pyridine); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 3.1 μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$ (348.50). Calcd. C 75.81; H 10.41%. Found C 75.70; H 10.30%.

16 α -Benzoyloxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (Va)

3 g of 16 α -hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Va**) was dissolved in a warm mixture of 200 ml of anhydrous dioxan and 2.5 ml of anhydrous pyridine. The solution was cooled to room temperature and reacted with 1 ml of benzoyl chloride. After allowing the mixture to stand 12 hours, another 1 ml of benzoyl chloride was added, again allowed to stand 12 hours, and a third portion of 1 ml of benzoyl chloride added. After addition of the third portion, the reaction mixture was let to stand 24 hours, concentrated to 20 ml, and diluted with a tenfold volume of water. The precipitated amorphous substance was separated by filtration, dissolved in 50 ml of ethyl acetate, and reprecipitated with cyclohexane: a product solidifying on rubbing was obtained, 2.5 g, m. p. 118–126°. According to analysis by thin-layer chromatography, the product still contained starting material. On subjecting 900 mg of this mixture to chromatography on a column of alumina and eluting with a 3 : 1 mixture of benzene and ethyl acetate, 602 mg of **Vb** was obtained, m. p. 171–173°. (Drying in vacuum by heating the substance in the presence of a paraffin-coated paper strip and of phosphorus pentoxide). $[\alpha]_D^{20}$ –106° (*c* = 1.0; dioxan); infrared spectrum: $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 2.9, 5.9, 6.2, 9.0 μ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (452.61). Calcd. C 76.95; H 8.90%. Found C 76.81; H 8.76%.

16 α -Benzoyloxymethylprogesterone (VIIIc)

A solution of 500 mg of 16 α -benzoyloxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Vb**) in 5 ml of anhydrous pyridine was cooled to 0°, and treated with a mixture of 10 ml of anhydrous pyridine and 1 g of chromium trioxide cooled to 0°. The reaction mixture was allowed to stand overnight, treated with a saturated solution of sodium hydrogen carbonate, and extracted with ether. The ethereal extract was consecutively washed with 1.0 *N* hydrochloric acid, 5% sodium hydrogen carbonate, and water, then dried over anhydrous sodium sulfate and the solvent evaporated. The residual oil was crystallized by addition of anhydrous methanol to give 370 mg substance. Repeated recrystallizations from anhydrous methanol yielded 180 mg of 16 α -benzoyloxymethylprogesterone, m. p. 191–193°; $[\alpha]_D^{20}$ +42° (*c* = 0.5; dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 5.8, 6.0, 6.2, 9.0 μ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (448.57). Calcd. C 77.64; H 8.08%. Found C 77.22; H 7.90%.

16 β -Hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (VIa)

A solution of 2.3 g of 16 β -carboxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol-16,20-lactone acetate (**IVb**) in 150 ml of anhydrous tetrahydrofuran was added dropwise within an hour under stirring, to 2 g of lithium aluminium hydride in 240 ml of anhydrous tetrahydrofuran. After boiling the

reaction mixture for 2 hours, it was decomposed in the conventional way with water under cooling, and treated with diluted hydrochloric acid. The acidic mixture was extracted with chloroform, dried with anhydrous sodium sulfate, and the residue (1.85 g) obtained on evaporating the extract to dryness was recrystallized from 25% aqueous pyridine to yield 1.28 g (61%) of 16 β -hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (VIa). On repeated recrystallizations from aqueous pyridine (1 : 3), the m. p. of the substance rose to 288–290°; $[\alpha]_D^{20}$ –26° (c = 0.5; pyridine); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 3.1 μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$ (348.50). Calcd. C 75.81; H 10.41%. Found C 75.72; H 10.25%.

16 β -Acetoxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate (VIb)

A solution of 100 mg of 16 β -hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (VIa) in 6 ml of anhydrous pyridine and 0.3 ml of acetic anhydride was allowed to stand 48 hours, and the mixture cautiously evaporated to dryness in vacuum. The obtained crystalline residue was recrystallized from anhydrous ethanol, yielding 56 mg (40%) of 16 β -acetoxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate, m. p. 166–168°; $[\alpha]_D^{20}$ –15° (c = 1.0, in dioxan); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 5.8, 8.0 μ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_6$ (474.01). Calcd. C 70.85; H 8.92%. Found C 70.81; H 8.85%.

Attempted partial acetylation of 16 β -hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (VIa)

A solution of 300 mg of 16 β -hydroxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (VIa) in 12 ml of anhydrous pyridine and 0.17 ml of acetic anhydride was allowed to stand a week at room temperature. Investigation by thin-layer chromatography of the residue obtained on evaporating to dryness showed the presence of three different products of acetylation. These were dissolved in ether, washed with 5% hydrochloric acid, 5% sodium hydrogen carbonate, and finally with water, dried and evaporated to dryness. The residue was dissolved in benzene, and subjected to chromatography on an alumina column (neutral III). Elution by benzene afforded 38 mg of 16 β -acetoxymethyl- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol diacetate, m. p. 165.5–168.0°.

Attempts of isolating the other products in pure state by repeated chromatography failed.

16 α -Carboxymethoxyprogesterone (VIIc)

A solution of 2.5 g of 16 α -carboxymethoxy- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (IIIa) in 150 ml of anhydrous toluene was treated with 50 ml of freshly distilled cyclohexanone and with 1 g of aluminum isopropylate in 30 ml of anhydrous toluene. After boiling the reaction mixture for two hours, it was cooled, filtered, and the filtrate washed with 2 $\times$ 50 ml of 5% hydrochloric acid and with 2 $\times$ 100 ml of water. The washed solution was subjected to steam distillation until only pure water distilled over. The residue was extracted with 2 $\times$ 100 ml of chloroform, filtered, dried, and evaporated to dryness. The residual oil was dissolved in 35 ml of glacial acetic acid and a solution of 2.5 g chromic anhydride in 5 ml of water and 20 ml of glacial acetic acid was added dropwise in 20 minutes with stirring and cooling. Stirring was continued for another hour, during which the bath warmed up to room temperature. The reaction mixture was poured into 200 ml of ice-water, extracted with 5 $\times$ 150 ml of ether, the ethereal extract washed with 8 $\times$ 50 ml of 5% sodium carbonate solution, and 2 $\times$ 100 ml of water, dried and evaporated to dryness. On rubbing an oily substance appeared which was recrystallized from a mixture of anhydrous acetone and *n*-hexane, affording 1.2 g (50%) of 16 α -carboxymethoxyprogesterone (VIIc); m. p. 142–144°. For the purposes of analysis, the substance was repeatedly recrystallized from a mixture of anhydrous acetone and *n*-hexane; m. p. 147–149°; $[\alpha]_D^{20}$ +135° (c = 0.5, chloroform); infrared spectrum $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ 5.8, 6.1 μ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (372.48). Calcd. C 74.16; H 8.66%. Found C 74.02; H 8.43%.

16 α -Hydroxymethylprogesterone (VIIIb)

6 ml of ethylene glycol and 100 mg of *p*-toluenesulfonic acid were added to the solution of 2 g of 16 α -carboxymethoxyprogesterone (VIIa) in 100 ml of benzene. The reaction mixture was heated to boiling, and slowly, continuously distilled during 7 hours until 100 ml of distillate was obtained. The residue was washed with 2 $\times$ 20 ml of 5% sodium hydrogen carbonate

solution and 2×30 ml of water, dried with anhydrous sodium sulfate, and evaporated to dryness. The crystalline residue (16 α -hydroxymethylprogesterone-bis-ethylene ketal) was dissolved in 300 ml of anhydrous ether, and the solution was added, under stirring, to 3 g of lithium aluminium hydride in 100 ml of ether. The reaction mixture was boiled an hour, decomposed with 12 ml of water in the usual way under stirring, filtered, and the filtrate evaporated to dryness. The residue (2.2 g) was dissolved in 150 ml of anhydrous acetone with gentle heating, 30 ml of 5% hydrochloric acid was added, and the slightly warm solution was allowed to stand 2 hours. The acetone was distilled off to leave one-third of the original volume and the residual liquid was diluted with water. The separated substance was dried and recrystallized from a mixture of anhydrous acetone and *n*-hexane to yield 570 mg of 16 α -hydroxymethylprogesterone (**VIIIb**), m. p. 158–162°. On repeated recrystallizations the m. p. rose to 162–163°; $[\alpha]_D^{20} +158^\circ$ ($c = 0.5$; chloroform); infrared spectrum $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3.1, 5.8, 6.1 μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (344.47). Calcd. C 76.70; H 9.36%. Found C 76.58; H 9.20%.

Attempted solvolysis of 16 α -chloromethylprogesterone (**VIIIe**)

(a) 210 mg of 16 α -chloromethylprogesterone [20] was boiled an hour with 30 ml of glacial acetic acid in the presence of 100 mg of freshly melted sodium acetate. The thin-layer chromatogram of the reaction mixture showed solely the presence of unchanged initial substance.

(b) When repeating the above reaction in anhydrous ethanol (boiling for 30 hours), similarly the unchanged initial substance was detected.

(c) Repeating the reaction under (a) in the presence of 0.005 ml of boron trifluoride etherate complex (boiling for 30 hours), gave similarly the unchanged starting material.

Thanks are due to Mrs. KORNÉLIA L.-LÁNG and to Mrs. GIZELLA B.-BOZÓKI for carrying out the microanalyses, to Miss GABRIELLA FARKAS for establishing the infrared spectra, further to Miss ERZSÉBET SZAKÁLL and Miss ÉVA BARABÁS for their technical assistance.

The present investigations were sponsored by the Chemical Works Gedeon Richter Ltd., Budapest.

SUMMARY

16 α -Hydroxymethylprogesterone (**VIIIb**) and its benzoyl derivative (**VIIIc**) have been prepared in two different ways. On basis of the experimental results, an interpretation is presented of the partial inversion which takes place on the C_{16} atom during the alkaline hydrolysis of 16 α -cyano- Δ^5 -pregnene-3 β ,20 β -diol (**Ib**). According to this interpretation, this inversion must involve a compound which still contains nitrogen.

REFERENCES

1. ROMO, J.: *Tetrahedron* **3**, 37 (1958).
2. ELLIS, B., PETROW, V., WEDLAKE, D.: *J. Chem. Soc.* **1958**, 3748.
3. MAZUR, R. J., CELLA, J. A.: *Tetrahedron* **7**, 130 (1959).
4. (a) STRUCK, W. A., HOUTMAN, R. L.: *J. Org. Chem.* **26**, 3883 (1961); (b) BEAL, P. F., PIKE, J. E.: *J. Org. Chem.* **26**, 3887 (1961).
5. (a) CRABBÉ, P., ROMO, J.: *Chem. and Ind.* **1962**, 408; (b) CRABBÉ, P., ROMO, J.: *Ciencia Mexico* **22**, 29 (1962).
6. HELLER, M., STOLAR, S. M., BERNSTEIN, S.: *J. Org. Chem.* **27**, 2673 (1962).
7. CRABBÉ, P., GUERRERO, L. M., ROMO, J., SÁNCHEZ-VIESCA, F.: *Tetrahedron* **19**, 25 (1963).
8. CRABBÉ, P.: *Tetrahedron* **19**, 51 (1963).
9. CRABBÉ, P., PÉREZ, M., VERA, G.: *Canad. J. Chem.* **41**, 156 (1963).
10. WOROCH, E. L.: *J. Org. Chem.* **28**, 855 (1963).
11. CRABBÉ, P., ROMO, J.: *Bull. Soc. Chim. Belg.* **72**, 208 (1963).
12. (a) CRABBÉ, P., ROMO, J., RODRIGUEZ-HAHN, L.: *Bull. Soc. Chim. France* **1963**, 2675; (b) ROMO, J., RODRIGUEZ-HAHN, L., JOSEPH-NATHAN, P., MARTINEZ, M., CRABBÉ, P.: *Bull. Soc. Chim. France* **1964**, 1276.
13. CROSS, A. D., CRABBÉ, P.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1221 (1963).
14. KASPAR, E., WIECHERT, R.: *Chem. Ber.* **91**, 2664 (1958).
15. KERB, U., KASPAR, E., WIECHERT, R.: *Naturwiss.* **49**, 232 (1962).
16. KERB, U., WIECHERT, R.: *Chem. Ber.* **95**, 2956 (1962).

17. SCHERING A.-G., KERB, U., KASPAR, E., WIECHERT, R.: Ger. Pat. 1,117,119: C. A. **56**, 8808 (1962).
18. HOFFMAN, A. S., KISSMAN, H. V., WEISS, M. J.: J. Med. Pharm. Chem. **5**, 962 (1962).
19. SCHERING A.-G., KASPAR, E., WIECHERT, E., WIECHERT, R., SCHENK, M.: Ger. Pat. 1,096,903 (1961); C. A. **55**, 27 433f (1961).
20. VILOTTI, R., HALPERN, O., BOWERS, A.: Gazzetta Chim. Ital. **93**, 244 (1963).
21. HOFFSOMMER, R. D., TAUB, D., WENDEER, N. L.: Chem. and Ind. **1961**, 251.
22. WERDER, F. v., BRÜCKNER, K., BORK, K. H., METZ, H., HAMPEL, B., MANNHARDT, H. J.: Chem. Ber. **95**, 2110 (1962).
23. BOWDEN, K., HEILBORN, I. M., JONES, E. R. H., WEEDON, B. C. L.: J. Chem. Soc. **1946**, 39.
24. IVth Congress of the Hungarian Chemical Society, Debrecen, October 23—25, 1961.
25. (a) STOERMER, R., ARCK, H.: Chem. Ber. **70**, 479 (1937); (b) BERGMANN, E., SPRINZAK, Y.: J. Am. Chem. Soc. **60**, 1998 (1938); (c) MOUSSERON, M., JACQUIER, R.: Bull. Soc. Chim. France **1950**, 238.
26. (a) WINKLER-Centenary, Budapest, March 22—27, 1963; (b) XIXth International Congress of Pure and Applied Chemistry, London, July 10—17, 1963.
27. ALLINGER, N. L., SZKRYBALO, W.: J. Org. Chem. **7**, 4601 (1962)
28. RICKBORN, B., JENSEN, F. R.: J. Org. Chem. **27**, 4606 (1962).
29. DJERASSI, C., SCHNEIDER, A., VORBRUEGGEN, H., ALLINGER, N. L.: J. Org. Chem. **28**, 1932 (1963).

Über Steroide, I

Synthesen des 16 α -Hydroxymethylprogesterons. Mechanismus der Hydrolyse von 16 α -Cyano- Δ^5 -pregnan-3 β ,20 β -diol

Ö. K. J. KOVÁCS, M. HALMOS UND J. SZABÓ

Zusammenfassung. Das 16 α -Hydroxymethylprogesteron (**VIIIb**) bzw. sein Benzoylderivat (**VIIIc**) wurden auf zwei verschiedene Wege hergestellt. Auf Grund der angeführten Versuche wird eine Erklärung für den Mechanismus der partiellen Inversion gegeben, die bei der alkalischen Hydrolyse des 16 α -Cyano- Δ^5 -pregnen-3 β ,20 β -diols (**Ib**) am C₁₆-Atom stattfindet. Dieser Erklärung nach soll die genannte Änderung noch in der stickstoffhaltigen Phase eintreten.

Стероиды, I

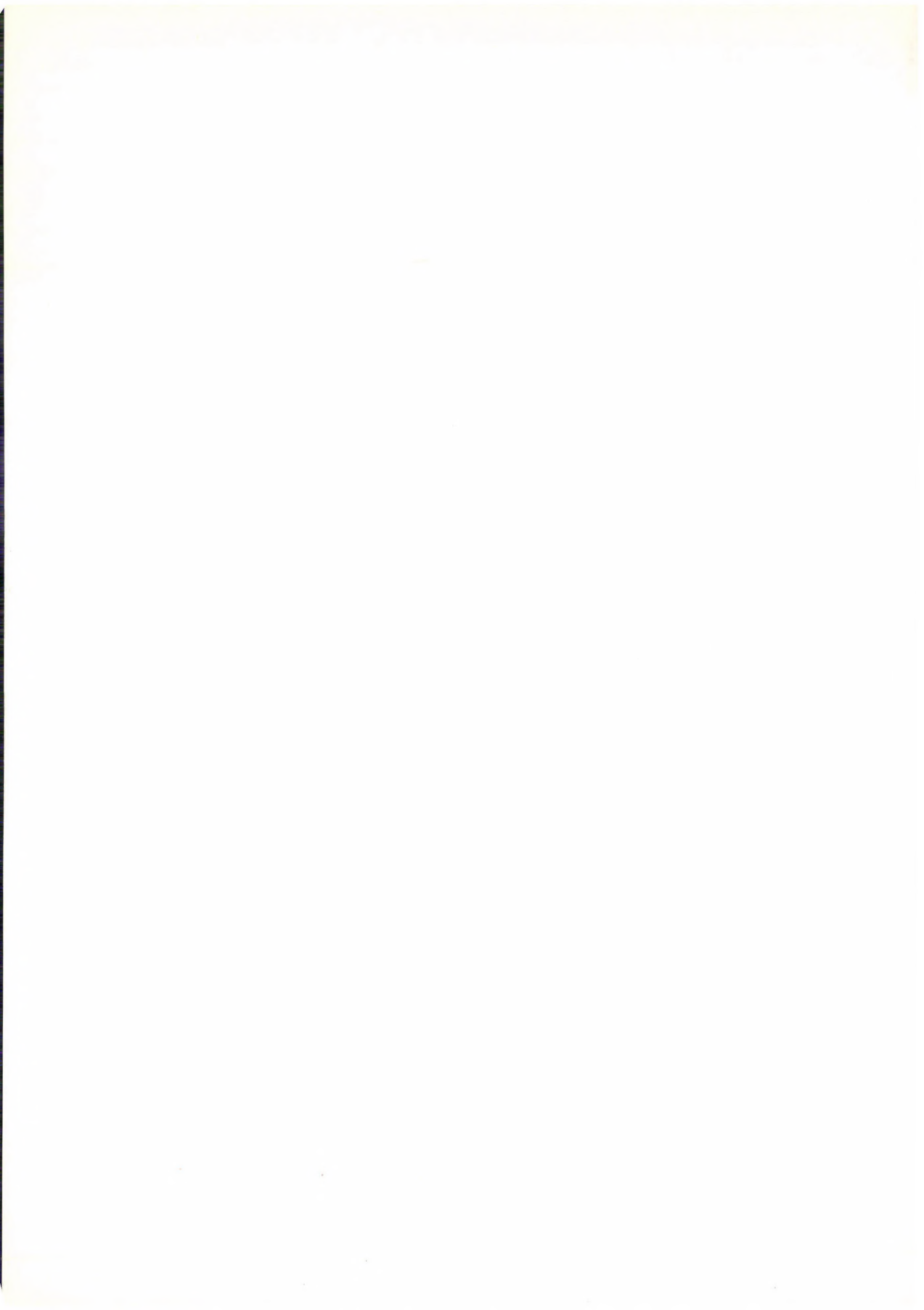
Синтезы 16 α -гидроксиметилпрогестерона. Механизм гидролиза 16 α -циан- Δ^5 -прегнен-3 β ,20 β -диола

Э. К. Й. КОВАЧ, М. ХАЛМОШ И Й. САБО

Резюме. 16 α -гидроксиметилпрогестерон (**VIIIb**) и его бензоильные производные (**VIIIc**) были получены двумя способами. На основе данных эксперимента объясняется механизм частичной инверсии, происходящей на атоме C₁₆ 16 α -циан- Δ^5 -прегнен-3 β , 20 β -диола (**Ib**) при его щелочном гидролизе, согласно которому вышеупомянутое изменение происходит еще в фазе, содержащей азот.

Dr. Ödön K. J. Kovács; Budapest, II., Pusztaszeri út 57/59.

Dr. Miklós HALMOS }
József SZABÓ } Szeged, Beloiannis tér 8.



CHEMISTRY OF 1,3-DIOLS, IV*

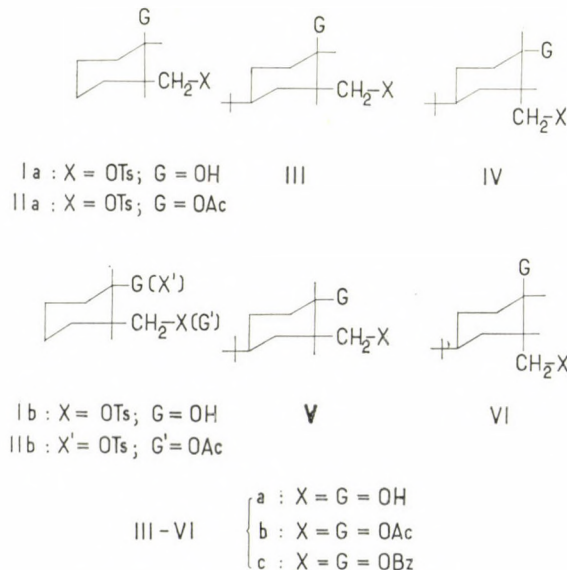
STEREOCHEMISTRY OF THE PRINS REACTION OF 4-*t*-BUTYLCYCLOHEXENE

Ö. K. J. KOVÁCS and I. KŐVÁRI

(Institute of Organic Chemistry, A. József University, Szeged)

Received April 22, 1965

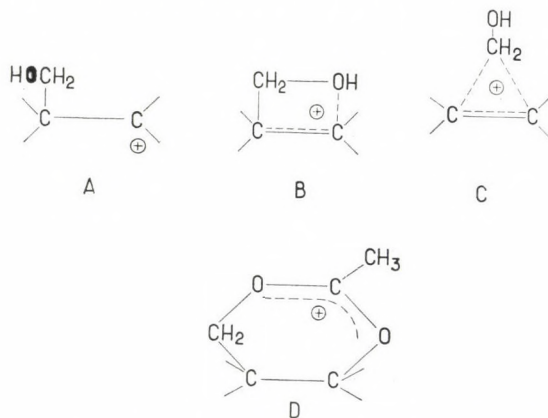
Recently, O⁻-4 and AcO-6 neighbouring group participation, respectively, has been observed in the alkaline hydrolysis of *cis*- and *trans*-2-*p*-toluenesulfonyloxymethylcyclohexanol (**Ia** and **Ib**) [1], and of *cis*-2-*p*-toluenesulfonyloxymethylcyclopentanol [2], further in the solvolysis of *cis*-2-*p*-toluenesulfonyloxymethylcyclohexyl acetate (**IIa**) and of *trans*-2-acetomethylcyclohexyl *p*-tosylate (**IIb**) [3]. In order to study the conformational conditions of the process, it was our intention to extend these investigations to cyclohexane derivatives of stabilized conformation carrying a tertiary butyl group. Of the required four isomers, three (**IIIa**, **IVa** and **Va**) had been prepared earlier by SICHÉ, ŠIPOŠ and TICHÝ [4], by reducing the corresponding oxy-carbonic esters. We desired to prepare the lacking fourth isomer, the diaxial *trans* modification (**VIa**), from 4-*t*-butylcyclohexene (**VIII**) by the PRINS reaction.



* Part III: Magyar Kém. Folyóirat **71**, 93 (1965).

The stereospecific *trans* addition of formaldehyde to cyclohexene was first proved by FODOR *et al.* [5], and later by SMISSMAN and MODE [6]. Subsequently, SMISSMAN and WITIÁK [7], carrying out the reaction with rigid *trans*- Δ^2 -octalin, observed unequivocal diaxial *trans* addition. Accordingly, the PRINS reaction of 4-*t*-butylcyclohexene (**VIII**) is expected to afford a mixture of the two structurally isomeric diaxial *trans* diols (**VIa** and **VIIa**). Separation of the isomers should yield the desired isomer (**VIa**).

In addition to this preparative object, the study of the reaction appeared promising also from the aspect of the mechanism. Earlier, the mechanism of the PRINS reaction had been interpreted by presuming a real carbonium ion (**A**) [8]. Later, the existence of a four-centred reactive intermediate (**B**) was assumed [9]. Recently, a non-classical, three-centred carbonium ion (**C**), suggested by FODOR and TÖMÖSKÖZI [10], and by DOLBY [11], further by MURDOCK and ANCIER [12], is considered as an intermediate reaction product. The existence of the cyclic acetoxonium ion (**D**) presumed in acetic acid medium [13] is unlikely, because, according to our investigations, such a transition state (**D**) may achieve stabilization in two directions (see the arrows) yielding a mixture of *cis* and *trans* isomers [3], in contrast to the factual stereospecific *trans* addition; furthermore in aqueous medium the same products are obtained [14] as in the presence of acetic acid, thus the components of acetic acid are not necessary for the formation of the intermediate. The diaxial *trans* course of the PRINS reaction can be best interpreted by presuming the three-centred carbonium ion (**C**). However, it must be taken into account that the experimental evidence [5–7] and the suggested mechanism [10–12] apply to the proton-catalyzed formaldehyde addition of symmetrical and cyclic olefins only.



Precaution is required when generalizing the stereochemical regularities derived from the above results to include compounds which contain the olefinic bond outside of the ring. Namely, in the PRINS reaction of anethol a *cis*- and a *trans*-1,3-dioxadecalin derivative [15], in that of *cis*- and *trans*-4-octene [16]

a 1 : 3 and 4 : 2 mixture, respectively, of the *erythro* and *threo* modifications is formed. From *cis*- and *trans*-p-nitro- β -bromostyrene [17] by *cis* addition, two products are obtained but *cis*- and *trans*- β -bromostyrene [17–18] yield, by *cis* and *trans* addition, respectively, the same 1,3-dioxan derivative.

The views about the mechanism of the reaction are far from being uniform: in the cyclization of citronellal [19] a real carbonium ion (A) is assumed while in the PRINS reaction of longifolene [20] a protonated oxethane derivative (B) has been suggested as the intermediate. In the PRINS reaction of symmetrical norbornene, the formation of the isolated products [21] can be interpreted by an equilibrium between an open carbonium ion (A) and a non-classical norbornyl cation formed secondarily from the former.

Considering what has been said above, 4-*t*-butyl-cyclohexene (VIII) as a cyclic, but geometrically asymmetrical model appeared promising for the further investigation of the mechanism of the PRINS reaction.

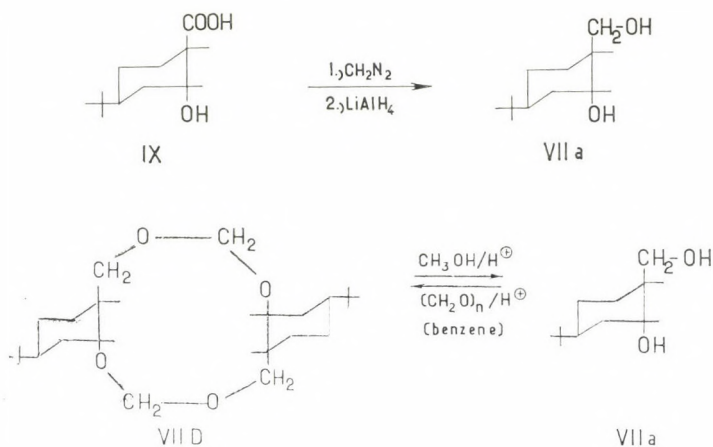
Results

4-*t*-Butyl-cyclohexene (VIII) was reacted with excess formaldehyde in the conventional way in the presence of sulfuric acid catalyst in acetic acid [9] or aqueous [14] medium. The product obtained in acetic acid was saponified by ZEMPLÉN's method [22], and both reaction products were further investigated.

The gas chromatogram of both crude products showed the presence of four different substances (A, B, C, D), and the thin-layer chromatogram the presence of similarly four substances (A', B', C', D'). The substances separated by preparative thin-layer chromatography were consecutively isolated and identified by gas chromatography. On basis of this combined method, essentially the presence of five substances was found ($A = D'$; $B + C = B'$; $D = C'$). The fifth substance (A') owing to its high boiling point, did not pass through the column under the conditions applied in gas chromatography.

From both crude products some crystalline substances (7.7% from the acetic acid medium, and 4.8% from the aqueous reaction mixture) were isolated. On the basis of the analytical data ($C_{11}H_{20}O_2$), melting points (148–149°), infrared spectra, and dibenzoate formation (m. p. 78.5°), both substances proved to be identical, representing a homogeneous diol (VIa or VIIa). When a methanolic solution of this substance was subjected to gas chromatographic analysis under the conditions used for the crude product, only the signals of the solvent were observed. The structure of the compound was established by configurative correlation with *trans*-5-*t*-butyl-*trans*-2-carboxycyclohexanol (IX; m. p. 203–204°) prepared in the meantime by SÍCHER, ŠÍPOŠ and TICHÝ [23]. Compound IX was converted into the correspond-

ing methyl ester which, on treatment with lithium aluminium hydride, afforded the diol **VIIa**. This compound and its dibenzoate, on the basis of their physical constants, mixed m. p. and infrared spectra, proved to be identical with the crystalline **VIIa** isolated from the crude product of the PRINS reaction.

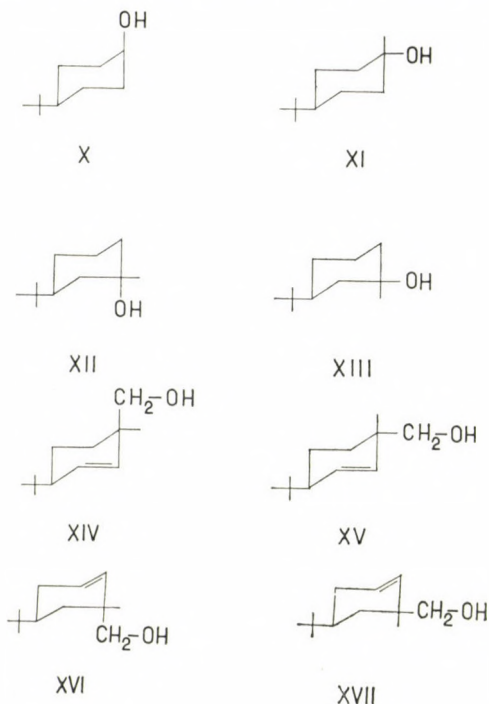


After the isolation of the crystalline substance, the crude product was subjected to chromatography on an alumina (neutral III) column. At first, substance A was eluted. Considering its retention time, this compound was identified as the starting material, 4-*t*-butylcyclohexene (**VIII**).

Then the column was eluted with benzene. In the first fractions, substance D(C') was obtained. Its infrared spectrum showed at 2770 cm^{-1} an adsorption characteristic of cyclic formals ($-O-CH_2-O-$); the presence of active hydrogen and unsaturation could not be detected; on the basis of the analytical data and molecular weight (368 ± 10), the compound was characterized as a dimeric formal (**VII D**). The STUART-BRIEGLER scale model of the dimer (**VII D**) was prepared, affording a strainless twelve-membered ring. The structure of the compound was also proved by synthesis and degradation: the free diol (**VIIa**) was converted in the known way into the dimer (**VII D**), by proton catalysis in the presence of paraformaldehyde, and the isolated dimer (**VII D**) was subjected to methanolysis to yield the known diol (**VIIa**).

The further benzene fractions (Nos. 18 to 43) consisted of a mixture of substances B and C. The main fraction, obtained on the distillation of the combined fractions, showed a B : C ratio of 18 : 82 according to gas chromatographic analysis. On the basis of the analytical data, microhydrogenation, the infrared spectra, and our earlier experiments with the PRINS reaction of cyclohexene [14], we presumed the presence of a mixture of the isomers *t*-butylcyclohexanol (**X-XIII**) and *t*-butylhydroxymethylcyclohexene (**XIV-XVII**).

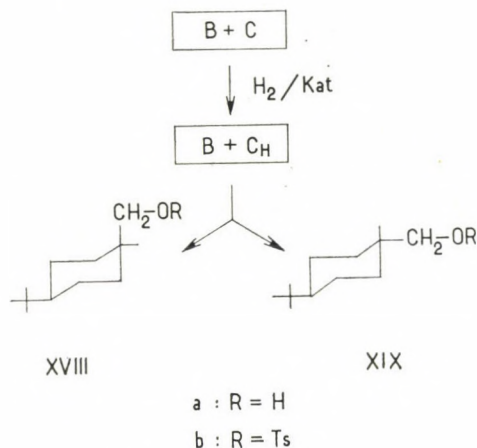
The intermediate of the synthesis of 4-*t*-butylcyclohexene (**VIII**), namely the mixture of the *cis* and *trans* modifications (**X** and **XI**) of 4-*t*-butylcyclohexanol was available to us [4]. Under the conditions applied in our gas chromatographic investigations, this mixture did not separate and yielded only one peak the retention time of which was identical with that of sub.



stance B. Since the mixture of substances B and C showed at 1012 cm^{-1} an absorption characteristic of a secondary axial hydroxyl group, we presumed that in the process of the proton-catalyzed water addition *cis*-4-*t*-butylcyclohexanol (**X**) formed predominantly out of the four potential derivatives of cyclohexanole (**X–XIII**), corresponding to the rules of diaxial *trans* addition.

The mixture of substances B and C obtained by elution and distillation, was hydrogenated over palladium on charcoal. The amount of hydrogen uptake corresponded to a B : C ratio 18 : 82, also established by gas chromatography. Parallel with this work, starting with the corresponding carboxylic ester derivatives, *cis*- and *trans*-4-*t*-butylcyclohexyl-1-carbinol (**XVIIIa** and **XIXa**) were prepared according to MORI [24]. Under the conditions applied in our experiments, the retention times of the two isomers (**XVIIIa** and **XIXa**), and of the substance C_H formed on hydrogenation were identical.

The mixture of B and C_H was treated with *p*-toluenesulfonyl chloride in the usual way in pyridine solution, and the obtained tosylate mixture



subjected to fractional crystallization. Greater amounts of **XIXb**, and smaller quantities of **XVIIIb** were isolated. On the basis of the analytical data and mixed melting point determinations, these substances proved to be identical with the already described [24] *trans*- and *cis*-4-*t*-butylcyclohexyl 1-carbinyl-*p*-tosylate (**XIXb**; m. p. 84°; and **XVIIIb**; m. p. 94.5–95.5°, respectively).

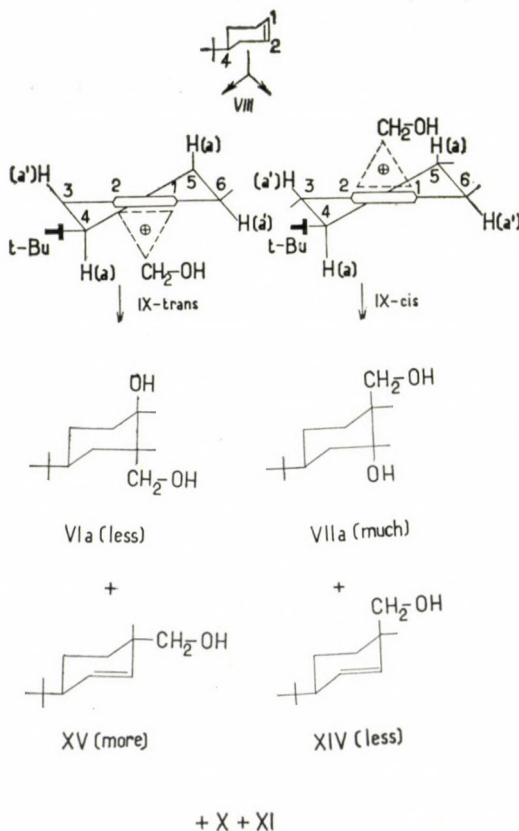
Further elution with benzene containing 1% of methanol gave small amounts of a substance melting at 125°. Microanalysis, the infrared spectrum and the dibenzoate derivative (m. p. 66–67°), showed that this substance was an isomeric diol with the molecular formula $C_{11}H_{20}O_2$. From the absorption characteristics of the secondary axial group appearing in the infrared spectrum at 1000 cm^{-1} , from the lack of reaction with *p*-nitrobenzaldehyde (of the compounds **IIIa**–**VIa** only **VIa**, the diaxial isomer is incapable of forming a *p*-nitrobenzylidene derivative), and from the fact that the compound is not identical with any of the three isomeric diols (**IIIa**, **IVa** and **Va**) prepared by SÍCHER, ŠÍPOŠ and TÍCHÝ [4], we conclude and regard it as proved that the second diol isolated by us is actually *cis*-4-*t*-butyl-*trans*-2-hydroxymethylcyclohexanol (**VIa**) specified as the goal of our preparative experiments.

Discussion

As an evaluation of the experimental facts, we can state in respect of the stereochemistry of the PRINS reaction that the proved diaxial steric structures of **VIIa** and **VIa** (taking into account also the amount of **VIIId**), unequivocally verify that the process is diaxial *trans* addition in accordance with the experiments of SMISSMAN and WITIÁK [7]. The fact that neither diequatorial *trans* diols (**Va** or its structural isomer), nor axial-equatorial or equatorial-axial *cis* diols (**IIIa** and **IVa**, or their structural isomers) could be isolated, af-

fords at the same time information about the mechanism of the reaction, and about the structure of the intermediate. Namely, the A, B and D intermediate ions would allow the simultaneous formation of the isomeric *cis* and *trans* diols; the observed stereoselectivity of the reaction can be interpreted only by the steric arrangement of the three-centred non-classical carbonium ion (**IX-trans** and **IX-cis**) designed by C.

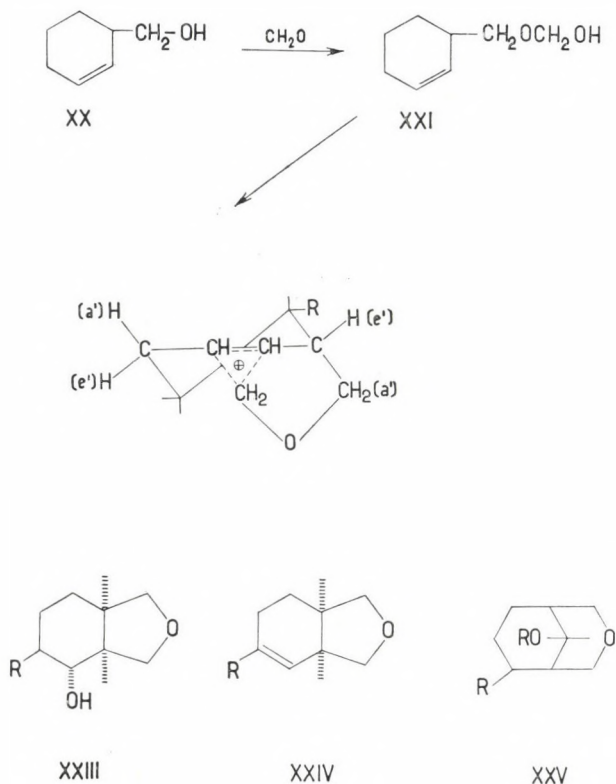
It follows from the geometry of the 4-*t*-butylcyclohexene (**VIII**) molecule that two three-centred carbonium ions are formed from it. These are denoted in the formulas as "**IX-trans**" and "**IX-cis**", with reference to the spatial positions of the π -complex and of the *t*-butyl group. In the case of the **IX-trans** intermediate, the stereochemistry of the reaction depends on the axial hydrogen at C₅, while in case of the **IX-cis** ion on the hydrogen attached to C₄, because the C₂ and C₁ atoms are strongly shielded by these hydrogen atoms [10b]. Consequently, the attack of acetate or of protonated water takes place with **IX-trans** on the C₁ atom, while in case of **IX-cis** on the C₂ atom, giving rise to diaxial **VIa** and **VIIa**, respectively. This shielding effect can clearly be seen in the STUART—BRIEGLEB scale models and can be calculated in a geometric way.



In the absence of such an effect also the diequatorial modifications (**Va** and its structural isomer) should be formed.

From the relative quantities obtained of **VIa** (little) and **VIIa** (much), one may conclude that the two intermediates (**IX-trans** and **IX-cis**) do not react with equal velocity with an external ion. This kinetic factor is composed of the combined effects of several factors: (a) the distant inductive effect of the tertiary butyl group produces an inhomogeneous charge distribution; (b) the ring deformations in the two π -complexes are different; finally, (c) an attack of the external ion starting from above is hindered by the tertiary butyl hydrogen atoms more effectively than an attack coming from below.

When the π -complexes (**IX-trans** and **IX-cis**) achieve stabilization by splitting off a proton, *i.e.* in the formation of the olefin alcohols **XIV** and **XV**, (a) and (b) of the above effects have increased importance since the possible two other olefin alcohols (**XVI** and **XVII**) are not formed at all. The formation of much **XV** and less **XIV** can be ascribed, in addition to thermodynamical factors, to the ratio of the quantities of **VIa** and **VIIa** present. This is supported by the approximate ratios ($A : B : C : D = 1 : 2 : 5 : 5$) obtained by gas chromatographic analysis, on the basis of which the compensated selectivity of



the further conversions of the two three-centred ions (**IX-trans** and **IX-cis**) becomes plausible.

Predominance of the macrocyclic formal (**VIII**) formed perhaps directly and not secondarily in the presence of excess formaldehyde instead of the expected diol (**VIIa**), is quite in accordance with the results of FODOR and TÖMÖSKÖZI [26] who obtained a cyclic formal in the PRINS reaction of Δ^2 -cholestene which contained no active hydrogen atom and very likely possessed a similar dimeric structure.

It is known from the work of BLOMQUIST and WOLINSKY [9], and DOLBY [11], and from our own experiments [14] that in the PRINS reaction of cyclohexene, the effect of excess formaldehyde gives rise to the formation of a hemiformal (**XXI**) from the primarily produced 3-hydroxymethylcyclohexene (**XX**). The hemiformal is converted by an intramolecular PRINS reaction into bicyclic compounds (**XXIII**—**XXV**); the reaction involves a three-centred carbonium ion (**XXII**; R = H) intermediate. The formation of bicyclic compounds of this type in the case of 4-*t*-butylcyclohexene could not be observed. This may be explained by the consideration that the formation of an intermediate of type **XXII** (R = *t*-butyl) is more likely when the hydroxymethyl group has pseudo-axial steric position (**XIV**). Since our experiments gave only small amounts of the pseudo-axial isomer (**XIV**) and the product was an olefinic alcohol containing mainly pseudoequatorial hydroxymethyl group (**XV**), it is obvious that products of type **XXIII**—**XXV** (R = *t*-butyl) were not produced in amounts detectable by the methods used in our experiments.

Experimental

4-*t*-Butylcyclohexanol (mixture of *cis* and *trans* modifications; **X** and **XI**)

The compound was prepared from *p*-*t*-butylphenol (m. p. 98°) by hydrogenation in ethanol over Raney nickel (100 atm; 125°). M. p. 60—64° (lit. [25] m. p. 60—70°). n_D^{20} 1.4569 (lit. b. p._{10 Torr}: 54—55°; n_D^{20} 1.4587). According to the gas chromatogram (see later) under the applied experimental conditions one peak was observed.

4-*t*-Butylcyclohexene (**VIII**)

It was prepared from a mixture of *cis*- and *trans*-4-*t*-butylcyclohexanol (**X** and **XI**) through the methane sulfonate according to SICHÉ, ŠIPOŠ and TICHÝ [4]; b. p._{10 Torr}: 51—53°; n_D^{20} 1.4569 (lit. b. p._{10 Torr}: 54—55°; n_D^{20} 1.4587). According to the gas chromatogram, the substance was homogeneous.

cis-4-*t*-Butylcyclohexyl-1-carbinol (**XVIIIa**) and its *p*-tosylate (**XVIIIb**)

The carbinol was prepared according to MORI [24], by hydrogenation of 4-*t*-butylbenzoic acid (m. p. 167—168°) in glacial acetic acid over platinum oxide catalyst, at 60 atm. and 90—100°. The formed *cis*-4-*t*-butylcyclohexane-1-carboxylic acid (m. p. 116.5°) was converted in anhydrous ethanol in presence of sulfuric acid into the ethyl ester (b. p._{25 Torr}:

135—136°; n_D^{20} 1.4520). Treatment of this compound with lithium aluminium hydride afforded the desired *cis*-4-*t*-butyl-cyclohexyl-1-carbinol (XVIIIa); b. p. $_{30\text{ Torr}}$ 138—139°; n_D^{20} 1.4779.

The carbinol XVIIIa was treated in anhydrous pyridine with *p*-toluenesulfonyl chloride to obtain the *p*-tosylate (XVIIIb); m. p. 94.5—95.5°.

trans-4-*t*-Butylcyclohexyl-1-carbinol (XIXa) and its *p*-tosylate (XIXb)

The procedure of MORI [24] was followed again. 4-*t*-Butylbenzoic acid was hydrogenated, in 7% sodium hydroxide solution (p_H 8) over Raney nickel at 90 atm. and 260°. The formed *trans*-4-*t*-butylcyclohexene-1-carboxylic acid (m. p. 177°) was converted, under the same experimental conditions as applied in case of the *cis* isomer, into the ethyl ester (b.p. $_{30\text{ Torr}}$ 148—150°; n_D^{20} 1.4510), into the carbinol (XIXa; b.p. $_{30\text{ Torr}}$ 140°; n_D^{20} 1.4679), and into the *p*-tosylate (XIXb); m. p. 84°.

In gas chromatographic analysis, *cis*- and *trans*-4-*t*-butylcyclohexyl-1-carbinol (XVIIIa and XIXa) showed the same retention times.

trans-5-*t*-Butyl-*trans*-2-hydroxymethylcyclohexanol (VIIa)

A small excess of an ethereal solution of diazomethane was added dropwise to the solution of 20 mg (0.0001 mole) of *trans*-5-*t*-butyl-*trans*-2-carboxycyclohexane (IX; m. p. 203—204°) [23] in 5 ml of ether. The mixture was allowed to stand an hour, evaporated to dryness, the residue dissolved in 5 ml of anhydrous ether, and the solution was added dropwise, under vigorous stirring at a temperature between 0 and 5°, to the solution of 0.1 g of lithium aluminium hydride in 50 ml of ether. After stirring for another hour, the reaction mixture was treated with 5% sulfuric acid, the ethereal phase separated, washed with water and with a dilute solution of sodium hydrogen carbonate, and dried over anhydrous sodium sulfate. The crystalline substance (15 mg; 81%) obtained on evaporating the ether was recrystallized from aqueous ethanol to yield pure *trans*-5-*t*-butyl-*trans*-2-hydroxymethylcyclohexanol (VIIa), m. p. 149.5°.

$C_{11}H_{22}O_2$ (186.18). Calcd. C 70.98; H 11.92. Found C 71.24; H 11.73%.

Dibenzoate (VIIc); m. p. 78.2°.

$C_{25}H_{30}O_4$ (394.26). Calcd. C 76.12; H 7.6. Found C 75.55; H 8.4%.

Prins reaction of 4-*t*-butylcyclohexene (VIII) in acetic acid

The mixture of 14.1 ml of acetic acid, 1.92 g (0.064 mole) of paraformaldehyde and 0.3 ml of concentrated sulfuric acid was stirred at 85° until all the paraformaldehyde was dissolved. Then 3 g (0.016 mole) of 4-*t*-butylcyclohexene (VIII) was added dropwise at 65° in 20 minutes. The mixture was stirred for another hour, allowed to stand 24 hours, diluted with 20 ml of water, and extracted with 5 portions of ether; the ether layer was washed with a solution of sodium hydrogen carbonate, dried over anhydrous sodium sulfate, and the solvent removed by distillation. The slightly yellowish residue (3.85 g) was saponified according to ZEMPLÉN's method [22] in a solution prepared from 0.5 g of metallic sodium and 50 ml of anhydrous methanol. After boiling for an hour, half of the methanol was distilled off, the residue diluted with 50 ml of water, and extracted with ether. Drying and evaporation of the solvent gave 2.55 g of a viscous oil containing some crystals.

The presence of four different substances ($A : B : C : D = 1 : 2 : 5 : 5$) was detected in this material by gas chromatography. Thin-layer chromatography (silica gel according to G. STAHL, solvent system benzene-ethanol (19 : 1), detecting agent aqueous solution of potassium permanganate), similarly showed the spots of four different substances (A' , B' , C' and D'). The procedure was repeated on plates of 20 × 20 cm, applying the sample as a band. The silica gel layers containing the substances were removed and each sample separately extracted with methanol, and evaporated to dryness. The residues were dissolved in ether and subjected to gas chromatography. The substances isolated by the two methods were identified with one another as follows: $A = D'$; $B + C = B'$; $D = C'$; in case of substance A' , only the signals of the solvent (methanol) appeared, indicating the absence of substance A' in the original gas chromatogram.

The viscous oil (2.5 g) was mixed with 30 ml of petroleum ether (b. p. 50–70°) under cooling, the crystals were filtered off, and washed with 5 ml of petroleum ether to give 310 mg (7.7%) substance; after recrystallization from aqueous ethanol, it melted at 148–149°. The gas chromatogram of a methanolic solution of this compound indicated only the presence of the solvent (A'); $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3650 (OH, free), 3480 (OH, bounded), 1020, 1000 cm^{-1} (OH, primary and secondary).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (186.18). Calcd. C 70.98; H 11.92. Found C 70.80; H 11.49%.

Dibenzoate; m. p. 78.5°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (394.26). Calcd. C 76.12; H 7.60. Found C 75.74; H 8.10%.

On admixture with authentic *trans*-5-*t*-butyl-*trans*-2-hydroxymethylcyclohexanol (VIIa) and its dibenzoate (VIIc), the reaction product and its dibenzoate, respectively, showed no depression of the melting point. There was no difference in the infrared spectra of the isolated diol and of VIIa, either.

The PRINS reaction described above was twice repeated on a ten times larger scale. After hydrolysis, the crystalline substance was filtered off with petroleum ether, the mother liquor evaporated to dryness, and 40 g of the product subjected to chromatography on a column prepared of 800 g of alumina (neutral III).

The first elution of the column with 400 ml of petroleum ether (fractions 1 to 8) afforded 9.6 g of a substance which, on analysis by gas chromatography, proved identical with substance A. After fractional distillation, fraction II (3.2 g; b.p._{10 Torr} 53–55°; n_D^{20} 1.4575) was found to be identical, on the basis of its physical constants and infrared spectrum, with 4-*t*-butylcyclohexene (VIII), i.e. with the starting material.

Further elution with a 2 : 1 mixture of benzene and petroleum ether, in fractions 9 to 18 (500 ml) a total of 9.3 g substance was obtained which was found identical with substance D, on the basis of gas chromatographic analysis; b.p._{760 Torr} 224–226°; n_D^{20} 1.4780; d_4^{20} 1.0013; $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 2770 cm^{-1} (—O—CH₂—O—). The corresponding value of *trans*-1,3-dioxadecalin used as the reference substance is [27]: $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 2770 cm^{-1} (—O—CH₂—O—).

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (396.59). Calcd. C 72.68; H 11.18; O 16.14. Found C 73.12; H 11.33; O 15.60%. Molecular weight (BARGER method) 368 ± 10 . Active hydrogen: absent. Microhydrogenation test: no hydrogen was absorbed.

On the basis of the above results, substance D was characterized as the cyclic dimeric formal of VIIa (VIID).

Hydrolysis of VIID. 1.0 g of the above substance was boiled 12 hours in 60 ml of methanol in the presence of a few drops of concentrated sulfuric acid in a way that meanwhile 60 ml of solvent was distilled off, and the removed methanol was continuously replaced with fresh solvent. Then the mixture was made slightly alkaline with 1 *N* potassium hydroxide, the methanol completely evaporated, the residue extracted with ether, washed with water, dried (anhydrous sodium sulfate), and evaporated to dryness. The crystalline residue (720 mg) was recrystallized from aqueous ethanol, m. p. 149.5°; $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3650 (OH, free), 3480 (OH, bounded), 1020 and 1000 cm^{-1} (OH, primary and secondary).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (186.18). Calcd. C 70.98; H 11.92. Found C 70.57; H 11.44%.

Dibenzoate; m. p. 78–79°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (394.26). Calcd. C 76.12; H 7.60. Found C 75.92; H 8.15%.

Mixed melting point determination from the above substance and its dibenzoate with authentic *trans*-5-*t*-butyl-*trans*-2-hydroxymethylcyclohexanol (VIIa) and its dibenzoate (VIIc) respectively, showed no depression. Comparing the infrared spectra of the diol with that of VIIa, no differences were detectable.

Synthesis of VIID. The solution of 242 mg (0.0013 mole) of VIIa in 20 ml of benzene was treated with 700 mg (0.0023 mole) of paraformaldehyde and 800 mg of concentrated sulfuric acid was added in small portions under shaking. The mixture was allowed to stand 4 hours at 20°, diluted with water, extracted with ether, the extract dried (anhydrous sodium sulfate), evaporated (232 mg), and distilled (145 mg); b. p._{30 Torr} 140–165° (oil bath temperature); n_D^{20} 1.4690.

Both the thin-layer chromatogram and the gas chromatogram of the compound showed the presence of two substances. On the basis of the R_f value and the retention time, one of the compounds was identical with substance D (VIID). In the infrared spectrum the absorption band at 2776 cm^{-1} , characteristic of cyclic formals (—O—CH₂—O—), was observable.

Further elution of the column with benzene gave fractions 18 to 43 (2500 ml) which yielded 10.2 g of an oil consisting of the mixture of substances of B + C, as revealed by gas

chromatographic analysis. This mixture was subjected to fractional distillation, and the main fraction (6.1 g; b. p. $_{15}^{\text{Torr}}$ 126—130°; n_D^{20} 1.4725; $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3680 (OH, free), 3510 (OH, bounded), 1012 cm^{-1} (OH, axial)) was used in the further investigations. Data of the reference mixture (X and XI) are the following: $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3380 (OH, bound), 1033 (OH, equatorial), 1010 cm^{-1} (OH, axial). In this fraction gas chromatographic analysis showed that the ratio of the components B : C was 18 : 82. Based on the observed retention time, component B was identified with an authentic mixture of *cis* and *trans* 4-*t*-butylcyclohexanol (X and XI; the mixture gave only one signal).

Substance B: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (156.27). Calcd. C 76.86; H 12.90; O 10.24%.

Substance C: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.28). Calcd. C 78.55; H 11.98; O 9.51%.

Mixture of B (18%) and C (82%) (166.03). Calcd. C 78.25; H 12.15; O 9.64. Found C 78.12; H 12.04; O 9.85%.

Microhydrogenation: Calcd. 0.82 mole. Absorbed 0.79 mole of H_2 .

p-Tosylate. The tosylate was prepared from 500 mg of the substance in pyridine with *p*-toluenesulfonyl chloride in the usual way. The oil obtained from the reaction mixture was repeatedly recrystallized from petroleum ether to give 130 mg of white crystalline substance, m. p. 68—69°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ (322.47). Calcd. C 67.16; H 8.28. Found C 67.09; H 8.32%. The analytical results are consistent with the values for the 4-*t*-butylcyclohex-2-enyl-1-carbinol *p*-tosylates (XIV—XVII).

1.66 g (0.01 mole) of the distilled mixture of B + C was hydrogenated in 40 ml of ethanol at room temperature and atmospheric pressure, in the presence of 300 mg of palladium on carbon catalyst (8% Pd). 185 ml of H_2 was absorbed (theoretical: 192 ml). The solution was filtered from the catalyst and the solvent evaporated to leave 1.52 g of colourless oily residue (B + C_H). On the basis of gas chromatographic analysis, substance B proved to be identical with a mixture of authentic *cis* and *trans*-4-*t*-butylcyclohexanol (X and XI; only one signal), while substance C_H with *cis* and *trans*-4-*t*-butylcyclohexyl-1-carbinol, prepared according to MORI [24] (XVIIIa and XIXa; both isomers showed identical retention times).

1.0 g (0.006 mole) of the mixture of B + C_H was reacted in 50 ml of pyridine with 1.5 g (0.008 mole) of *p*-toluenesulfonyl chloride under cooling. After allowing the mixture to stand 24 hours, it was processed in the usual way, and the residual viscous oil (1.9 g) treated with petroleum ether to afford 840 mg of crystalline substance, m. p. 45—70°. This was subjected to fractional crystallization from petroleum ether. Lastly, 140 mg of a substance moderately soluble in petroleum ether (m. p. 84°), and 35 mg of a better soluble compound (m. p. 94—95°) were obtained.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}$ (324.49). Calcd. C 66.62; H 8.69. Found C 66.25; H 8.63, and C 66.94; H 8.84%.

Mixed m. p. determinations showed that the substance obtained in greater quantities (m. p. 84°) was identical with *trans*-4-*t*-butylcyclohexyl-1-carbinol *p*-tosylate (XIXb) prepared according to MORI [24], while the compound isolated in smaller amounts (m. p. 94—95°) with the *p*-tosylate (XVIIIb) of *cis*-4-*t*-butylcyclohexyl-1-carbinol.

Among the fractions (Nos. 44 to 68) eluted with benzene containing 1% of methanol, we found some (fractions 54 to 61) from which a crystalline substance (615 mg) was deposited on slow evaporation and standing. This was repeatedly recrystallized from aqueous ethanol, affording 326 mg product, m. p. 125°; $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3650 (OH, free), 3500 (OH, bounded), 1000 cm^{-1} (OH, secondary).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (186.18). Calcd. C 70.98; H 11.92. Found C 70.56; H 11.68%.

Dibenzozate, m. p. 66—67°

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (394.26). Calcd. C 76.12; H 7.60. Found C 76.26; H 7.44%.

150 mg (0.001 mole) of *p*-nitrobenzaldehyde was added to the solution of 185 mg (0.01 mole) of the above diol in 1 ml of anhydrous ethanol containing 3% of concentrated sulfuric acid. After boiling the mixture for 3 hours, and subsequent cooling, no crystals appeared [1]. The reaction mixture was treated with solid anhydrous sodium carbonate, completed to a volume of 5 ml, and 0.5 ml of the solution was subjected to thin-layer chromatography according to the band technique (silica gel G). Then the adsorbent corresponding to the spot of the starting diol was removed from the plate, extracted with methanol and evaporated to dryness: 17 mg of unchanged initial diol was recovered, m. p. 124.5°.

Prins reaction of 4-*t*-butylcyclohexane (VIII) in aqueous medium

5.5 ml of concentrated sulfuric acid was added dropwise in an hour at room temperature, under vigorous stirring, to the mixture of 14.2 g (0.17 mole) of a 36% solution of formaldehyde

and 10.0 g (0.14 mole) of 4-*t*-butylcyclohexene (VIII). The reaction mixture was stirred for 4 hours, and allowed to stand 24 hours. Then it was made alkaline with solid sodium hydroxide, refluxed 30 minutes, cooled and repeatedly extracted with ether. The extract was dried (anhydrous sodium sulfate) and evaporated to dryness, yielding a residual oil with some crystals (8.5 g). This was mixed with 100 ml of petroleum ether (b. p. 50–70°) under cooling, the crystals filtered off, washed with 10 ml of petroleum ether (yield 645 mg; 4.8%), and recrystallized from aqueous ethanol; m. p. 148–149°.

The mixed m. p. of this product with authentic *trans*-5-*t*-butyl-*trans*-2-hydroxymethylcyclohexanol (VIIa) did not show depression. Its infrared spectrum was identical with that of VIIa.

Thin-layer and gas chromatographic analysis proved that the composition of the oily phase was the same as that of the products obtained in acetic acid medium.

The infrared spectra were recorded with an Unicam S. P. 100 spectrophotometer.

The gas chromatographic investigations were carried out with a Willy Giede apparatus type GCHF 18/2. Carrier: thermolite (grain size 0.2 to 0.4 mm); liquid phase: silicone grease (20%, referred to the carrier); column length 100 cm; diameter 6 mm; temperature 190°; carrier gas 300 ml of H₂/min.; pressure 0.3 atm.; detector current 140 mA; rate of paper transport 3600 mm per hour; amount of sample 0.02 ml.

Thanks are expressed to J. SICHER, D. Sc., F. ŠIPOŠ, Cand. Sc., and M. TICHÝ, Cand. Sc., for a sample of *trans*-5-*t*-butyl-*trans*-2-carboxycyclohexanol, and for their valuable advice.

Thanks are due also to Mrs. KORNÉLIA L. LÁNG, Mrs. GIZELLA B. BOZOKI and Mrs. KATALIN K. DABAS for carrying out the microanalyses, further to Mr. J. SZABÓ for recording and evaluating the infrared spectra.

The present work was sponsored by the Chemical Works Gedeon Richter Ltd., Budapest.

SUMMARY

trans-5-*t*-Butyl-*trans*-2-hydroxymethylcyclohexanol (VIIa) and its dimeric cyclic formal (VIId) have been isolated from the PRINS reaction of 4-*t*-butylcyclohexene (VIII). The structures of both compounds have been proved. The by-products of this reaction, the *cis* and *trans*-4-*t*-butylcyclohex-2-enyl-1-carbinols, have been converted into the corresponding saturated derivatives, and identified as the *p*-tosylates (XVIIIb and XIXb) of the known *cis*- and *trans*-4-*t*-butylcyclohexyl-1-carbinols. The presence of a mixture of *cis*- and *trans*-4-*t*-butylcyclohexanol (X and XI) was also shown in the reaction mixture. The isolated second diol was characterized as *cis*-4-*t*-butyl-*trans*-2-hydroxymethylcyclohexanol (VIa). An analysis of the experimental results affords additional evidence for the diaxial-*trans* mechanism of the PRINS reaction, which is interpreted by the authors by assuming a non-classical three-centred carbonium ion (C) as the intermediate.

REFERENCES

1. KOVÁCS, Ö., TUBA, Z., WEISZ, I., SCHNEIDER, GY.: Chem. Ind. **1961**, 1222; Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1962, 130; Magyar Kém. Folyóirat **69**, 37 (1963).
2. KOVÁCS, Ö., SZILÁGYI, J., SCHNEIDER, GY.: Magyar Kém. Folyóirat **71**, 93 (1965).
3. KOVÁCS, Ö., SCHNEIDER, GY., LÁNG, L. K.: Proc. Chem. Soc. **1963**, 374.
4. SICHER, J., ŠIPOŠ, F., TICHÝ, M.: Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **26**, 847 (1961).
5. FODOR, G., KOVÁCS, Ö., TÖMÖSKÖZI, I., SZILÁGYI, I.: Bull. soc. chim. France **1957**, 357.
6. SMISSMAN, E. E., MODE, R. A.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 3447 (1957).
7. SMISSMAN, E. E., WITIAK, D. T.: J. Org. Chem. **25**, 471 (1960).
8. PRICE, C. C.: "Mechanism of reaction at carbon-carbon double bonds". Interscience Publ. New York, 1946.
9. BLOMQUIST, A. T., WOLINSKY, J.: J. Am. Chem. Soc., **79**, 6025 (1957).
- 10a. TÖMÖSKÖZI, I.: Dissertation in partial fulfillment of the requirements for the title of Cand. Chem. Sc., Budapest, 1960.
- 10b. FODOR, G., TÖMÖSKÖZI, I.: Revue de chimie **7**, 835 (1962).
11. DOLBY, L. J.: J. Org. Chem. **27**, 2971 (1962).
12. MURDOCK, K. C., ANGIER, R. B.: J. Am. Chem. Soc., **84**, 3758 (1962).
13. DOLBY, L. J., LIESKE, C. N., ROSENCRANTZ, D. R., SCHWARZ, M. J.: J. Am. Chem. Soc. **85**, 47 (1963).

14. KOVÁCS, Ö., KÖVÁRI, I.: Magyar Kém. Folyóirat, **70**, 223 (1964).
15. PORTOGHESE, P. S., SMISSMAN, E. E.: J. Org. Chem. **27**, 719 (1962).
16. LEBEL, N. A., LIESEMER, R. N., MEHMEBASICH, E.: J. Org. Chem. **28**, 615 (1963).
17. BERNARDI, L., LEONE, A.: Tetrahedron Letters **1964**, 499.
18. TERADA, A.: Nippon Kagaku Zasshi **81**, 606, 1465 (1960); C. A. **56**, 1446, 5949 (1962).
19. NAVES, Y. R., OCHSNER, P.: Helv. Chim. Acta **47**, 51 (1964).
20. NAYAK, U. R., SANTHANAKRISHNAN, T. S., DEV, S.: Tetrahedron **19**, 2281 (1963).
21. SAUERS, R. R., SONNET, P. E.: J. Org. Chem. **29**, 754 (1964).
22. ZEMPLÉN, G.: Ber. **59**, 1254 (1926).
23. SICHER, J., ŠIPOŠ, F., TICHÝ, M.: Private communication.
24. MORI, N.: Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 1568 (1961); **35**, 1755 (1962).
- 25a. WINSTEIN, S., HOLNESS, N. J.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 5562 (1955).
- 25b. CHAPMAN, N. B., PARKER, R. E., SMITH, P. J. A.: J. Chem. Soc. **1960**, 3634.
26. FODOR, G., TÖMÖSKÖZI, I.: Suomen Kemistilehti B31, 22 (1958); cf. corresponding footnote.
27. SCHNEIDER, GY., KOVÁCS, Ö., CHINORAI, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged, **10**, 95 (1964).

Über die Chemie der 1,3-Diole, IV

Stereochemie der Prins-Reaktion des 4-tert.-Butylcyclohexens

Ö. K. J. KOVÁCS und I. KÖVÁRI

Zusammenfassung. Es gelang den Verfassern bei der PRINS-Reaktion des 4-tert.-Butylcyclohexens (VIII) trans-5-tert.-Butyl-trans-2-hydroxymethylcyclohexanol (VIIa), ferner dessen dimeres cyclisches Formal (VIID) zu isolieren und ihre Struktur zu beweisen. Nach Umwandlung des bei der Reaktion gebildeten cis- und trans-4-tert.-Butylcyclohex-2-enyl-1-carbinols zu den entsprechenden gesättigten Derivaten wurden die Produkte mit den bekannten cis- und trans-4-tert.-Butylcyclohexyl-1-carbinol p-tosylaten (XVIIIb und XIXb) identifiziert. Die Gegenwart eines Gemisches von cis- und trans-4-tert.-Butylcyclohexanols (X und XI) im Reaktionsgemisch wurde ebenfalls nachgewiesen. Das isolierte zweite Diol wurde als cis-4-tert.-Butyl-trans-2-hydroxymethylcyclohexanon (VIa) gekennzeichnet. Die Untersuchung der Versuchsdaten ergibt weitere Angaben zum diaxialen-trans-Ablauf der PRINS-Reaktion. Der Mechanismus der Reaktion wird von den Verfassern durch Annahme eines nicht klassischen dreizentrierten Carboniumions (C) als Zwischenproduktes erklärt.

Химия 1,3-дио́лов, IV

Стереохимия реакции Принса 4-трет.-бутил-циклогексена.

Э. К. И. КОВАЧ и И. КЕВАРИ

Резюме. Авторы в ходе реакции Принса 4 трет.-бутил-циклогексена (VIII) изолировали транс-5-трет.-бутил-транс-2-гидроксиметилциклогексанол (VIIa), а также его димерную кольцевую форму (VIID) и доказали структуру этих соединений. Переводя,образовавшиеся в ходе реакции цис- и транс-4-трет.-бутил-циклогекс-2-енил-1-карбинолы, в соответствующие насыщенные производные, отождествили их с известными п-тозилатами цис- и транс-4-трет.-бутил-циклогексил-1-карбинола (XVIIIb и XIXb). Показали также наличие в реакционной среде смеси цис- и транс-4-трет.-бутил-циклогексанола (X и XI). Изолированный второй диол характеризовали как цис-4-трет.-бутил-транс-2-гидроксиметил-циклогексанол (VIa). Анализ экспериментальных данных дал дальнейшие данные о транс-диаксиальном прохождении реакции Принса. Авторы объясняют механизм реакции не на основании предположения классического трехцентрового промежуточного продукта — иона карбония (C).

Dr. Ödön K. J. Kovács Budapest II., Pusztaszeri-út 57/59

Dr. István Kővári Szeged Beloiannis tér 8.

ÜBER EINE NEUERE ANALYTISCHE ANWENDUNG DER OXYDATION VON ORGANISCHEN VERBINDUNGEN DURCH BROM, I

BESTIMMUNG DES *p*-PHENYLENDIAMINS
UND SEINER N-ALKYLIERTEN DERIVATE DURCH CHINONE

L. MAROS und M. SZAKÁCS-PINTÉR

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

Eingegangen am 22. Juli 1965

Die auf Bromierung fußenden Bestimmungsmethoden organischer Verbindungen sind größtenteils auf die Messung des Bromverbrauchs begrenzt. In diesen Bestimmungsverfahren verwertet man im allgemeinen die Additions- und Substitutionsreaktionen. In gewissen Fällen ist jedoch die unmittelbare Oxydationsfähigkeit des Broms auch benützbar (z. B. bei der Bestimmung der Ameisensäure oder organischer Schwefelverbindungen).

Die einfachste Bestimmungsmethode der Phenole und aromatischen Amine beruht auf dem Prinzip der KOPPESCHAAR-schen Phenolbestimmung [1]. Diese Verfahren werden in den analytischen Handbüchern ausführlich besprochen. Einige aromatische Amine und Phenole sind jedoch auf diese Weise unbestimmbar, z. B. *p*-Phenylendiamin, *p*-Aminophenol und ihre Derivate.

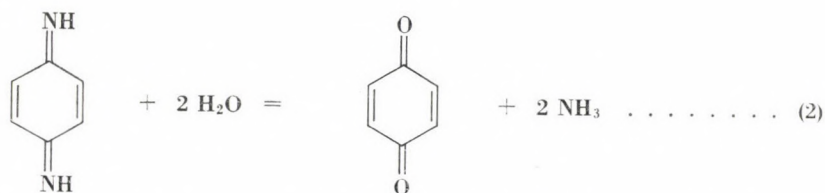
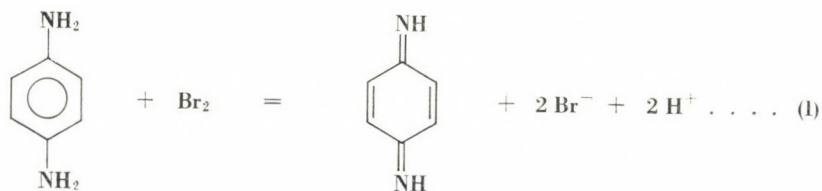
Die Oxydation der oben erwähnten Verbindungen wurde auf Grund des zur Phenolbestimmung von SCHULEK und BURGER [2] vorgeschlagenen Prinzips untersucht. Demgemäß wird das Phenol mit Bromwasser zu Tetrabromphenol oxydiert, dann der Bromüberschuß durch Zugabe einer verhältnismäßig großen Menge Phenols reduziert. Unter solchen Bedingungen bleibt das Tetrabromphenol unverändert, während das Brom mit dem in großem Überschuß anwesenden Phenol unter Bildung von Mono- eventuell Dibromphenol reagiert. Das Tetrabromphenol kann mit Jodid zu Tribromphenol reduziert werden und das während der Reaktion freigewordene Jod von zwei Äquivalenten ist mit Natriumthiosulfat-Meßlösung titrierbar.

Dieses Prinzip wurde später von SCHULEK und BURGER [3] auch zur Bestimmung des Hydrochinons verwertet. Das Hydrochinon kann in wässriger Lösung mittels Broms zu Chinon oxydiert werden. Nach Reduktion des überschüssigen Broms mit Phenol mißt man das Chinon jodometrisch.

Durch Bestimmung des *p*-Aminophenols wurde ein neues Anwendungsgebiet dieses Prinzips aufgeschlossen. Bei der Untersuchung der Oxydation dieser Verbindung durch Brom (SCHULEK, MAROS und PERL-MOLNÁR [4]) ging hervor, daß in diesem Oxydationsvorgang eindeutig Chinon entsteht und die Aminogruppe als Ammoniak abgespalten wird. Auf solche Weise ist das

p-Aminophenol durch Chinon und Ammoniak genau bestimmbar. Auch das *p*-Methylaminophenol kann durch das Chinon bzw. das Chinonimidderivat gemessen werden.

Unsere neueren Untersuchungen gemäß, bei denen die Oxydation des *p*-Phenylendiamins und seiner N-alkylierten Derivate studiert wurde, sind diese Verbindungen eindeutig durch das während des Oxydationsvorganges entstandene Chinon bzw. Chinonderivat bestimmbar.



In einer sauren Lösung liefert die Oxydation des *p*-Phenylendiamins mit Brom Chinondiimid, das unter Bildung von einem Mol Chinon und 2 Mol Ammoniak hydrolysiert:

Tabelle I

Bestimmung des *p*-Phenylendiamins durch das bei der Oxydation mittels Broms entstehende Chinon

Einwaage, <i>p</i> -Phenylendiamin · 2 HCl g/100 ml	Eingemessene Lösung ml	0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ , verbraucht ml		Gefunden, <i>p</i> -Phenylendiamin · 2 HCl	
		Einzelwerte	Durchschnittswerte	mg	%
0,8607	9,99	9,28	9,29	84,1	97,9
		9,28			
		9,30			
	4,99	4,65	4,64	42,0	97,8
		4,64			
		4,64			
	2,00	1,85	1,86	16,9	97,8
		1,87			
		1,86			

Das *p*-Phenylendiamin kann entweder durch das Chinon oder durch das Ammoniak ganz einfach bestimmt werden. Bei der Messung durch Chinon wird das *p*-Phenylendiamin mittels Broms 10–15 Minuten oxydiert, der

Bromüberschuß mit Phenol reduziert, etwas Kaliumjodid in den Kolben gestreut, und das freigesetzte Jod mit Natriumthiosulfat-Meßlösung titriert (vgl. Tab. I). Bei der Messung von Ammoniak wird der Bromüberschuß nach der Oxydation mittels Broms durch Kochen entfernt, die Lösung alkalisch gemacht, das Ammoniak durch Destillation abgetrennt und durch Titration bestimmt (vgl. Tab. II).

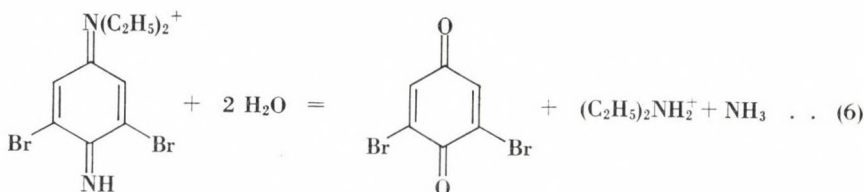
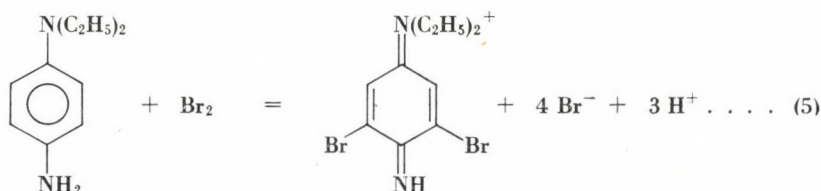
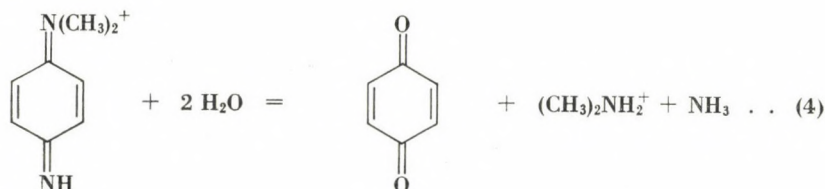
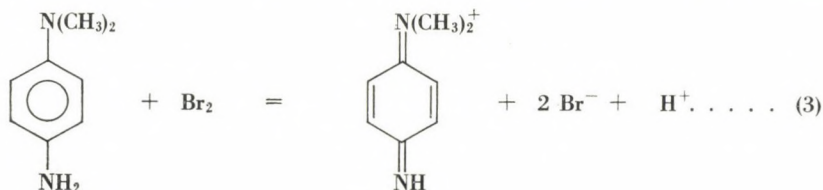
Tabelle II

Bestimmung des *p*-Phenylendiamins durch das bei der Oxydation mittels Broms entstehende Ammoniak

Einwaage, <i>p</i> -Phenylendiamin . 2 HCl g/100 ml	Eingemessene Lösung ml	0,1 n HCl, verbraucht		Gefunden, <i>p</i> -Phenylendiamin . 2 HCl	
		Einzelwerte ml	Durchschnittswerte ml	mg	%
0,8607	9,98	9,26 9,26	9,26	83,8	97,6
	4,99	4,66 4,63	4,65	42,1	98,0
	2,00	1,87 1,85	1,86	16,9	97,8
Verbraucht, 0,01 n HCl					
0,0981	9,98	10,65 10,64 10,63	10,64	9,63	98,4
	4,99	5,30 5,30 5,29	5,30	4,79	98,0
	2,00	2,12 2,12 2,12	2,12	1,92	97,8

Die N-alkylierten Derivate des *p*-Phenylendiamins können gleichfalls zu Chinonderivaten oxydiert werden. Die gebildeten Produkte kann man auf Grund des erwähnten Prinzips jodometrisch messen (vgl. Tab. III und V). Die saure Hydrolyse der Oxydationsprodukte liefert Alkylamine, die — nach entsprechender Abtrennung — unmittelbar alkalimetrisch titriert werden können (vgl. Tab. IV und VI).

Die Oxydation mittels Broms wurde auch im Falle des Dimethyl-*p*-phenylendiamins und des Diäthyl-*p*-phenylendiamins untersucht. Die entsprechenden Reaktionen sind folgende:



Die während des Bromierens und der Hydrolyse gebildeten Alkylamine (Gleichungen [4] und [6]) wurden auf Grund des Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes der Produkte identifiziert. Bei der Isolierung des Ammoniaks und der Alkylamine verwendeten wir das Prinzip der blasenfreien Destillation [5]. Auf solche Weise kann man sowohl das Ammoniak wie auch die Alkylamine durch Wasser absorbieren lassen und dann die Lösung unmittelbar mit einer Säuremeßlösung titrieren.

Das *p*-Phenylendiamin und seine N-alkylierten Derivate sind durch die jodometrische Messung des gebildeten Chinons oder aber durch die alkalimetrische Messung von Ammoniak und Alkylaminen sowohl im 0,1 n wie auch im 0,01 n Maße bestimmbar. Unsere Meßergebnisse sind in Tab. I—VI zusammengefaßt.

Die Verwertungsmöglichkeiten der Oxydation des *o*- und *m*-Phenylendiamins mittels Broms wurden auch untersucht. Dabei fanden wir aber, daß das *o*-Phenylendiamin mittels Oxydation durch Brom nur eine teilweise (etwa 70%ige) Desamination erleidet. Das *m*-Phenylendiamin wird — im Gegen-

Tabelle III

Bestimmung des Dimethyl-*p*-phenylendiamins durch das bei der Oxydation mittels Broms entstehende Chinon

Einwaage, Dimethyl- <i>p</i> - phenylendiamin. 2 HCl g/100 ml	Eingemessene Lösung ml	Verbraucht, 0.1 n Jodlösung		Gefunden, Dimethyl- <i>p</i> -phenylen- diamin . 2 HCl	
		Einzelwerte ml	Durch- schnittswerte ml	mg	%
0,9328	9,98	8,70	8,70	91,0	97,7
		8,70			
		8,71			
	4,99	4,37	4,36	45,6	97,9
		4,35			
		4,36			
	2,00	1,75	1,75	18,3	98,1
		1,74			
		1,76			
Verbraucht 0,01 n Jodlösung					
0,1042	9,98	9,86	9,84	10,29	98,9
		9,86			
		9,81			
	4,99	4,94	4,92	5,14	98,9
		4,93			
		4,90			
	2,00	1,96	1,96	2,05	98,3
		1,96			
		1,95			

teil — quantitativ desaminiert, wobei Tribromresorcin entsteht. Die Messung des freigesetzten Ammoniaks ist daher auch zur Bestimmung dieser letztgenannten Verbindung geeignet. Die diesbezüglichen Meßergebnisse werden in Tab. VII aufgezeigt.

Beschreibung der Verfahren

I. Bestimmung durch Chinone

Reagenzien:

0,1 n bzw. 0,01 n Natriumthiosulfat

gesättigtes Bromwasser

20%ige Salzsäure

5%ige Phenollösung

1%ige Stärkelösung als Indikator

Kaliumjodid (festes).

10,00 ml Anteile der etwa 0,05 m bzw. 0,005 m Lösungen des *p*-Phenylendiamins oder seiner N-Alkylderivate werden mit einer Pipette in einen 200 ml Erlenmeyerkolben mit Glas-

Tabelle IV

Bestimmung des Dimethyl-*p*-phenylendiamins durch das bei der Oxydation mittels Broms entstehende Dimethylamin und Ammoniak

Einwaage, Dimethyl- <i>p</i> - phenylendiamin. 2 HCl g/100 ml	Eingemessene Lösung ml	Verbraucht, 0,1 n HCl		Gefunden, Dimethyl- <i>p</i> -phenylen- diamin. 2 HCl	
		Einzelwerte ml	Durch- schnittswerte ml	mg	%
0,9328	9,98	8,64 8,66	8,65	90,5	97,2
	4,99	4,32 4,34	4,33	45,3	97,3
	2,00	1,75 1,73	1,74	18,2	97,5
Verbraucht, 0,01 n HCl					
0,09645	9,98	9,05 9,06 9,04	9,05	9,46	98,3
	4,99	4,53 4,51 4,49	4,51	4,72	98,0
	2,00	1,81 1,81 1,82	1,81	1,89	98,1

stopfen eingemessen, die Lösung mit 5–10 ml Salzsäure angesäuert, und ihr Volumen mit destilliertem Wasser auf 50–60 ml ergänzt. Sodann wird der Lösung Bromwasser tropfenweise so lange zugefügt, bis sich die zuerst übergangsweise erschienene rote Farbe auf Gelb ändert (letztere zeigt schon die Farbe des Chinons bzw. der Chinonimide an). Auf Zugabe noch einiger weiterer Tropfen Broms übergeht die Farbe der Lösung in blaßorange. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten gießt man aus einem Meßzylinder — unter Rühren — 3 ml Phenol rasch in den Kolben, setzt den Glasstopfen auf und schüttelt den Inhalt kräftig um. Der Glasstopfen des Kolbens wird zeitweise herausgenommen, um auch die am Schliff eventuell befindlichen Bromspuren zu reduzieren.

Nach Entfernen des Bromüberschusses wird das Volumen der Lösung mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ml ergänzt und 1 g Kaliumjodid zugegeben. Nach einer Wartezeit von einigen Minuten titriert man das freigesetzte Jod mit einer 0,1 n bzw. 0,01 n Natriumthiosulfat-Meßlösung.

Es soll bemerkt werden, daß beim Arbeiten im 0,1 n Maße im Falle von Dialkylderivaten ein Niederschlag entsteht, wenn man das Bromieren in geringerem Volumen durchführt. Das auf solche Weise ausgeschiedene Chinhydron bzw. polymere Merichinon geht auch auf Einwirkung von überschüssigem Brom nur langsam in Lösung. In solchen Fällen erhält man niedrigere Resultate durch Messung des Chinons. Daher wird vorgeschlagen, das Bromieren immer in einem Volumen von 50–60 ml durchzuführen. Nach Entfernen des Bromüberschusses — vor der jodometrischen Titration der Chinone — soll man die Lösung wieder verdünnen. Im Falle des N,N-Diäthylderivates fällt nämlich auf Zufügen des Kaliumjodids ein — aus dem Trijodid des ein quaternäres Stickstoffatom enthaltenden Chinonderivates bestehender — Niederschlag aus, wenn die Lösung zu konzentriert war.

1 ml 0,1 n Natriumthiosulfat-Meßlösung zeigt 9,051 mg *p*-Phenylendiamin · 2 HCl oder 10,456 mg Dimethyl-*p*-phenylendiamin · 2 HCl bzw. 15,169 mg Diäthyl-*p*-phenylendiamin · 1/2 H₂SO₄ · 5 H₂O an.

Tabelle V

Bestimmung des Diäthyl-*p*-phenyldiamins durch das bei der Oxydation mittels Broms entstehende Chinon

Einwaage, Diäthyl- <i>p</i> - phenyldiamin. $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ g/100 ml	Eingemessene Lösung ml	Verbraucht, 0,1 n Jodlösung		Gefunden, Dimethyl- <i>p</i> -phenylen- damin $\cdot 1/2 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	
		Einzelwerte ml	Durch- schnittswerte ml	mg	%
1,2384	9,98	8,09	8,09	122,7	99,3
		8,09			
		8,10			
	4,99	4,03	4,03	61,14	98,9
		4,03			
		4,02			
	2,00	1,63	1,63	24,76	99,8
		1,62			
		1,64			

Verbraucht,
0,01 n Jodlösung

0,1312	9,98	8,58	8,57	13,00	99,3
		8,57			
		8,56			
	4,99	4,35	4,35	6,60	100,8
		4,36			
		4,34			
	2,00	1,74	1,73	2,62	100,0
		1,72			
		1,73			

II. Bestimmung durch Ammoniak bzw. Alkylamine

Reagenzien

0,1 n bzw. 0,01 n Salzsäure

Gesättigtes Bromwasser

0,2%ige Methylrotlösung als Indikator

20%ige Natriumhydroxidlösung

10 ml Anteile der bei der Chinonbestimmung vorbereiteten Lösung werden mit einer Pipette in den 150 ml Kolben des Destillierapparates eingemessen, die Lösung mit 3 ml 20%iger Salzsäure versetzt, und ihr Volumen mit destilliertem Wasser auf 60–70 ml ergänzt. Die Oxydation mittels Bromwassers wird auf die bei den vorangehenden Versuchen beschriebene Weise durchgeführt. Nach einer Wartezeit von 10 Minuten werden einige Körner Bimsstein in den Kolben eingestreut, dann die Lösung 20 Minuten lebhaft gekocht. Nach Abkühlen wird die Lösung in Anwesenheit von Methylrot-Indikator mit Natriumhydroxid neutralisiert, dann mit 4–5 Tropfen 20%iger Salzsäure angesäuert.

Nun wird der Destillierapparat zusammengestellt [5]. Den Kolben erwärmt man mit einem durch einschaltbare Widerstände regulierbaren elektrischen Heizgerät. Im Kühler wird Kühlwasser — bei geschlossenen oberen Hähnen und geöffnetem unteren Hahn — nur bis zum untersten Drittel zirkuliert. Nach Kochen von einigen Minuten wird der Vorlagekolben (ein

Tabelle VI

Bestimmung des *N-N*-Diäthyl-*p*-phenylendiamins durch das bei der Oxydation mittels Broms entstehende Ammoniak und Diäthylamin

Einwaage, Diäthyl- <i>p</i> - phenylendiamin. $1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ g/100 ml	Eingemessene Lösung ml	Verbraucht, 0,1 n HCl		Gefunden, Diäthyl- <i>p</i> -phenylendi- amin. $1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	
		Einzelwerte ml	Durch- schnittswerte ml	mg	%
1,2380	9,98	8,16 8,12	8,14	123,5	99,9
	4,99	4,09 4,08	4,08	61,89	100,2
	2,00	1,62 1,67	1,64	248,8	100,4
Verbraucht, 0,01 n HCl					
0,1312	9,98	8,50 8,57	8,58	13,02	99,4
	4,99	4,36 4,36 4,37	4,36	6,61	101,0
	2,00	1,74 1,70 1,75	1,73	2,62	100,0

Tabelle VII

Bestimmung des *m*-Phenylendiamins durch das bei der Oxydation mittels Broms entstehende Ammoniak

Einwaage, <i>m</i> -Phenylendi- amin. 2 HCl g/100 ml	Eingemessene Lösung ml	Verbraucht, 0,01 n HCl		Gefunden <i>m</i> -Phenylendiamin. 2 HCl	
		Einzelwerte ml	Durch- schnittswerte ml	mg	%
0,0570	10,01	6,18 6,20 6,20	6,20	5,61	98,4
	5,00	3,10 3,10 3,09	3,10	2,81	98,5
	2,00	1,25 1,24 1,25	1,25	1,13	99,3

100 ml, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehener Erlenmeyer-Kolben, der 20 ml destilliertes Wasser enthält) mittels eines Korkstopfens mit zwei Bohrungen am Trichterrohr befestigt. Das Ende des Trichterrohrs wird sanft an den Boden des Kolbens angepreßt. Um eine blasenfreie Destillation zu erreichen, wird im Kühlmantel der Stand des Kühlwassers erhöht, indem man den mittleren Hahn öffnet und den untersten Hahn schließt. Dadurch wird destilliertes Wasser aus der Vorlage ins Innere des Kühlers (etwa bis ein Drittel des Kühlerraums) aufgesaugt. Nun gießt man 4–5 ml 2%ige Natriumhydroxidlösung in den mit Hahn versehenen Trichter, und setzt die Lauge in geringen Anteilen (von 0,3–0,5 ml) der lebhaft kochenden Lösung zu. Beim Zufügen der Lauge ist es zweckdienlich, auf solche Weise zu arbeiten, daß man den geschlossenen Hahn mit einer einzigen Bewegung wiederholt um 180° dreht. Nach Zugabe des letzten Anteils soll jedoch das Rohr des mit Hahn versehenen Trichters nicht vollkommen entleert werden, um das Eindringen von Luft zu vermeiden.

Das freigesetzte Ammoniak bzw. die entstandenen Alkylamine kann man mittels eines etwa 20minütigen Kochens isolieren. Während dieser Zeit destilliert sich ungefähr 10–15 ml Flüssigkeit in die Vorlage über.

Nach Beendigung der Destillation wird der Stand des Kühlwassers (durch Öffnen des untersten Hahns) gesenkt, dadurch verläßt die Vorlageflüssigkeit das Innere des Kühlers. Auch der Vorlagekolben wird gesenkt, wodurch das Ende des Kühlerrohrs über die Oberfläche der Flüssigkeit gelangt. Das Innere des Kühlers wird mit einer, einige Minuten dauernden Destillation nachgespült, sodann die elektrische Heizung ausgeschaltet.

Der Inhalt des Vorlagekolbens wird in Anwesenheit von zwei Tropfen Methylrot-Indikator mit 0,1 n bzw. 0,01 n Salzsäure titriert.

Das Äquivalentgewicht aller drei erwähnten Verbindungen ist mit dem bei der Chinonmessung angegebenen Äquivalentgewicht identisch.

Es ist zu bemerken, daß die Lösungen bei dem vor der Destillation des Ammoniaks bzw. der Amine angewandten Alkalisieren eine braune Farbe annehmen. Diese Verfärbung ist eine kennzeichnende Eigenschaft des während der Hydrolyse entstehenden Chinons.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Oxydation des *p*-Phenylendiamins und seiner N-Alkylderivate mittels Broms und bei der nachfolgenden Hydrolyse des Produktes entstehen Chinon und Ammoniak bzw. Alkylamin. Nach Reduktion des Bromüberschusses mit Brom kann das Chinon jodometrisch bestimmt werden. Die Messung des durch Destillation isolierten Ammoniaks und Alkylamins bietet eine weitere einfache Möglichkeit zur analytischen Bestimmung dieser Verbindungen.

LITERATUR

1. KOPPESCHAAR, W. F.: Z. anal. Chem. **15**, 242 (1876).
2. SCHULEK, E., BURGER, K.: Magyar Kém. Folyóirat, **61**, 359 (1955).
3. SCHULEK, E., BURGER, K.: Acta Pharm. Hung. **27**, 5 (1957).
4. SCHULEK, E., MAROS, L., PERL-MOLNÁR, I.: Mikrochim. Acta **1964**, 336.
5. MAROS, L., SCHULEK, E., PERL-MOLNÁR, I., SZAKÁCS-PINTÉR, M.: Anal. Chim. Acta **25**, 390 (1961).

New Analytical Use of the Oxidation of Organic Compounds by Bromine, I Determination of *p*-Phenylenediamine and its N-Alkylated Derivatives through Quinones

L. MAROS and M. SZAKÁCS-PINTÉR

Summary. The oxidation by bromide and hydrolysis of *p*-phenylenediamine and its N-alkyl derivatives afford quinone and ammonia, and alkylamine, respectively. After reduction of the excess of bromine by phenol, quinone can be measured by iodometry. Another simple possibility of determining these compounds consists in the measurement of ammonia and alkylamines after their isolation by distillation.

Новое аналитическое использование бромистого окисления органических соединений, I.

Измерение п-фенилендиамина и его N-алкилированных производных через хиноны.

Л. МАРОШ и М. САКАЧ-ПИНТЕР

Резюме. В ходе бромистого окисления и гидролиза п-фенилендиамина и его N-алкил-производных, образуются хинон и аммиак, а также алкил-амин. После фенольного восстановления, при избытке брома, хинон может быть измерен иодометрически. Измерение аммиака и алкил-аминов, после их изоляции дестилляцией, дает дальнейшую простую возможность определения этих соединений.

László MAROS	}	Budapest VIII., Múzeum krt. 4/b
Margit SZAKÁCS-PINTÉR		

MODIFIZIERTE SYNTHESE VON HEXAPEPTIDDERIVATEN DER INSULINSEQUENZ B 9—14

J. MEIENHOFER

(*Deutsches Wollforschungsinstitut an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen*)

Eingegangen am 21. Dezember, 1965

In einer früheren Arbeit [1,2] wurde die Synthese der Insulin-B-Kette vom Carboxylende her mit den Teilstücken B 21—30, B 15—20, B 9—14 und B 1—8 durchgeführt. Um bei der Verknüpfung von B 9—14 mit B 15—30 die Gefahr einer Racemisierung am Alanin¹⁴ auszuschließen, wurde dafür eine Azidsynthese benutzt. Das dazu erforderliche Hexapeptidhydrazid wurde durch Hydrazinbehandlung des entsprechenden Methylesters dargestellt. Nach den bisherigen Erfahrungen [2] scheint es aber besser zu sein, dieses Hexapeptidhydrazid unter Verwendung der *t*-Butyloxycarbonylhydrazidgruppe darzustellen, wie sie erstmals von SCHWYZER *et al.* [3] und BOISSONNAS *et al.* [4] verwendet worden war.

Abb. 1 zeigt die Neusynthese der Sequenz B 9—14, welche sowohl durch gliedweise Kettenverlängerung ausgehend vom Benzyloxycarbonyl-L-alanin-*tert*-butyloxycarbonylhydrazid als auch durch Fragmentenkondensation in verschiedener Weise aufgebaut wurde.

Dabei wurde das *tert*-Butylcarbazat auch beim Valin als Carboxylschutzgruppe verwendet. Alle dargestellten Z-Peptid-*tert*-butyloxycarbonylhydrazide zeichneten sich durch gute Kristallisationsfähigkeit aus. Die mit verschiedenen dieser Derivate nach Abspaltung der BOC-Gruppe mittels Trifluoressigsäure durchgeführten Azidsynthesen ergaben alle mit guten Ausbeuten die gewünschten Produkte.

TRITSCH und WOOLLEY [6] fanden, daß Azidsynthesen mit Z—Leu—Val—N₂H₃, das durch Hydrazinbehandlung von Z—Leu—Val—OMe dargestellt worden war, hauptsächlich zu Harnstoffderivaten führten. In dieser Arbeit lieferten wiederholte Azidsynthesen mit Z—Leu—Val—N₂H₂BOC stets die gewünschten Peptide, ohne daß eine CURTIUS-Umlagerung mit darauf folgender Harnstoffbildung [7] beobachtet werden konnte. Die Aminosäureanalyse [8] z. B. von Z—Leu—Val—Glu(OBu^t)—Ala—N₂H₂BOC, dargestellt aus Z—Leu—Val—N₂H₂BOC und H—Glu(OBu^t)—Ala—N₂H₂BOC, ergab bezogen auf Ala = 1.00; Leu 1.00, Val 1.02, Glu 1.05, Ala 1.00. Große Schwierigkeiten bereitete die Darstellung von Z—Ser—His—Leu—Val—N₂H₃ (XIV) durch Hydrazinbehandlung des entsprechenden Methylesters (XIII), die nur

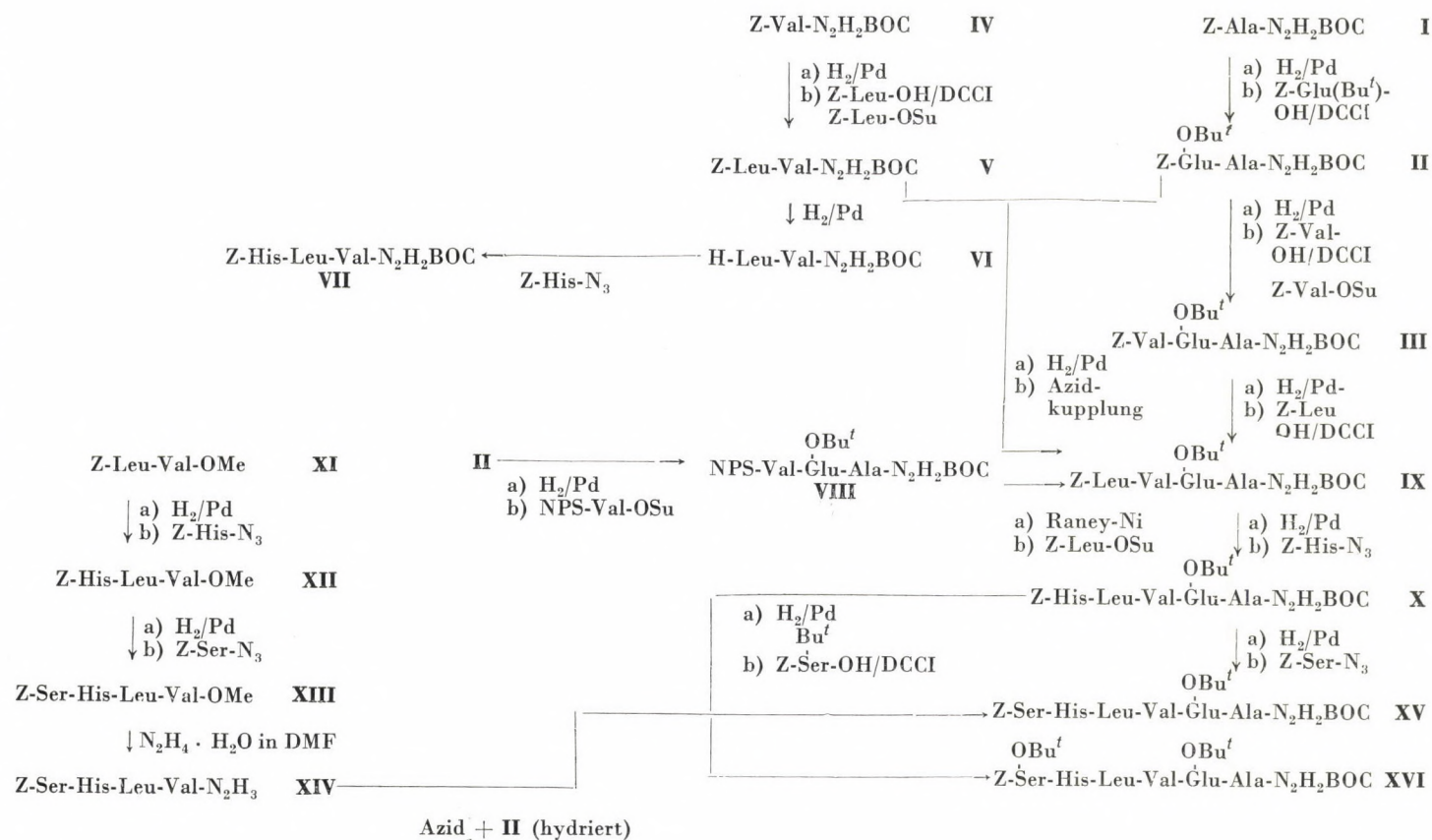


Abb. 1. Synthesewege zum Aufbau der Insulinsequenz B 9-14

in wenigen Versuchen zum gewünschten analysenreinen Hydrazid führte. Die Verwendung der *tert*-Butyloxycarbonylhydrazide erscheint in solchen Fällen, wo die Esterhydrazinolyse sterisch gehindert ist, ganz besonders vorteilhaft zu sein.

Beschreibung der Versuche

I. Benzyloxycarbonyl-L-alanin-*tert*-butyloxycarbonylhydrazid

Zu einer Lösung von Benzyloxycarbonyl-L-alanin [9] (22,3 g = 100 mMol) und *tert*-Butylcarbazat [10] (14,0 g = 106 mMol) in Acetonitril (200 ml) wurde bei 0° Dicyclohexylcarbodiimid (23,0 g = 110 mMol) zugefügt. Nach 6stündigem Rühren bei 20° wurde Eisessig (1 ml) zugegeben und nach weiteren 30 Min. der N,N'-Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und mit Äthylacetat gewaschen. Das Filtrat wurde mit Äthylacetat (500 ml) versetzt, je zweimal mit 1 m Zitronensäure, 1 m NaHCO₃ und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Beim Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein Öl, das aus Äther/Hexan kristallisiert und umkristallisiert wurde. Ausbeute 26,3 g (78%), Schmp. 90–91°, $[\alpha]_D^{25} = -47.7^\circ$ (c 1, Methanol).

C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O ₅ (337,4)	Ber.	C 56,96	H 6,87	N 12,46	O 23,71
	Gef.	C 56,83	H 6,89	N 12,54	O 23,65

II. Benzyloxycarbonyl-L-glutamyl- γ -*tert*-butylester-L-alanin-*tert*-butyloxycarbonylhydrazid

I (20,2 g = 60 mMol) wurde in Methanol (200 ml) mit Pd-Schwarz (2 g) bei 20° hydriert (2 Stdn.). Papierchromatographie in SBA zeigte einen ninhydrinpositiven Fleck R_F = 0,62. Nach Entfernen des Methanols wurde das verbleibende Öl in Acetonitril (250 ml) gelöst. Benzyloxycarbonyl-L-glutaminsäure- γ -*tert*-butylester [11] (23,0 g = 65 mMol) zugefügt und nach Kühlen auf 0° Dicyclohexylcarbodiimid (14,0 g = 68 mMol) zugegeben. Nach 15 Stdn. Rühren bei 20° wurde Eisessig (0,5 ml) zugegeben und nach weiteren 30 Min. der N,N'-Dicyclohexylharnstoff abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Äthylacetat (740 ml) versetzt, je zweimal mit 1 m Zitronensäure, 1 m NaHCO₃ und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wurde aus Äther/Hexan und Äthylacetat/Hexan umkristallisiert. Ausbeute 25,1 g (80%), Schmp. 108°, $[\alpha]_D^{25} = -47.7^\circ$ (c 1, Methanol).

C ₂₅ H ₃₈ O ₈ (522,6)	Ber.	C 57,46	H 7,33	N 10,72
	Gef.	C 57,48	H 7,36	N 10,90

III. Benzyloxycarbonyl-L-valyl-L-glutamyl γ -*tert*-butyl-ester-L-alanin-*tert*-butyloxycarbonylhydrazid

A) Hydroxysuccinimidester-Methode [12]:

II (0,68 g = 1,3 mMol) wurde in Methanol (25 ml) mit Pd-Schwarz (0,5 g) 1 Std. lang hydriert. Papierchromatographie in SBA zeigte einen ninhydrinpositiven Fleck R_F = 0,85. Nach Entfernen des Methanols wurde der Rückstand in Äthylacetat (10 ml) gelöst und Benzyloxycarbonyl-L-valin-N-hydroxysuccinimidester [12] (0,43 g = 1,3 mMol) zugegeben. Nach 20 Stdn. bei 20° wurde das kristallin ausgefallene Produkt abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0,7 g (86%), Schmp. 181–183°, $[\alpha]_D =$

C ₃₀ H ₄₇ N ₅ O ₉ (621,7)	Ber.	C 57,97	H 7,62	N 11,27
	Gef.	C 57,86	H 7,71	N 11,20

B) Dicyclohexylcarbodiimid-Methode [13]:

II (8,35 g = 16 mMol) wurde wie bei A) hydriert und in Dimethylformamid (100 ml) bei 0° mit Benzyloxycarbonyl-L-valin [14] (3,75 g = 15 mMol) und Dicyclohexylcarbodiimid

(3,3 g = 16 mMol) in Acetonitril (50 ml) versetzt. Nach 1 Std. bei 0° und 15 Stdn. bei 20° wurde der abgeschiedene N,N'-Dicyclohexylharnstoff abfiltriert, die Lösung mit Äthylacetat (500 ml) versetzt, mit n/10 H₂SO₄, 1 m NaHCO₃ und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene kristalline Rückstand wurde zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 7,6 g (82%), Schmp. 182–183°, $[\alpha]_D^{25} = -45,7^\circ$ (c 1, Äthanol).

IV. Benzyloxycarbonyl-L-valin-tert-butyloxycarbonyl-hydrazid

Darstellung wie bei I aus Benzyloxycarbonyl-L-valin [14] (25,2 g = 100 mMol) und tert-Butylcarbazat [10] (14,0 g = 106 mMol) mit Dicyclohexylcarbodiimid (23,0 g = 110 mMol). Umkristallisation aus Äthylacetat/Hexan und Äthanol/Wasser. Ausbeute 26,5 g (73%), Schmp. 140–141°, $[\alpha]_D^{25} = -45,1^\circ$ (c 1, Methanol), $-15,3^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

C ₁₈ H ₂₇ N ₃ O ₅ (365,4)	Ber.	C 59,16	H 7,45	N 11,50
	Gef.	C 59,26	H 7,41	N 11,53

V. Benzyloxycarbonyl-L-leucyl-L-valin-tert-butyloxycarbonyl-hydrazid

A) *N-Hydroxysuccinimidester-Methode* [12]:

IV (18,3 g = 50 mMol) wurde wie üblich hydriert und nach Lösen in Äthylacetat mit Benzyloxycarbonyl-L-leucin-N-hydroxy-succinimidester [12] (18,2 g = 50 mMol) zur Reaktion gebracht. Das nach 30 Min. auskristallisierte Produkt wurde nach 20 Stdn. bei 20° abfiltriert, mit Äthylacetat und Wasser gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 18,6 g (77%), Schmp. 166–167°, $[\alpha]_D^{25} = -64,7^\circ$ (c 1, Methanol).

C ₂₄ H ₃₈ N ₄ O ₆ (478,6)	Ber.	C 60,23	H 8,00	N 11,71
	Gef.	C 60,39	H 8,01	N 11,67

B) *Dicyclohexylcarbodiimid-Methode* [13]:

IV (26,2 g = 71 mMol) hydriert wie bei A), gelöst in Acetonitril (300 ml), Benzyloxycarbonyl-L-leucin (22,5 g = 85 mMol) und Dicyclohexylcarbodiimid (15,5 g = 76 mMol), 1 Std. bei 0° und 36 Stdn. bei 20°. Aufarbeitung wie bei III B). Ausbeute 23,5 g (70%), Schmp. 163–165°.

VI. L-Leucyl-L-valin-tert-butyloxycarbonylhydrazid

Dargestellt aus V durch Hydrieren mit Pd-Schwarz in Methanol und Umkristallisieren aus Äthylacetat/Hexan in 94% Ausbeute, Schmp. 151–152°, papierchromatographisch einheitlich Rd in SBA = 0,87, $[\alpha]_D^{25} = -61,3^\circ$ (c 1, Methanol).

C ₁₆ H ₃₂ N ₄ O ₄ (344,3)	Ber.	C 55,79	H 9,36	N 16,27
	Gef.	C 55,98	H 9,35	N 16,24

VII. Benzyloxycarbonyl-L-histidyl-L-leucyl-L-valin-tert-butyloxycarbonylhydrazid

VI (7,2 g = 20,9 mMol) gelöst in Dimethylformamid (50 ml) wurde bei 0° mit Z-His-N₃ nach SCHNEIDER [15] umgesetzt. Azidlösung: Benzyloxycarbonyl-L-histidinhydrazid [16] (6,96 g = 23 mMol) gelöst in 2 n HCl (45 ml) bei –3° mit NaNO₂ (1,66 g = 24 mMol) 5 Min. behandelt, mit eiskaltem Äthylacetat (100 ml) und 50%iger K₂CO₃ (40 ml) versetzt, organische Phase bei –10° über Na₂SO₄ getrocknet, mit der Aminlösung vereinigt. Nach 72 Stdn. bei 3° wurde das kristallin ausgefallene Produkt abfiltriert, gründlich mit Äthylacetat, danach mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 8,65 g (67%), Schmp. 201–203°, $[\alpha]_D^{25} = -35,7^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

C ₃₆ H ₄₅ N ₇ O ₇ (615,7)	Ber.	C 58,52	H 7,37	N 15,92
	Gef.	C 58,40	H 7,66	N 16,07

VIII. O-Nitrophenylsulfenyl-L-valyl-L-glutamyl- γ -tert-butylester-L-alanin-tert-butyloxycarbonylhydrazid

II (2,2 g = 4,2 mMol) wurden hydriert wie bei **IV** beschrieben. Durch Reaktion mit o-Nitrophenyl-sulfenyl-L-valin-N-hydroxysuccinimidester [17] (1,5 g = 4,1 mMol) in Dimethylformamid (10 ml), Fälln mit Wasser nach 15 Std. bei 20° und Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhielt man 2,0 g (74%), Schmp. 157–159°, $[\alpha]_D^{25} = -54,5^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

$C_{28}H_{44}N_6O_9S$ (640,7)	Ber.	C 52,48	H 6,92	N 13,12	S 5,00
	Gef.	C 52,66	H 7,18	N 13,10	S 5,21

IX. Benzyloxycarbonyl-L-leucyl-L-valyl-L-glutamyl- γ -tert-butylester-L-alanin-tert-butyloxycarbonylhydrazid**A) Nach dem Raney-Nickel-Verfahren [17] aus VIII :**

Von **VIII** (1,28 g = 2 mMol) wurde die o-Nitrophenylsulfenyl-Schutzgruppe durch Passieren einer Lösung in Dimethylformamid durch eine Raney-Nickel W 5-Säule (2 $\times$ 5,5 cm) entfernt. Nach Elution der Säule mit Dimethylformamid (100 ml) wurde das Eluat (Papierchromatographie R_F in SBA = 0,86) mit Benzyloxycarbonyl-L-leucin-N-hydroxysuccinimidester [12] (0,73 g = 2 mMol) versetzt. Nach 20 Std. bei 20° wurde das Lösungsmittel i. V. entfernt, der Rückstand mit Wasser verrieben, filtriert, gründlich mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Wasser (30 + 15 ml) umkristallisiert. Ausbeute 0,85 g = 83%, Schmp. 224–226°, $[\alpha]_D^{25} = -23,0^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

$C_{36}H_{58}N_6O_{10}$ (734,9)	Ber.	C 58,83	H 7,95	N 11,44
	Gef.	C 58,69	H 7,98	N 11,27

B) Azidsynthese aus V und II :

II (8,35 g = 16 mMol) wurde in Äthylacetat (250 ml) in Gegenwart von Pd-Schwarz (3 g) hydriert. Dünnschichtchromatogramm in SBA, R_F = 0,57. **V** (7,2 g = 15 mMol) wurde in Trifluoressigsäure (10 ml) gelöst, nach 1 Std. bei 20° mit 2 n HCl (24 ml) versetzt, auf –3° gekühlt und mit NaNO₂ (1,14 g in 10 ml Wasser) versetzt. Nach 5 Min. bei –3° wurde in Äthylacetat (100 ml) aufgenommen, mit 1 m NaHCO₃ gewaschen, getrocknet und zur Aminlösung gegeben. Nach 24 Std. bei 0° und 24 Std. bei 20° wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und gründlich mit Äthylacetat gewaschen. Niederschlag und Lösung wurden gewaschen mit 0,5 n H₂SO₄, 1 m NaHCO₃ und Wasser. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 9,4 g (77%), Schmp. 224–225°, $[\alpha]_D^{25} = -26,8^\circ$ (c 1, Dimethylformamid), –52,0° (c 1, Eisessig).

Aminosäureanalyse [8]: 5,5 mg, 6 n HCl, 36 Std., 105°.

Leu 1,00, Val 1,02, Glu 1,05, Ala 1,00 (gesetzt).

C) Dicyclohexylcarbodiimid-Methode [13]:

III (2,4 g = 3,8 mMol) wurde wie üblich in Methanol (150 ml) in Gegenwart von Pd-Schwarz hydriert, R_F in SBA = 0,74 (Papierchrom.). Das Produkt wurde in Dimethylformamid (50 ml) gelöst, Benzyloxycarbonyl-L-leucin (1,33 g = 5 mMol) zugefügt, auf 0° gekühlt und mit Dicyclohexylcarbodiimid (0,83 g = 4 mMol) in Acetonitril (20 ml) versetzt. Aufarbeitung wie bei **III B**). Ausbeute 2,5 g (90%), Schmp. 223–225°, $[\alpha]_D^{25} = -22,4^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

X. Benzyloxycarbonyl-L-histidyl-L-leucyl-L-valyl-L-glutamyl- γ -tert-butylester-L-alanin-tert-butyloxycarbonylhydrazid

IX (11,9 g = 16 mMol) wurden wie üblich hydriert (Papierchromatographie in SBA, R_F = 0,92). Das kristallisierte Produkt vom Schmp. 268° Zers. wurde in Dimethylformamid (15 ml) gelöst und mit Benzyloxycarbonyl-L-histidinazid wie bei **VII** beschrieben umgesetzt. Das Produkt erstarrte kristallin nach wenigen Stunden bei 3° und wurde nach 24 Std. bei 3° und 24 Std. bei 20° abfiltriert, mit Äthylacetat gewaschen und aus Dimethylformamid/Wasser

umkristallisiert. Ausbeute 12,8 g (91%), Schmp. 233–235°, $[\alpha]_D^{27} = -29,4^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

$C_{42}H_{65}N_9O_{11}$ (872,0)	Ber.	C 57,85	H 7,51	N 14,46	O 20,18
	Gef.	C 57,98	H 7,70	N 14,18	O 20,29

XI. Benzyloxycarbonyl-L-leucyl-L-valinmethylester

A) Nitrophenylestersynthese [18]:

L-Valinmethylesterhydrochlorid [19] (18,4 g = 0,11 Mol) und Benzyloxycarbonyl-L-leucin-p-nitrophenylester [20, 21] (38,7 g = 0,1 Mol) wurden unter Erwärmen in Dimethylformamid (100 ml) gelöst, mit Eisessig (1 ml) versetzt, auf 0° gekühlt und Triäthylamin (15,4 ml = 0,11 Mol) zugefügt. Nach 6 Stdn. bei 5° und 24 Stdn. bei 35° wurde das Lösungsmittel i. V. entfernt, der Rückstand in Äthylacetat (700 ml) und Wasser (200 ml) gelöst und die organische Phase gewaschen mit 0,5 n Ammoniak (5 × je 250 ml), 1 n HCl (250 ml) und Wasser (3 × je 250 ml) und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. V. entstand ein farbloses Öl (38 g = 100%). Zur Kristallisation wurden 19 g in Äthanol (100 ml) mit Aktivkohle aufgekocht und nach Abfiltrieren der Kohle zur Entfernung letzter Spuren Nitrophenol durch eine Säule (2 × 25 cm) von neutralem Aluminiumoxyd passiert. Kristallisation aus Hexan/Äther (9 + 1) lieferte 6,4 g (34%) farblose Nadeln, Schmp. 70–72°, $[\alpha]_D^{24} = -15,0^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

$C_{20}H_{30}N_2O_5$ (378,5)	Ber.	C 63,47	H 7,99	N 7,40
	Gef.	C 63,35	H 7,94	N 7,51

B) Veresterung von Z-Leu-Val-OH:

Benzyloxycarbonyl-L-leucyl-L-valin [19] (1,82 g = 5 mMol) in abs. Methanol (3,5 ml) wurde bei –40° mit frisch dest. Thionylchlorid (0,44 ml = 6 mMol) versetzt. Nach 24 Stdn. bei 20° wurde das Lösungsmittel i. V. entfernt, der Rückstand zweimal mit Methanol behandelt und eingengt und aus Hexan/Äther (9 + 1) umkristallisiert. 1,6 g (84,6%) farblose Nadeln, Schmp. 70–72°.

XII. Benzyloxycarbonyl-L-histidyl-L-leucyl-L-valin-methylester

XI (3,8 g = 10 mMol) in Methanol (50 ml) wurde mit 2 n methanolischer HCl (5 ml) und Pd-Schwarz (0,5 g) versetzt und 45 Min. bei 20° hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Entfernen des Lösungsmittels i. V. wurde der ölige Rückstand in Äthylacetat (20 ml) gelöst, gekühlt auf 0°, mit Triäthylamin (1,4 ml = 40 mMol) versetzt, filtriert und zum Azid zugegeben. — Eine Lösung von Benzyloxycarbonyl-L-histidin-azid wurde wie bei **VII** beschrieben aus Benzyloxycarbonyl-L-histidinhydrazid [16] (3,05 g = 10 mMol) bereitet und mit der eiskalten Leucylvalinmethylester-Lösung versetzt. Nach 24 Stdn. bei 5° und 48 Stdn. bei 20° wurde gewaschen mit 1 n $NaHCO_3$ (2 × je 50 ml) und Wasser (2 × je 50 ml), getrocknet über Na_2SO_4 , das Lösungsmittel i. V. entfernt und der Rückstand aus Methylenchlorid/Petroläther (2 : 1) kristallisiert. 3,5 g (68%) farblose Nadeln, Schmp. 160–162°. Probe aus Methylenchlorid/Petroläther hatte Schmp. 161–162°, $[\alpha]_D^{21} = -27,1^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

$C_{26}H_{37}N_5O_6$ (515,6)	Ber.	C 60,56	H 7,23	N 13,58
	Gef.	C 60,59	H 7,37	N 13,56

XIII. Benzyloxycarbonyl-L-seryl-L-histidyl-L-leucyl-L-valinmethylester

XII (2,5 g = 5 mMol) in Methanol (50 ml) wurde mit Pd-Schwarz (0,5 g) 90 Min. bei 20° hydriert, wie üblich aufgearbeitet und in Dimethylformamid (20 ml) gelöst. Azidlösung: Benzyloxycarbonyl-L-serinhydrazid [22] (1,52 g = 6 mMol) in 1 n HCl (20 ml) wurde 5 Min. lang mit $NaNO_2$ (0,45 g = 6,6 mMol) bei –5° behandelt, in Äthylacetat (50 ml) aufgenommen, mit gesättigtem $NaHCO_3$ gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und zur eiskalten Tripeptidlösung zugefügt. Nach 24 Stdn. bei 5° und 24 Stdn. bei 20° wurde Äthylacetat (250 ml) zugegeben, gewaschen mit 1 n $NaHCO_3$ (2 × je 100 ml) und Wasser (2 × je 100 ml), über Na_2SO_4 getrocknet und i. V. auf 100 ml eingengt, wobei Kristallisation eintrat. 2,1 g (70%) farblose Kristalle,

Schmp. 174°. Probe aus Äthanol oder Aceton/Äther hatte Schmp. 176–178°, $[\alpha]_D^{25} = -25,4^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

$C_{29}H_{42}N_6O_8$ (602,7)	Ber.	C 57,79	H 7,03	N 13,95
	Gef.	C 57,65	H 7,40	N 13,99

XIV. Benzyloxycarbonyl-L-seryl-L-histidyl-L-leucyl-L-valinhydrazid

XII (1,2 g = 2 mMol) in Dimethylformamid (1 ml) wurde mit Hydrazinhydrat (0,7 ml = 14 mMol) versetzt. Nach 36 Stdn. bei 20° wurde die kristalline Masse mit Äthanol (50 ml) verrieben, abfiltriert und gründlich mit Äthanol gewaschen. Umkristallisation aus Eisessig (10 ml) durch Ätherzusatz (20 ml). Ausbeute 0,6 g (50%), Schmp. 197–199°, $[\alpha]_D^{23} = -20,0^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

$C_{28}H_{42}N_8O_7$ (602,7)	Ber.	C 55,80	H 7,03	N 18,59
	Gef.	C 55,59	H 7,11	N 18,47

Hydrazidstickstoffanalyse [23]: Ber. 4,64; Gef. 4,58.

XV. Benzyloxycarbonyl-L-seryl-L-histidyl-L-leucyl-L-valyl-L-glutamyl- γ -tert-butylester-L-alanin-tert-butyloxy-carbonylhydrazid

A) Aus Z-Ser- N_3 und **X**:

X (10,3 g = 12 mMol) wurde in Eisessig/Wasser (8 + 2, 250 ml) in Gegenwart von Pd-Schwarz (3 g) hydriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde in Dimethylformamid (200 ml) gelöst und bei 0° mit einer Lösung von Benzyloxycarbonyl-L-serin-azid (16 mMol) in Äthylacetat versetzt. Nach 24 Stdn. bei 3° wurde weiteres Z-Ser- N_3 (4 mMol) zugegeben. Nach 24 Stdn. bei 3° und 24 Stdn. bei 20° wurde mit Äthylacetat (1000 ml) verdünnt und mit 1 m $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen, wobei sich das Produkt abzuschcheiden begann. Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser lieferte 8,2 g (72%), Schmp. 213–215°, $[\alpha]_D^{22} = -9,34^\circ$ (c 1, Dimethylformamid).

$C_{45}H_{70}N_{10}O_{13}$ (959,1)	Ber.	C 56,35	H 7,36	N 14,61
	Gef.	C 55,42	H 7,26	N 14,77

B) Aus Z-Ser-His-Leu-Val- N_3 (**XIV**) und **II**:

II (0,34 g = 0,65 mMol) wurde wie bei IV beschrieben hydriert und in Dimethylformamid (5 ml) gelöst. **XIV** (0,4 g = 0,65 mMol) in 2 n HCl (2 ml) wurden 5 Min. lang bei –3° mit Natriumnitrit (50 mg in 1 ml Wasser) behandelt und in eiskaltes 50%iges K_2CO_3 gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit Eiswasser gewaschen, 15 Min. lang bei 0° über P_2O_5/KOH i. V. getrocknet, in Dimethylformamid (2,5 ml bei –5°) gelöst und mit der Aminlösung vereinigt. Nach 24 Stdn. bei 3° und 24 Stdn. bei 20° wurde mit Äthylacetat (300 ml) verdünnt, mit 1 m $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel i. V. entfernt und das entstandene Öl aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0,25 g (39%), Schmp. 212–215°, $[\alpha]_D^{22} = -9,66^\circ$ (c 0,5, Dimethylformamid).

XVI. Benzyloxycarbonyl-O-tert-butyl-L-seryl-L-histidyl-L-leucyl-L-valyl-L-glutamyl- γ -tert-butylester-L-alanin-tert-butyloxy-carbonylhydrazid

X (6,55 g = 7,5 mMol) wurde in Dimethylformamid (100 ml) in Gegenwart von Pd-Schwarz (3 g) hydriert und die Lösung nach Abfiltrieren des Katalysators mit Benzyloxycarbonyl-O-tert-butyl-L-serin [24] (2,5 g = 8 mMol) und nach Abkühlen auf 0° mit Dicyclohexylcarbodiimid (1,6 g = 7,8 mMol) versetzt. Nach 24 Stdn. bei 20° wurde der steife Brei erwärmt (80°), um **XVI** zu lösen und ungelöster N,N' -Dicyclohexylharnstoff abfiltriert. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und zweimal aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 5,6 g (74%), Schmp. 224–226°, $[\alpha]_D^{22} = -19,8^\circ$ (c 0,5, Eisessig).

$C_{49}H_{78}N_{10}O_{13}$ (1015,2)	Ber.	C 57,97	H 7,74	N 13,80	O 20,49
	Gef.	C 57,84	H 7,94	N 13,78	O 20,56

Aminosäureanalyse [8]: 3,5 mg, 6 n HCl, 24 Std., 105°. Ser 0,91, His 1,10, Leu 0,98, Val 1,00, Glu 1,02, Ala 1,00 (gesetzt).

Ich danke dem Gesamtverband der Textilindustrie in der Bundesrepublik Deutschland — Gesamttextil — e. V., Frankfurt/Main, der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V., AIF, Köln, und dem Bundesministerium für Wirtschaft, Bonn, für die Förderung des Forschungsvorhabens Nr. 822. Ferner danke ich dem Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf. Dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, und seinen Mitgliedsfirmen danke ich für die Überlassung von Chemikalien im Rahmen von Hochschullieferungen.

Abkürzungen nach E. BRAND und J. T. EDSALL, Annu. Rev. Biochem. 16, 224 (1947) und "Peptides", Proceedings of the 5th European Symposium, Oxford 1962, Pergamon Press 1963, Seiten 261-269; außerdem: NPS = o-Nitrophenylsulfenyl, OSu = N-Hydroxy-succinimidester, DCCI = Dicyclohexylcarbodiimid, SBA = sek-Butanol/Ameisensäure/Wasser (75 : 13,5 : 11,5), SBN = sek-Butanol/10%iges Ammoniak (85 : 15).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Insulinsequenz B 9-14 wurde in Form der Derivate Z-Ser-His-Leu-Val-Glu(OBu^t)-Ala-N₃H₂-BOC und Z-Ser(Bu^t)-His-Leu-Val-Glu(OBu^t)-Ala-N₃H₂-BOC durch stufenweisen Aufbau und durch Fragmentenkondensation aus verschiedenen Teilstücken aufgebaut.

LITERATUR

1. MEIENHOFER, J., SCHNABEL, E., BREMER, H., BRONKHOF, O., ZABEL, R., SROKA, W., KLOSTERMEYER, H., BRANDEMBURG, D., OKUDA, T., ZAHN, H.: Z. Naturforsch. **18b**, 1120 (1963).
2. ZAHN, H., MEIENHOFER, J., SCHNABEL, E.: Acta chim. Acad. Sci. Hung. **44**, 109 (1965).
3. SCHWYZER, R., SURBECK-WEGMANN, E., DIETRICH, H.: Chimia **14**, 366 (1960).
4. BOISSONNAS, R. A., GUTTMANN, S., JAQUENOUD, P. A.: Helv. Chim. Acta **43**, 1349 (1960).
5. ZAHN, H., ZABEL, R.: Liebigs Ann. Chem. **659**, 163 (1962).
6. TRITSCH, R., WOOLEY, D. W.: J. Amer. chem. Soc. **82**, 2787 (1960).
7. HINMAN, J. W., CARON, E. L., CHRISTENSEN, H. L.: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1620 (1950); NYMAN, N. A., HERBST, R. M.: J. Org. Chem. **15**, 108 (1950); DYER, E., SHYLUCK, S.: J. Org. Chem. **26**, 1321 (1961).
8. SPACKMAN, D. H., STEIN, W. H., MOORE, S.: Analyt. Chem. **30**, 1190 (1958).
9. BERGMANN, M., ZERVAS, L.: Ber. dtsch. Chem. Ges. **65**, 1192 (1932); HUNT, M., DU VIGNEAUD, V.: J. biol. Chemistry **124**, 699 (1938).
10. CARPINO, L. A.: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 98 (1957).
11. SCHWYZER, R., KAPPELER, H.: Helv. Chim. Acta **44**, 1991 (1961).
12. ANDERSON, G. W., ZIMMERMAN, J. E., CALLAHAN, F. M.: J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3039 (1963); **86**, 1839 (1964).
13. SHEEHAN, J. C., HESS, G. P.: J. Amer. chem. Soc. **77**, 1067 (1955).
14. SYNGE, R. L. M.: Biochem. J. **42**, 99 (1948); GRASSMANN, W., WÜNSCH, E.: Chem. Ber. **91**, 449, 462 (1958); GRASSMANN, W., WÜNSCH, E., RIEDEL, A.: Chem. Ber. **91**, 455 (1958).
15. SCHNEIDER, F.: Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **320**, 82 (1960).
16. HOLLY, R. W., SONDHEIMER, E.: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1326 (1954).
17. MEIENHOFER, J.: Nature (London) **205**, 73 (1965).
18. BODANSZKY, M.: Nature (London) **175**, 685 (1955).
19. SMITH, E. L., SPACKMAN, D. H., POLGLASE, W. J.: J. biol. Chemistry **199**, 801 (1952).
20. BODANSZKY, M., DU VIGNEAUD, V.: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5688 (1959).
21. ISELIN, B., RITTEL, W., SIEBER, P., SCHWYZER, R.: Helv. Chim. Acta **40**, 373 (1957).
22. FRUTON, J. S.: J. biol. Chemistry **46**, 463 (1942); BAER, E., MAURUKAS, J., CLARKE, D. D.: Canad. J. Chem. **34**, 1182 (1956); RILEY, G., TURNBULL, J. H., WILSON, W.: J. Chem. Soc. **1957**, 1373; GUTTMANN, S., BOISSONNAS, R. A.: Helv. Chim. Acta **41**, 1859 (1958).
23. MEDZIHRADSKY, H.-SCHWEIGER: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **34**, 213 (1962).
24. CALLAHAN, F. M., ANDERSON, G. W., PAUL, R., ZIMMERMAN, J. E.: J. Amer. Chem. Soc. **85**, 201 (1963); SCHRÖDER, E.: Liebigs Ann. Chem. **670**, 127 (1963).

Modified Synthesis of the Hexapeptide Derivatives of the Insulin Sequence B 9—14

J. MEIENHOFER

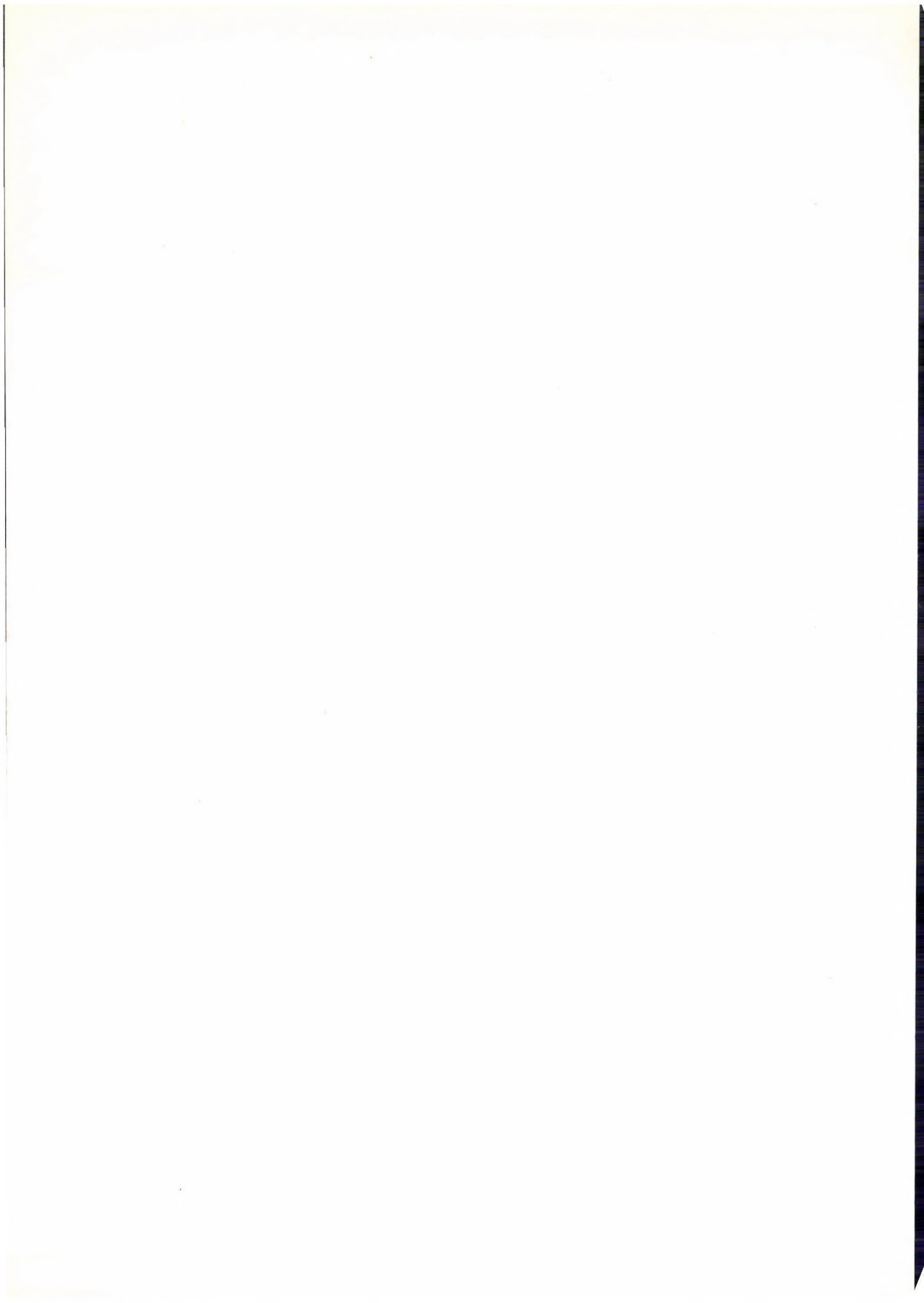
Summary. The sequence B 9—14 of insulin has been built up in the form Z-Ser-His-Leu-Val-Glu(OBu^t)-Ala-N₂H₂-BOC and Z-Ser(Bu^t)-His-Leu-Val-Glu(OBu^t)-Ala-N₂H₂-BOC by stepwise-decomposition and by the condensation of the various fragments.

Модифицированный синтез гексапептидных дериватов секвенции инсулина

И. МЕЙЕНГОФЕР

Резюме. В 9—14 инсулиновая секвенция была построена в форме Z-Ser-His-Leu-Val-Glu(OBu^t)-Ala-N₂H₂-BOC и в форме Z-Ser(Bu^t)-His-Leu-Val-Glu(OBu^t)-Ala-N₂H₂-BOC путем ступенчатого разложения и фрагментной конденсации различных осколков.

Johannes MEIENHOFER; Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule,
Aachen



RING ISOMERIZATION OF ISOFLAVONE GLYCOSIDES, II*

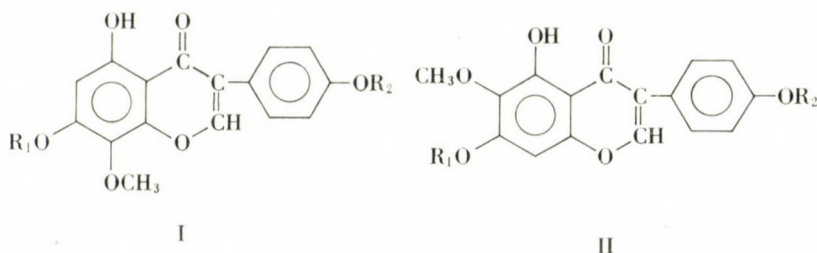
SYNTHESIS OF TECTORIDIN
(SHORT COMMUNICATION)

J. VÁRADY

(Institute of Organic Chemistry, Polytechnical University, Budapest)

Received October 26, 1965

Tectoridin has been isolated from the rhizomes of *Iris tectorum* Max. [1] and *Belamcanda chinensis* (L) Leman [2, 3]. It has been established that this substance is of glycosidic nature [1—3], the sugar portion is D-glucose [1, 3], the aglycone, tectorigenin, is 5,7,4'-trihydroxy-6-methoxyisoflavone [4—7] and that the glucose moiety is bonded to the hydroxyl group in position 7 [3, 7]. The structure of tectorigenin [8—12], the position of the glucosidic linkage [13] and its supposed β -configuration [13] have been confirmed by synthesis, the latter by that of the 4'-methyl ether of tectoridin.



- a: $R_1 = H$, $R_2 = \text{acetyl}$
b: $R_1 = \text{tetraacetyl-}\beta\text{-D-glucosyl}$, $R_2 = \text{acetyl}$
c: $R_1 = \beta\text{-D-glucosyl}$, $R_2 = H$
d: $R_1 = R_2 = H$

For the first synthesis of tectoridin itself, 4'-acetoxy-5,7-dihydroxy-8-methoxyisoflavone (**Ia**; m. p. 195°) [14] has been coupled in acetone solution in the presence of concentrated aqueous potassium carbonate with tetraacetyl- α -D-glucosyl bromide to give 4'-acetoxy-5-hydroxy-8-methoxy-7-(tetraacetyl- β -D-glucosyloxy)isoflavone (**IIb**; m. p. 210°). Ring isomerization of the latter under anhydrous conditions by refluxing in alcohol in the presence of potassium carbonate [12, 13] yielded tectoridine (5,4'-dihydroxy-6-methoxy-7-(β -D-

* Part I.: J. VÁRADY: Tetrahedron Letters **48**, 4277 (1965)

glucosyloxy)-isoflavone) (**IIc**; m. p. 260—1°, dec.; lit.: 258° [1], 257°, dec. [2, 3]; m. p. of the acetate: 182—3°; lit. 182° [2, 3]).

Alkaline hydrolysis of **IIb** gave isotectoridin (5,4'-dihydroxy-8-methoxy-7-(β -D-glucosyloxy)-isoflavone) (**Ic**; m. p. 224°); its acid hydrolysis yielded isotectorigenin (**Id**) [15]. Acid hydrolysis of tectoridin (**IIc**) afforded tectorigenin (**IIId**).

Synthetic tectoridin and its acetate proved to be identical in all respects with natural tectoridin and the acetate, respectively.

Experimental details of this work will be published shortly in *Acta Chim. Hung.*

REFERENCES

1. SHIBATA, B.: *J. Pharm. Soc. Japan* **47**, 61 (1927); *C.* 1927 II, 839.
2. WU, Y.: *J. Chinese Chem. Soc.* **4**, 89 (1936).
3. MANNICH, C., SCHUMANN, P., LIN, W. H.: *Arch. Pharm.* **275**, 317 (1937).
4. ASAHINA, Y., SHIBATA, B., OGAWA, Z.: *J. Pharm. Soc. Japan* **48**, 1087 (1928).
5. SHRINER, R. L., STEPHENSON, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2737 (1942).
6. KRISHNAMURTI, M., SESHADRI, T. R.: *Proc. Indian Acad. Sci.* **39A**, 144 (1954).
7. KRISHNAMURTI, M., SESHADRI, T. R.: *J. Sci. Ind. Research (India)* **13B**, 1 (1954).
8. KAGAL, S. A., KARMARKAR, S. S., VENKATARAMAN, K.: *Proc. Indian Acad. Sci.* **44A**, 36 (1956).
9. BAKER, W., DOWNING, D. F., FLOYD, A. J., GILBERT, B., OLLIS, W. D., RUSSEL, R. C.: *Tetrahedron Letters* No **5**, 6 (1960).
10. DOWNING, D. F.: *Dissertation*, Bristol (1955).
11. FARKAS, L., VÁRADY, J.: *Chem. Ber.* **93**, 1269 (1960).
12. VÁRADY, J.: A New Method for the Ring Isomerization of Isoflavones. *Tetrahedron Letters* No **48**, 4273 (1965).
13. VÁRADY, J.: Proof of the Structure of Tectoridin. *Tetrahedron Letters* No **48**, 4277 (1965).
14. VÁRADY, J.: To be published in *Acta Chim. Hung.*
15. KAWASE, Y., FUJINO, Y., ICHIOKA, Y., FUKUI, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **30**, 689 (1957).

József VÁRADY, Budapest XI., Gellért tér 4/6

INDEX

ANORGANISCHE CHEMIE — INORGANIC CHEMISTRY — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- BARCZA, L.: Beiträge zur Chemie des Selen und der Selenverbindungen, XV. Untersuchung der Reaktion von Diselendihalogeniden mit Cyanid 99

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- SALAMON, T.: A study of component transfer combined with chemical reaction at the liquid—liquid interface 105

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- BAJUSZ, S. and LÁZÁR, T.: Synthesis of peptides related to the C-terminal 25—39 sequences of corticotropins 111
- GÖRÖG, S.: Analysis of Steroids, IV. Bromometric investigation of the isomerization of diacetylsolasodine 121
- KOVÁCS, Ö. K. J., HALMOS, M. and SZABÓ, J.: Steroids, I. Syntheses of 16 α -hydroxymethylprogesterone. Mechanism of the hydrolysis of 16 α -cyano-¹⁶-pregnene-3 β ,20 β -diol. 129
- KOVÁCS, Ö. K. J. and KÖVÁRI, I.: Chemistry of 1,3-diols, IV. Stereochemistry of the Prins reaction of 4-*t*-butylcyclohexene 147
- MAROS, L. und SZAKÁCS-PINTÉR, M.: Über eine neuere analytische Anwendung der Oxydation von organischen Verbindungen durch Brom, I. Bestimmung des p-Phenylendiamins und seiner N-alkylierten Derivate durch Chinone 161
- MEIENHOFER, J.: Modifizierte Synthese von Hexapeptidderivaten der Insulinsequenz B 9—14 171
- VÁRADY, J.: Ring Isomerization of isoflavone glycosides, II. Synthesis of tectoridin (Short Communication) 181

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1966. III. 7. — Terjedelem: 7,50 (A/5) ív, 41 ábra

66.62083 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.

All the reviews of the Hungarian Academy of Sciences may be obtained among others from the following bookshops:

ALBANIA

Ndermarja Shtetnore e Botimeve
Tirana

AUSTRALIA

A. Keesing
Box 4886, GPO
Sidney

AUSTRIA

Globus Buchvertrieb
Salzgries 16
Wien I.

BELGIUM

Office International de Librairie
30, Avenue Marnix
Bruxelles 5
Du Monde Entier
5, Place St. Jean
Bruxelles

BULGARIA

Raznoiznos
1Tzar Assen
Sofia

CANADA

Pannonia Books
2 Spadina Road
Toronto 4, Ont.

CHINA

Waiwen Shudian
Peking
P. O. B. Nr. 88.

CZECHOSLOVAKIA

Artia A. G.
Ve Smeckách 30
Praha II.
Postova Novinova Sluzba
Dovoz tisku
Vinohradska 46
Praha 2
Postova Novinova Sluzba
Dovoz tlace
Leningradska 14
Bratislava

DENMARK

Ejnar Munksgaard
Nørregade 6
Kopenhagen

FINLAND

Akateeminen Kirjakauppa
Keskuskatu 2
Helsinki

FRANCE

Office International de Documentation
et Librairie
48, rue Gay Lussac
Paris 5

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC

Deutscher Buch-Export und Import
Leninstraße 16.
Leipzig C. I.
Zeitungsvertriebsamt
Clara Zetkin Straße 62.
Berlin N. W.

GERMAN FEDERAL REPUBLIC

Kunst und Wissen
Erich Bieber
Postfach 46
7 Stuttgart S.

GREAT BRITAIN

Collet's Subscription Dept.
44-45 Museum Street
London W. C. I.
Robert Maxwell and Co. Ltd.
Waynflete Bldg. The Plain
Oxford

HOLLAND

Swetz and Zeitlinger
Keizersgracht 471-487
Amsterdam C.
Martinus Nijhof
Lange Voorhout 9
The Hague

INDIA

Current Technical Literature
Co. Private Ltd.
Head Office:
India House OPP.
GPO Post Box 1374
Bombay I

ITALY

Santo Vanasia
71 Via M. Macchi
Milano
Libreria Commissionaria Sansoni
Via La Marmora 45
Firenze

JAPAN

Nauka Ltd.
2 Kanada-Zimbocho 2-chome
Chiyoda-ku
Tokyo
Maruzen and Co. Ltd.
P. O. Box 605
Tokyo

Far Eastern Booksellers

Kanada P. O. Box 72
Tokyo

KOREA

Chulpanmul
Korejskoje Obshchestvo po Exportu i
Importu Proizvedenij Pechati
Phenjan

NORWAY

Johan Grundt Tanum
Karl Johansgatan 43
Oslo

POLAND

Export und Import Unternehmen
RUCH
ul. Wilcza 46.
Warszawa

ROUMANIA

Cartimex
Str. Aristide Briand 14-18.
Bucuresti

SOVIET UNION

Mezhdunarodnaja Kniga
Moscow
G-200

SWEDEN

Almqvist and Wiksell
Gamla Brogatan 26
Stockholm

USA

Stechert Hafner Inc.
31 East 10th Street
New York 3 N. Y.
Walter J. Johnson
New York 3. N. Y.

VIETNAM

Xunhasaba
Service d'Export et d'Import des Livres
et Périodiques
19, Tran Quoc Toan
Hanoi

YUGOSLAVIA

Forum
Vojvode Misica broj 1.
Novi Sad
Jugoslovenska Kniga
Terazije 27.
Beograd

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUUVANTIBUS

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, F. MÁRTA, J. PROSZT, Z. SZABÓ,
P. SZŐR, L. VARGHA, K. VAS

REDIGIT

B. LÉNGYEL

TOMUS 48.

FASCICULUS 3.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1966

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK
IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

LENGYEL BÉLA

TECHNIKAI SZERKESZTŐK

DEÁK GYULA és TAKÁCS VILMOS

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 32) küldendőek.

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 32.

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.

LÖSUNGSSPEKTRALANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN IN SCHWEFELSAUREM MEDIUM, I

E. SCHULEK, O. SZAKÁCS und T. TÖRÖK*

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

Eingegangen am 10. März 1965

In unseren früheren Mitteilungen [1, 2, 3, 4] beschäftigten wir uns ausführlich mit der Bestimmung von Metallspuren in organischen bzw. anorganischen Substanzen sowie mit der Vorbereitung der Proben zur Bestimmung. In diesen Mitteilungen empfehlen wir die nasse Zerstörung (Mineralisierung) mittels eines Gemisches aus Schwefelsäure und einer oxydierenden Substanz bei der Bestimmung von Metallspuren in organischen und biologischen Stoffen, während bei anorganischen Substanzen eine Trennung mittels Extraktion und danach die Zerstörung der Metallkomplexen mit Hilfe des erwähnten Gemisches vorgeschlagen wurde. Bei Anwendung der oben erwähnten Methoden erhält man eine Lösung der zu bestimmenden Metallspuren in konzentrierter Schwefelsäure. Auf solche Weise sind die zu bestimmenden Metallspuren auch bei Proben verschiedenen Ursprungs und verschiedener Zusammensetzung immer in derselben Form und demselben Medium anwesend. Daher kann die Bestimmung immer auf die Messung von Metallspuren in konzentriert schwefelsauren Lösungen zurückgeführt werden. Eben deshalb untersuchten wir ausführlich ob Metallspuren in konzentrierter bzw. 60%iger Schwefelsäure mit was für einer Nachweisempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit bestimmt werden können.

Die Lösungsspektralanalyse empfiehlt sich vorzüglich zu Untersuchungen solcher Art, indem man die Metallspuren in den konzentriert schwefelsauren Lösungen ohne weitere Trennung voneinander bestimmen kann. Die unveränderte Natur (Matrix) der Proben wird durch die konzentriert schwefelsaure Lösung erhalten, wobei die Schwefelsäure nicht nur als Lösungsmittel, sondern zugleich auch als spektroskopischer Puffer dient. Untersuchungen solcher Art liegen in der Literatur gar nicht vor. Bei lösungsspektralanalytischen Untersuchungen beobachtete man während der Prüfung der Wirkung von Säuren, daß die Linienintensitäten durch Schwefelsäure und Perchlorsäure herabge-

* Die mit vorliegender Mitteilungsreihe zusammenhängenden Arbeiten wurden vor einigen Jahren von weil. Herrn Prof. Dr. E. SCHULEK angeregt. Infolge seines unerwarteten Todes konnten wir nur die Manuskripte der beiden ersten Mitteilungen gemeinsam mit ihm fertigstellen. Die weiteren Mitteilungen haben wir abgefaßt, und achtungsvoll seinem Andenken gewidmet.

setzt werden, und es wurde festgestellt, daß in Anwesenheit dieser Säuren die Durchführung der Lösungsspektralanalyse überhaupt nicht möglich ist [5, 6].

In einer früheren Mitteilung [7] beschäftigten wir uns ausführlich mit den verschiedenen Verfahren der Lösungsspektralanalyse, und besprachen die Leistungsfähigkeit bzw. die Anwendungsgebiete der einzelnen Methoden. Den in der zitierten Mitteilung ausgeführten Gesichtspunkten gemäß muß man bei der Untersuchung konzentrierter schwefelsaurer Lösungen berücksichtigen, daß beim Eindampfen solcher Lösungen konzentrierte Schwefelsäure zurückbleibt. Infolge Einwirkung der Anregung erwärmen sich die Elektroden und die Lösung stark, und bei solchen höheren Temperaturen ist die Schwefelsäure schon stark aggressiv. Daher sind lediglich solche Verfahren anwendbar, bei welchen die Hilfselektrode gegen die erwähnte Wirkung verhältnismäßig widerstandsfähig ist. In dieser Beziehung sind in erster Linie Hilfselektroden aus Kohle bzw. Graphit geeignet, die von Schwefelsäure nur schwach angegriffen werden. Zuerst wendeten wir das keine besondere Einrichtungen benötigende SCHEIBE—RIVAS Verfahren an, später aber bevorzugten wir die Methode mit rotierendem Kohlerädchen, bei der eine kontinuierliche Zuführung der zu analysierenden Lösung möglich ist. Die Zerstäubungsmethoden mit Hilfselektroden aus Kohle schienen weniger geeignet, weil die Zerstäubung einer konzentriert schwefelsauren Lösung in die Funkenstrecke und auf solche Weise in die Luft, auch bei Anwendung einer Absaugvorrichtung, zu einer starken Korrosion des Gerätes führen kann. Wie dies auch durch unsere späteren Untersuchungen bewiesen wurde, ist eine entsprechende Empfindlichkeit dann erreichbar, wenn in die Funkenstrecke nur eine im Vergleich zur gelösten Substanz verhältnismäßig geringe Menge Schwefelsäure gelangt.

Im Laufe unserer Versuche wurden die erwähnten lösungsspektralanalytischen Methoden (SCHEIBE—RIVAS, rotierendes Kohlerädchen) eingehend untersucht. Die Wirkung der Anregungsverhältnisse und anderer Parameter auf die Nachweisempfindlichkeit bzw. Reproduzierbarkeit wurde ausführlich geprüft, und die bei einer noch annehmbaren Reproduzierbarkeit optimalen Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen festgestellt.

In den nächsten Mitteilungen dieser Reihe werden wir über diese Untersuchungen ausführlich berichten.

Ergebnisse früherer Untersuchungen und Beschreibung der Versuche

Derartige Untersuchungen wurden von uns zuerst damals unternommen, als wir die Spurenverunreinigungen von Metallen in Penicillinnährböden prüften [8, 9]. Nach Mineralisieren der Probe mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid wurde die Menge der Kupferspuren in den schwefelsauren Lösungen mittels des SCHEIBE—RIVASSchen Verfahren be-

stimmt. Nach einer kurzen Vorprüfung zeigte es sich, daß zu dieser Bestimmung eine solche Anregungsart geeignet ist, bei welcher der Entladungskreis eine verhältnismäßig hohe Selbstinduktion aufweist. Später bestimmten wir Kupfer- und Chromspuren in den von Erdölbohrungen entnommenen Wasserproben [10]. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit verwendeten wir in diesem Fall eine Extraktion von einem Gemisch von Natriumpyrrolidindithiocarbaminat und Chloroform, sodann zerstörten wir nach Abdestillieren des Chloroforms den bei der Extraktion erhaltenen Metallkomplex in wenig Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid und bestimmten die erwähnten Metalle in der erhaltenen schwefelsauren Lösung. Aus den in dieser Beziehung vorgenommenen spektralanalytischen Untersuchungen ging jedoch hervor, daß man außer der Anregung auch die Verdampfungsumstände berücksichtigen muß.

Unsere weiteren Untersuchungen wurden hauptsächlich mit jenen Elementen durchgeführt, die als valenzverändernd die Lagerfähigkeit von Arzneimitteln und organischen Präparaten in verhältnismäßig größerem Maße beeinflussen. So prüften wir zuerst die Bestimmungsmöglichkeiten des Kupfers, Chroms, Eisens, Mangans, Silbers, Kobalts und Nickels. Dabei beschäftigten wir uns auch mit der Bestimmung von Calcium, Magnesium, Silicium, Quecksilber usw. Unsere mit dem SCHEIBE—RIVASSchen Verfahren durchgeführten Messungen waren jedoch noch nicht ganz eindeutig, daher wurde bei den systematischen Untersuchungen auf Grund der Ergebnisse vorangegangener Messungen die Methode mit rotierendem Kohlerädchen angewandt.

Auswahl des Bezugselementes bzw. der Analysenlinien

Bei unseren Messungen diente Nickel als Bezugselement (innerer Standard), weil es bezüglich den an das Bezugselement gestellten Forderungen verhältnismäßig am besten entspricht. Nickel ist ein Übergangselement mittleren Linienreichtums, es verfügt über zwei »s« Elektronen, und seine physikalisch-chemischen Eigenschaften stimmen innerhalb gewisser Grenzen mit jenen der untersuchten Elemente überein. Nickelsalze analytischer Reinheit sind verhältnismäßig billig greifbar und ihre weitere Reinigung ist mittels Elektrolyse verläßlich durchführbar.

Nachdem bei unseren vorliegenden Untersuchungen die Messung der Elementspuren das Ziel war, waren wir bestrebt, im allgemeinen die empfindlichsten Linien, die Grundlinien der einzelnen Elemente zur Messung heranzuziehen. Dies war im Falle des Kupfers, Silbers, Cadmiums, Quecksilbers, Calciums und Magnesiums darum möglich, weil die empfindlichsten Linien dieser Elemente in den entsprechenden Spektralgebieten liegen. Die empfindlichsten Linien des Chroms und Mangans befinden sich jedoch im Wellenlängengebiet

der Cyanbanden, daher mußten wir bei diesen beiden Elementen die empfindlichsten Funkenlinien messen. Eisen, Kobalt und Nickel besitzen nur in geringerem Maße entsprechend hervorragende Bogenlinien, daher können diese Elemente nur mit einer geringeren Empfindlichkeit gemessen werden.

Bei der Wahl der Linienpaare muß man aber nicht nur das in Betracht ziehen, daß die Linien zu einander möglichst nahe liegen und einen ähnlichen Charakter aufweisen müssen, sondern auch die Anregungsenergie der Linien möglichst ähnlich sein sollen. Auf Grund des Zusammenhanges der Photonenenergie $E = h\nu$ konnte man nämlich erwarten, daß die einander nahe liegenden Linien eine ähnliche Anregungsenergie besitzen. Aus den zu den Spektrallinien gehörenden Termen geht jedoch hervor, daß dies nicht der Fall ist.

Bei der Messung des Eisens und Mangans wollten wir z. B. die Linie des NiII 2545,9 Å für Mn II 2576,1 Å und für die Eisenlinien FeII 2599,4 bzw. FeII 2599,7 als Bezugslinien anwenden. Alle drei Funken-(Ionen)linien liegen genügend nahe beieinander. Die Ionisationsenergie des Nickels beträgt 7,61 eV, die des Eisens 7,83 und die des Mangans 7,41 eV. Bei unseren Messungen war die Streuung der Ergebnisse weit höher als üblich. Während der weiteren Untersuchungen ergab es sich, daß die erwähnte Nickellinie eine Anregungsenergie von 6,72 eV (ohne Ionisationsenergie) besitzt, d. h. eine weitgehend höhere Energie, als der auf Grund der Wellenlänge der Linie berechnete Wert. (Die Anregungsenergien der Eisen- bzw. der Manganlinie sind 4,77 bzw. 4,81 eV.) Wir erhielten gute Resultate bei der Messung des Eisens und Mangans, wenn wir statt der oben erwähnten Nickellinie die verhältnismäßig entfernter liegende, bei der Messung des Chroms verwendete Linie Ni II 2821,3 Å als Bezugslinie herangezogen hatten.

Die Wahl der geeigneten Linienpaare kann einerseits auf Grund von Tabellen [z. B. 11], unter Berücksichtigung der erwähnten Angaben, und andererseits auf Grund von Versuchen bzw. Messungen erfolgen. Bei der Auswahl der Linienpaare hat SINKOV [12] den zu den Proben gehörenden Bogen (Funken) auf dem Spalt des Spektrographen scharf abgebildet, und die zu den verschiedenen Punkten der Funkenstrecke gehörenden (ΔF bzw. $\log I_L/I_G = \Delta Y$) Werte gemessen. Jenes Linienpaar ist das geeignetste, bei dem die Kurve ΔY -Elektrodenabstand flach verläuft.

Bei unseren Versuchen erfolgte die Auswahl der Linienpaare auf Grund der Abbogen- bzw. Abfunkkurven. Jenes Linienpaar wurde als geeignet betrachtet, bei dem die Linienintensitäten bzw. Schwärzungen einen gleichen zeitlichen Verlauf aufwiesen, und die Kurve ΔY bzw. ΔS flach verlief.

Bei der Auswahl der Konzentration des Bezugselementes wurden zwei Gesichtspunkte berücksichtigt. Um einen entsprechenden Linienreichtum zu erreichen, ist es zweckdienlich eine ziemlich hohe Konzentration des Bezugselementes anzuwenden. In diesem Fall dient das Bezugselement zugleich auch als Spektralpuffer. Es ist jedoch unvorteilhaft, zu hohe Konzentrationen anzu-

wenden, weil dann die Linien eine zu hohe Intensität erreichen, und so nur die weniger empfindlichen Linien höherer Anregungsenergie meßbar sind. Diese Linien eignen sich aber — den vorangehend besprochenen Gesichtspunkten gemäß — weniger für Bezugslinien. Darum fügten wir zu 1 ml konzentrierter Schwefelsäure 0,05 ml 5%ige oder 0,5 ml 0,5%ige Nickellösung hinzu.

Bereitung der Lösungen

Zur Herstellung der Lösungen wurde durch Destillation gereinigte konzentrierte Schwefelsäure verbraucht. Die ausführliche Beschreibung vgl. [1, 2]. Die Metallsalzlösungen entsprechender Konzentration wurden mittels einer Mikropipette den gemessenen Anteilen der Schwefelsäurelösung hinbeigefügt. Etwa 0,1%ige Metallsalzlösungen sind längere Zeit lagerfähig, während Lösungen geringerer Konzentration unmittelbar vor Verbrauch durch Verdünnung der Stammlösung zu bereiten sind. Um eine Niederschlagsbildung zu vermeiden, gaben wir zu den Lösungen Wasser in einer dem Volumverhältnis 1:1 entsprechenden Menge. Die Wirkung der Verdünnung wird bei der Kohlerädmethode ausführlich besprochen.

Bei unseren Versuchen wurde die Konzentration der Metalle auf das Volum der konzentrierten Schwefelsäure bezogen, und als gemischtes Prozent (g/100 ml H_2SO_4) bzw. ($\mu\text{g}/\text{ml}$ H_2SO_4) angegeben. Bei den einzelnen Bestimmungen wurden die Leitlösungen auf ähnliche Weise bereitet.

Bereitung von spektralreinem Nickelsalz

Die durch Lösungsspektralanalyse in konzentriert schwefelsauren Lösungen erreichbare Nachweisempfindlichkeit beträgt etwa $3 \cdot 10^{-5} \%$. Da in den Lösungen die Nickelkonzentration $2 \cdot 10^{-1} \%$ ist, soll die Konzentration der untersuchten Metalle in den Nickelsalzen $\leq 3 \cdot 10^{-3} \%$ ausmachen. Magnesium wurde im Konzentrationsgebiet $3 \cdot 10^{-6} \%$ untersucht, so war ein um eine Größenordnung höherer Reinheitsgrad nötig.

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde analysenreines Nickelsulfat Merck verwendet, das zwar keine bzw. unter den angegebenen Grenzen liegende Mengen Schwermetalle enthielt, aber doch eine Reinigung benötigte, weil sein Gehalt an Magnesium und Erdalkalimetallen zu hoch ($\geq 0,2\%$) war. Zu dieser Reinigung eigneten sich aber die chemischen Verfahren, hauptsächlich das Ausfällen als organischer Komplex keineswegs, da während der Mineralisation des Niederschlages die Möglichkeit einer Verunreinigung nicht vernachlässigt werden kann. Die elektrochemische Reinigung wurde hingegen mit gutem Erfolg verwendet. Reinnickel wurde erhalten, wenn man die Abschei-

derung des Nickels unter den für die Elektrogravimetrie angegebenen Umständen durchführte. Der bei der Reinigung mittels Destillation üblichen Weise ähnlich, wobei der Vorlauf und Nachlauf verworfen wird, verwarfen wir das anfänglich abgeschiedene Metall und führten keine totale Abscheidung durch, sondern unterbrachen die Elektrolyse bei Verblässung der gefärbten Lösung. Bei der Abscheidung größerer Nickelmengen ist es zweckdienlich verhältnismäßig viel Ammoniumhydroxid anzuwenden, um die Abscheidung des Oxids zu vermeiden. Auf Grund der Elektrodenpotentiale sollte das abgeschiedene Nickel vollkommen magnesiumfrei sein (aus einer zehnmolaren Magnesiumlösung beginnt die Nickelabscheidung bei $-1,52$ V, diesem Elektrodenpotential entspricht eine Nickelkonzentration von 10^{-43} mol/Liter). Laut unserer Versuche enthält das einmal ausgefällte Nickel — infolge Kopräzipitation — geringe Mengen an Magnesium.

Spektralreines Nickelsalz wurde auf folgende Weise bereitet:

In ein 500–600 ml Becherglas wurden Nickelsulfat in einer, 3 g Nickel entsprechenden Menge, 10 ml destillierte Schwefelsäure und 200 ml spektralreines konzentriertes Ammoniumhydroxid eingewogen. (Um spektralreines Ammoniumhydroxid zu bereiten, wurde zweimal destilliertes Wasser mit sorgfältig gewaschenem Ammoniakgas gesättigt.) Das Volumen des Gemisches wurde mit destilliertem Wasser auf 400–450 ml ergänzt, und dann die Lösung mittels einer Platinelektrode System FISCHER elektrolysiert. Während der Elektrolyse wurde magnetisches Rühren angewendet. Am Ende der Elektrolyse wurde die Lösung schwach erwärmt. Als die Farbe der Lösung verblaßte, wurde die Netzelektrode ausgehoben, mit zweimal destilliertem Wasser gut abgespült, in einem mit Loch versehenen Uhrglas bedeckten Becher bei 130° getrocknet, und gewogen. Das abgeschiedene Nickel ist in verdünnter oder in konzentrierterer Schwefelsäure unmittelbar schwer löslich. Darum wurden zu 200 ml Wasser 12 ml konzentrierte Schwefelsäure gefügt und das Nickel unter entgegengesetzter Polarität bei einer Stromstärke von 1,5 A abgelöst. Das Ende des Lösungsvorganges wird durch eine plötzliche Verminderung der Stromstärke angezeigt. Wird aber die Elektrolyse bzw. der nachträgliche Auflösungsprozeß nochmals wiederholt, so bleibt der Magnesiumgehalt der erhaltenen Nickelsalzlösung unter der Nachweisbarkeitsgrenze. Während der Auflösungsprozedur wird an der Kathode kein Nickel abgeschieden, weil die Lösung sauer ist. Wenn jedoch Schwermetallverunreinigungen in die Lösung gelangen, so werden sie an der Kathode abgeschieden. Die nach der zweiten Elektrolyse erhaltene Nickelsulfatlösung wurde in einer Quarzschale zu einer entsprechenden Konzentration eingengt und in einen Meßkolben umgespült. Um eventuelle Erdalkalimetallverunreinigungen zu vermeiden, wurde zur Auflösung dreimal destilliertes Wasser angewendet und das Volumen des Lösungsmittels möglichst niedrig gehalten. Manchmal schieden sich beim Auflösungsprozeß kleine Nickelteilchen von

der Elektrode ab, diese wurden mit wenig (nicht mehr als 1 ml) Salpetersäure gelöst. Die 5% Nickel enthaltenden Nickelsalzlösungen sind längerer Zeit gut haltbar.

ZUSAMMENFASSUNG

In den folgenden Mitteilungen wird beabsichtigt über jene Untersuchungen zu berichten, die zur lösungsspektralanalytischen Bestimmung von Metallspuren in konzentriert schwefelsaurer Lösung durchgeführt wurden. Wendet man bei der Bestimmung von Metallspuren in organischen und biologischen Stoffen eine nasse Zerstörung, während bei anorganischen Proben eine Extraktion und darauffolgend eine Zerstörung mittels Schwefelsäure und Oxidationsmittel an, so wird eine konzentrierte schwefelsäure Lösung die in der Probe ursprünglich anwesenden Metallspuren erhalten. Auf solche Weise kann das Verfahren auf die Bestimmung von Metallspuren in schwefelsauren Lösungen zurückgeführt werden.

Es wurde ausführlich untersucht, mit was für einer Nachweisempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit man Metallspuren in konzentriert schwefelsauren Lösungen lösungsspektralanalytisch bestimmen kann. Der Einfluß der Anregungsbedingungen und anderer Parameter auf die Nachweisempfindlichkeit bzw. Reproduzierbarkeit wurde gleichfalls untersucht.

In der vorliegenden ersten Abhandlung der Reihe wurde die Auswahl der Linien bzw. Linienpaare, die Bereitungsart der Lösungen sowie die Vorbereitungsmethode des als Bezugssubstanz (Standard) verwendeten spektralreinen Nickelsulfats besprochen.

LITERATUR

1. SZAKÁCS, O., SCHULEK, E.: *Annales Univ. Sci. Budapest, Rol. Eötvös, Sect. Chim.* **6**, 31 (1964).
2. SZAKÁCS, O., SCHULEK, E.: *Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl.* **22**, 333 (1964).
3. SZAKÁCS, O.: *Magyar Kém. Lapja* **20**, 329 (1965).
4. SCHULEK, E., LASZLOVSKY, J., SZAKÁCS, O.: *Annales Univ. Sci. Budapest, Rol. Eötvös, Sect. Chim.* **2**, 567 (1960).
5. BAER, W. K., HODGE, S. E.: *Applied Spectroscopy* **14**, 141 (1960).
6. PICHETT, E. E., TODD, G.: *J. Opt. Soc. Amer.* **41**, 361 (1951), *C. A.* **48**, 7095 i (1954).
7. SZAKÁCS, O.: *Lecture delivered at the VIIth Hungarian Itinerary Conference for Emission Spectral Analysis, Pécs, 1964, Magyar Kém. Folyóirat*, **70**, 516 (1964).
8. TÖRÖK, T., SZAKÁCS, O.: *Magyar Kém. Folyóirat* **59**, 203 (1953).
9. TÖRÖK, T., SZAKÁCS, O.: *Acta Chim. Hung.* **3**, 413 (1953).
10. SZAKÁCS, O., TÖRÖK, T., SZABÓ, Z. L.: *Annales Univ. Sci. Budapest, Rol. Eötvös, Sect. Chim.* **2**, 377 (1960).
11. ZAYDYEL, A. N., PROKOBYEV, V. K., RAYSKIY, S. M.: *Taflitsi spektralnich liniy. (Gos. Izdat, Tekhn. Teoret. Literat., Moskwa—Leningrad.)*
12. SINKOV, N. A.: *Trudy Sibir. Fiz.-Tekh. Inst. Tomsk Univ. im. V. V. Kuibysheva* **36**, 309 (1958).

Spectrochemical Investigations in Sulfuric Acid Media, I.

E. SCHULEK, O. SZAKÁCS and T. TÖRÖK

Summary. In this series of papers, investigations will be reported which have been carried out in connection with the solution spectroanalytic determination of metal traces in a medium of concentrated sulfuric acid. On analyzing organic and biological substances wet destruction, while on analyzing inorganic substances extraction followed by wet destruction was applied. In this way, a concentrated sulfuric acid solution of the metal traces originally present in the samples was obtained. Thus, the determination was simplified to the determination of metal traces in concentrated sulfuric acid solutions.

In our studies it was investigated in detail which sensitivity and reproducibility can be attained in the analysis of metal traces in concentrated sulfuric acid solutions, and how the sensitivity of detection and the reproducibility is affected by the parameters of excitation and other factors.

The first paper of the series deals with the choice of analytical lines and pairs of lines, respectively, with the preparation of solutions, and with the preparation of nickel sulfate of spectral grade applied as reference standard.

Спектроскопические исследования растворенных веществ, в серноокислой среде, I

Е. ШУЛЕК, О. САКАЧ и Т. ТЁРЁК

Резюме. В данном и последующем сообщении авторы дают отчет о тех исследованиях, которые были ими проведены в связи с определением следов металлов в концентрированной серноокислой среде, с помощью растворной спектроскопии. При определении содержания следов металлов, применяя в случае веществ органического и биологического происхождения влажную деструкцию, а в случае неорганических веществ — экстракцию, с последующей влажной деструкцией, получили концентрированный серноокислый раствор, находящихся первоначально в пробах, следов металлов. Благодаря этому определение можно было свести к определению содержания следов металлов в концентрированных серноокислых растворах.

В ходе работы авторы поставили целью подробное исследование того, что с какой чувствительностью и воспроизводимостью можно определять следы металлов в концентрированной серноокислой среде. Исследовали, далее, как влияют на чувствительность обнаружения и воспроизводимости параметр возбуждения и другие параметры.

В первом сообщении авторы занимаются выбором линий и пар линий, приготовлением растворов, а также получением спектрально чистого NiSO_4 , используемого в качестве эталона.

Dr. Ottó SZAKÁCS
Dr. Tibor TÖRÖK

} Budapest VIII., Múzeum krt. 6—8.

LÖSUNGSSPEKTRALANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN IN SCHWEFELSAUEREM MEDIUM, II*

O. SZAKÁCS, T. TÖRÖK und E. SCHULEK

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

Eingegangen am 15. März 1965

Bei chemischen emissionsspektralanalytischen Untersuchungen wird die Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens durch das Verhältnis der Linienintensität zur Intensität der Untergrundstrahlung bestimmt. Die Grenze der Meßbarkeit ist nach KAISER [1] jener Konzentration gleich, bei der die Linienintensität den zweifachen Wert der Streuung der Grundstrahlung erreicht. Um die Empfindlichkeit der Analyse zu erhöhen, soll man die Anregungs- und Verdampfungsumstände auf solche Weise wählen, daß entweder die Linienintensität bei einer konstanten Untergrundstrahlung zunehme, oder aber bei einer konstanten Linienintensität die Intensität der Untergrundstrahlung abnehme, bzw. in einem idealen Falle die Intensität der Untergrundstrahlung bei Erhöhung der Linienintensität abnehme.

Bei Funkenanregung kann man durch Variieren der Kondensatorkapazität die zur Anregung zur Verfügung stehende gesamte elektrische Energie, während durch Variieren der in den Entladungskreis eingeschalteten Selbstinduktion die Stromstärke des Entladungsstromes, ihre Dauer und dadurch die Natur der Entladung bestimmen.**

Die Meßergebnisse der mit kupfer- und chromhaltigen Lösungen bei einer konstanten Kondensatorkapazität und zunehmenden Selbstinduktion bereiteten Aufnahmen sind auf Abb. 1 und 2 dargestellt. Um den Vergleich der Angaben zu erleichtern, wurden die gemessenen Schwärzungswerte einer P-Transformation unterworfen, und nach einer Untergrundstrahlungskorrektur zu $\log I = Y$ umgerechnet.

Bereitung der bei den Messungen verwendeten Lösungen

- 3 ml konz. H_2SO_4
- + 0.09 ml einer $10^{-10}\%$ igen Kupferlösung
- + 0.09 ml einer $10^{-10}\%$ igen Chromlösung
- + 0.15 ml einer 5% igen Nickellösung
- + 2.75 ml Wasser.

* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. **48**, 185 (1966).

** $E = 1/2 CV^2$, $I_{\max} = V_0 \sqrt{\frac{C}{L}}$ (im Falle einer ungedämpften Entladung).

(In den Lösungen war die auf konzentrierte Schwefelsäure bezogene Kupfer- und Chromkonzentration $3 \cdot 10^{-3}\%$.)

Die bei der Aufnahmen und Auswertung angewandten wichtigsten Angaben sind folgende:

Anregung: Funkenanregung mit 20 kV Spitzspannung, $C = 12\,000$ pF

Hilfselektrode: Spektralkohle RW 1 von 6 mm Durchmesser, mit einem 4 mm hohen Zapfen von 3,5 mm Durchmesser

Elektrodenabstand: 2,5 mm

Lichtführung: Zwischenabbildung

Spektrograf: ISP-22

Spaltbreite: $20\ \mu$

Negativ: Agfa Spektralplatte blau extrahart

Vorfunklen: in trockenem Zustand 60 sec, nach Aufbringen von 0,012 ml der Lösung 5 sec

Belichtungszeit: 60 sec; nach Aufbringen eines neuen Lösungsanteiles 5 sec Vorfunklen, und 60 sec Belichtung ohne Kassettenförderung. Gesamtbelichtungszeit: 240 sec

Entwicklung: bei 20° 5 Minuten in Entwickler Agfa 1

Gemessene Linien: Cu 3247,5 Å Ni 3243,06 Å

Cr 2843,25 Å Ni 2821,3 Å

Der Intensitätslogarithmus der Kupferlinie verändert sich nur innerhalb der Fehlergrenzen der Messung bei Erhöhung der Selbstinduktion des Entladungskreises. Die Grundstrahlung vermindert sich dagegen beträchtlich und darum nimmt der Wert $\Delta Y_{L/G}$ stark zu. Die empfindlichen Bogenlinien des Chroms — wie schon erwähnt [2, 3] — befinden sich in der Nähe der Cyanbanden bzw. in dem Gebiet höherer Wellenlängen mit einem sehr veränderlichen γ -Wert. Darum haben wir die Funkenlinien gemessen. Von den um 2840 Å liegenden Funken- bzw. Ionlinien ist die Linie 2835,63 Å die intensivste. Da jedoch diese Linie bei geringer Selbstinduktion durch ein Kohlendublett stark gestört wurde, benützten wir bei unseren Messungen die nicht viel schwächere Chromlinie bei der Wellenlänge 2843,25 Å. Aus Abb. 2. geht hervor, daß sich die Intensität der erwähnten Funkenlinie bei Erhöhung des L-Wertes — zwar in geringem Maße — vermindert. Da jedoch die Intensität der Untergrundstrahlung in größerem Maße abnimmt, erhöht sich letzten Endes auch in diesem Falle der Wert von $\Delta Y_{Cr/G}$. Es geht aus dem rechten Teil der Abb. 1 hervor, daß die Linie Ni 3243,06 Å sich sehr gut zur Bezugslinie eignet, indem sich Y_{Ni} mit der Erhöhung von L nur in geringem Maße ändert. Dementsprechend hängt auch $\Delta Y_{Cu/Ni}$ nur in geringem Maße von den Anregungsbedingungen ab. Dieses Linienpaar ist daher ein von den Anregungsbedingungen nur wenig abhängiges sogenanntes invariantes Linienpaar. Die bei der Messung des Chroms angewandte Bezugslinie eignet sich weniger so. Obzwar auch die Nickellinie eine Funkenlinie darstellt, doch erhöht sich ihre

Intensität in geringem Maße mit der Zunahme der Selbstinduktion, daher vermindert sich der Wert von $\Delta Y_{Cr/Ni}$.

Wenn diese Meßergebnisse nur durch die Anregungsbedingungen zu erklären sind, so muß man annehmen, daß bei einer höheren Entladungsstromstärke (geringer L-Wert) die Entladung explosionsartig stattfindet, und im Verhältnis zu den Metallsuren viel Lösungsmittel (Schwefelsäure)

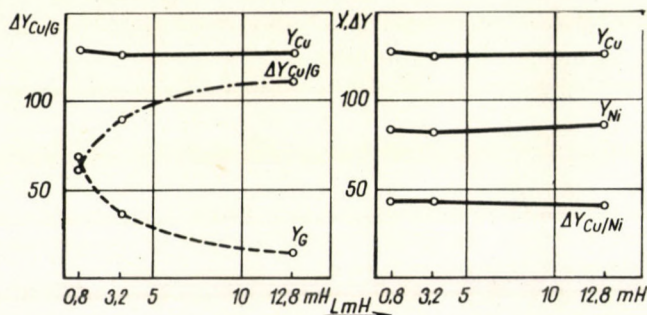


Abb. 1. Änderungen der Werte Y_{Cu} , $\Delta Y_{Cu/G}$ und $\Delta Y_{Cu/Ni}$ in Funktion der Selbstinduktion bei Anwendung der SCHEIBE-RIVASSCHEN Methode

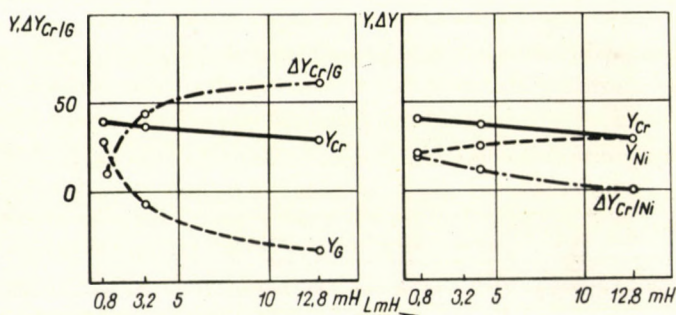


Abb. 2. Änderungen der Werte Y_{Cr} , $\Delta Y_{Cr/G}$ und $\Delta Y_{Cr/Ni}$ in Funktion der Selbstinduktion bei Anwendung der SCHEIBE-RIVASSCHEN Methode

verdampft wird. Während einer kürzeren Entladungsdauer wird ein größerer Teil der verdampften Metallatome ionisiert, und die Anregungsenergie ist auch zur Anregung der verdampften Schwefelsäure genügend. Daher erreicht die Grundstrahlung einen hohen Wert. Bei Erhöhung der Selbstinduktion vermindert sich die Stärke des Entladungsstromes, es verlängert sich die Dauer der Entladung, der Funke brennt längerer Zeit an demselben Punkt, und so wird im Verhältnis zum Lösungsmittel mehr Metall verdampft. Auf Einwirkung einer geringeren Anregungsenergie wird die Intensität der kontinuierlichen Strahlung herabgesetzt.

Bei der Erklärung der Ergebnisse soll man jedoch die Verdampfungsumstände nicht außer Acht lassen. Das Volumen der auf die Elektrode gebrachten

Lösung und damit die Menge des Metalls ist äußerst gering. Für die Belichtungszeit finden wir in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben und es wird nicht selten sogar Belichtungsdauer von 2–3 Minuten erwähnt. Im Laufe einer früheren Arbeit [4] fanden wir bei der Bestimmung von Kupfer bei einer Belichtungsdauer von 4×1 Minuten eine um eine halbe Größenordnung höhere Empfindlichkeit, als bei einer Belichtungsdauer von $2 \times 2,5$ Minuten. Es wirft sich da die Frage auf, ob bei solche geringen, auf die Elektrode aufgetragenen Substanzmengen eine einminutige Belichtungsdauer nicht zu lang sei, besonders bei einer geringen Selbstinduktion und bei großer Anregungsenergie. So wird nämlich die Substanz noch vor Beendigung der Belichtung verbraucht bzw. wird ihre Menge stark herabgesetzt, und im weiteren wird nur die kontinuierliche Strahlung angeregt.

Um die Verdampfungsumstände zu klären, ist es nötig, den zeitlichen Verlauf der Linienintensitäten bzw. der Intensitätsverhältnisse zu untersuchen, d. h. die Abfunkkurven zu aufnehmen. Infolge der sich vermindernenden Substanzmengen und der damit zusammenhängenden raschen Intensitätsveränderungen muß man die Anregungsdauer in kürzere — mindestens 15 sec lange — Perioden teilen. Eine so kurze Belichtungsdauer ist jedoch bei einem photographisch arbeitenden Spektrographen zum Erreichen einer hinreichenden Schwärzung ungenügend. Das Problem kann jedoch auf solche Weise gelöst werden, daß man die Anregungsprozedur mehrmals wiederholt und die zu den gleichen Anregungsperioden gehörenden Spektren superponiert. Da beim Nachschub der Kassetten eine kleinere oder größere seitliche Versetzung der Spektren nicht immer vermeidbar ist, soll man zweckdienlich die bei der qualitativen Analyse verwendete Methodik befolgen, d. h. man läßt die Kasette zwischen den Einzelaufnahmen stehen, und es werden die verschiedenen Abschnitte der Spalte in denselben Perioden der Anregung belichtet. Für diesen Zweck ist auch das HARTMANsche Diaphragma geeignet, jedoch bessere. Resultate sind durch Anwendung der kombinierten Stufenfilter-Spaltblende [5, 6] erreichbar. In diesem Fall ist ein mit einer geeigneten Blende versehener Stufenfilter entlang des Spaltes verschiebbar, so kann man die Spektren in zwei bzw. drei Stufen untereinander photographieren. Diese Methodik ist mit dem Vorteil verbunden, daß man die Linien auf der Stufe entsprechender Schwärzung messen, und den Wert von γ unmittelbar aus dem gemessenen Spektrum bestimmen kann.

Es ist aber sowohl bei Anwendung des üblichen Hartmanschen Diaphragmas, wie auch bei Benützung der verstellbaren Blende mit Stufenfilter sehr wichtig, den beanspruchten Teil (etwa 10 mm) der Spalte gleichmäßig zu belichten. Ein Vergleich der in verschiedenen Zeitintervallen bereiteten Spektralaufnahmen ist nämlich nur in diesem Fall möglich.

Um die gleichmäßige Belichtung zu untersuchen, bereiteten wir Aufnahmen unter den üblichen Versuchsbedingungen, wobei die Spalte — mit einer

bei den Aufnahmen angewendeten Zwischenabbildung — in voller Höhe der Spaltblende belichtet wurde. Bei den erhaltenen Spektren wurde die Schwärzung einer ausgewählten Linie in verschiedenen Wellenlängenbereichen längst der Linie, in Millimeterstufen gemessen.

Aus diesen Meßergebnissen werden hier zwei in verschiedenen Wellenlängen gemessene Meßreihen angeführt (Tabelle I).

Tabelle I

2600 Å		um 3274 Å	
93,5	108	134	147
101,5	116	138	152
106,5	120	139	153
108,0	123	138	152
110,0	124	141	155
112,0	125	140	156
109,0	125	140	156
108,5	123	139	156
107,5	121	139	156
102,0	117	136	154
		137	152
		135	149

Nachdem das abbildende Linsensystem im allgemeinen chromatisch nicht korrigiert ist, erscheint an der Spalte bei 2600 Å ein geringerer Durchmesser des belichteten Kreises, als bei höheren Wellenlängenbereichen. Dies muß man bei den mit der Treppenblende arbeitenden Methoden immer berücksichtigen. Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß man in einer Höhe von etwa acht Millimetern beinahe die gleichen Schwärzungswerte erhält. So ist es zweckdienlich, bei den Aufnahmen diese Zone anzuwenden. Bei Anwendung einer Spaltblende mit Stufenfilter gibt es noch eine Möglichkeit zur Untersuchung der gleichmäßigen Belichtung. Wenn die auf den einzelnen Spektren bei zwei Stufen gemessenen Schwärzungen auf den linearen Teil der Schwärzungskurve fallen, so ist ihr Unterschied — bei einer gleichmäßigen Belichtung — konstant. Die nachstehende Tabelle II. zeigt die auf der Linie Ni 3271 Å gemessenen Schwärzungsunterschiede. (Die Angaben sind die zur Untersuchung der Spurenverunreinigungen von spektralreinen Nickelsalzen bereiteten, zu den mit Abreiß-Bogenanregung aufgenommenen Bogenkurven gehörenden Schwärzungswerte bzw. Schwärzungsunterschiede.)

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Schwärzungsunterschiede, besonders bei der Reihe 2. innerhalb der Fehlergrenzen der Messung konstant sind. In Reihe 2. war die Belichtung des obersten Spektrums schon ungenügend.

Tabelle II

1. Ni 3271 Å			2. Ni 3271 Å		
Reihe 1.			Reihe 2.		
i	II	$\Delta I/II$	I	II	$\Delta I/II$
157	75	82	133	58	75
167	91	76	164	80	84
153	72	81	148	64	84
138	57	81	140	56	84
130	46	84	130	45	85
125	45	80	126	42	84
115	35	80	123	40	83
111	29,5	81,5	112	28	84

Die Abfunkkurven der Kupfer- und chromhaltigen Lösungen wurden nach dem oben erwähnten Prinzip aufgenommen. Den vorangehenden Messungen ähnlich betrug die Konzentration des Kupfers und Chroms in den Untersuchungslösungen $3 \cdot 10^{-3}\%$. Die Versuchsbedingungen waren identisch mit jenen auf S. 194. Auf die mit 60 sec Vorfunkperiode behandelte Kohlenelektrode wurde 0,012 ml Lösung aufgetragen, und die Anregung nach Eintrocknen der Lösung begonnen (das Eintrocknen wurde mittels einer Infrarotlampe beschleunigt). Nach einer Belichtung von 15 sec wurde die Spalte — ohne Unterbrechung der Anregung — geschlossen und die Spaltblende mit Stufenfilter — um ein Millimeter weiter verschoben. Zum Abschließen der Spalte und Verschieben der Spaltblende sind etwa 2 Sekunden nötig, daher wurde die Belichtung nur nach einer Wartezeit von 3 Sekunden fortgesetzt. Den obigen Beschreibungen gemäß kann man mittels der Spaltblende acht Spektren untereinander aufnehmen. Daher wurden nach 1,5 Minuten schon längere Wartezeiten eingeschaltet. Die Belichtung des letzten (achten) Spektrums wurde in der 195-ten Sekunde beendet. Auf Grund früherer Erfahrungen wurde angenommen, daß die auf die Elektrode gebrachte Substanz während der langen Anregungsdauer vollkommen verdampfte. Nach Ausschalten der Anregung wurde ein neuer Lösungsanteil aufgetragen, die Spaltblende in die Startlage zurückgesetzt und die Anregung wieder eingeschaltet. Zur Messung wurden Agfa blau rapid Platten verwendet, wobei eine Belichtungszeit von 45 sec schon genügend war. So wurde der Gesamtvorgang dreimal wiederholt, und jedes Spektrum erhielt eine Belichtungszeit von 45 Sekunden.

Tabelle III

Änderung der Werte von Y bzw. ΔY während der Anregung bei der Anwendung der Scheibe-Rivasschen Methode

Beleuchtungsperiode		0—15		18—33		36—51		54—69		72—87		90—105		123—138		180—195 sec	
	Selbstinduktion	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a
Cu 3247,5	0,8	134		60,0		—4,0		—31,0		—42,0		—40,0		—38,0		—44,0	
			38,5		38,0		37,0		38,0		38,0		36,0		32,0		28,0
	3,2	126,5		60,0		—7,5		—15,0		—21,0		—24,5		—28,5		—34,0	
			7,0		3,0		2,0		2,5		2,0		+1,0		—1,0		—7,0
	12,8	129,0		97,5		31,5		15,0		11,0		2,5		—3,5		—5,0	
			—9,0		—12,0		—17,0		—18,0		—17,0		—18,5		—19,0		—24,0
		$\Delta Y_{v/a}$		$\Delta Y_{v/a}$		$\Delta Y_{v/a}$		$\Delta Y_{v/a}$		$\Delta Y_{v/a}$		$\Delta Y_{v/a}$		$\Delta Y_{v/a}$		$\Delta Y_{v/a}$	
	0,8	95,0		22,0		—41,0		—69,5		—80,0		—75,0		—70,0		—72,5	
	3,2	120,0		55,0		—9,5		—17,5		—23,0		—25,0		—27,0		—27,0	
	12,8	138,0		110,0		47,0		33,0		24,0		21,0		15,5		19,5	
$\Delta Y_{Cu/Ni}$	0,8	49,0		38,0		27,0		13,5		3,0		—6,0		—17,0		—29,0	
	3,2	46,0		37,0		8,0		1,0		—8,0		—18,0		—21,0		—29,5	
	12,8	50,0		41,5		23,0		16,0		8,0		1,5		—8,0		—6,0	

Tabelle IV

Änderung der Werte von Y bzw. ΔY während der Anregung bei der Anwendung der Scheibe-Rivasschen Methode

Beleuchtungsperiode		0—15		18—23		36—51		54—69		72—87		90—105		123—138		180—195 sec	
	Selbstinduktion	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a	Y	Y _a
Cr 2843,25	0,8	33,5		—4,0		—37,5		—31,0		—27,0		—22,0		—20,0		—27,0	
			—14,5		—10,5		—10,5		—12,5		—14,5		—13,0		—13,0		—18,0
	3,2	18,5		—8,0		—30,5		—30,0		—25,0		—26,0		—25,0		—33,0	
			—52,5		—54,5		—51,5		—56,5		—58,0		—57,0		—59,0		—69,5
	12,8	4,5		—7,0		—37,5		—40,0		—40,0		—42,5		—46,0		—67,0	
			—74,5		—78,0		—74,5		—74,5		—79,5		—78,0		—83,0		—91,0
		$\Delta Y_{a/v}$		$\Delta Y_{a/v}$		$\Delta Y_{a/v}$		$\Delta Y_{a/v}$		$\Delta Y_{a/v}$		$\Delta Y_{a/v}$		$\Delta Y_{a/v}$		$\Delta Y_{a/v}$	
	0,8	48,0		6,5		—27,0		—18,0		—12,0		—9,0		—7,0		—9,0	
	3,2	71,0		46,5		21,0		26,0		33,0		30,0		34,0		30,0	
	12,8	79,0		71,0		37,0		34,0		40,0		35,0		36,0		36,0	
$\Delta Y_{Cr/Ni}$	0,8	16,0		36,9		45,0		41,0		51,0		61,5		62,0		44,5	
	3,2	7,0		33,0		43,0		44,0		39,5		39,0		36,0		40,5	
	12,8	7,0		8,5		25,0		25,0		25,5		19,0		39,0		11,0	

Die Meßergebnisse sind in den Tab. III und IV bzw. ein Teil derselben auf Abb. 3 und 4 dargestellt. Bei einer geringen Selbstinduktion sind die zeitlichen Veränderungen von $\Delta Y_{L/G}$ größer. Der Wert von $\Delta Y_{L/G}$ ist sogar in den ersten 15 Sekunden — wenn von der auf die Elektrode gebrachten Substanzmenge

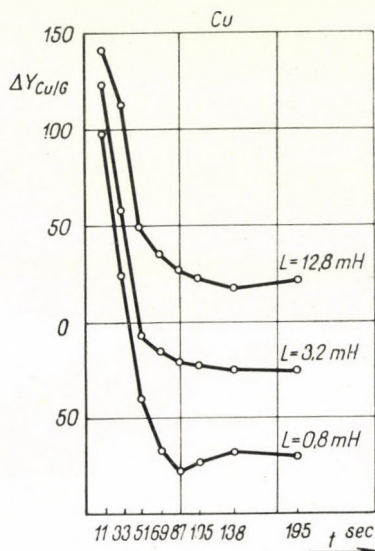


Abb. 3. Änderung der Werte von $\Delta Y_{Cu/G}$ während Anregung bei erhöhender Selbstinduktion

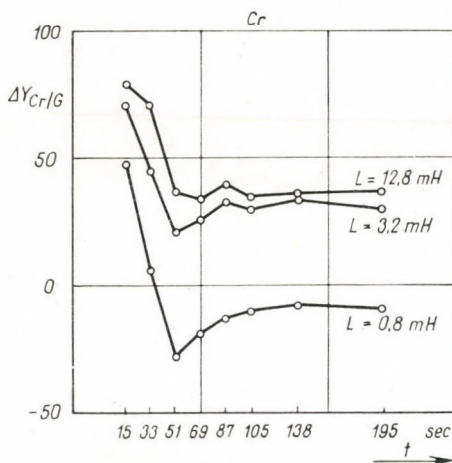


Abb. 4. Änderung der Werte von $\Delta Y_{Cr/G}$ während Anregung bei erhöhender Selbstinduktion

nur ein geringer Anteil verbraucht wurde — bei einer Selbstinduktion von 12,8 mH höher als bei 0,8 mH.

Auf solche Weise sind unsere in dem ersten Teil dieser Publikation mitgeteilten Meßergebnisse durch die gemeinsame Einwirkung der Anregungs- und

Verdampfungsumstände erklärbar. Bei Erhöhung der Anregungsenergie wird — im Verhältnis zu den anwesenden Metallen — während der Entladung zu viel Schwefelsäure verdampft und angeregt. So ist die Grundstrahlung sehr groß, und infolge der raschen Verdampfung wird die auf die Elektrode gebrachte Substanzmenge in kurzer Zeit verbraucht. Auf Grund der Abfunkkurven kann festgestellt werden, daß Anregungsdauer von 40 Sekunden oder noch kürzere nötig sind, um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen. Aus den Meßergebnissen geht auch hervor, daß das Nickel ein zwischen Kupfer und Chrom stehendes Verhalten aufweist: Nickel wird langsamer verbraucht als Kupfer- aber rascher als Chrom-(sulfat). Daher vermindern sich die Werte von $\Delta Y_{L/Ni}$ im Falle des Kupfers, während sie im Falle des Chromes mit der Erhöhung von t zunehmen.

ZUSAMMENFASSUNG

Das spektrale Verhalten von Kupfer- und Chromspuren in schwefelsaurem Medium wurde untersucht. Bei konstanter Kondensatorkapazität und erhöhender Selbstinduktion blieb die Linienintensität im Falle des Kupfers konstant, während die Intensität der Linie Cr 2843 II abnahm. Die Verminderung der Grundstrahlung war jedoch größer, als die der Linienintensität, daher stieg der Wert von $\Delta Y_{L/G}$ in beiden Fällen mit der Erhöhung von L . Auf Grund der aufgenommenen Abfunkkurven wurde festgestellt, daß die Linienintensitäten in der Zeit rasch abnehmen. Bei geringerer Selbstinduktion war diese Verringerung bedeutender. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen, soll man kurze Belichtungsdauer (von 40 sec) anwenden.

Eine bei der Aufnahme der Abfunkkurven von Lösungen zweckdienlich verwendbare Methodik wird beschrieben.

LITERATUR

1. KAISER, H.: XI. Colloquium Spect. Internat., Beograd, 1963.
2. SCHULEK, E., SZAKÁCS O., TÖRÖK, T.: Magyar Kém. Folyóirat **71**, 392 (1965).
3. SCHULEK, E., SZAKÁCS, O., TÖRÖK, T.: Acta Chim. Hung. **48**, 185 (1966).
4. SZAKÁCS, O., TÖRÖK, T., SZABÓ, Z. L.: Annales Univ. Sci. Budapest, Rol. Eötvös, Sect. Chim. **2**, 377 (1960).
5. SZAKÁCS, O.: Magyar Kém. Folyóirat **68**, 512 (1962).
6. SZAKÁCS, O.: Acta Chim. Hung. **39**, 1 (1963).

Spectrochemical Investigations in Sulfuric Acid Media, II

O. SZAKÁCS, T. TÖRÖK and E. SCHULEK

Summary. In the present paper, the spectral behaviour of traces of copper and chromium was examined in sulfuric acid media. At a constant condenser capacity and at increasing self-induction the line intensity remained constant in case of copper while the intensity of the line Cr 2843 II decreased. However, the decrease of the continuous background radiation exceeded that of the line intensity, thus on raising the value of L , the value of $\Delta Y_{l/bg}$ increased in both cases.

The sparking curves were established. It was found that the line intensities rapidly decreased in time. The decrease was greater at lower selfinduction values. When higher sensitivities are desired in the investigations, short exposures (of 40 seconds) are to be applied.

The technique recommended for establishing the sparking curves of solutions is described.

Спектроскопические исследования растворенных веществ, в сернокислой среде, II.

О. САКАЧ, Т. ТЁРЁК и Е. ШУЛЕК

Резюме. Исследовалось спектральное поведение следов меди и хрома в сернокислой среде. Интенсивность линий в случае меди, при постоянной мощности конденсатора и возрастающей самоиндукции, оставалась постоянной, в то время как интенсивность линий Cr 2843 II. — уменьшалась; снижение основного излучения было большим, чем снижение интенсивности линий, поэтому величина $\Delta Y_{v/a}$ возрастала в обоих случаях с возрастанием L .

Были сняты также и кривые обескисливания и было установлено, что интенсивность линий быстро снижается во времени. При более низкой самоиндукции снижение идет в большей степени. Для увеличения чувствительности необходимо применять короткие участки экспозиционного времени ($= 40$ сек).

Дается методика, целесообразно применяемая при снятии кривых обескисливания растворов.

Dr. Ottó SZAKÁCS
Dr. Tibor TÖRÖK

} Budapest, VIII., Múzeum krt. 4/b..

ÜBER DIE SPEKTROGRAPHISCHEN EIGENSCHAFTEN DER KAPILLARELEKTRODEN I.

M. MATHERNY

(*Lehrstuhl für Chemie, Hüttenmännische Fakultät der Technischen Hochschule,
Košice*)

Eingegangen am 6. Dezember 1965

Einleitung

Die Kapillarelektroden, um deren Einführung in die spektrochemische analytische Praxis sich zuerst EICHHOFF und PICKARD [1], und später ZINK [2] Verdienste erwarben, haben ihren Ursprung in der Fulguratortechnik, hauptsächlich im Fulgurator, der von SCHERSTKOW [3] entwickelt wurde.

Wird die Funkenentladung zur Anregung verwendet, so wird zum Transport der Lösung nicht nur der Kapillaritätseffekt, sondern auch der Unterdruck im Entladungsraum ausgenützt. Von diesem Standpunkt kann man den von ZINK [2] vorgeschlagenen Namen »vacuum-cup« akzeptieren [4], da aber bei der Bogenanregung kein Unterdruck auftritt, ist es konsequenter, den ursprünglichen Namen zu benutzen.

Trotzdem die Kapillarelektroden fast im gleichen Maße die Verwendung von Funken- sowie Bogenanregung gestatten, und zwar in einem sehr breiten energetischen Bericht, stehen in der gegenwärtigen Literatur nur geringe Informationen über die Anwendung zur Verfügung. Deshalb werden in vorliegender Abhandlung die spektrochemischen Eigenschaften der Kapillarelektroden den Eigenschaften zweier, weit überprüften und oft verwendeten Methoden, der SCHEIBE—RIVAS-Methode [5] und der Kohlerädchenmethode [6] gegenübergestellt. Dieser Vergleich stützt sich teilweise auf einige Arbeiten von RÜSSMANN und BROOKS [7] und von BAER und HODGE [8].

Die verglichenen Methoden werden auf Grund folgender Erscheinungen und gemessenen Größen beurteilt:

nach dem Gang und den Bedingungen für die Vorbereitung der Lösung zur Analyse und dem Verhalten der Elektroden während der Anregung,
nach den erreichten Reproduzierbarkeitswerten sowie nach der Möglichkeit eines Ausschlusses des Auftretens systematischer Fehler,
auf Grund der durchgeführten statistischen Wertung [9],
und schließlich auch auf Grund des Vergleichs von Selbstabsorptionskoeffizienten [10].

Experimenteller Teil

Für die oben erwähnten Wertungsfaktoren war es notwendig, die drei in Frage kommenden Methoden teilweise experimentellen Untersuchungen zu unterwerfen. Tabelle I enthält die allgemeinen und optischen Angaben, in Tabelle II sind die Anregungsbedingungen, in Tabelle III die verwendeten Linien und in Tabelle IV. der Vergleich der Reproduzierbarkeitswerte angegeben. Den Vergleich der gemessenen Selbstabsorptionskoeffizienten enthält die Tabelle V. Die angegebenen Werte der Reproduzierbarkeiten beziehen sich auf neutrale wässrige Lösung.

Diskussion

Vom Standpunkt der Vorbereitung der Lösung ausgehend, sind die Bedingungen für die Kapillarelektroden mit den Bedingungen für die Kohlerädchenmethode und für das SCHEIBE—RIVAS-Verfahren die gleichen [4]. Hauptsächlich bei einer Anregung in Funkenentladung.

Tabelle I

Allgemeine und optische Daten

Verglichene Methoden	SCHEIBE—RIVAS-Methode	Rädchenmethode	Kapillarelektrode
Spektrograph		Q — 24 und ISP—22	
Abbildungsart		Zwischenabbildung nach Zeiss	
Zwischenblende		3,2 mm	
Spaltbreite		0,015 mm	
Elektrodenabstand		4,0 mm	
Elektrodenmaterial	Graphit		
(Ringsdorff-Werke, Bad Godesberg, DDR und VEB Kablo, Werk Elektrokarbon, Topolčany, Tschechoslowakei)			
Trägerelektroden	RW—0027 SU —203	RW—0087 SU —401	RW—0037 SU —404
Gegenelektroden	RW—0088 SU —201	RW—0082 SU —210	RW—0085 SU —202
Emulsionsart		Agfa-Spektralplatten, Blau-Extrahart	
Entwickler		Agfa-Final-Feinkorn, 10 Min 20° C	
Das überprüfte Konzentrationsgebiet		von $7 \cdot 10^{-10}\%$ bis $10^{-40}\%$	

Tabelle II

Anregungsdaten

Art der Anregung	Wechselstrombogenanregung	Funkenanregung
Verglichene Methoden	SCHEIBE—RIVAS-Methode, Kapillarelektroden	Rädchenmethode, Kapillarelektroden
Anregungsquelle	DG—1 und BIG—100	HFO—1
Netzspannung [V]	220	220
Stromstärke [A]	11, 6	
Polarität	$\pm$, $\pm$ und $-$	$\pm$
Zündungszahl/Sec.	100, 100 und 25	100
Zündungspunkt	?, $\lambda/6$ und $\lambda/4$	$\lambda/4$
Spitzenspannung [kV]	—	15,10
Kapazität [nF]	—	6,0
Selbstinduktion [mH]	—	1,5

Tabelle III*Verwendete Spektrallinien und deren Parameter*

Element und Linien- charakter	Wellenlänge λ [nm]	Intensität im Kupferbogen [11]
Ag I	338,29	2800
As I	234,98	85
Bi I	306,77	3600
Cd I	326,11	32
Cu I	327,40	2500
Fe I	302,06	280
In I	303,94	800
Ni I	305,08	280
Pb I	283,31	950
Sb I	259,81	600
V I	318,40	700
Zn I	307,59	26

Tabelle IV*Reproduzierbarkeitswerte in rel. %*

Anregungsart verglichene Methoden	Bogenanregung		Funkenanregung	
	Scheibe—Rivas M.	Kapillarelektro- den	Rädchen-Ver- fahren	Kapillarelektro- den
Ag	4,5	3,9	3,2	2,9
As	10,2	5,8	5,6	6,3
Bi	7,0	4,4	4,1	4,8
Cd	5,1	3,5	2,9	5,1
Cu	6,0	3,8	4,2	3,7
Fe	6,7	5,1	4,3	3,3
Pb	8,3	4,9	4,0	4,8
Sb	6,0	4,1	3,8	4,9
V	8,3	5,0	3,0	3,6
Zn	6,0	4,1	3,6	3,8

Bei Bogenanregung bildet sich ein Ring von Kondensationsprodukten um die Trägerelektrode, dieser jedoch beeinflusst den Anregungsprozeß nicht. Es ist möglich, mit den Kapillarelektroden auch mit Lösungen, welche mehr als 8% Salze enthalten, im Bogen ohne erhebliche Schwierigkeiten eine ganz regelmäßige Anregung zu erzielen. Vom aerodynamischen Standpunkt ist es

Tabelle V

*Vergleich der Selbstabsorptionskonstanten
für eine Wechselstrombogenanregung*

Element	Scheibe—Rivas-Methode	Kapillarelektroden
Ag	0,25	0,30
Bi	0,61	0,37
Fe	0,25	—
In	0,42	0,38
Ni	0,49	0,50
Pb	0,34	0,36
V	0,16	0,27

erwünscht, für die Gegenelektrode keine Elektrode mit Kanten (z. B. RW-0088 oder SU-203) zu benutzen, sondern ausschließlich eine abgerundete (z. B. RW-0082, RW-0085 oder SU-202) Elektrode. Bei Elektroden mit Kanten, namentlich wenn ein Elektrodenabstand von weniger als 5 mm benutzt wird, kann man nur selten eine ungestörte Entladung erzielen. Der Bogen, der auch bei den optimalen Bedingungen ganz unregelmäßig wandert, brennt sehr unruhig und bei kleineren Zündungsimpulsen lischt er leicht von selbst aus.

Längere Expositionszeiten als 30 Sekunden benötigen immer eine Nachfüllung des Reservoirs mit neuer Lösung. Es ist in Fällen, in denen eine höhere Stromintensität als 5 A zur Anregung benutzt wird, geeigneter, mehrere kürzere (ca 10–20 Sek.) Expositionen mit zugehörigen Nachfüllungen und Ruhepausen einzuschalten.

Wie aus Tab. IV ersichtlich, sind im Durchschnitt die Reproduzierbarkeitswerte für die Funkenanregung bei den drei einander gegenübergestellten Methoden fast gleich. Bei der Verwendung von Bogenanregung hingegen treten schon markante Unterschiede in den Vordergrund. Wenn man zur Bogenanregung nur niedrigere Stromintensitäten als 6A benutzt, bekommt man bei den Kapillarelektroden dieselbe Reproduzierbarkeit wie bei der Verwendung der Kohlerädchenmethode. Diese Werte sind noch immer günstiger als die Werte, die man bei dem SCHEIBE—RIVAS-Verfahren erhält. Sie schwanken zwischen $\pm 2\%$ und $\pm 6,5\%$. Durch die Erhöhung der Stromintensität zuerst erwischt sich diese Differenz in Reproduzierbarkeiten und nach Überschreiten der Grenze von 12A bekommt man ein ganz umgekehrtes Bild.

Bei den Kapillarelektroden spielt die Erhitzung der Probe und die Erhitzung der Trägerelektrode wahrscheinlicherweise keine so grosse Rolle wie bei dem Kohlerädchenverfahren. Es ist etwa noch erwähnenswert, daß RÜSSMANN und BROOKS [7] feststellten, wonach bei den Kapillarelektroden ein systemati-

scher Fehler leichter und in größerem Maß auftreten kann, als bei der Kohlerädchenmethode. Die Ursache dieses Effektes ist noch nicht geklärt worden, man muß sie wohl in der Tatsache suchen, daß sich bei der Kohlerädchenmethode der ganze Anregungsprozeß der Idee der totalen Verdampfung mehr nähert als bei der Kapillarelektrode. Bei der letztgenannten kommt nur ein geringerer Teil der Lösung in den eigentlichen Entladungsraum und wird dort angeregt. Darum muß man im Laufe des Anregungsprozesses auch mit eventuellen unkontrollierbaren Konzentrationsdifferentiationen an der Elektrodenstirfläche rechnen. Diese Prozesse können auch durch Chemosorption und durch schwankende Elektrodenstirflächen-temperatur beeinflußt werden.

Daß die drei bewerteten Methoden auch für gleiche Anregungsbedingungen eine ganz unterschiedliche Struktur der Plasmahülle haben, ist aus Tab. V ersichtlich. In dieser Tabelle werden die Selbstabsorptionskoeffizienten verglichen. Die Differenzen sind bei der Bogenanregung markant, wo man für einige Methoden nicht nur mit einem breiteren Plasmakanal und dementsprechend auch mit größerem Plasmamantel, sondern auch mit veränderten Selbstabsorptionsprozessen rechnen muß. Die Steigung der Eichgeraden bei den Kapillarelektroden und der Kohlerädchenmethode sind im Durchschnitt immer größer als bei der SCHEIBE—RIVAS-Methode, aber sie überschreiten nur selten die Grenze von 0,70, d. h. einen Winkel von ca 35°.

Die Bestimmungsgrenzen für die drei bewerteten Methoden sind bei der Funkenanregung annähernd gleich. Unterschiede kann man nur bei der Bogenanregung wahrnehmen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die besten allgemeinen Reproduzierbarkeitswerte zeigt die Kohlerädchenmethode dann folgen ganz dicht die Ergebnisse der Kapillarelektroden; die Ergebnisse des SCHEIBE—RIVAS-Verfahrens differenzieren sich im Durchschnitt um $\pm 2\%$ von den beiden ersterwähnten Methoden, u. zw. in der Richtung der ungünstigeren Reproduzierbarkeitswerte. Als wesentlich zeigt sich jedoch die Tatsache, daß alle ermittelten Reproduzierbarkeitswerte die Grenze von $\pm 10\%$ nur in seltenen Fällen überschritten.

Die Verwendung von Kapillarelektroden ist in allen jenen Fällen möglich, wo man die SCHEIBE—RIVAS-Methode und die Kohlerädchenmethode mit Erfolg verwenden kann, die Reproduzierbarkeit ist jedoch nur bei Benützung der Funkenentladungen und bei Bogenentladungen von niedriger Stromintensität günstiger oder die gleiche wie bei der Kohlerädchenmethode, die Bestimmungsgrenzen bei den Funkenentladungen sind hingegen bedeutend geringer. Die Bogenanregung steigert die Bestimmungsgrenzen, doch die Reproduzierbarkeit sinkt dabei; diese liegt schon auf demselben Niveau wie bei der SCHEIBE—RIVAS-Methode. Darum empfiehlt es sich, die Kapillarelektroden nur für Analysen von Haupt- und Nebenbestandteilen zu benützen, wobei man im Durchschnitt eine Reproduzierbarkeit unter $\pm 5\%$ erzielt.

LITERATUR

1. EICHHOFF H. J., PICKARD K.: *Spectrochim. Acta* **7**, 396 (1955).
2. ZINK T. H.: *Appl. Spectroscopy* **13**, 75 (1962).
3. SCHERSTKOW W. A.: *Zaw. lab.* **21**, 320 (1955).
4. MATHERNY M.: *Chemia analityczna* **7**, 75 (1962).

5. SCHEIBE G., RIVAS A.: Z. angew. Chem. **49**, 443 (1936).
6. PAGLIASOTTI J. P., PORSCHKE F. W.: Anal. Chem. **23**, 198 (1951).
7. RÜSSMANN H. H., BROOKS R.: Acta Chim. Acad. Sc. Hung. **42**, 1 (1964).
8. BAER W. K., HODGE E. S.: Appl. Spectroscopy **14**, 141 (1960).
9. HOLDT G., STRASHEIM A.: Appl. Spectroscopy **14**, 64 (1960).
10. MATHERNY M.: Chemia analityczna — in Druck.
11. MEGGERS W. F., CORLISS CH. H., SCRIBNER B. F.: Tables of Spectral-Line Intensities, NBS Monograph 32 — Part I Washington, 1961.

Spectrographic Properties of Capillary Electrodes, I

M. MATHERNY

Summary. Of the discussed processes of spectrographic analysis in Solution, best reproducibility is obtainable by the rotating disc method, closely followed by the capillary electrode process. The reproducibility of the values obtained by the SCHEIBE—RIVAS technique is by $\pm 2\%$ poorer than that of the two former methods. It is seldom that all reproducibility values are better than $\pm 10\%$.

Capillary electrodes may be used in every instance where the rotating disc and the SCHEIBE—RIVAS-methods are applicable; but the same or a better reproducibility can only be attained when spark excitation or low current intensity arc discharge is used. However, the detection limit is considerably lower with spark excitation. Using arc discharge, the limits of detection are better, but reproducibility is reduced roughly to the level of the SCHEIBE—RIVAS method. It is therefore advisable to use capillary electrodes only in the analysis of the main component and the alloying substances, when, in general, a reproducibility higher than $\pm 5\%$ is required.

Спектрографические свойства капиллярного электрода, I

М. МАТЕРНИ

Резюме. Среди рассмотренных растворяемых спектрально-аналитических способов, наилучшая воспроизводимость достигается с помощью угольно-дискового метода, но капиллярный электродный метод остается за ним на немного. Воспроизводимость величин, полученных методом Шейбе—Ривеса на $\pm 2\%$ хуже, чем в случае вышеуказанных двух способов. Все эти величины воспроизводимости только редко превышают $\pm 10\%$.

Капиллярные электроды применяются во всех случаях, в которых с успехом применяются угольно-дисковой и Шейбе—Ривес методы; однако его воспроизводимость приравнивает или превышает воспроизводимости угольно-дискового метода только в случае искрового возбуждения или дугового разряда с малой силой тока, но предел обнаружения в случае искрового возбуждения, значительно меньше. Применение дугового разряда улучшает пределы обнаружения, воспроизводимость же снижается в этом случае примерно до уровня метода Шейбе—Ривеса. Поэтому целесообразно применять капиллярные электроды только для анализа главной составляющей и сплавов, для которых, как правило, необходимая воспроизводимость лучше, чем $\pm 5\%$.

M. MATHERNY; Technische Hochschule, Košice. (ČSSR)

SPEKTROGRAPHISCHE ANALYSE VON METALLPULVERN MIT HOHEM WOLFRAMGE- HALT MIT DER RÖHRENELEKTRODENMETHODE

T. KÁNTOR, E. KOCSIS und M. T.-VÁNDORFFY

*(Lehrstuhl für Allgemeine Chemie der Technischen Universität und Forschungsgruppe für
Technische Analytische Chemie der Ung. Akademie der Wissenschaften,
Budapest)*

Eingegangen am 19. Oktober 1965

Unsere Aufgabe war die Ausarbeitung einer genauen und raschen Analysenmethode zur Bestimmung der Hauptbestandteile und Verunreinigungen pulverförmiger Grundstoffe für die Vakuumtechnik. Die Spektralanalyse schien zur Erzielung der geforderten Geschwindigkeit und einer ausreichenden Genauigkeit geeignet zu sein.

Zur quantitativen Spektralanalyse von Hauptbestandteilen werden in der Literatur vor allem lösungsanalytische Verfahren empfohlen [1—6]. Die Hauptbestandteile unserer gegenwärtigen Testsubstanz besitzen jedoch kein gemeinsames Lösungsmittel, so daß die Lösungsanalyse zur Bestimmung sämtlicher Bestandteile in einem einzigen Arbeitsgang unbrauchbar ist. Zur Bestimmung der Hauptbestandteile wurden außer den lösungsanalytischen Verfahren auch die eine kontinuierliche Stoffzufuhr realisierenden pulvertechnischen Verfahren von mehreren Autoren mit Erfolg verwendet [7—9]. In diese Verfahrensgruppe gehört auch das von einem der gegenwärtigen Autoren (und Co-Autoren) früher beschriebene »Röhrenelektroden«-Analyseverfahren [10], von welchen daher eine erfolgreiche Bestimmung der Hauptbestandteile zu erwarten war.

Den anderen Teil der Analysenaufgabe bildete die Bestimmung der Verunreinigungen. Die Bestimmung der Verunreinigungen bei hohem Wolframgehalt, und im allgemeinen neben wärmebeständigen Metallen und Metalloxiden, wird üblich mittels selektiver Destillation vorgenommen [11—16]. Zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit unseres Analysenverfahrens wurde die Empfindlichkeit des Nachweises der Verunreinigungen unter den für die Hauptbestandteile als optimal gefundenen Bedingungen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren nämlich ausschlaggebend dafür, bis zu welcher Konzentrationsgrenze die verunreinigenden Elemente im allgemeinen in Gegenwart der Hauptbestandteile unter den von uns verwendeten Arbeitsbedingungen zu bestimmen sind.

Eigenschaften und Vorbereitung der zu untersuchenden Stoffe

Wie aus Tab. I ersichtlich, können die Testsubstanzen auf Grund ihrer Hauptbestandteile in drei Typen eingereiht werden. Typ I weicht in seinem Chrom- und Eisengehalt von Typ II ab, während Typ III — der kein Wolfram enthält — eine Substanz mit ganz verschiedenen Eigenschaften vertritt. Bei der Herstellung der Substanzen werden die einzelnen Bestandteile in Pulverform vermischt, sodann unter indifferenter Gasatmosphäre geschmolzen. Die erhaltene Legierung wird wieder pulverisiert. Vom Gesichtspunkt des Ana-

Tabelle I
Zusammensetzung der Vergleichsproben

Proben		Bestandteile								
N ^o .	Typ	Si %	Si/Cr	Ni %	Ni/Cr	W %	W/Cr	Fe %	Fe/Cr	Cr %
1	I	27,45	5,03	11,40	2,09	31,89	5,84	23,80	4,36	5,46
2	I	23,20	5,50	11,25	2,67	31,98	7,58	26,00	6,16	4,22
3	II	37,33	2,32	—	—	33,30	2,07	13,32	0,83	16,05
4	II	51,00	3,85	—	—	34,86	2,63	0,90	0,068	13,24
5	II	51,30	3,59	—	—	33,30	2,33	1,10	0,077	14,30
6	III	44,65	1,50	25,05	0,84	—	—	0,40	0,013	29,76

lysenverfahrens ist diese Erzeugungsmethode von Bedeutung, da unter solchen Umständen angenommen werden kann, daß die einzelnen Kornfraktionen eine identische Zusammensetzung besitzen. Zur Vermeidung des Methodenfehlers ist aber in diesem Falle auch wichtig, zur Analyse nur eine bestimmte, enge Kornfraktion von dem Analysenmaterial zu nehmen. Wir haben unter unseren Umständen die Fraktion von der 0,06—0,09 mm Korngröße günstig gefunden. Die chemischen Analysedaten der verschiedenen Proben sind in Tab. I angeführt. Diese Proben dienten bei den spektrographischen Untersuchungen als Vergleichsproben. In dieser Tabelle sind auch die auf den Chromgehalt bezogenen Mengen der einzelnen Bestandteile angegeben. Wie im späteren beschrieben, wurde die spektrographische Auswertung auf Grund dieser Daten vorgenommen.

Dank des verwendeten Auswertungsverfahrens benötigt die Spektralanalyse praktisch keine Probenvorbereitung. In der Röhrenelektrode wurde ein 2 mm dicker Dichtungspfropfen aus Kork angebracht. Um eine Agglomeration des stark haftenden Metallpulvers am Pfropfen zu verhindern, wurde über diesen in einer Höhe von etwa 1 mm Ammoniumchlorid geschichtet.

Wahl der Anregungsbedingungen

Auf Einwirkung von Wechselstrombogenanregung oder Funkenanregung mit eingeschalteter Induktion wurde das Metallpulver heftig oxydiert und schmolz in der Röhrenelektrode. Die zu untersuchende Substanz konnte nur mit Hochspannungsfunkenanregung ohne eingeschaltete Induktion zwischen die Elektroden gesprüht werden. Es wurde ferner festgestellt, daß sich

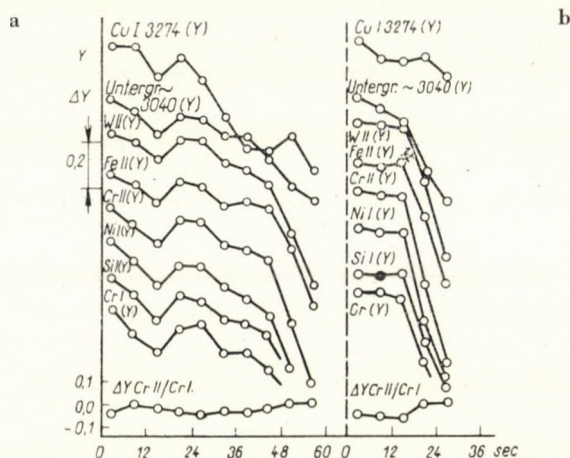


Abb. 1. Änderung der Emission der Lichtquelle während der Anregungsperiode bei a) 10 mm/min und b) 30 mm/min Vorschub

im Falle der gegenwärtigen Testsubstanzen bei Verwendung einer Funkenstrecke von unterhalb 3 mm eine in einem Punkt lokalisierte Funkenentladung ausbildet. Unter den durch die Eigenheiten der Testsubstanz derart bestimmten Anregungsbedingungen (kleine Selbstinduktion, große Funkenstrecke) ist die Ausstauung sehr stark und kann nur durch einen verhältnismäßig großen Vorschub kompensiert werden.

Zur Bestimmung des richtigen Vorschubs wurde — unter Änderung desselben — die Änderung der Emission der Lichtquelle in Funktion der Zeit untersucht. Die Untersuchungsergebnisse sind aus Abb. 1 ersichtlich. Teil (a) der Abbildung zeigt die mit durchschnittlichem Vorschub (10 mm/min), Teil (b) hingegen die mit sehr starken Vorschub (30 mm/min) erhaltenen Meßergebnisse.

Abb. 1 zeigt die Intensitätsänderung der Analysenlinien der Hauptbestandteile, des Untergrundes sowie der von den Kupferhilfselektroden stammenden Cu I 3274 Linien. (Y ist der Logarithmus der relativen Intensität.) In der Abbildung ist außerdem die für die Plasmentemperaturänderung charakteristische Änderung des Intensitätsverhältnisses der Chromlinien von stark abweichenden Anregungspotentialen (ΔY ist der Logarithmus des Intensitätsverhältnisses) angezeigt.

Es kann festgestellt werden, daß die kontinuierliche Stoffzufuhr im Falle der verwendeten Anregungsart nur bei großem Vorschub (30 mm/min) zu verwirklichen ist. Infolge der starken Ausstaubung und der benützten Ammoniumchloridschicht, kann mit der zur Analyse verwendeten 15 mm langen Röhrenelektrode auf diese Weise die gleichmäßige Anregung etwa über 15 sec aufrecht erhalten werden.

Die Intensitätsänderung der Spektrallinien der Hauptbestandteile ist nahezu gleich, und ein größerer Vorschub gibt eine größere Linienintensität. Die Intensitätsänderung des Untergrundes folgt im ersten Abschnitt der Anregung nahezu der Änderung der Linienintensität, also stammt der Untergrund in erster Linie von der Testsubstanz und nicht von den Hilfelektroden. Demzufolge kann deren Intensität als innere Bezugsintensität zur Bestimmung von Elementen, die eine geringere Genauigkeit erfordern (z. B. Verunreinigungen) verwendet werden. Die Intensität der Spektrallinien wird durch die Erhöhung der Stoffzufuhr stärker erhöht, als die des Untergrundes, so daß bei Verwendung des Vorschubes (b) eine größere Empfindlichkeit erzielt werden kann. Die Intensität der von den Kupferhilfelektroden stammenden CuI 3274-Linie folgt nur wenig den von der Probe stammenden Spektrallinien, so daß ihre Anwendung als innere Bezugsintensität zu großen Ungenauigkeiten führen würde. Schließlich ist aus der Abbildung ersichtlich, daß die Änderung der Plasmentemperatur nicht allzu stark ist und, im Einklang mit der allgemeinen Erfahrung, im entgegengesetzten Sinne mit der Änderung der Stoffzufuhr verläuft.

Die Ergebnisse der vorangehenden Versuche ergaben, daß folgende Versuchsbedingungen für die quantitative Spektralanalyse am günstigsten sind:

Versuchsbedingungen:

Anregung: R-F-T, HFO-1 Hochspannungsfunkenanregung, 15 kV; 12 nF; 0,0 mHy; Funkenstrecke: 3 mm.

Elektroden: spektralreines Kupfer; Halbkugeloberfläche; Röhrenelektrode von 6 mm äußerem und 3 mm innerem Durchmesser und 15 mm Höhe; Vorschub: 30 mm/min.

Spektrograph: Zeiss Q-24 Quarzspektrograph; Spaltbreite 0,018 mm; Zwischenabbildung, volle Abbildungsspalte, Stufenfilter.

Emulsion: ORWO Spektral-Platten blau extrahart, 15 sec Expositionszeit.

Auswertung: Zeiss Schnellphotometer Typ II. Emulsionseichung: mit Zweistufenfilter und dem »allgemeinen Schwärzungskorrektionsverfahren« (17).

Quantitative Analyse der Hauptbestandteile.

Um die separate Zugabe eines inneren Standards zu der Testsubstanz bei der Analyse zu vermeiden, wurden die Hauptbestandteile mit Hilfe eines sog. »veränderlichen inneren Standardes« (variable internal standard [18]) ausgewertet und bestimmt.

Die Daten der verwendeten Analysenlinien sind in Tab. II angeführt.

Tabelle II

Daten der verwendeten Analysenlinien [19]

Nö.	Element	Wellenlänge (Å)	Anregungspotential (eV)	Linienpaare
1	Cr I	3040,85	5,08	—
2	Cr II	2678,79	unbekannt	—
3	Ni I	3012,00	4,54	Ni I/Cr I
4	Fe II	2399,24	13,11	Fe II/Cr II
5	W II	2397,09	13,54	W II/Cr II
6	Si I	2528,52	4,93	Si I/Cr I

Die in Tab. II angeführten Proben gaben die auf Abb. 2 dargestellten Eichkurven. Eine Untergrundkorrektur wurde nicht benötigt. Die am Diagramm dargestellten Punkte vertreten den Mittelwert von vier Meßwerten. Neben den Punkten ist auch die Nummer der Probe angegeben. Die Eichkurven ergaben »gerade Linien«, deren Steigung für Probe I/2 in Tab. III angegeben wird.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß die zu Typen II und III gehörigen Stoffe (Punkte 3, 4, 5 und 6) eine identische Eichkurve ergeben, woraus folgt, daß

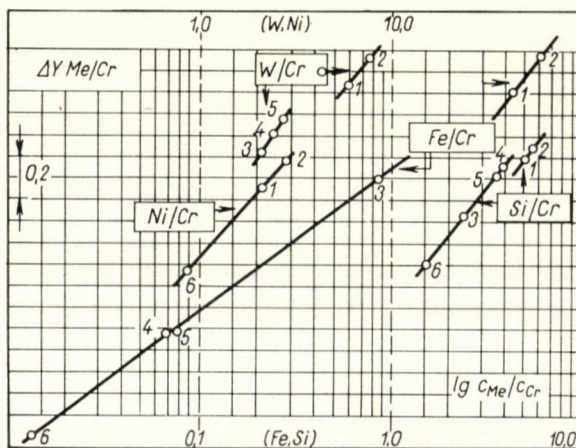


Abb. 2. Kalibrationsgeraden der Hauptbestandteile

die relative Verflüchtigung der übrigen Bestandteile unter den gegebenen Bedingungen durch den Wolframgehalt nicht beeinflusst wird.

Das unterschiedliche Verhalten der Substanzen von Typ I (mit 1 und 2 bezeichneten Punkte) ist vollkommen eindeutig; dies kann durch den abweichenden Nickel- oder Eisengehalt verursacht werden.

Charakteristische Daten für die Genauigkeit der Analyse

Zur Kennzeichnung der Genauigkeit der Methode wurden auf eine Spektralplatte acht parallele Spektren aufgenommen. Die auf Grund dieser Aufnahmen berechneten Daten sind in Tab. III angeführt. Die in Konzentration angegebene perzentuelle Standardabweichung der Bestandteile ($\sigma[c\%]$) wurde mit den folgenden, für spektrographische Auswertungen gültigen Gleichungen für Fehlerberechnung [20] bestimmt:

$$\sigma[\Delta Y] = \pm \sqrt{\frac{\sum \delta^2}{n-1}} \quad \text{und}$$

$$\sigma[c\%] = \pm \frac{230 \cdot \sigma[\Delta Y]}{b}$$

wo $\sigma[\Delta Y]$ die in ΔY angegebene Variationskoeffizient, $\delta = (\Delta \bar{Y} - \Delta Y_i)$, d. h. die Abweichung der einzelnen Meßwerte (ΔY_i) vom Durchschnittswert ($\Delta \bar{Y}$), n die Anzahl der Messungen, und b die Steilheit der Eichgeraden bedeutet.

Es wurden sowohl die $\sigma[Y]$, wie auch die $\sigma[\Delta Y]$ -Werte berechnet. Der erste Streuungswert wurde zur Charakterisierung der Größe der in der absolu-

Tabelle III
Charakteristische Genauigkeitsdaten der Analyse

Bestandteile	[Y]	[ΔY]	b	$[(c_{Me}/c_{Cs})\%]$
Cr	0,061	—	—	—
Ni	0,059	0,019	1,00	4,4
Fe	0,051	0,022	1,15	4,4
W	0,065	0,021	1,00	4,8
Si	0,065	0,025	1,15	5,0

ten Intensität der Spektrallinien zu erwartenden Abweichungen angegeben. Auf Grund der aus der Tabelle ersichtlichen guten Reproduzierbarkeit, können die Probenspektren auch visuell verhältnismäßig genau verglichen werden, was die Analyse beschleunigt.

Untersuchung der Verunreinigungen

Bei der, sich einer Röhrenelektrode bedienenden Methode gelangt auch das bei hoher Temperatur verflüchtigende Metall (W) ins Plasma und trotzdem bleibt die stark störende Wirkung aus. Die Ursache hierfür sehen wir im folgenden:

Bei der verwendeten Funkenanregung ohne eingeschaltete Induktion zeigt die Zeitdauer der einzelnen Teilentladungen eine Größenordnung von 10 μsec . Während dieser kurzen Zeitdauer verflüchtigen sich die Körnchen nur teilweise im Plasma, und dabei gelangen vor allem nur die leichter flüchtigen Bestandteile in die Dampfphase. Bei den Einsprühmethoden erfolgt also die thermische Trennung, die sich bei der Trägerdestillationsmethode in den Elektrodenkelchen abspielt, im Plasma.

Unter den gegebenen Bedingungen kann die Funkenanregung auch deshalb vorteilhaft sein, weil sich aus dem in die Dampfphase gelangenden Wolframdampf nur wenig Wolframoxid und Körner von kolloidaler Dimension (Rauch) bilden, da zu ihrer Bildung nur eine sehr kurze Zeit zu Verfügung steht.

Zur experimentellen Untersuchung der Empfindlichkeit wurden zwecks prinzipieller Bestimmung der Leistungsfähigkeit der Röhrenelektrodenmethode nur an einigen Elementen Messungen vorgenommen. Die Messung und die Berechnung der Empfindlichkeitsdaten wurde nach der Methode von C. F. HARVEY [21, 22] durchgeführt. Die Empfindlichkeitsdaten sind in Tab. IV zusammengefaßt.

Tabelle IV
Empfindlichkeitsdaten

Analysenlinien		Empfindlichkeit [c%]
Fe	2599,39	0,044
Ni	2287,08	0,078
Ni	3012,00	0,36
Ni	3414,76	0,27
W	2397,09	3,4

Aus den Daten in Tab. IV ist es ersichtlich, daß die Empfindlichkeit des beschriebenen Verfahrens für Elemente von mittlerer Flüchtigkeit (Fe, Ni) in jenen Konzentrationsbereich fällt, der bei Funkenanregung mit übliche Elektroden verwendenden Verfahren nur dann zu erfassen ist, wenn das zu untersuchende Metallpulver kein Wolfram als Hauptbestandteil enthält. Für leicht flüchtige Verunreinigungen ist die Lage — annehmbar — noch etwas günstiger. Die Empfindlichkeit der Bestimmung von dem Wolfram-ähnlichen schwerflüchtigen Verunreinigungen fällt hingegen nur in einem Bereich von der Größenordnung von 1%.

Laut obigen bietet die in erster Linie zur Bestimmung der Hauptbestandteile ausgearbeitete und im vorangehenden beschriebene Methode auch zur

Bestimmung eines Teils der Verunreinigungen eine Möglichkeit. Die quantitative Analyse der in Gegenwart der Hauptbestandteile unbestimmbaren verunreinigenden Elementen muß mit irgendeiner anderen, empfindlicheren Methode vorgenommen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Wesen der Röhrenelektroden-Methode ist, daß die Substanz durch eine röhrenförmig ausgebildete Elektrode durch eine mit einem Motor angetriebene Schraubenspindel in den Elektrodenraum gepreßt wird. Die Methode wurde mit Erfolg zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile und Hauptbestandteile (1–50% Si, Cr, Ni, Fe) von 30% Wolfram enthaltenden Metallpulvern verwendet. Außerdem konnte festgestellt werden, daß mit dem Verfahren — mit Ausnahme der sehr schwer flüchtigen Elemente — im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 und 0,5% auch die als Verunreinigung anwesenden Metalle bestimmt werden können. Bei dem Verfahren wurde Hochspannungs-Funkenanregung und ein Spektrograph von mittlerem Auflösungsvermögen verwendet.

LITERATUR

1. GEGUS, E.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **23**, 65 (1961); *Magy. Kém. Folyóirat* **67**, 402 (1961).
2. KOTSIS, T.: *Fémipari Kutató Int. Közleményei* **1**, 144 (1956); *ibid* **5**, 333 (1961).
3. KOCSIS, E. und ERDEY, L.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **29**, 301 (1963).
4. NIKITINA, O. J.: *Izv. A. N. Akad. Nauk USSR Ser. Fiz.* **19**, 96 (1955).
5. HO I-DJEN u. a.: *Spectrochim. Acta* **11**, 212 (1957).
6. BERGENFELT, S.: *Jernkont. Ann.* **140**, 75 (1956).
7. BUJANOW, N. V.: *Izv. Akad. Nauk. U. S. S. R. Ser. Fiz.* **19**, 89 (1955).
8. RUSSANOW, A. K. und HITROW, V. G.: *Zav. Lab.* **23**, 175 (1957).
9. ARGYLE, A.: *British Cast Iron Research Assoc.* **9**, 364 (1961).
10. KÁNTOR, T. und ERDEY, L.: *Talanta* (unter Druck).
11. MOTT, W. L.: *Trans. Electr. Chem. Soc.* **34**, 255 (1918).
12. PREUSS, E.: *Z. angew. Mineral.* **3**, 8 (1940).
13. SCRIBNER, B. F. und MULLIN, H. R.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **37**, 379 (1946); *J. Opt. Soc. Amer.* **36**, 357 (1946).
14. SCHAW, D. M., JOENSUU, O. und AHRENS, L. H.: *Spectrochim. Acta* **4**, 233 (1950).
15. SAIDEL, A. N., KALITEVSKI, N. I., LIPIS, L. V., TSCHAIKA, M. P. und BELAIEW, I. I.: *Shur. Anal. Chim.* **11**, 21 (1956); *J. Anal. Chem. U. S. S. R.* **11**, 17 (1956).
16. PSZONICZKI, L.: *Proceedings of the 5. Internat. Instr. and Measur. Conf. Stockholm 1960. Academic Press Publ. Bd. I. s. 394.*
17. KÁNTOR, T.: *Dissertation. Technische Universität, Budapest, 1965.*
18. AHRENS, L. H.: *Spectrochemical Analysis. Addison-Wesley Press, Cambridge, Mass. 1950. s. 80. und 203.*
19. SAIDEL, A. N., PROKOFJEV, W. K. und RAISKI, S. M.: *Spektraltabellen. VEB Verlag Technik, Berlin 1955.*
20. SVEHLA, GY.: *Hibaszámítás az emissziós színképelemzésben (Fehlerberechnung in der Emissions-Spektralanalyse). Vortrag auf der VIII. Wandertagung der Ung. Emissions-spektralanalytikern, Eger, 1965.*
21. HARVEY, C. F.: *A method of Semi-Quantitative Spectrographic Analysis. A. R. L. Orlendale, California, 1947.*
22. KÁNTOR, T.: *Talanta* **10**, 507 (1963).

Spectrographic investigation of metal powders of high tungsten content by the "tube-electrode method"

T. KÁNTOR, E. KOCSIS and M. T. VÁNDORFFY

Summary. The tube-electrode method consists essentially in putting the substance to be analysed through a tubularly shaped electrode by means of a threaded spindle driven by an electromotor. The method was successfully applied for the quantitative determination of the major components of metal powders — containing 30% tungsten in the presence of 1–50% Si, Cr, Ni and Fe. With the exception of elements of very low volatility, metals present as impurities could also be determined in the concentration range between 0.01 and 0.5%. High voltage spark excitation and a spectrograph of medium resolving power were used.

Спектрографическое изучение металлических опилок, содержащих большое количество вольфрама с методом трубчатого электрода

Т. КАНТОР, Э. КОЧИШ, и М. Т. ВАНДОРФИ

Резюме. Сущность метода трубчатого электрода состоит в том, что вещество подается в зазоры электродов через трубчатый электрод винтовым стержнем. Метод применялся успешно для количественного определения главных и других компонентов 1–50% Si, Cr, Ni, Fe) металлических опилок, содержащих 30% вольфрама. Установлено, что с помощью этого метода определяются и металлические примеси, в интервале концентраций 0,01–0,5%, за исключением элементов, испаряющихся очень трудно. Применялись искровое возбуждение высокого напряжения и спектрограф среднего разрешения.

Dr. Tibor Kántor

Dr. Elemér Kocsis

Dr. Mária T. Vándorffy

Budapest, XI., Gellért tér 4

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF THE SYSTEM PALLADIUM — THIOSALICYLIC ACID

A. N. KUMAR and H. L. NIGAM

(Chemical Laboratories, University of Allahabad, India)

Received Oktober 19, 1965.

Great interest is attached to the study of palladium complexes with sulphur-containing ligands, references to which are abundant in chemical literature [1—6]. Pd^{2+} is known to give bridged complexes with such ligands. However, most of the ligands have only been used as colorimetric reagents for the determination of Pd, and details regarding the stereochemistry, coordination number and bond type of the complexes have not been elucidated.

DEMA [7] used thiosalicylic acid (hereafter denoted by TSA) for the spectrophotometric determination of palladium. LIVINGSTONE and PLOWMAN [8] have prepared some halogen-bridged complexes of thiosalicylic acid which contain different metal ions. The present communication describes in detail the complexes formed between palladium and TSA, investigated by spectrophotometric and magnetic susceptibility measurements. The results show that a number of complex ions exist in solution, whose composition depends upon the pH of the medium and the time of standing after mixing the reactants.

Reagents and Apparatus: The solution of palladium chloride was prepared by dissolving the compound in minimum amount of hydrochloric acid and the palladium content of the solution was determined gravimetrically, using dimethyl glyoxime, as a precipitant [9]. Thiosalicylic acid of *Evans Chemetics* product (99.7% purity), was used without further purification. Fresh alcoholic solutions were prepared by direct weighing, whenever needed. All other reagents used were of AnalaR grade. BECKMAN's pH meter, Model 112, fitted with an all-purpose glass electrode was used for adjusting the hydrogen ion concentrations of the solutions, and a *Hilger Watts* Unispectrometer No. 700, 308, for making the absorbance measurements. pH-metric titrations were carried out with a *Leeds and Northrup* pH-meter. For all solutions, double distilled water was used and the medium was maintained as 50% alcoholic.

Absorbance measurements: Palladium(II) solutions develop reddish-yellow coloration with TSA between pH 1 and 11.5. Application of VOSBURGH and COOPER's method [10] (Fig. 1) has shown that there are several complex ions present in the solution. When Pd(II) and TSA are in the ratio of 1 : 1, maxi-

mum absorbance occurs at 350 m, but on changing the ratio of Pd(II) and TSA to 2 : 3, there is no sharp maximum at any particular wavelength. On raising the ratio metal to ligand to 1 : 2, a second maximum occurs at a wavelength of 420 m μ . The addition of further excess of the ligand does not alter the position of the maxima and the shape of the curves, however, the absorbance and sharpness of the maxima are increased. All the above observations were made

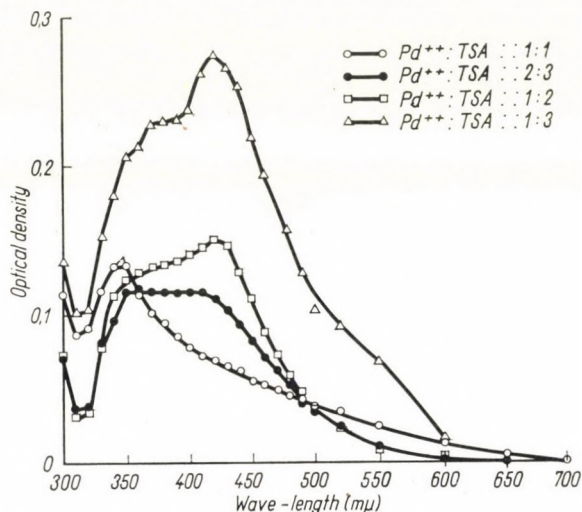


Fig. 1. Initial concentration of the reactants = $M/5000$. Volume of palladium solution in each case = 1.0 ml. Total volume = 10.0 ml. pH = 2.5 ± 0.1 in 50% alcohol solution. JOB's method

at pH 2.5 ± 0.1 . The readings were taken against a ligand-blank of the same pH (2.5).

A large number of observations have been made by using JOB's method of continuous variation [11], but only results of a few typical ones will be described. Applying JOB's method at pH 3.0 ± 0.1 , it is seen that at wavelengths higher than 430 m μ , the peak occurs where Pd(II) and TSA are in the ratio of 1 : 3, while at lower wavelengths (430–300 m μ) the maximum absorbance is observed with solutions having metal to ligand ratio between 1 : 3 and 1 : 2 (Fig. 2). This result indicates that at this pH, the two complex ions, 1 : 3 and 1 : 2 (Pd : TSA), exist simultaneously, but the higher complex ion (1 : 3) is predominating. The above observations were taken fifteen minutes after the mixing of the reactants, and against ligand solutions of identical concentrations and the same pH values (3.0) as blank. (The 15-min. period of standing was chosen because the system required about ten minutes to give steady values of absorbance; on the other hand, after about half an hour the solutions containing metal and ligand in the ratio of 1 : 1, or those where the metal was in higher molar ratio than the ligand, became slightly turbid.)

Absorbance measurements at $\text{pH} = 2.5 \pm 0.1$, when the two reactants were allowed to stand 45 minutes after mixing, at wavelengths greater than $430 \text{ m}\mu$ showed that solutions containing metal and ligand in the ratio of 1 : 3 had the maximum absorbance; between the wavelengths 390 and $420 \text{ m}\mu$, the maximum absorbance was observed in solutions, where the ratio of Pd(II) to TSA was 1 : 2. Below wavelengths of $390 \text{ m}\mu$ the maximum absorbance was

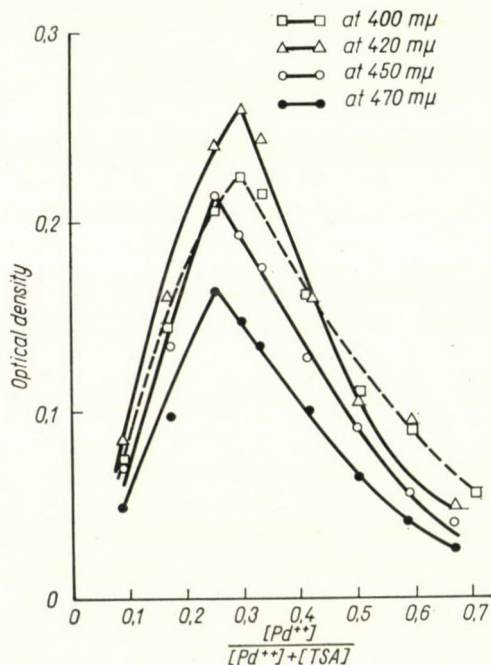


Fig. 2. Initial concentrations and conditions same as in Fig. 1; total volume = 12.0 ml. Job's method

observed in solutions having the ratio of $\text{Pd(II)} : \text{TSA} = 1 : 1$. As it is evident from the curves (Fig. 3), all three complex ions exist simultaneously in solution. The colour of both the 1 : 2 and 1 : 3 complex ions is yellowish-red, and that of the 1 : 1 complex is slightly brownish-yellow. No attempts were made to study the system below $\text{pH} 2.5$, as there appeared a slight turbidity in almost every such solution. At pH values higher than 3 : 2, the solutions containing metal and ligand in the ratio of 1 : 1 and also those where the metal was in excess compared to the ligand, became turbid and black colloidal particles (presumably metallic Pd separated on longer standing). All above observations were made using ligand solutions as blank, at the same pH value (2.5).

Attempts to isolate the complexes in solid state were successful in one case only; the isolated complex had the metal to ligand ratio of 1 : 2. When a

tenfold excess of TSA was added to 50 ml of 0.01 M PdCl_2 solution in 50% alcohol, at the apparent pH of 1, a brown crystalline precipitate was obtained after digestion and storage at 10° for two days. The product was further washed with water and then several times with absolute alcohol to dissolve any TSA, and it was dried at $100\text{--}105^\circ$. Brownish coloured shining crystals were obtained (0.42g).

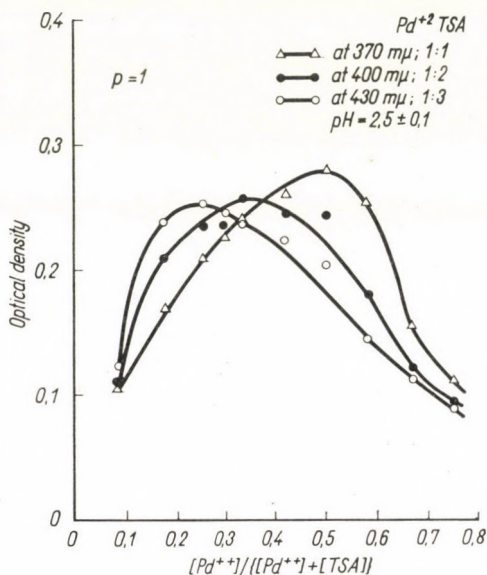
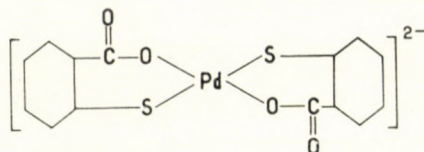


Fig. 3. Initial concentrations, total volume and other conditions same as in Fig. 2, except $\text{pH} = 3.0 \pm 0.1$

The complex was decomposed by heating and evaporating several times to dryness with concentrated nitric acid and finally with concentrated hydrochloric acid. The residue was dissolved and the solution analysed for sulphur and palladium. (Palladium was determined gravimetrically using dimethyl glyoxime as the precipitant [9], sulphur was estimated as barium sulphate.) It was found that two atoms of sulphur were present per one atom of palladium, indicating that the ratio of palladium to TSA was 1 : 2. The solid complex is very stable and insoluble in common solvents. It does not melt or decompose even at 350° . The magnetic susceptibility of the brownish crystalline complex was measured at 29.5° in powder form using GOUY's method; the product was found diamagnetic.

Free Pd^{2+} ion (electron configuration, $4d^8$) would be expected to show paramagnetism owing to two unpaired electrons. Actually, this electronic arrangement is one of the most widely occurring ones in the series of transition elements. Except in the case of Ni^{2+} and Cu^{+2} , where spin-free complexes containing two unpaired electrons are excepted, the d^8 complexes are mainly

diamagnetic [12], squareplanar, and four coordinated. The brownish crystalline complex, under investigations, is diamagnetic and hence seems to have squareplanar structure with a $4d5s5p^2$ hybridization. Since TSA is a bidentate ligand, the following formula may be assigned to the complex:



The authors are thankful to the *Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi*, for the award of a fellowship to one of them (ANK). Thanks are also due to *M/S. Evans Chemicals Ltd., New York*, for the supply of thiosalicylic acid as a free sample.

SUMMARY

Spectrophotometric studies of the system palladium—thiosalicylic acid show that a number of complex species are present in the solutions between pH 1 and 11.5. Complex ions of the ratio 1:1, 1:2 and 1:3 (metal: ligand, respectively) have been detected at different wavelengths and at pH 2.5. Analysis of the solid product isolated at pH 1.0 has shown that the metal and the ligand are present in the ratio of 1:2. Magnetic susceptibility measurements of the solid complex have revealed its diamagnetic character. Considerations concerning the stereochemistry of the complex are presented.

REFERENCES

1. FELDER, E., RESLIGNO, A., RADICA, R.: *Gazz. Chim. Ital.* **85**, 453 (1955).
2. BUSEV, A. I., NACU, A.: *Zh. Analit. Khim.* **18**, 360 (1963).
3. MEZARAUPS, G., LEVINS, A., BANKOVSKIS, J.: *Vestis Khim. Ser.* **1**, 29 (1962).
4. WIDTMAN, V.: *Chem. Listy* **58**, 211 (1964).
5. MAJUMDAR, A. K. and CHAKRAVARTI, M. M.: *Anal. Chem.* **162**, 96 (1958).
6. LOMAKINA, L. N., TARASERICH, N. I.: *Vestnik. Moskov. Univ., Ser. Met. Mekh. Astron. Fiz. Khim.* **13**, 149 (1958).
7. DEMA, I.: *Rev. Chim. (Bucharest)* **12**, 231 (1961).
8. LIVINGSTONE, S. E., PLOWMAN, R. A.: *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, **85**, 116 (1952).
9. VOGEL, A. I.: "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" (Longmans, Green and Co. Ltd.), London, (1962).
10. VOSBURGH, W. C., COOPER, G. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 437 (1941).
11. JOG, P.: *Ann. Chim.* **9**, 113 (1928).
12. NYHOLM, R. S.: *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 290.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über das System Palladium-Thiosalizylsäure.

A. N. KUMAR und H. L. NIGAM

Zusammenfassung. Spektrophotometrische Untersuchungen des Systems Palladium-Thiosalizylsäure haben darauf hingewiesen, daß es in den Lösungen von pH 1–11,5 mehrere Komplexsorten vorhanden sind. Es wurden Komplexionen von 1:1, 1:2 und 1:3 Metall-Ligand Verhältnis in verschiedenen Wellenlängen und pH 2,5 nachgewiesen. Die in pH 1,0 isolierte feste Masse hat nach der Analyse gezeigt, daß das Metall und der Ligand in Verhältnis 1:2 vorhanden sind. Die auf dem festen Komplex durchgeführten magnetische Suszeptilitätsmessungen erwiesen, daß der Komplex diamagnetisch sei. Die Stereochemie des Komplexes wird von verschiedenen Gesichtspunkten behandelt.

Физико-химическое исследование системы палладия и тиосалициловой кислоты

А. И. КУМАР и Х. Л. НИГАМ

Резюме. Спектрофотометрическое исследование системы палладия и тиосалициловой кислоты показало, что в растворах от рН 1 до 11,5, присутствует несколько видов комплекса. Комплексные ионы с отношением металла к лиганду 1:1, 1:2 и 1:3 были обнаружены при разных длинах волн и рН 2,5. Анализ твердой массы, изолированной при рН 1,0, показал, что металл и лиганд находятся в отношении 1:2. Измерения магнитной восприимчивости твердого комплекса, показали, что он диамагнитный. На основании различных соображений обсуждается стереохимия комплекса.

A. N. KUMAR }
H. L. NIGAM } University of Allahabad, Allahabad, India

ÜBER DIE KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER THERMISCHEN ZERSETZUNG VON NICKEL(II)- UND KOBALT(II)-AMMINHALOGENIDEN AUF GRUND DER DERIVATOGRAPHISCHEN KURVEN

T. FLÓRA

(Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, Veszprém)

Eingegangen am 13. September 1965

Die thermogravimetrischen und differential-thermoanalytischen Kurven wurden wiederholt zu reaktionskinetischen Berechnungen herangezogen. Die erste Berechnungsmethode wurde von BORCHARDT und DANIELS [1] 1957 veröffentlicht. Diese Autoren bestimmten auf Grund der DTA-Kurve die Ordnung und die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion des Benzoldiazoniumchlorids. Die Weiterentwicklung dieser Methode, sowie die Ausarbeitung einer Berechnungsmethode auf Grund der thermogravimetrischen Kurve i. J. 1958 knüpft sich an den Namen von FREEMAN und CARROLL [2]. In ihren Untersuchungen über die thermische Zersetzung der Thorium-, Lanthan- und Uranyloxalate stellten PADMANABHAN und Mitarbeiter [3] fest, daß die auf Grund der TG- bzw. DTA-Kurven berechneten Werte der Aktivierungsenergie eine gute Übereinstimmung aufweisen. AGARWALA und NAIK [4] studierten die thermische Zersetzung einiger Lanthanidenoxalate, indem sie aus den Daten der TG-Kurven mit der Methode von FREEMAN und CARROLL die Aktivierungsenergie berechneten. Bei der Berechnung aus den Daten der DTA-Kurve vereinfachten diese Autoren die von BORCHARDT und DANIELS abgeleiteten Zusammenhänge unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung. Nach den in Betracht kommenden Vernachlässigungen erhielten sie für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion folgenden Zusammenhang:

$$k = \frac{\Delta T}{A - a}, \quad (1)$$

wobei k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, T die absolute Temperatur, A die Fläche unter der DTA-Kurve und a die Fläche unter der DTA-Kurve bis zum Zeitpunkt t bedeuten.

Der Wert der Aktivierungsenergie wurde aus der Richtungstangente der Geraden $\log -\frac{1}{T}$ bestimmt. Die von diesen Autoren auf Grund der DTA- bzw. TG-Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmten gut überein. Bei Untersuchungen über Kohlen und Öle, nahm WELTNER [5] auf Grund von deri-

vatographischen Kurven reaktionskinetische Berechnungen vor. Aus Daten der TG-Kurven berechnete WELTNER die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Zersetzung von Kohlen nach der Formel für Reaktionen erster Ordnung:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{Co}{Co - x}, \quad (2)$$

wobei k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, t die Zeit, Co die Einwaage, und x den Gewichtsverlust bis zum Zeitpunkt t bedeuten.

In dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nach entsprechender Kalibration auch die DTG-Kurven benützt, da ja die DTG-Galvanometerauslässe unmittelbar die Geschwindigkeitsänderungen der Gewichtsänderung angeben.

Mit der Zersetzungs kinetik von Amminokomplexen beschäftigten sich MURGULESCU und SEGAL [6], indem sie die Zersetzung von Nickel(II)-hexamminchlorid und Kupfer(II)-tetramminsulfat unter isothermer Aufheizung untersuchten. Es konnte festgestellt werden, daß die Zersetzungsreaktion von Null-Ordnung ist. Für die zur ersten Zersetzungsstufe des Nickel(II)-hexamminchlorids gehörige Aktivierungsenergie wurde ein Wert von 14,34 kcal/Mol gefunden. Laut Messungen der genannten Autoren beträgt die Aktivierungsenergie der Abspaltung von einem Molekül Wasser aus Kupfer(II)-tetramminsulfat 15,85 kcal/Mol, und die der Abspaltung von zwei Molekülen Ammoniak 19,86 kcal/Mol.

WENDLANDT und SMITH [7] berechneten unter Verwendung der Methode von FREEMAN und CARROLL die Aktivierungsenergie der Zersetzung der Kobalt(III)amminkomplexe.

Unsere gegenwärtige Arbeit befaßt sich mit der Kinetik der thermischen Zersetzung von Nickel(II)- und Kobalt(II)-amminhalogeniden. Unter Weiterentwicklung der Methode von FREEMAN und CARROLL wurden unsere Berechnungen auf Grund der DTG- und TG-Kurven der Derivatogramme vorgenommen.

Experimenteller Teil

Die Derivatogramme wurden mit einem Derivatographen PAULIK—PAULIK—ERDEY [8] Typ GYEM—676 aufgenommen. Zu den Messungen wurde ein Platintiegel mit einem oberen Durchmesser von 9 mm, und als Inertstoff ein bei 1400° C ausgeglühtes Aluminiumoxid verwendet. Die Derivatogramme der Kobalt(II)-hexamminhalogenide wurden im Stickstoffstrom aufgenommen, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffgases 22 Lit/h betrug. Die Derivatogramme der Nickel(II)-hexamminhalogenide hingegen wurden im Luftstrom [9], unter Absaugung der gebildeten gasförmigen Produkte aufgenommen.

Zur quantitativen Auswertung der DTA-Kurve wurde für die Kalibrierung $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ benützt. Die Versuchsbedingungen der Kalibration stimmten mit jenen der Aufnahme der untersuchten Komplexe vollkommen überein.

Die Nickel(II)-hexamminhalogenide wurden mit dem in einer früheren Arbeit (9) beschriebenen Verfahren hergestellt.

Das Kobalt(II)-hexamminchlorid wurde nach der Methode von LENGYEL [10] hergestellt, indem kristallines Kobalt(II)-chlorid in 20 ml Wasser gelöst und die Lösung zwecks Entfernung der gelösten Luft aufgekocht wurde. Nun wurde die Lösung mit einer Menge von konzentrierter Ammoniumhydroxidüberschuß versetzt, so daß der sich anfangs bildende Niederschlag im Ammoniumhydroxidüberschuß gerade in Lösung geht. Die Lösung wurde heiß filtriert, sodann mit vorangehend durch Kochen und Stickstoffdurchleitung von Luft befreitem Äthanol versetzt, bis sich bleibende Trübung bildete. Die alkoholhaltige Lösung wurde abgekühlt, worauf sich Kobalt(II)-hexammin in Form von blaßrosa Kristallen ausschied. Die Kristalle wurden an einem Glasfilter filtriert, mit einem 1:1 Gemisch von konzentriertem Ammoniumhydroxid und Äthanol, sodann mit luftfreiem, mit Ammoniak gesättigtem Äthanol gewaschen und das Endprodukt im Vakuumexsiccator getrocknet.

Das Kobalt(II)-hexamminbromid bzw. -jodid wurde ähnlich wie das Chlorid hergestellt. Als Ausgangsstoff diente dabei eine aus Kobaltcarbonat mit wäßriger Bromwasserstoffs- bzw. Jodwasserstoffs- lösung erhaltene Kobalt(II)-bromid bzw. Kobalt(II)-jodidlösung.

Versuchsergebnisse

Bevor wir über die kinetischen Berechnungen berichten, sollen die Derivatogramme der Kobalt(II)-hexamminhalogenide kurz beschrieben werden. Auf die Derivatogramme der Nickel(II)-hexamminhalogenide, die schon in einer früheren Arbeit [9] besprochen wurden, wird hier nicht eingegangen.

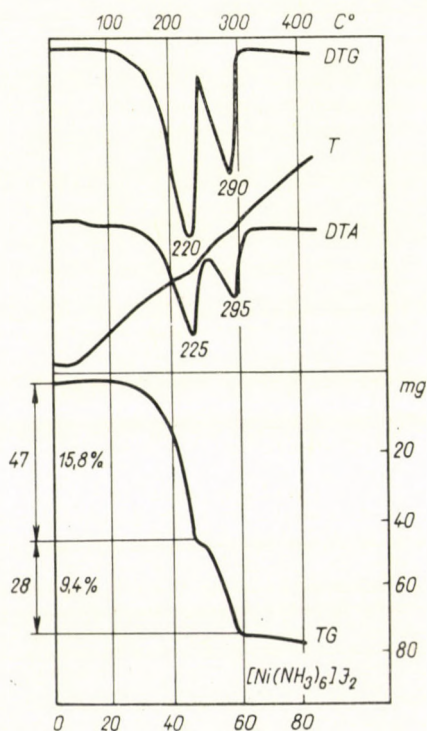


Abb. 1. Derivatogramm von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$. Einwaage: 296,2 mg. DTA-Galv. Empfindl.: 1/20. DTG-Galv. Empfindl.: 1/7. Waagenempfindlichkeit: 100 mg Aufheizgeschwindigkeit: 5,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Ergänzungsweise soll nur das in Stickstoffatmosphäre aufgenommene Derivatogramm des Nickel(II)-hexamminjodids angeführt werden (Abb. 1), da in Luft [9] die Zersetzung des Komplexes mit dem des Nickeljodids verschmilzt. Unter Stickstoffatmosphäre beginnt die Zersetzung der Verbindung bei 110 °C und verläuft in zwei Stufen. Bis 260 °C werden vier Moleküle Ammoniak abge-

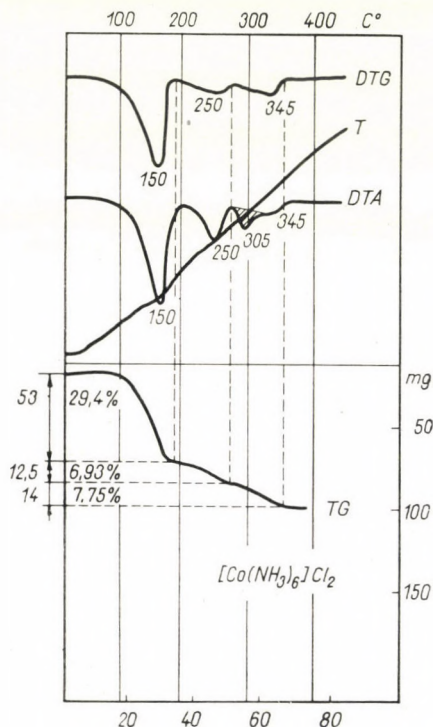


Abb. 2. Derivatogramm von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Einwaage: 180,4 mg. DTA-Galv. Empfindl.: 1/20. DTG-Galv. Empfindl.: 1/10. Waagenempfindlichkeit: 200 mg. Aufheizgeschwindigkeit: 5,5 °C/min

spaltet, bis 340 °C entweichen die restlichen zwei Moleküle Ammoniak aus der Verbindung.

Kobalt(II)-hexamminchlorid (Abb. 2) wird in drei Stufen zersetzt. Bei einer Spitztemperatur von 150 °C werden unter Bildung von Kobalt(II)-diamminchlorid vier Moleküle Ammoniak von der Verbindung abgespalten. Die Zersetzung des Diamminchlorids verläuft bei 250 °C, die des Monoamminchlorids bei 345 °C mit höchster Geschwindigkeit. Die vollständige Zersetzung der Komplexverbindung ist bei 390 °C beendet. An der DTA-Kurve ist bei 305 °C, nach der Zersetzung des Diamminchlorids eine scharfe endotherme Spitze zu beobachten, der weder ein wesentlicher Gewichtsverlust, noch ein scharfer DTG Galvanometeraussschlag zugeordnet ist. Aus dieser Beobachtung

läßt sich darauf folgern, daß das Monoamminchlorid vor seiner Zersetzung bei 305 °C schmilzt.

Ähnlich wie das Chlorid, wird Kobalt(II)-hexamminbromid (Abb. 3) in drei Stufen zersetzt. Bei 180 °C Spitzentemperatur entweichen aus dem Komplex vier Moleküle Ammoniak. Das zurückgebliebene Diamminbromid wird bei

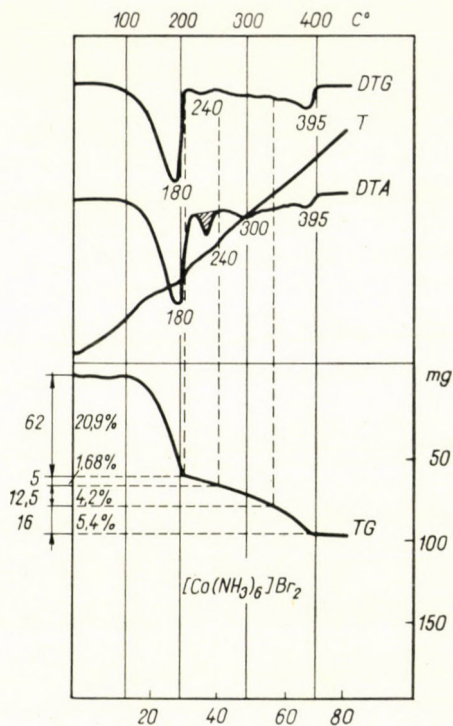


Abb. 3. Derivatogramm von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$. Einwaage: 296 mg DTA-Galv. Empfindl.: 1/20. DTG-Galv. Empfindl.: 1/10. Waagenempfindlichkeit: 200 mg. Aufheizgeschwindigkeit: 5,5 °C/min

300 °C, das Monoamminbromid bei 395 °C mit höchster Geschwindigkeit dissoziiert. Die vollständige Zersetzung ist bei 420 °C beendet. An der DTA-Kurve ist vor der Zersetzung des Diamminbromids bei 240 °C eine scharfe endotherme Spitze zu beobachten, der ein Gewichtsverlust von bloß 1,7% zugehört. Dieser Gewichtsverlust ist wesentlich geringer als der theoretische Wert für die Abspaltung von einem Molekül Ammoniak (5,25%). Es ist daher anzunehmen, daß die endotherme Spitze bei 240 °C außer dem langsamen Beginn der Zersetzung auch das Schmelzen des Diammins anzeigt.

Kobalt(II)-hexamminjodid (Abb. 4) wird in zwei Stufen zersetzt. Ähnlich wie bei den vorangehenden Verbindungen, werden bei der Spitzentemperatur, von 200 °C, vier Moleküle Ammoniak abgespaltet. Die restlichen zwei Moleküle Ammoniak entweichen in einem verzogenen Temperaturgebiet von 230 bis

420 °C aus dem System. An dem ansteigenden Ast der DTA-Spitze bei 205 °C ist eine kleine bekamnte Welle zu beobachten, die das Schmelzen der Substanz anzeigt.

Aus den derivatographischen Kurven wurden die Aktivierungsenergien und die Reaktionsordnungen der thermischen Zersetzung der Nickel(II)- und

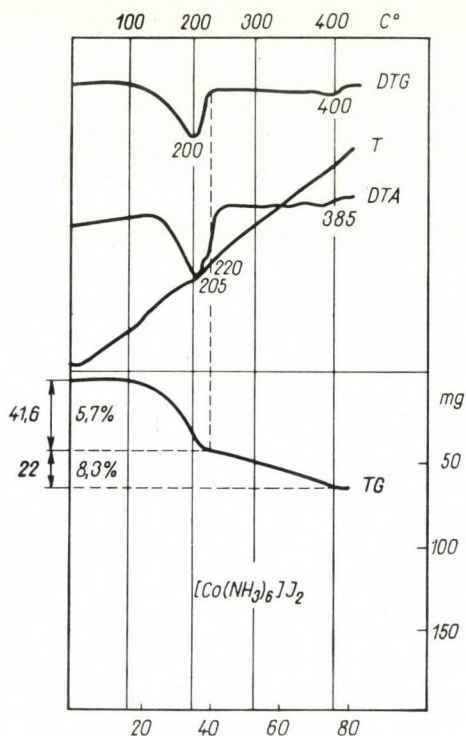


Abb. 4. Derivatogramm von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$. Einwaage: 265,6 mg DTA-Galv.-Empfindl.: 1/20. DTG-Galv. Empfindl.: 1/10. Waagenempfindlichkeit: 200 mg. Aufheizgeschwindigkeit: 5,5 °C/min

Kobalt(II)-amminhalogenide bestimmt. Die Berechnungen aus verschiedenen Kurven (DTA, TG, DTG) wurden für den Fall des Nickel(II)-hexamminchlorids durchgeführt und hiernach die mit den verschiedenen Berechnungsmethoden erhaltenen Werte verglichen.

Für die Berechnung auf Grund der DTA-Kurve verwendeten wir das von BORCHARDT und DANIELS [1] ausgearbeitete und von FREEMAN und CARROLL [2] weiterentwickelte Verfahren, laut dessen folgender Zusammenhang nach den Vernachlässigungen und Vereinfachungen zur Darstellung (Abb. 5) verwendet wird:

$$-\frac{E}{2,3 R} \Delta \frac{1}{T} + x = \frac{\Delta \log \Delta T}{\Delta \log (A - a)}, \quad (3)$$

wo E die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, x die Reaktionsordnung, A die ganze Fläche unter der DTA-Kurve, a die Fläche bis zum Zeitpunkt t unter der DTA-Kurve, und T die absolute Temperatur im Zeitpunkt t bedeuten.

Aus der Richtungstangente $\frac{E}{2,3 R}$ (mit positivem oder negativem Vorzeichen) der Geraden [3] auf Abb. 5 kann die Aktivierungsenergie (E) berechnet

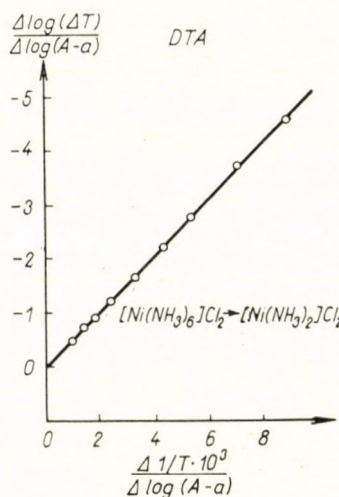


Abb. 5. Kinetische Kurve des Zersetzungs Vorganges $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 4 \text{NH}_3$ auf Grund von DTA

werden. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse gibt die Ordnung der Reaktion (x).

Die Aktivierungsenergie der Zersetzung und ihre Reaktionsordnung können auch aus den Daten der TG-Kurve berechnet werden. Zu den Berechnungen wurde die Methode von FREEMAN und CARROLL [2] verwendet. FREEMAN und CARROLL benutzen in der Praxis folgenden Zusammenhang:

$$-\frac{E}{2,3 R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \log w_r} + x = \frac{\Delta \log \frac{dw}{dt}}{\Delta \log w_r}, \quad (4)$$

wo: $w_r = w_c - w$, w_c der totale Gewichtsverlust bis zur Beendigung der Reaktion, w der Gewichtsverlust bis zum Zeitpunkt t bzw. dw/dt die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung bedeuten.

Die auf Grund der TG-Kurve berechneten Daten ergaben die aus Abb. 6 ersichtliche Gerade, aus deren geometrischen Daten die Aktivierungsenergie und die Ordnung der Reaktion berechnet werden können.

An den Derivatogrammen figurieren außer den TG- und DTA-Kurven auch noch die DTG-Kurven. Die Ausschläge des DTG-Galvanometers sind der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung proportional [8], so daß statt dem im FREEMAN—CARROLL-schen Zusammenhang stehenden dw/dt -Wert der Galvanometerausschlag, der mit » h « bezeichnet wurde, gesetzt werden kann. Dem w_r -Wert, also der im gegebenen Zeitpunkt noch gebundenen Ammoniakmenge, ist die vom Zeitpunkt t bis zur Beendigung der Reaktion durch die DTG-Kurve

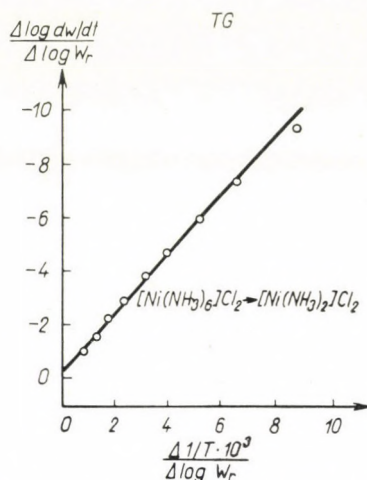


Abb. 6. Kinetische Kurve des Zersetzungs Vorganges $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 4 \text{NH}_3$ auf Grund von TG

umgrenzte $(B - b)$ -Fläche proportional, wo B die zum Zersetzungs Vorgang gehörige totale Fläche, b hingegen die Fläche bis zum Zeitpunkt t unter der DTG-Kurve ist. Nach Einsetzung dieser Werte in den von FREEMAN und CARROLL gegebenen Zusammenhang erhält man folgende Gleichung:

$$-\frac{E}{2,3 R} \Delta \frac{1}{T} + x = \frac{\Delta \log h}{\Delta \log (B - b)} \quad (5)$$

Wenn aus dieser Gleichung

$$\Delta \frac{1}{T} \text{ in Funktion von } \frac{\Delta \log h}{\Delta \log (B - b)}$$

dargestellt wird (Abb. 7), kann die Aktivierungsenergie und die Reaktionsordnung berechnet werden.

Um die Flächenmessung, die ziemlich viel Fehlermöglichkeiten in sich birgt, zu vermeiden, wurden in den weiteren Berechnungen die von den TG-

und DTG-Kurven gelieferten Daten kombiniert. Statt dem Werte dw/dt wird auch im weiteren mit dem Galvanometerausgang »h« gerechnet, im Nenner wird aber die Verwendung des Wertes w_r , der leicht von der TG-Kurve ablesbar ist, gebraucht. Die Darstellung des mit dieser kombinierten Methode erhaltenen Zusammenhangs ist aus Abb. 8 ersichtlich.

Für die erste Stufe der Zersetzung, also für den Vorgang

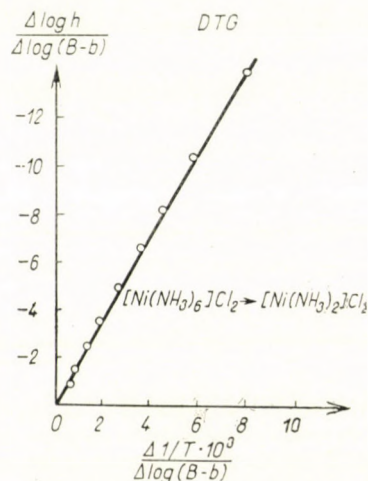
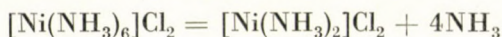


Abb. 7. Kinetische Kurve des Zersetzungsprozesses $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3$ auf Grund von DTG

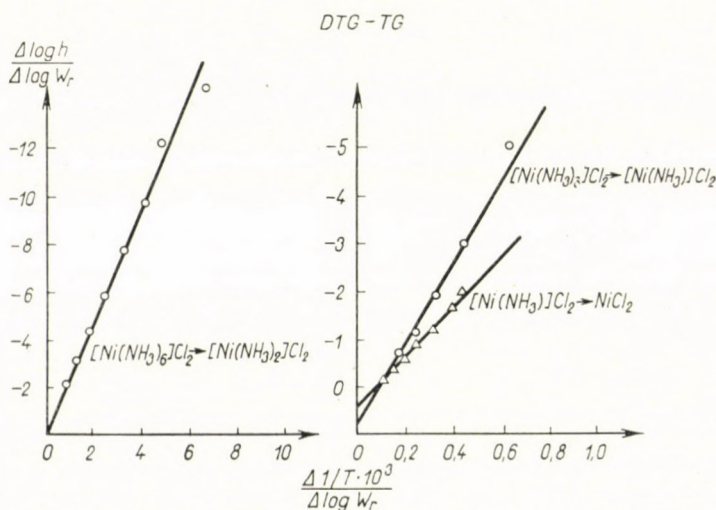


Abb. 8. Kinetische Kurve der drei Zersetzungsstufen von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ auf Grund von DTG + TG

sind die zu den mit verschiedenen Methoden erhaltenen Kurven gehörigen Richtungstangenten, Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I

Berechnet aus	DTA	TG	DTG	TG + DTG
$-\frac{E}{2,3 R}$	-0,53	-1,11	-1,77	-2,46
E kcal/Mol	2,42	5,05	8,10	11,20
Ordnung d. Reaktion	0	-0,2	0	0

Die für die Ordnung der Reaktion des ersten Zersetzungs Vorganges mit den vier verschiedenen Methoden erhaltenen Werte sind ziemlich eindeutig. Die Ordnung der Zersetzungsreaktion ergab sich praktisch zu Null, und dieses Resultat stimmt mit den Befunden von MURGULESCU und SEGAL [6], die mit isothermer Aufheizmethode die Zersetzung des Nickel(II)-hexamminchlorids untersuchten, überein. Unsere Erfahrungen zeigten jedoch, daß die mit verschiedenen Berechnungsmethoden erhaltenen Werte der Aktivierungsenergie voneinander abweichen (Tab. I). Eine ähnliche Abweichung zwischen den aus TG- bzw. DTA-Kurven bestimmten Aktivierungsenergiewerten fanden auch AGARWALA und NAIK [4]. Diese Autoren erhielten für die thermische Zersetzung des Zirkonyloxalattrihydrats die folgenden reaktionskinetischen Resultate:

	E kcal/Mol		Ordnung der Reaktion
	TG	DTA	
$ZrO(C_2O_4)3H_2O \rightarrow ZrO(C_2O_4) + 3 H_2O$	18	11	0,85
Hingegen zeigten die für die thermische Zersetzung des Zirkonyloxalats erhaltenen Werte eine gute Übereinstimmung:			
$Zr(C_2O_4) \rightarrow ZrO_2 + CO_2 + CO$	44	44,5	1,00

Unter unseren Berechnungen über die Zersetzungs kinetik des $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ halten wir die mit der kombinierten Verwendung der TG- und DTG-Kurven erhaltenen Ergebnisse für die genauesten.

Bei der Auswertung auf Grund der DTA-Kurve wird der Meßfehler durch die Ungenauigkeit der Flächenmessung erhöht. Die Ungenauigkeit kann auch noch dadurch gesteigert werden, daß die Punkte der DTA-Kurve in der Richtung von höheren Temperaturen im Vergleich zu den TG- und DTG-

Kurven ein wenig verschoben werden, und da ferner mit der DTA-Kurve Wärmetönung gemessen wird, können außer dem Zersetzungsvorgang noch viele andere Faktoren Form und Höhe der Kurve beeinflussen. Unter Zuhilfenahme der DTA-Kurve wird z. B. auch die Aktivierungsenergie der Kristallstrukturumwandlung gemessen, mit den übrigen Methoden hingegen nur die Aktivierungsenergie der thermischen Zersetzung. Es ist nämlich anzunehmen, daß Nickel(II)-hexamminchlorid in einem anderen System kristallisiert, wie das im Laufe der thermischen Zersetzung zurückbleibende Diammin- oder Monoamminchlorid, so daß sich parallel mit der thermischen Zersetzung auch Strukturumwandlungen abspielen. Leider enthält die Literatur keine ausreichenden Daten über die Kristallstruktur, nur so viel ist bekannt, daß Nickel(II)-hexamminchlorid kubische Kristalle, hingegen Nickel(II)-chlorid, das Endprodukt der Zersetzung, rhombische Kristalle bildet.

Bei einer Berechnung auf Grund der DTG-Kurve allein wird die Methode durch die vielen Flächenmessungen wieder schwerfällig und ungenau. Wenn hingegen nur auf Grund der TG-Kurve gerechnet wird, lassen sich die Vorgänge nur schwer trennen und die Zersetzungsstufen fließen ineinander.

Bei der TG—DTG-Kombination sind die einzelnen Vorgänge durch die Knickpunkte der DTG-Kurve gut getrennt, die Höhe der DTG-Kurve kann leicht gemessen werden, während die zu den einzelnen Temperaturwerten gehörigen Gewichtsabnahmewerte von der TG-Kurve unschwer abzulesen sind.

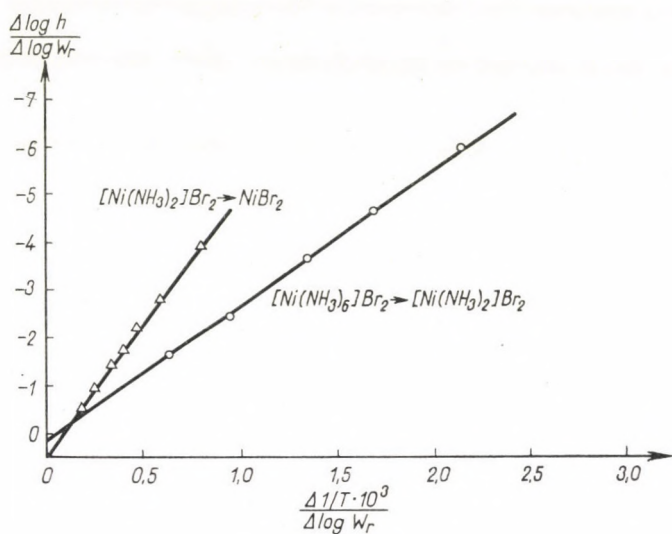
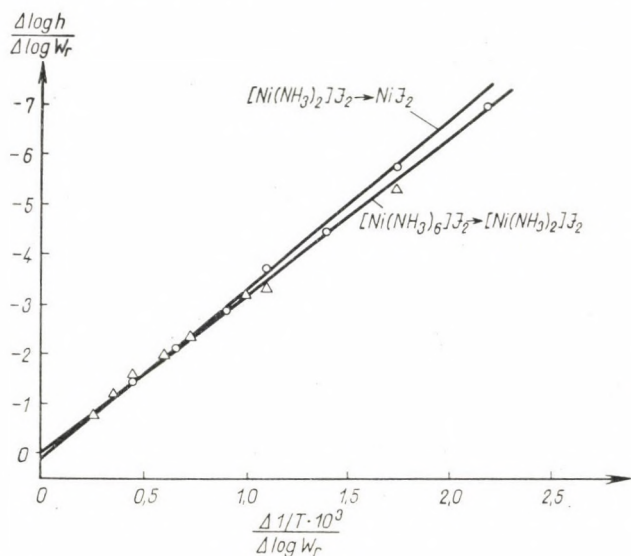
Unter den für die Aktivierungsenergie der Zersetzungsstufe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ erhaltenen Werten steht der mit der TG—DTG-Methode berechnete Wert von 11,2 kcal/Mol dem von MURGULESCU und SEGAL erhaltenen Wert [6] von 14,34 kcal/Mol am nächsten, was etwa einen praktischen Beweis für die prinzipielle Verwendbarkeit dieser Methode bildet. Deshalb wurden im weiteren die Aktivierungsenergien und die Reaktionsordnungen der Bromid- und Jodidverbindungen mit der kombinierten TG—DTG-Methode berechnet.

In Verbindung mit dieser Berechnungsmethode untersuchten wir, ob die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen durch eine Änderung der Aufheizgeschwindigkeit nicht beeinflußt werden. Die Derivatogramme des Nickel(II)-hexamminbromids wurden zu diesem Zwecke bei Aufheizgeschwindigkeiten von 5,5, 3,0 bzw. 1,0 °C/min aufgenommen. Die für die Aktivierungsenergie und für die Ordnung der Reaktion des Zersetzungsvorganges $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$ erhaltenen Werte sind aus Tab. II ersichtlich.

Die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Werte der Reaktionsordnung stimmen vollkommen überein. Werte für die Aktivierungsenergie weichen ein wenig voneinander ab, doch zeigten aus mehreren parallelen Experimenten berechnete Werte, daß diese Abweichungen der Aktivierungsenergie nicht von den verschiedenen Versuchsbedingungen herrühren, sondern durch Meßfehler verursacht werden.

Tabelle II

Aufheizgeschwindigkeit °C/min	E kcal/Mol	Ordnung der Reaktion
5,5	11,1	0,1
3,0	12,1	0,1
1,0	12,7	0,1

Abb. 9. Kinetische Kurven der Zersetzung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ Abb. 10. Kinetische Kurven der Zersetzung unter Stickstoffatmosphäre von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$

Berechnungen in Verbindung mit dem Nickel(II)-hexamminjodid wurden auf Grund der in Stickstoffatmosphäre aufgenommenen Diagramme durchgeführt, da hier die einzelnen Zersetzungs Vorgänge schärfer von einander getrennt waren, als an den Aufnahmen in Luft.

Abb. 9 und 10 zeigen die kinetischen Kurven der Zersetzung des Nickel(II)-hexamminbromids und des Nickel(II)-hexamminjodids.

Ähnlich wie für die Nickel(II)-amminhalogenide, wurde auch die Aktivierungsenergie der Zersetzung der Kobalt(II)-amminhalogenide berechnet.

Von der Fläche unter der DTA-Kurve wurde in der in einer früheren Mitteilung [9] beschriebenen Weise die Enthalpie der thermischen Zersetzung dieser Verbindungen bestimmt.

Die für die einzelnen Verbindungen charakteristischen DTG-Spitzen-temperaturen, sowie Enthalpien und Aktivierungsenergien sind in Tab. III in Abhängigkeit von der Ligandenzahl, vom zentralen Metallatom und von der Natur des Halogenids angeführt.

Auf Grund der charakteristischen DTG-Spitzen-temperaturen wird eine gegebene Komplexverbindung umso stabiler sein, je kleiner die Zahl der enthaltenen Ligande ist. Aus Tab. III ist ersichtlich, daß die Änderung der Enthalpie- und Aktivierungsenergiwerte eine ähnliche Tendenz aufweist, wie die Änderung der Zersetzungs-Spitzen-temperaturen, doch verlaufen sie nicht in jedem Fall vollkommen parallel.

In Abhängigkeit von der Natur des Halogenids, nimmt die thermische Stabilität der Kobalt(II)-amminhalogenide auf Grund der Zersetzungstemperaturen in der Richtung Chlorid—Bromid—Jodid zu. Ähnlich liegt der Fall für die Nickel(II)-hexamminhalogenide. Hingegen nimmt die thermische Stabilität der Nickel(II)-monoamminhalogenide in der Richtung Chlorid—Bromid—Jodid ab. Zwischen der Enthalpie bzw. Aktivierungsenergie der Zersetzung und der thermischen Stabilität läßt sich besonders im Falle der Hexamminverbindungen nur schwer eine Parallele ziehen.

Beim Vergleich auf Grund der Natur des zentralen Metallatoms kann festgestellt werden, daß die Nickel(II)-amminverbindungen laut der Temperatur der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit, sowie laut der Enthalpie und der Aktivierungsenergie im allgemeinen stabiler sind, als die entsprechenden Kobalt(II)-amminverbindungen. Dieser Befund steht im vollen Einklang mit den für wäßrige Lösungen gefundenen Versuchsergebnissen [11], nach welchen die Komplex-Stabilitätskonstante von Kobalt(II)-amminverbindungen stets kleiner ist, als die der Nickel(II)-amminverbindungen.

Dieser Schluß ist aber für Kobalt(II)-amminverbindungen, die in geschmolzenem Zustand zersetzt werden [Kobalt(II)-monoamminchlorid, Kobalt(II)-diammin- und -monoamminbromid, Kobalt(II)-diamminjodid], nicht in vollem Maße gültig, denn bei diesen Verbindungen wird das Entweichen des Ammoniaks stets bei höheren Temperaturen beendet, als bei den entsprechen-

Tabelle III

Daten über die thermische Zersetzung

Zahl der Liganden	6					
Halogenid	Cl		Br		J	
Zentrales Metallatom	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
DTG-Spitztemperatur (°C)	150	195	180	205	200	220
Zersetzungs-Enthalpie [Kcal/Mol]	12,5	19,4	11,6	14,2	14,1	17,6
Aktivierungsenergie [Kcal/Mol] . . .	11,0	11,2	10,5	16,3	6,8	14,6

den Nickel(II)-Verbindungen. Es ist jedoch nicht sicher, daß die höhere Entwicklungstemperatur des Ammoniaks auch gleichzeitig eine höhere thermische Stabilität bedeutet. Die Abspaltung des Ammoniaks aus der Verbindung konnte bereits früher erfolgt sein, doch kann angenommen werden, daß die Austreibung aus der Schmelze schwieriger ist, als die Entweichung aus der festen Phase. Dies wird im Falle von Schmelzen durch die breiten, verzogenen Zersetzungsstufen unterstützt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Kinetik der thermischen Zersetzung von Nickel(II)- und Kobalt(II)-amminhalogeniden studiert. Unter Weiterentwicklung der Methode von FREEMAN und CARROLL und der Verwendung der DTG- und TG-Kurven der Derivatogramme wurde die Aktivierungsenergie der thermischen Zersetzung dieser Verbindungen, sowie die Ordnung der Reaktion berechnet.

Die für die Nickel(II)- und Kobalt(II)-Verbindungen charakteristischen DTG-Spitztemperaturen, Enthalpien und Aktivierungsenergien wurden in einer Tabelle zusammengefaßt. Auf Grund der in dieser Tabelle angeführten Daten wurden in Abhängigkeit von der Zahl der Liganden, der Natur der Halogenide und der Natur des zentralen Metallatoms Schlüsse über die Reihenfolge der thermischen Stabilität dieser Verbindungen gezogen.

LITERATUR

1. BORCHARDT, H. J. und DANIELS, F.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 41 (1957).
2. FREEMAN, E. S. und CARROLL, B.: J. Phys. Chem. **62**, 394 (1958).
3. PADMANABHAN, V. M., SARAYA, S. C. und SUNDARAM, A. K.: J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 356 (1960).
4. AGARWALA, R. P. und NAIK, M. C.: Analyt. Chim. Acta **24**, 128 (1961).
5. WELTNER, M.: Die derivatographische Untersuchung von Kohlen und Öle. Forschungsbericht No. 455 des Forschungsinstituts für Wärmetechnik. Budapest, 1961.
6. MURGULESCU, G. und SEGAL, E.: Studia cerc. Chim. **10**, 39 (1962).
7. WENDLANDT, W. W. und SMITH, J. P.: J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 843 (1963).
8. PAULIK, F. und PAULIK, J.: Termoanalízis (Thermoanalyse). Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963.
9. FLÓRA, T.: Acta Chim. Hung. **37**, 359 (1963).
10. LENGYEL, B.: Általános és szervetlen kémiai praktikum (Praktikum der allgemeinen und anorganischen Chemie.) Band I. Tankönyvkiadó. Budapest, 1960.
11. JAZIMIRSKI, K. B. und WASILEW, V. P.: Konstantnye nestoikosti kompleksnych sojedineni. Isd. Akad. Nauk U. S. S. R., Moskau, 1959.

von Kobalt(II)- und Nickel(II)-amminohalogeniden

2						1			
Cl		Br		J		Cl		Br	
Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni
250	270	300	270	400	290	345	320	395	30
17,7	27,1	7,1 +15,3	(23,6)	7,7	20,3	7,2 +13,6	25,4	12,5	(23,6)
27,4	38,4	4,3		0,6	13,4	16,3	24,2	7,8	24,6

Kinetic Investigation of the Thermal Decomposition of Nickel(II) and Cobalt(II) Ammine Halides by means of Derivatographic Curves

T. FLÓRA

Summary. The kinetics of the thermal decomposition of nickel(II) and cobalt(II) ammine halides were studied. The activation energies and order of the thermal decomposition reactions were calculated by means of the DTG and TG curves of the derivatograms, using an improved FREEMAN—CARROLL method.

The peak DTG temperatures characteristic of the examined nickel(II) and cobalt(II) compounds, the enthalpy values, and the energies of activation are tabulated. Using these results, conclusions are drawn concerning the order of thermal stabilities of the compounds in function of the ligand number, the nature of the halide and of the central metal atom.

Кинетическое исследование термического распада аммин-галогенидов никеля II и кобальта II, на основе дериватографических кривых

Т. ФЛОРА

Резюме. Занимались кинетикой термического распада аммин-галогенидов никеля (II) и кобальта (II). Развивая дальше метод Фримана и Карролла, рассчитались энергия активации и порядок реакции термического распада исследованных соединений с применением ДТГ и ТГ кривых дериватограмм.

Пиковые температуры ДТГ, характерны для соединений никеля (II) и кобальта (II), а также величины энтальпии и энергии активации представлены в таблице. На основании данных таблицы определялся порядок стабильности этих соединений в зависимости от числа лигандов, от качества галогенидов и центрального металлического атома.

Teréz FLÓRA; Veszprém, Wartha Vince u. 1—3.

STEROIDS, VI.*

NEW SYNTHESIS OF 3 β ,17 β -DIHYDROXY- Δ^5 -ANDROSTENE-16 β -YLACETIC ACID LACTONE. STEREOCHEMISTRY OF THE HYDROGEN CYANIDE ADDITION TO 16-METHYLENE-3 β -HYDROXY-17-OXO- Δ^5 -ANDROSTENE

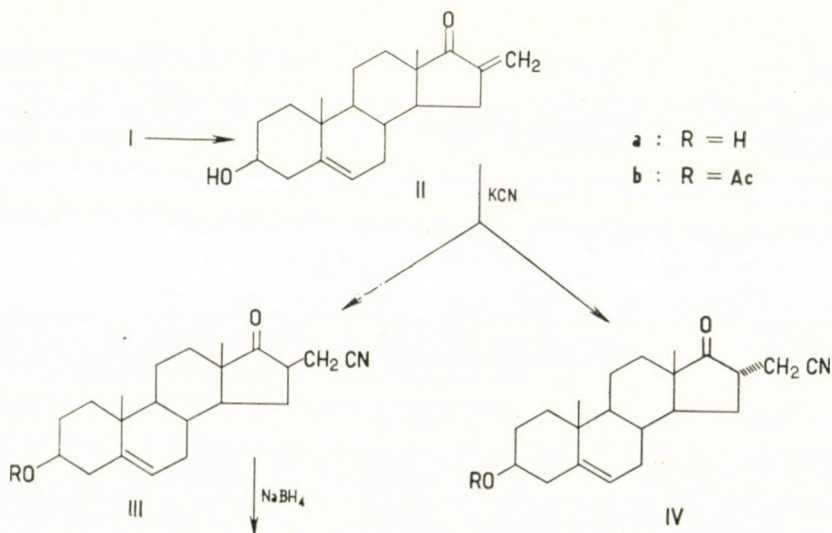
Ö. K. J. KOVÁCS, A. F. ABOULEZZ and B. MATKOVICS

(Institute of Organic Chemistry, A. József University, Szeged)

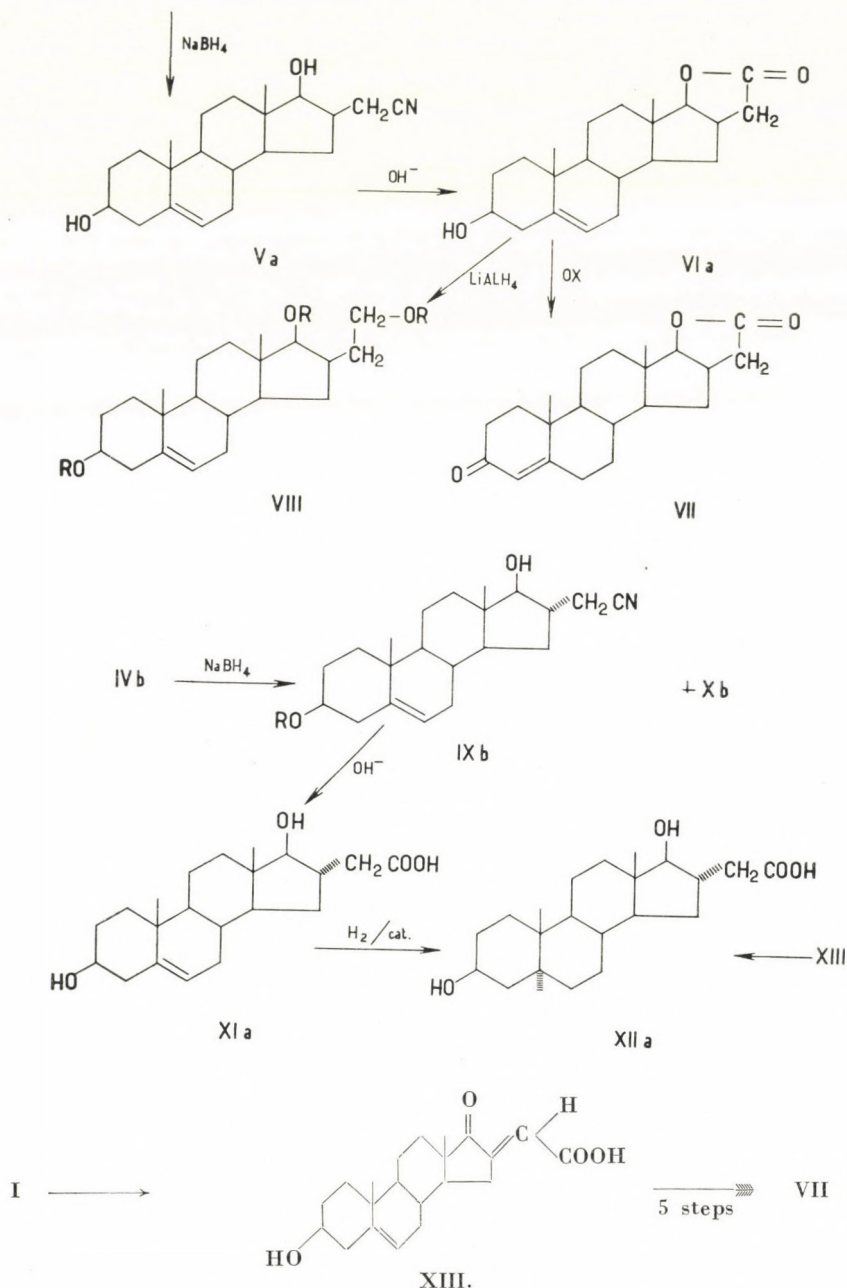
Received July 8, 1965

For the purpose of comparative investigations we required 17 β -hydroxy-3-oxo- Δ^4 -androstene-16 β -ylacetic acid lactone(VII). This compound had been prepared earlier by KURATH and COLE [1] from 3 β -hydroxy-17-oxo- Δ^5 -androstene (I). The key substance of the synthesis, 3 β -hydroxy-17-oxo- Δ^5 -androstene-16-ylidene acetic acid (XIII), was obtained by the general method of NEWMAN, SAGAR and COCHRANE [2], by the alkaline condensation of glyoxalic acid and I. The product was reduced with sodium borohydride to the 17 β -ol, and from the latter, after acetylation and catalytic reduction, through the intermediate 16 β -ylacetic acid, hydrolysis and oxidation by chromic acid afforded the desired compound, VII.

As the product of our other experiments, 16-methylene-3 β -hydroxy-17-oxo- Δ^5 -androstene (IIa) and its 3 β -acetoxy derivative (IIb) were available to us. These were prepared from I through the corresponding Mannich base [3], and



* Part V: Acta Phys. et Chem. Szeged, 12, (1966).



from 3 β -acetoxy-16-methylene-20-oximino- Δ^5 -pregnene by Beckman rearrangement [4].

The addition reactions of the exomethylene group of **IIa**, such as the addition of hydrogen cyanide taking place in excellent yield, was recently

studied by BRÜCKNER *et al* [5]. They found by measurements of the rotatory power that the addition always took place from the less hindered back side. Consequently, 16 β -substituted derivatives were formed. Thus, we decided to choose the already known [5] 3 β -hydroxy-16 β -cyanomethyl-17-oxo- Δ^5 -androstene (**IIIa**) as the starting material in our synthesis.

In the course of the preparation [5] of this compound (**IIIa**) we also isolated small amounts of another substance (**IVa**) (about 20%). The analytical data and the characteristics of the infrared spectrum of this compound (**IVa**), and even more so those of its 3 β -acetoxy derivative (**IVb**) satisfactorily agreed with those of **IIIa** and **IIIb**, respectively, however, the melting points were higher (**IIIa**: m. p. 166–168°; **IVa**: m. p. 293–296°) and the rotatory power was more negative (**IIIa**: $[\alpha]_D^{20}$: –31.6°, in chloroform; +26.6, in dioxan. **IVa**: $[\alpha]_D^{20}$ –73.1, in chloroform, –33.8°, in dioxan. **IIIb**: $[\alpha]_D^{20}$: –26.2, in chloroform. **IVb**: $[\alpha]_D^{20}$: –67.1°, in chloroform.).

It is known [6] that the rotatory power of 16 α -substituted steroids is more negative than that of the 16 β -isomers. According to our measurements, the rotatory power of **IVa** is more negative by 41.5° and 60.4°, while that of **IVb** by 40.9° than those of **IIIa** and **IIIb**, respectively. On this basis we presumed that the substance insoluble in ether which is formed in the reaction, is an isomer of the main product, 3 β -hydroxy-16 α -cyanomethyl-17-oxo- Δ^5 -androstene (**IVa**).

Reduction of **IIIa** by sodium borohydride afforded in fair yield 3 β , 17 β -dihydroxy-16 β -cyanomethyl- Δ^5 -androstene (**V**) which was directly hydrolyzed to the corresponding 3 β , 17 β -dihydroxy-16 β -ylacetic acid lactone (**VI**). This latter was further converted in a known way [1] into 17 β -hydroxy-3-oxo- Δ^4 -androstene-16 β -ylacetic acid lactone (**VII**). Compounds **VI** and **VII** were found, on the basis of their physical constants, to be identical with the substances prepared by KURATH and COLE [1].

Attempts were made to prepare the tetrahydrofuran derivative corresponding to **VII**, i.e. 16 β -(2-hydroxyethyl)-17 β -hydroxy-3-oxo- Δ^4 -androstene-16 β , 17 β -ether. For this purpose, compound **VI** was reduced with lithium aluminium hydride to the triol (**VIIIa**) which latter afforded with acetic anhydride and pyridine, a readily crystallizable triacetate (**VIIIb**). However, our attempts to bring about ring closure of the triol (**VIIIa**), under conditions applied in similar cases [7], failed, and the unchanged initial substance was recovered.

In the course of the reduction by sodium borohydride of the presumed isomeric ketonitrile-3 β -acetate (**IVb**), besides the main product (**IXb**), also a small amount of a substance (**Xb**) with the same molecular formula but with different physical constants was obtained. The infrared spectra of both compounds (**IXb** and **Xb**) indicated the presence of 17-hydroxyl group [$\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3440 and 3550 cm^{-1} (OH, assoc.), 2270 and 2260 cm^{-1} (CN), 1722 and 1240 cm^{-1} (acetate), and 1660 cm^{-1} (C = C, weak)]. In the course of the hydrolysis

of IXb, a hydroxyacid was obtained (XIa) which, on treatment with acid, did not yield any lactone. This observation supported our original presumption in respect of the $16\alpha, 17\beta$ configuration of the compound. When the Δ^5 -olefin bond in XIa was saturated by catalytic hydrogenation, and the formed mixture separated and it was found in every respect identical with the substance [8] obtained by the complete reduction of XIII, whose steric structure had been proved. Consequently, (a) either the addition of hydrogen cyanide to the 16-exomethylene group of II is not a stereospecific process, or (b) a secondary $16\beta \rightarrow 16\alpha$ isomerization must take place, as a result of the enolization of the 17-oxo group of III.

The structure of the product (Xb) formed and isolated in small amounts in the course of the reduction of IVb has not been investigated.

Experimental

3 β -Hydroxy-16 α -(IVa) and 3 β -hydroxy-16 β -cyanomethyl-17-oxo- Δ^5 -androstene (IIIa)

10 g (0.033 mole) of 3 β -hydroxy-16-methylene-17-oxo- Δ^5 -androstene (IIa) [3] was treated, as described by BRÜCKNER *et al.* [5], with potassium cyanide in aqueous dimethylformamide to give 9.5 g crude product. This was extracted with 2×100 ml of ether, the insoluble part (IVa) was filtered off (1.95 g; m.p. 290°) and recrystallized from ethanol, m.p. $293-296^\circ$; $[\alpha]_D^{20} -73.1^\circ$ (chloroform); -33.8° (dioxan). $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3500, 2260, 1724, 1630 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$ (327.45). Calcd. C 77.07; H 8.87; N 4.28.

Found C 77.2; H 9.00; N 4.60%.

The ethereal filtrate was evaporated to a small volume, the formed crystalline substance (IIIa) filtered off (4.1 g; m.p. 160°), and recrystallized from a mixture of chloroform and ethyl acetate; m.p. $166-168^\circ$; $[\alpha]_D^{20} -31.6^\circ$ (chloroform); $+26.6^\circ$ (dioxane) [5]; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3540, 2265, 1722, 1660 cm^{-1} .

3 β -Acetoxy-16 α -(IVb) and 3 β -acetoxy-16 β -cyanomethyl-17-oxo- Δ^5 -androstene (IIIb)

1.0 g (0.003 mole) of 3 β -hydroxy-16 α -cyanomethyl-17-oxo- Δ^5 -androstene (IVa) in 10 ml of anhydrous pyridine was reacted with 5 ml of acetic anhydride at room temperature. After allowing the mixture to stand one day, 5 ml of water was added, the mixture kept an hour in boiling water bath, cooled, poured into water, the precipitate (0.95 g) filtered off, and twice recrystallized from methanol (IVb); m.p. 220° ; $[\alpha]_D^{20} -67.1^\circ$ (chloroform); $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 2260, 1722, 1660, 1241 cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}$ (369.49). Calcd. C 74.79; H 8.40; N 3.79.

Found C 75.00; H 8.45; N 4.10%.

A similar procedure was followed with the 16 β -cyanomethyl isomer (IIIa); the crude product (0.9 g) was recrystallized from methanol (IIIb); m.p. $172-174^\circ$; $[\alpha]_D^{20} -26.2^\circ$ (chloroform); $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 2265, 1722, 1660, 1257 cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}$ (369.49). Calcd. C 74.79; H 8.40; N 3.79.

Found C 74.60; H 8.80; N 3.95%.

3 $\beta, 17\beta$ -Dihydroxy-16 β -cyanomethyl- Δ^5 -androstene (Va)

2 g of sodium borohydride was added in small portions, under stirring, at a temperature between 0 and 3° , to the solution of 3.0 g (0.008 mole) of 3 β -hydroxy-16 β -cyanomethyl-17-oxo- Δ^5 -androstene (IIIa) in a mixture of 150 ml of methanol and 5 ml of water. After allow-

ing the mixture to stand 12 hours, it was neutralized with acetic acid, evaporated to 1/3 of the original volume, diluted with water, and the formed precipitate filtered off (2.2 g); m.p. 190°. For analytical purposes, the substance was recrystallized from methanol, m.p. 212°; $[\alpha]_D^{20}$ -109.0° (chloroform); $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ 3640, 3470, 2260 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$ (329.47). Calcd. C 76.52; H 9.47; N 4.25.

Found C 76.24; H 9.32; N 4.50%.

3 β ,17 β -Dihydroxy- Δ^5 -androstene-16 β -ylacetic lactone (VI)

2.0 g (0.006 mole) of crude 3 β ,17 β -dihydroxy-16 β -cyanomethyl- Δ^5 -androstene (Va) was boiled 12 hours in a solution prepared from 100 ml of ethanol, 5 ml of water and 5 g of potassium hydroxide. After cooling, 100 ml of water was added, the mixture was evaporated to a small volume, diluted with 200 ml of water, and acidified with 10% hydrochloric acid. The precipitated substance was filtered off, washed with some water, and dried (1.6 g). On recrystallizing from acetone, pure 3 β ,17 β -dihydroxy- Δ^5 -androstene-16 β -ylacetic acid lactone (VI) was obtained, m.p. 242° (lit. m.p. [1]: 239°). In admixture with the substance prepared according to KURATH and COLE [1], no depression of the melting point was observed. $[\alpha]_D^{20}$ -39.2° (chloroform).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (330.45). Calcd. C 76.33; H 9.15.

Found C 76.25; H 9.10%.

17 β -Hydroxy-3-oxo- Δ^4 -androstene-16 β -ylacetic acid lactone (VII)

The 3 β -hydroxylactone (VI) was converted by oxidation with chromic acid, as described in the literature [1], into the desired 3-oxo-lactone (VII); m.p. 250–252°; $[\alpha]_D^{20}$ +111.0° (chloroform) [1].

3 β ,17 β -Dihydroxy-16 β -(2-hydroxyethyl)- Δ^5 -androstene (VIIIa)

0.4 g (0.01 mole) of lithium aluminium hydride was dissolved in 30 ml of anhydrous tetrahydrofuran. To this solution, 1.0 g (0.003 mole) of 3 β ,17 β -dihydroxy- Δ^5 -androstene-16 β -ylacetic acid lactone (VI) in 30 ml of anhydrous tetrahydrofuran was added dropwise at room temperature under stirring. After stirring the mixture for 4 hours, 1 ml of water was added dropwise under cooling, and the mixture acidified with 10 ml of 25% sulfuric acid. The precipitate was filtered off (0.96 g), and recrystallized from ethanol; m.p. 270°; $[\alpha]_D^{20}$ -7.5° (pyridine); $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3520, 3300 (broad), 1660 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (334.48). Calcd. C 75.45; H 10.18.

Found C 75.20; H 9.93%.

3 β ,17 β -Diacetoxy-16 β -(2-acetoxyethyl)- Δ^5 -androstene (VIIIb)

500 mg (0.015 mole) of triol (VIIIa) in 20 ml of pyridine was acetylated with 10 ml of acetic anhydride at room temperature. Proceeding in the usual way, 480 mg of crude product was obtained which was recrystallized from aqueous methanol; m.p. 133–134°; $[\alpha]_D^{20}$ -37.5° (chloroform).

$\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_6$ (460.59). Calcd. C 70.41; H 8.69.

Found C 70.26; H 8.49%.

Attempted ring closure of 3 β ,17 β -dihydroxy-16 β -(2-hydroxyethyl)- Δ^5 -androstene (VIIIa)

669 mg (0.002 mole) of VIIIa was refluxed 2 hours in 20 ml of anhydrous benzene in the presence of 200 mg of p-toluenesulfonic acid. After cooling, the benzene solution was washed with water and with a solution of sodium hydrogen carbonate, evaporated, the residue suspended in water, and filtered off. Recrystallization from ethanol gave 620 mg of a substance, m.p. 270°, which showed no depression of the mixed melting point with initial substance.

When the above experiment was repeated under somewhat more vigorous conditions (20 ml of dry benzene, 20 ml of dry dioxan, 400 mg of p-toluenesulfonic acid, 6 hours reflux), similarly the unchanged initial substance was recovered.

Reduction of 3 β -acetoxy-16 β -cyanomethyl-17-oxo- Δ^5 -androstene (IVb)

400 mg of sodium borohydride was added in small portions, under stirring and cooling, to the solution of 700 mg (0.002 mole) of 16 α -cyanomethyl-17-ketone (IVb) in 100 ml of methanol. The crude product (650 mg) obtained in the usual way was recrystallized from methanol to yield 420 mg of IXb; m.p. 288°. For analysis, the substance was repeatedly recrystallized from methanol; m.p. 289°; $[\alpha]_D^{20}$ -35.2° (dioxan); $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3440, 2270, 1722, 1660, 1240 cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}$ (371.50). Calcd. C 74.39; H 8.89; N 3.77.

Found C 74.80; H 8.72; N 4.10%.

On diluting the mother liquor of the first recrystallization with water, a second crop of the substance (110 mg; m.p. 245°) was recovered. For analysis, it was recrystallized from a mixture of methanol and water, affording pure Xb; m.p. 248°; $[\alpha]_D^{20}$ -39.2° (dioxan); $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 2550, 2260, 1722, 1660, 1240 cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}$ (371.50). Calcd. C 74.39; H 8.89; N 3.77.

Found C 74.33; H 8.92; N 4.00%.

3 β ,17 β -Dihydroxy- Δ^5 -androstene-16 α -ylacetic acid (XIa)

186 mg (0.0005 mole) of IXb was hydrolyzed as described in the preparation of VI. The crude product (134 mg) was recrystallized from methanol; m.p. 296–298°; $[\alpha]_D^{20}$ -54.2° (chloroform); $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3450, 1700, 1680, 1460 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (348.49). Calcd. C 72.38; H 9.26.

Found C 72.02; H 9.14%.

3 β ,17 β -Dihydroxy-5 α -androstene-16 α -ylacetic acid (XIIa)

70 mg (0.0002 mole) of 3 β ,17 β -dihydroxy- Δ^5 -androstene-16 α -ylacetic acid (XIa) was hydrogenated at room temperature in 3.5 ml of glacial acetic acid in the presence of platinum oxide catalyst (20 mg). When the absorption of hydrogen was finished, the catalyst was removed by filtration, and the filtrate evaporated and chromatographed on silica gel. Elution with a 9:1 mixture of acetone and ethanol gave a crystalline substance (48 mg) from fractions 22 to 25, which was recrystallized from methanol; m.p. 269–271°; $[\alpha]_D^{20}$ -25.8° (dioxan); $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3430, 2950, 1700 cm^{-1} [8].

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (350.50). Calcd. C 71.96; H 9.78.

Found C 71.82; H 9.66%.

The infrared spectra were recorded with a Unicam S.P. 200 spectrophotometer.

Thanks are due to Mrs. KORNÉLIA L. LÁNG, Mrs. GIZELLA B. BOZÓKI and Mrs. KATALIN K. DABAS for the microanalyses, and to Mr. JÓZSEF SZABÓ for recording and evaluating the infrared spectra.

One of the authors (A.F.A.) wishes to thank the *National Research Centre of Cairo* and the Hungarian Government for a fellowship and the opportunity to carry out this work.

The substances used in the present work were supplied by the courtesy of *Chemical Works Gedeon Richter*, Budapest, Hungary. Thanks are due for this help.

SUMMARY

3 β ,17 β -Dihydroxy- Δ^5 -androstene-16 β -ylacetic acid lactone (VIa) and its 3-oxo- Δ^4 -derivative (VII) have been prepared from 16-methylene-3 β -hydroxy-17-oxo- Δ^5 -androstene (IIa).

In the addition of hydrogen cyanide to the exomethylene bond of IIa, besides the formation of the 16 β -cyanomethyl derivative (III), also that of the 16 α -isomer (IV) was observed.

REFERENCES

1. KURATH, P., COLE, W.: J. Org. Chem. **26**, 1939, 4592 (1961); **28**, 102 (1963).
2. NEWMAN, M. S., SAGAR, W. C., COCHRANE, C. C.: J. Org. Chem. **23**, 1832 (1958).
3. JULIAN, P. L., MEYER, E. W., PRINTY, H. C.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 3872 (1948).
4. MANNHART, H. J., v. WERDER, F., BORK, K. H., METZ, H., BRÜCKNER, K.: Tetrahedron Letters **16**, 21 (1960).
5. BRÜCKNER, K., IRMSCHER, K., v. WERDER, F., BORK, K. H., METZ, H.: Chem. Ber. **94**, 2897 (1961).
6. a. FUKUSHIMA, D. K., GALLAGHER, T. F.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 196 (1951);
b. GOULD, D., SHAPIRO, E. L., FINCKENOR, L. E., GRUEN, F., HERSHBERG, E. B.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 3158 (1956);
c. FAJKOS, J.: Chem. Listy **48**, 1800 (1954), Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **20**, 312 (1955).
7. KOVÁCS, Ö., HEROUT, V., HORÁK, M., ŠORM, F.: Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **21**, 225 (1956).
8. KURATH, P., COLE, W., TADANIER, J., FREIFELDER, M., STONE, G. R., SCHUBER, E. V.: J. Org. Chem. **28**, 2189 (1963).

Steroide, VI

Neue Synthese des $3\beta,17\beta$ -Dihydroxy- Δ^5 -androst-16 β -yllessigsäure-lactons. Stereochemie der HCN-Addition zum 16-Methylen- 3β -hydroxy-17-oxo- Δ^5 -androst-16 β -yllessigsäure-lacton.

Ö. K. J. KOVÁCS, A. F. ABOULEZZ und B. MATKOVICS

Zusammenfassung. Aus dem 16-Methylen- 3β -hydroxy-17-oxo- Δ^5 -androst-16 β -yllessigsäure-lacton (**IIa**) wurde das $3\beta,17\beta$ -Dihydroxy- Δ^5 -androst-16 β -yllessigsäurelacton (**VIa**) bzw. sein 3-Oxo- Δ^4 -Derivat (**VII**) hergestellt. Bei der HCN-Addition zwecks Exomethylenbindung von **IIa** wurde außer dem 16 β -Cyanomethyl-derivat (**III**) auch die Bildung des 16 α -Isomers (**IV**) beobachtet.

Стероиды, VI

Новые синтезы лактона $3\beta,17\beta$ -дигидрокси- Δ^5 -андростен-16 β -ил-уксусной кислоты. Стереохимия присоединения HCN к 16-метилен- 3β -17-оксо- Δ^5 -андростену.

Э. К. Я. КОВАЧ, А. Ф. АБОУЛЕЗЗ и Б. МАТКОВИЧ

Резюме. Авторы синтезировали лактон $3\beta,17\beta$ -дигидрокси- Δ^5 -андростен-16 β -ил-уксусной кислоты (**VIa**), а также 3-оксо- Δ^4 -производное последнего (**VII**) из 16-метилен- 3β -гидрокси-17-оксо- Δ^5 -андростена (**IIa**). В ходе присоединения цианистого водорода к экзометиленовой связи соединения (**IIa**), наряду с 16 β -цианметильным производным (**III**) образуется также и 16 α -изомер (**IV**).

Ödön K. J. Kovács; Budapest II., Pusztaszeri út 57/69.

A. F. ABOULEZZ; National Research Center of Cairo, Cairo (U.A.R.).

Béla Matkovics; Szeged, Beloiannusz tér 8.

ANALYSIS OF STEROIDS, V*

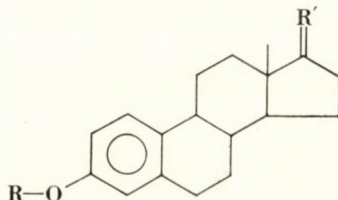
DETERMINATION OF PHENOLIC HYDROXYL IMPURITIES IN OESTRONE ETHER DERIVATIVES

S. GÖRÖG and V. FÖLDES

(Physico-chemical Research Laboratory, Gedeon Richter Chemical Works, Budapest)

Received September 7, 1965

Of the intermediates and end products of the steroid pharmaceutical substances, oestrone derivatives containing a phenol ether bond produced by alkyl substitution at the C₃ hydroxyl group, have acquired increasing importance.



R = alkyl

R' = = O; H, β -OH; H, β -O-acyl; $-\text{C} \equiv \text{CH}$, β -OH; etc.

Compounds of this type are prepared by the alkylation of oestrone derivatives. Consequently, some nonalkylated substance containing a free phenolic hydroxyl group may occur as a contamination of the product. For the determination of this contamination, a titrimetric method has been evolved during the present work.

Acidimetric titration in non-aqueous media [1] is a generally used method for the direct determination of a phenolic hydroxyl group. This method is also suitable for the determination of oestrone and its derivatives. ALLEN and GEDDES [2], e.g., carried out the titration with 0.1 N tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) in dimethyl formamide solvent applying potentiometric endpoint detection.

We attempted to find for the determination of oestrone derivatives present as impurities a solvent which can conveniently be used, is capable of dissolving the generally scarcely soluble oestrone ether derivatives, and allows visual detection of the end-point of the titration. In view of the first requirement,

* Part IV: Acta Chim. Hung. 47, 123 (1966).

strongly basic solvents were from the beginning excluded, owing to their strong tendency to absorb carbon dioxide, and because of their disagreeable physiological properties. After experiments with several neutral solvents, our choice was tertiary butanol. This proved to be an excellent solvent in the potentiometric titration of phenols [3]. Its carbon dioxide binding tendency is weak, its smell is negligible, and it offers the advantage over other solvents, such as dimethyl formamide, that the commercial substance of analytical grade can be used

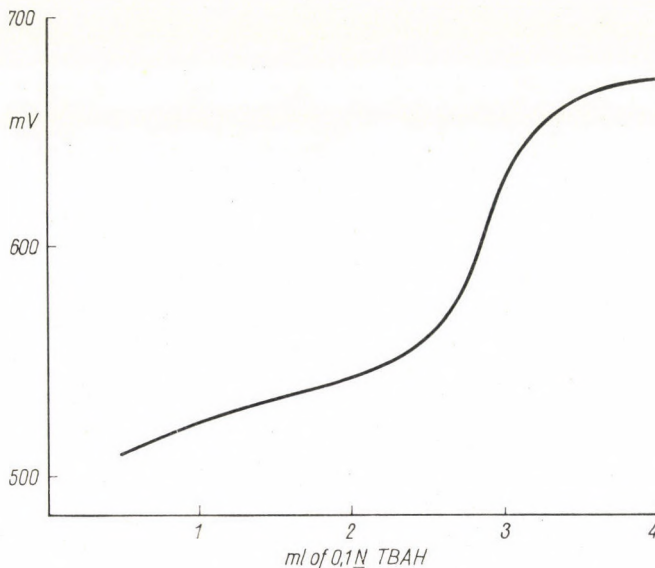


Fig. 1. Potentiometric titration curve. Titration of oestrone with 0.1 N TBAH

without any purification. Though the oestrone derivatives to be determined are satisfactorily soluble in tertiary butanol, large amounts of oestrone ether derivatives cannot be dissolved. For this reason we applied toluene as an auxiliary solvent. The use of a 1 : 1 mixture of tertiary butanol and toluene was found satisfactory in all respects.

A 0.1 N solution of tetrabutylammonium hydroxide in a mixture of methanol and benzene was applied as the titrant.

Fig. 1 shows that the titration curve obtainable under such experimental conditions can readily be evaluated.

The point of potential jump coincides with the pH range of the colour change of azoviolet indicator. Though this colour change is not too sharp, the titrations may be carried out with satisfactory accuracy by visual end-point detection. Consequently, during the routine analyses, potentiometric titrations were used only when investigating substances containing coloured contaminants.

In our modell experiments with pure oestrone derivatives 0.2 to 0.3 milliequivalent of the substance was dissolved in 40 ml of the solvent mixture. Relatively small amounts were used, because we found that when titrating solutions of higher concentration, obviously due to the formation of phenol-associates [4, 5], indistinct titration curves were obtained, and also the colour change of the indicator became uncertain.

Further investigations have shown that even the presence of large amounts of oestrone ethers do not interfere with the titration of the phenolic hydroxyl group. Consequently, the method is suitable for the determination of oestrone derivatives present as impurities. Some difficulties were caused, however, by the fact that, according to the potentiometric titration curves, the examined oestrone ether derivatives of technical grade generally also contained a few tenth per cent of acid impurities stronger than phenolic hydroxyl. Since these compounds are measured by the method as oestrone derivatives, the obtained results will be too high, and even more so because the molecular weights of the non-steroid acid contaminants are much lower than that of oestrone derivatives. This interfering effect was eliminated as follows: The amount of the acid impurities stronger than phenolic hydroxyl was determined in a separate sample, and the obtained value was applied as a correction in the calculations. This auxiliary titration was carried out in the usual solvent mixture in the presence of phenolphthalein indicator. Under such conditions, no TBAH is consumed by the phenolic hydroxyl.

Experimental

Reagents

0.1 *N* TBAH, dissolved in a mixture of benzene and methanol, prepared according to CUNDIFF and MARKUNAS [6]. Its titer was adjusted with the aid of *p*-hydroxypropiophenone [7]. Solvent mixture. Tertiary butanol was melted by gentle heating, and mixed with an equal volume of toluene.

Azoviolet indicator in saturated benzene solution.

Phenolphthalein indicator in 1% ethanolic solution.

Procedure

40 ml of the solvent mixture was placed in a 100 ml flask having ground-glass stopper. Two or three drops of azoviolet indicator solution was added and the colour of the liquid was adjusted to greenish blue by the addition of 0.1 *N* TBAH. In the solvent mixture neutralized in this way, 0.05 to 0.1 g of substance (when pure oestrone derivatives were analyzed) or about 0.4 g of substance (when oestrone ether derivatives were analyzed) was dissolved. After complete dissolution, the liquid was titrated with a 0.1 *N* solution of TBAH, using a microburette. The orange solution turns green before the end-point, and the appearance of a greenish blue colour indicates the end-point. Overtitrated solutions have bright blue colour.

The equivalent weight is equal to the molecular weight.

The titrant was standardized under completely identical conditions, using 0.05 g of *p*-hydroxypropiophenone.

When oestrone ether derivatives were analyzed, 40 ml of the solvent mixture was neutralized with the titrant in the presence of 2–3 drops of phenolphthalein solution; about

0.4 g of the sample was added, and the liquid titrated with 0.1 *N* TBAH solution until a pink colour was obtained.

The amount of impurities containing free phenolic hydroxyl group is calculated by the following equation:

$$P = 0.01 \left(\frac{C_1}{W_1} - \frac{C_2}{W_2} \right) T.M.,$$

where *P* is the percentage of impurity in the sample, *C*₁ and *C*₂ = the titrant consumption in the presence of azoviolet and phenolphthalein, respectively, *W*₁ and *W*₂ the corresponding weights of the samples used in these titrations, *T* = the titer of titrant and *M* = the molecular weight of the oestrone derivative present as impurity.

If the stopper of the titration flask is removed only for a short time necessary for the introduction of the solvent mixture and the sample, and for adding the portions of titrant, and if the titration is carried out quickly, no special measures are required to eliminate the effect of the carbon dioxide of the air.

When analyzing substances which contain coloured impurities, the above-described titrations can be performed with the use of potentiometric end-point detection. However, this must be carried out in a closed flask, in a stream of nitrogen.

Results

Results of the analyses of pure oestrone derivatives are given in Table I. The presented analytical data are mean values of five parallel measurements.

Table I

Compound	Assay, %
Oestra-1,3,5(10)-triene-3-ol-17-one (oestrone)	98.5 ± 1.8
Oestra-1,3,5(10)-triene-3-ol-17-one-ethyleneketal	100.6 ± 1.6
Oestra-1,3,5(10)-triene-3,17β-diol (oestradiol)	98.1 ± 2.0
19-nor-17α-Pregna-1,3,5(10)-triene-20-yne-3,17β-diol (ethinyl oestradiol)	99.9 ± 1.5
Oestra-1,3,5(10)-triene-3,17β-diol-17-propionate	98.4 ± 1.0

As it is seen from Table I, the probable error of a single measurement may be as high as ± 2%, due partly to the small quantities used, and partly to uncertainties in the visual detection of the end-point. However, this accuracy is satisfactory for the determination of impurities.

Table II. shows the results of titrations obtained with model mixtures prepared from pure oestrone and oestrone methyl ether.

It appears from Table II that when the quantity of the impurities exceeds 1%, the determinations can be carried out with satisfactory accuracy. Other oestrone ether derivatives, such as oestradiol 3-methyl ether, ethinyl oestradiol 3-methyl ether and oestrone methyl ether 17-ethylene ketal can be investigated in a similar way.

The described method has been successfully applied as a routine analysis in the production of these substances.

Thanks are expressed to Dr. ISTVÁN GYENES for his valuable advice, and to Miss MÁRIA KAPÁS for her assistance in the experimental work.

Table II

Weight of sample, g	Oestrone content, %	
	Theoretical	Found
0.4046	1.0	1.2
0.4119	2.0	2.2
0.4096	2.7	3.0
0.4132	3.0	3.4
0.4142	3.7	3.6
0.4270	5.7	5.8

SUMMARY

Steroids containing a phenolic hydroxyl group can be titrated with a probable error of $\pm 2\%$, using 0.1 N tetrabutylammonium hydroxide as titrant, in a 1:1 mixture of tertiary butanol and toluene, in the presence of azoviolet indicator. The method is suitable for the determination of phenolic impurities in oestrone ether derivatives. For the interfering effect of acid contaminants stronger than phenolic hydroxyl correction is made by means of a second titration in the presence of phenolphthalein indicator.

REFERENCES

1. GYENES, I.: Titrálás nemvizes közegben (Titration in Non-aqueous Media). (in Hungarian.) Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1960. p. 167—170.
2. ALLEN, J., GEDDES, E. T.: J. Pharm. Pharmacol. **9**, 990 (1957).
3. FRITZ, J. S., MARPLE, L. W.: Anal. Chem. **34**, 921 (1962).
4. HARLOW, G. A., BRUSS, D. R.: Anal. Chem. **30**, 1833 (1958).
5. VAN DER HEIJDE, H. B.: Anal. Chim. Acta **16**, 392 (1956).
6. CUNDIFF, R. H., MARKUNAS, P. C.: Anal. Chem. **28**, 792 (1956).
7. GYENES, I.: Magyar Kém. Folyóirat, **62**, 237 (1956).

Zur Analytik der Steroide, V

Bestimmung phenolischer Hydroxylverunreinigungen
in Östronätherderivaten

S. GÖRÖG und V. FÖLDES

Zusammenfassung. Steroide, die eine phenolische Hydroxylgruppe enthalten, können mit 0,1n Tetrabutylammoniumhydroxid in einem 1:1 Gemisch von tert. Butanol und Toluol in Anwesenheit von Azoviolett als Indikator mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 2\%$ titriert werden. Die Titrationsmethode eignet sich zur Bestimmung von eine phenolische Hydroxylgruppe enthaltenden Verunreinigungen in Östronätherderivaten. Die Störwirkung von aus stärkeren Säuren bestehenden Verunreinigungen wurde durch eine zweite Titration in Anwesenheit von Phenolphthalein als Indikator berücksichtigt, und eine entsprechende Korrektur angewendet.

Данные к аналитике соединений, имеющих скелет стерана, V**Определение загрязнений, содержащих фенольный гидроксил в производных эфира эстрона**

Ш. ГЁРЁГ и В. ФЁЛЬДЕШ

Резюме. Стероиды, содержащие фенольную гидроксильную группу можно титровать 0,1 н раствором тетра-бутил-аммоний-гидрата в смеси трет.-бутанол — толуол (в соотношении 1:1) используя при этом в качестве индикатора азо-фиолетовый. Вероятная ошибка при этом составляет $\pm 2\%$. Этот метод пригоден для определения загрязнений, содержащих фенольную гидроксильную группу, в производных эфира эстрона. Мешающее определению влияние более сильных кислотных загрязнений учитывалось с помощью титрования с фенолфталеиновым индикатором.

Dr. Sándor Görög }
Vera FÖLDES } Budapest X., Cserkesz u. 63.

HERSTELLUNG VON $\Delta^{3,5}$ -STEROIDVERBINDUNGEN

P. BITE und G. MAGYAR

(Institut für Arzneimittelforschung, Budapest)

Eingegangen am 23. August 1965.

Das Solasodin — eines der günstigsten Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Steroidmedikamenten — kommt in der Natur in einzelnen Solanumarten als Glykosid vor. Bei der Hydrolyse des Glykosids entsteht außer Solasodin auch $\Delta^{3,5}$ -Solasodien als Nebenprodukt [1]. Wir konnten unser für die Herstellung von $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetat aus Solasodin früher ausgearbeitetes Verfahren [2, 3] auch zum Abbau von Solasodien mit Erfolg anwenden. Es wurde mit ungefähr 20%iger Ausbeute eine Substanz (I) erhalten, die mit einem Schmelzpunkt von 157—159 °C und laut seiner Analyse, U.V.-Spektrum der erwarteten Verbindung $\Delta^{3,5,16}$ -Pregnatrien-20-on entsprach. Da der Schmelzpunkt des Produktes höher lag als in der Literatur angegeben, haben wir es — zwecks Strukturbeweises — auch aus $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetat hergestellt.*

Die unmittelbare Herstellung von (I) aus $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetat ist uns mittels Erwärmung mit salzsaurem Alkohol oder mit Salzsäure-Eisessig [4] gelungen. Das Reinprodukt konnte aber bei der zweiten Methode nur durch säulenchromatographische Reinigung erhalten werden und die Ausbeuten waren in beiden Fällen ziemlich gering.

Nach Literaturangaben [5, 6, 7] läßt sich die p-Toluolsulfosäure von den α und β -Tosylaten der Steroidverbindungen durch Erwärmung mit Dimethylsulfoxid (DMSO) bzw. Dimethylformamid (DMF) + KJ abspalten und auf diese Weise die entsprechende Doppelbindung herstellen. Wir haben das in der Literatur [8] schon beschriebene Tosylat des $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on nach den obigen Methoden behandelt und ein Reinprodukt erhalten, aus dem mit einfacher Umkristallisierung Verbindung (I) als Reinprodukt gewonnen werden konnte.

Wir haben die Ausbildung der Δ^3 -Doppelbindung auch bei anderen Δ^5 -3 β -ol-Steroid-tosylaten versucht: Aus Δ^5 -Pregnen-3 β -ol-20-on-tosylat [9]

* Während wir mit dem Konstitutionsbeweis von (I) beschäftigt waren, erschien die Publikation von BOCKOVA H., SCHWARCZ V., SYHORA K.: Collection **29**, 1178 (1964). Sie haben den Abbau des Solasodiens mitgeteilt. Den Schmelzpunkt ihrer Substanz (I) geben sie mit 141—143° C an, also mehr als 10° C niedriger als bei unserem Produkt.

haben wir das $\Delta^{3,5}$ -Pregnadien-20-on (II) [10], aus Solasodin-tosylat [11] das Solasodien (III) [12], aus Diosgenin-tosylat [13] das Δ^3 -Anhydrodiosgenin (IV) [14], aus Cholesterin-tosylat [15] das $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien (V) [16], aus Δ^5 -Dehydroepiandrosteron-tosylat [17] das $\Delta^{3,5}$ -Androster-17-on (VI) [18] hergestellt.

Tabelle I

Verbindung	Fließmittel	R _F -Werte
$\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetat	Benzol	0,28
$\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-tosylat	Benzol	0,35
$\Delta^{3,5,16}$ -Pregnatrien-20-on	Benzol	0,44
Δ^5 -Pregnen-3 β -ol-20-on-tosylat	Benzol	0,42
$\Delta^{3,5}$ -Pregnadien-20-on	Benzol	0,50
$\Delta^{3,5}$ -Androstadien-17-on	Benzol	0,40
$\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on	Benzol: MeOH 39 : 1	0,28
Δ^5 -Dehydroepiandroster-17-on-tosylat	CHCl ₃ : MeOH 20 : 1	0,44
Solasodin	CHCl ₃ : MeOH 20 : 1	0,35
Solasodin-tosylat	CHCl ₃ : MeOH 20 : 1	0,43
Solasodien	CHCl ₃ : MeOH 20 : 1	0,50
Diosgenin	n-Heptan : CHCl ₃ 2 : 1	0,28
Diosgenin-tosylat	n-Heptan : CHCl ₃ 2 : 1	0,50
Δ^3 -Anhydrodiosgenin	n-Heptan : CHCl ₃ 2 : 1	0,85
Cholesterin	n-Heptan : CHCl ₃ 2 : 1	0,35
Cholesterin-tosylat	n-Heptan : CHCl ₃ 2 : 1	0,78
$\Delta^{3,5}$ -Cholestadien	n-Heptan : CHCl ₃ 2 : 1	0,85

Aus Solasodin-tosylat konnte die Δ^3 -Verbindung nur durch Erwärmung mit DMF + KJ gewonnen werden. Bei Erwärmen mit DMSO bildete sich trotz unterschiedlich geänderter Versuchsbedingungen kein Solasodien. In den übrigen Fällen konnten wir aber sowohl mit DMSO wie auch mit dem DMF + KJ-Verfahren die gewünschten Δ^3 -Produkte erhalten. Die gewonnenen Rohprodukte der Reaktion waren bei der Verwendung von DMSO stets stark gelb gefärbt, während sie bei DMF beinahe farblos blieben.

Der Reaktionsverlauf wurde jedesmal mit Dünnschichtchromatographie verfolgt. Wir haben Silicagel-Gips Platten angewendet. Als Fließmittel wurden vier verschiedene Systeme gebraucht. Zur Entwicklung der Flecken wurde in Chloroform gelöstes Antimontrichlorid herangezogen. Die R_F-Werte der Ausgangsmaterialien und der Endprodukte, wie auch die verwendeten Fließmittel sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Beschreibung der Versuche

Zur Dünnschichtchromatographie wurde ein von der Firma „Építő Vegyipari Gyártó Vállalat“ (Budapest) hergestelltes weitporiges Silicagel verwendet. Das Silicagel wurde in einer Kugelmühle fein gemahlen, gesiebt und nur diejenige Korngröße verwendet, die zwischen 0,15 und 0,08 mm lag. Zur Herstellung der Platten wurden Silicagel-Gips-Wasser im Verhältnis 26:4:70 genommen.

$\Delta^{5,16}$ -Pregnatrien-20-on (I) aus Solasodien

10 g (0,033 Mol) Solasodien wurden in 45 ml wasserfreiem Triäthylamin und 5 ml (0,05 Mol) Essigsäureanhydrid gelöst und eine halbe Stunde bis zum Sieden erwärmt. Danach wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand kalt in 100 ml Eisessig gelöst und eine halbe Stunde hindurch bis zum Sieden gekocht. Nach Abkühlung wurde die Lösung bei 15–25° C mit einem aus 4,8 g (0,048 Mol) Chromsäureanhydrid, 4 ml Wasser und 40 ml Eisessig bestehenden Gemisch während 10 Minuten tropfenweise versetzt, eine halbe Stunde stehen gelassen und die Lösung nach Zerstörung des Chromsäureüberschusses mit Äthylalkohol 2 Stunden gekocht. Das erkaltete Gemisch wurde mit gleichem Volumen Wasser versetzt und das ausgeschiedene Rohprodukt abgenutscht. Ausbeute 4,5 g, Schmp. 110–125° C. Aus 20 ml Methanol umkristallisiert erhielten wir 2 g Reinprodukt, Schmp. 157–159° C, $[\alpha]_D -108^\circ$ ($c = 0,85$, Chloroform). — $\lambda_{\max}$ 235 m μ (log ϵ : 4,31).

$C_{21}H_{28}O$ (296,5)

Ber. C 85,13; H 9,46%

Gef. C 85,22; H 10,27%

Herstellung von (I) aus $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetat

a) 5 g (0,014 Mol) $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetat wurden in 90 ml Eisessig gelöst und zur Lösung 10 ml Salzsäure zugefügt, die Lösung 4 Stunden bis zum Sieden erhitzt und nach Erkalten in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wurde in Benzol aufgenommen, gewaschen und getrocknet, schließlich das Lösungsmittel abgedampft. Es gelang uns nicht durch Umkristallisierung des Rückstandes (3,77 g) Verbindung (I) unmittelbar herzustellen. Hierauf wurde das Rohprodukt (3,77 g) an 75 g neutralem Aluminiumoxyd (Brockmann II.) chromatographiert. Die mit Petroläther erhaltenen Eluate wurden mit Dünnschichtchromatographie verfolgt, sodann die die Verbindung I enthaltenden Fraktionen gemeinsam eingedampft, der Rückstand zum zweiten Mal an Aluminiumoxyd chromatographiert und nach Eindampfen aus Methanol zweimal umkristallisiert. Die abgenutschte Substanz wog 0,03 g, Schmp. 156–158° C und gab keine Schmelzpunktniedrigung mit der beim Solasodienabbau erhaltenen Verbindung (I). Bei dünnschichtchromatographischer Untersuchung ergaben beide Verbindungen identische R_f -Werte.

b) 1 g (0,003 Mol) $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-acetat wurde mit 50 ml einer Mischung bestehend aus 55% Äthanol und 45% 4n-Salzsäurelösung versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten schied ein kristallines Produkt von 0,2 g aus, Schmp. 131–140° C. Dünnschichtchromatographisch geprüft erwies sich die Substanz überwiegend als Verbindung (I). Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhielten wir das Reinprodukt (0,05 g) von Schmp. 156–158° C. Dies erwies sich bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung mit der Verbindung (I) identisch.

Herstellung von (I) aus $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-tosylat mit DMSO

2 g (0,0044 Mol) $\Delta^{5,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-tosylat [8] (Schmp. 158–160° C) wurden in 90 ml wasserfreiem DMSO gelöst und 4 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 110–120° C erwärmt. Die gewünschte Reaktion trat bald, bereits nach der ersten 1/4 Stunde ein, da im Dünnschichtchromatogramm der für die Verbindung (I) charakteristische Fleck dann schon vorhanden war. Nach dem Reaktionsablauf wurde die gelbe Lösung in Wasser gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag nach kurzer Zeit filtriert. Wir erhielten nach Auswaschen und Trocknen 1,14 g eines Produktes, das bei 130–140° C schmolz. Es wurde aus Methanol umkristallisiert, wobei es 0,53 g (40,8%) wog, Schmp. 156–158° C, $[\alpha]_D -110^\circ$ ($c = 0,85$, Aceton) U.V.-Spektrum $\lambda_{\max}$ 235 m μ (log ϵ : 3,97). Das Produkt mit Verbindung (I) vermischt, gab keine Schmelzpunktniedrigung.

Herstellung von (I) aus $\Delta^{15,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-tosylat mit DMF + KJ

Es wurden 1 g (0,0022 Mol) $\Delta^{15,16}$ -Pregnadien-3 β -ol-20-on-tosylat [8] und 1 g KJ mit 20 ml DMF 5 Stunden hindurch bei 100–110° C erwärmt. Nach Erkalten wurde die Lösung in Wasser gegossen, sodann der entstandene Niederschlag abgenutscht, gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt 0,58 g, schmolz bei 125–135° C. Zwecks Reinigung wurde es aus Methanol umkristallisiert, wobei der Schmp. auf 156–159° C stieg und das Produkt 0,3 g wog. Bei Dünnschichtchromatographie war der R_f -Wert mit der authentischen Verbindung (I) identisch.

 $\Delta^{3,5}$ -Pregnadien-20-on (II) aus Δ^5 -Pregnen-3 β -ol-20-on-tosylat

Je 1 g Δ^5 -Pregnen-3 β -ol-20-on-tosylat [9] (Schmp. 138–140° C) wurde wie bei der Herstellung von (I) mit DMSO bzw. mit DMF + KJ behandelt. In beiden Fällen wurde die Verbindung (II) erhalten. Es entstanden 0,2 g bei Anwendung der DMF + KJ-Methode und 0,15 g beim DMSO-Verfahren, Schmp. 138–140° C, $[\alpha]_D -50^\circ$ ($c = 0,3$, Chloroform). Die physikalischen Konstanten stimmten mit den Literaturangaben [10] gut überein.

Herstellung von Solasodien (III) aus Solasodin-tosylat mit DMF + KJ

1 g (0,0015 Mol) Solasodin-0-tosylat [11], 1 g KJ wurden in 20 ml DMF 5 Stunden auf 100–110° C erwärmt. Eine Kristallisation begann in der Lösung ungefähr nach 2 Stunden und die Kristallmenge wuchs nur eine kurze Zeit. Das Gemisch wurde abgekühlt, filtriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Das Produkt wog 0,4 g, Schmp. 290–295° C und erwies sich als das HJ-Salz des Solasodiens. Dieses wurde in wenig Methanol gelöst und mit konz. Ammoniaklösung tropfenweise versetzt. Der kristalline Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Das Präparat wog 0,2 g, schmolz bei 169–173° C, $[\alpha]_D -184^\circ$ ($c = 0,9$, Chloroform) und war mit einem authentischen Solasodien identisch. (Schmp., U.V.-Spektrum, R_f -Wert).

Versuch zur Herstellung von Solasodien aus Solasodin-0-tosylat mit DMSO

Die Versuche wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, doch war Solasodien weder chemisch noch dünnschichtchromatographisch nachweisbar.

Herstellung von Δ^3 -Anhydrodiosgenin (IV) aus Diosgenin-tosylat

Die Herstellung geschah auf die gleiche Art wie bei (I). Es wurde von 1–1 g Diosgenin-tosylat [13] ausgegangen. Verbindung (IV) konnte sowohl mit DMSO wie auch mit DMF + KJ erhalten werden. Unter Anwendung von DMF + KJ und von DMSO erhielten wir 0,27 g bzw. 0,1 g, Schmp. 163–166° C, $[\alpha]_D -179^\circ$ ($c = 0,3$, Chloroform). Die physikalischen Konstanten stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein [14].

Herstellung von $\Delta^{3\beta,5}$ -Cholestadien (V) aus Cholesterin-tosylat

Je 1 g Cholesterin-tosylat [15] (Schmp. 131–138° C) wurde wie bei der Herstellung von (I) behandelt und das Rohprodukt aus Aceton kristallisiert. Es wurden 0,3 g Reinprodukt bei der Anwendung von DMF + KJ und 0,1 g bei der von DMSO erhalten, Schmp. 78–80° C, $[\alpha]_D -90^\circ$ ($c = 0,35$, Chloroform). Die physikalischen Konstanten stimmten mit den in der Literatur [16] angegebenen gut überein.

Herstellung von $\Delta^{3\beta,5}$ -Androstadien-17-on aus Δ^5 -Dehydroepiandroster-17-on-tosylat

2,25 g (0,005 Mol) Δ^5 -Dehydroepiandroster-17-on-tosylat [17] (Schmp. 148–150° C) wurden 5 Stunden bei 100–110° C mit DMF + KJ erwärmt. Es wurde das aus der Literatur [18] bekannte $\Delta^{3\beta,5}$ -Androstadien-17-on erhalten. Das Rohprodukt (1,3 g) wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert. Man kühlte die Lösung auf 0° C ab und gab 1–2 Tropfen Wasser

zu, worauf die Kristallisation begann. Es wurden 0,6 g an Reinprodukt (Schmp. 88–90° C), $[\alpha]_D -31^\circ$ ($c = 0,3$, 96%iger Alkohol) erhalten.

Verfasser sprechen ihren aufrichtigsten Dank der Analytischen Abteilung des Institutes (Leiter: A. MIZSEI) für die Ausführung der Mikroanalysen, sowie für die Bestimmung der U.V.-Spektren und der spezif. Drehungen aus. Dank gebührt auch Frau Dr. G. VILLÁNYI-BARSI für ihre wertvolle Mithilfe bei der Literaturforschung und Frau A. NEMES-KRON für ihre verlässliche Mitwirkung bei den Versuchen.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Abbau von Solasodien wurde das $\Delta^{3,5,16}$ -Pregnatrien-20-on hergestellt. Es wurden aus entsprechenden 3- β -0-Tosylatverbindungen unter Einwirkung von Dimethylsulfoxyd bzw. Dimethylformamid + Kaliumjodid die folgenden Verbindungen erhalten: $\Delta^{3,5,16}$ -Pregnatrien-20-on, $\Delta^{3,5}$ -Pregnadien-20-on, $\Delta^{3,5}$ -Solasodien, Δ^3 -Anhydrodiosgenin, $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien und $\Delta^{3,5}$ -Androstadien. Die Reinprodukte konnten durch einfache Umkristallisation der Rohprodukte gewonnen werden. Ihre physikalischen Konstanten waren mit den entsprechenden Literaturangaben übereinstimmend.

LITERATUR

1. BITE P., M. KARÁCSONY E., RETTEGI T., USKERT A.: GO-952 Ungar. Patent Anmeldung.
2. MAGYAR GY.: Acta Chim. Hung. **25**, 321 (1960).
3. BITE P., TUZSON P.: Acta Chim. Hung. **17**, 241 (1958).
4. PEAL W. J.: Chem. and Ind. **1957**, 1451.
5. JARREAU F.-X., TSCHONBAR B., GOUTAREL R.: Bull. **1962**, 887.
6. JONES O. N., SAEED M. A.: J. Chem. Soc. **1963**, 4657.
7. HODOSAN F., SERBAN N., JUDE I., BALOGH A.: Z. Chem. **4**, 67 (1964).
8. JULIAN P. L., MEYER E. W., RYDEN I.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 368 (1950).
9. BUTENANDT A., GROSSE W.: Ber. **70**, 1446 (1937).
10. ROMO J., DJERASSI C.: Am. Chem. Soc. **73**, 1528 (1951).
11. MAGYAR GY., LÉNÁRD K., TUZSON P.: Acta Chim. Hung. **17**, 249 (1958).
12. USKERT A.: Acta Chim. Hung. **35**, 113 (1963).
13. WALL M. E., SEROTA S.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 174 (1956).
14. Ibid.
15. FREUDENBERG K., HESS H.: Ann. d. Chem. **448**, 128 (1926).
16. SHOPPEE C. W., AGASHE B. D., SUMMERS G. H. R.: J. Chem. Soc. **1957**, 3107.
17. BUTENANDT A., SURÁNYI L. A.: Ber. **75**, 591 (1942).
18. WOLFE J. K., FIESER L. F., FRIEDGOOD H. B.: J. Am. Chem. Soc. **63**, 582 (1941).

Preparation of $\Delta^{3,5}$ -Steroid Compounds

P. BITE and G. MAGYAR

Summary. $\Delta^{3,5,16}$ -Pregnatriene-20-one was prepared by means of the decomposition of solasodiene. By reacting the corresponding 3- β -0-tosylate compounds with dimethylsulfoxyde and dimethyl formamide + potassium iodide, respectively, the following compounds were prepared: $\Delta^{3,5,16}$ -pregnatriene-20-one, $\Delta^{3,5}$ -pregnadiene-20-one, $\Delta^{3,5}$ -solasodiene, Δ^3 -anhydrodiosgenin, $\Delta^{3,5}$ -cholestadiene and $\Delta^{3,5}$ -androstadiene. The pure substances were obtained from the raw products by simple recrystallization. Their physical constants were consistent with the respective literary data.

Получение $\Delta^{3,5}$ -стероидных соединений

П. БИТЭ и ДЬ. МАДЬЯР

Резюме. Посредством разложения соласодиена получился $\Delta^{3,5,16}$ -прегнatriен-20-он. Из соответствующих 3β -0-тозилатных соединений получились следующие соединения, с помощью диметил-сульфоксида или метилформамида + иодида калия: $\Delta^{3,5,16}$ -прегнatriен-20-он, $\Delta^{3,5}$ -соласодиен, Δ^3 -ангидродиосгенин, $\Delta^{3,5}$ -прегнадиен-20-он, $\Delta^{3,5}$ -холестрадиен и $\Delta^{3,5}$ -андрострадиен. Эти соединения однократной перекристаллизацией сырых веществ получают в чистом виде. Физические константы соединений совпадают с соответствующими литературными данными.

Dr. Pál BITE
Dr. György MAGYAR } Budapest, IV., Újpest, P. O. Box 82.

DETERMINATION OF THE TYPES OF AROMATIC HYDROCARBONS IN PETROLEUM PRODUCTS BOILING ABOVE 180°C, BY ULTRAVIOLET SPECTROPHOTOMETRY*

T. BÁLINT

(Hungarian Petroleum and Natural Gas Research Institute, Veszprém)

Received February 19, 1965.

With the commercial availability of spectrophotometers suitable for use in the ultraviolet range, the number of methods based on ultraviolet spectrophotometry for the determination of aromatic hydrocarbon components in petroleum distillates showed a rapid growth. Very helpful methods are to be found particularly for the analysis of gasolines [1—4]. However, this initial swing was slowed down, and for distillates of higher boiling points adequate methods were evolved [5] only for the determination of naphthalene and of the two methylnaphthalene isomers.

The slow-down of the development of new methods has been mainly due to the great number of aromatic hydrocarbons present in petroleum products. The obvious idea of applying synthetic compounds as analytical standards could not be realized in this field. Consequently, the attention of analysts turned to the possibilities of separation by chromatography, where ultraviolet spectrometry served only for establishing the nature of fractions (*e.g.*, [6—9]).

The study of the ultraviolet spectra of pure hydrocarbons, and the combination of these ultraviolet investigations with chromatography resulted in certain statements of general validity. It was found that ultraviolet absorption spectra are mainly determined by the number of aromatic rings in relation to one another. Accordingly, in the class of monocyclic aromatics, there are no essential differences in the spectra of benzene, tetralene, indane and octahydrophenanthrene derivatives. Similar correlations hold also in the case of aromatics with higher numbers of rings. Further, it has been shown that, although hydrocarbons with an isolated aromatic ring are detectable in petroleum products [10], their quantity is negligible compared with that of condensed aromatics. At the same time, in the group of tricyclic aromatics, phenanthrene derivatives predominate over anthracene homologues [11]. Tetracyclic and polycyclic aromatics occur in appreciable amounts only in distillates boiling above 400 °C. Refinery procedures remove just the majority of polycyclic aromatics,

* An abbreviated version of this paper was presented at the Conference of the Hungarian Chemical Society, August 26—29, 1964, Pécs, Hungary.

thus, in the analysis of such products, aromatics with ring numbers higher than three may be left out of consideration in first approximation.

Summarizing what has been said above, we may state that, in first approximation, the analysis of the types of aromatic hydrocarbons in petroleum products boiling above 180° may be regarded as a problem reducible to the determination of mono-, di- and tricyclic aromatics (i.e., benzene, naphthalene, and phenanthrene derivatives). The scope of the present investigations has been to solve this problem.

Possibilities of analysis

The paper by JONES and TAYLOR [12] where the potential applicability of the far ultraviolet region (below $2000 \text{ \AA}$) in the analysis of hydrocarbons has been pointed out, was a decisive help in solving the problem. The cited investigations resulted, among others, in the observation of a relatively broad and extremely intensive ($\epsilon \approx 5 \cdot 10^4 \text{ l/mole.cm}$) absorption band of monocyclic aromatics in the vicinity of $2000 \text{ \AA}$. This band appears to be rather constant in the different isomers, in respect of both intensity and spectral position. This finding is of particular significance because monocyclic aromatics cannot be determined in the presence of polycyclic aromatics in the near ultraviolet region, owing to their extinction coefficients which are by several orders of magnitude higher than these of polycyclic aromatics.

In our earlier work [13, 14] aimed at the determination of the types of aromatics, we employed this approach. We succeeded in evolving a method for the spectrometric determination [15] of mono- and dicyclic aromatics in petroleum distillates boiling between 180 and 285° . According to this method, the concentration of both types of aromatic hydrocarbons may be calculated from the extinction values measured at 1950 and $2800 \text{ \AA}$, taking into account the mean molecular weight of the sample. The method is based on the observation that the molar extinction coefficients of monocyclic aromatics measured at $1950 \text{ \AA}$ depends on the mean boiling point of the distillate only, while the molar extinction coefficient of the C_{12} dicyclic aromatics is practically constant at $2800 \text{ \AA}$. However, it must be emphasized that the above statement as regards monocyclic aromatics has been formed on the basis of the spectra of monocyclic aromatics prepared by chromatography from natural fractions of narrow boiling range. Namely, in our opinion, incorrect results will be obtained if the extinction coefficients of the various types of aromatics are calculated from the mean values of the corresponding data of individual aromatics. Though the method suggested by us proved to be adequate in practical use, difficulties have been encountered during its application. The measurements at $1950 \text{ \AA}$ require high quality of the instrument and great purity of the solvent applied. Besides, dicyclic aromatics can be measured at

2800 Å reliably only if narrow fractions with appropriate limits of boiling point are used, and great errors may be introduced by the presence of tricyclic or polycyclic aromatics. Thus, it was necessary to eliminate the drawbacks, and to improve the method by extending its use to distillates of higher boiling point.

In respect of the complex nature of the composition of petroleum products, the bands to be chosen for analytical use must meet the following requirements:

1. The band should have maximum intensity, in order to suppress the interfering action of other components;

2. The position and intensity of the band should remain constant within the same type of aromatics, independently of the number and position of substituents. If constancy cannot be attained, the sole permissible dependence is that on the molecular weight (on the mean boiling point).

In order to select the band best suitable for analytical purposes, the absorptions spectra of narrow fraction of *Anastasiyevka* (USSR) petroleum were established. This oil was chosen because its sulfur content is relatively low and its aromatic content is high. Consequently, it was expected that the absorption bands of aromatics will appear distinctly in the fractions. The narrow fractions were prepared by moderately efficient rectification. Characteristic data of the fractions are listed in Table I.

The ultraviolet absorption spectra of the fractions of *Anastasiyevka* oil are shown in Fig. 1, where the logarithmic values of the molar extinction coefficients are plotted against wavelengths. In order to facilitate reading, the consecutive spectra were shifted by 0.1 ordinate value in vertical direction.

In fraction 5, practically only monocyclic aromatics are present. The spectrum of this fraction reveals the three bands characteristic of monocyclic aromatics: in the vicinity of 2000 Å a very intensive ($\epsilon \approx 5 \cdot 10^4$), at 2150 Å a moderately intensive ($\epsilon \approx 1 \cdot 10^4$) and at 2600 Å a broad absorption band of low intensity ($\epsilon \approx 6 \cdot 10^2$) are found.

Beginning with fraction 6, also dicyclic aromatics are present in the distillates. The band system of these is analogous to that of monocyclic aromatics, however, with the difference that the bands are shifted towards the visible region of the spectrum. Also the intensity relationships of the corresponding bands are similar. Thus, the three characteristic bands of dicyclic aromatics appear at 2300 Å ($\epsilon \approx 6 \cdot 10^4$), at 2800 Å ($\epsilon \approx 7 \cdot 10^3$) and at 3250 Å ($\epsilon \approx 2$ to $8 \cdot 10^2$). It can be seen that the spectra of monocyclic aromatics are gradually overlapped by those of dicyclic aromatics, and only the monocyclic band at 2000 Å remains distinct even in the heaviest fractions.

The band system of tricyclic aromatics appearing in fraction 13 is of a structure resembling those of the earlier fractions. The characteristic band of high intensity ($\epsilon \approx 4 \cdot 10^4$) is found at 2600 Å, and the other bands are shifted towards the visible region of the spectrum in a similar way. The spectra of the

Table I

Some physical properties of Anastasiyevka oil fractions of narrow boiling range

No.	Boiling range, °C	Average molecular weight	Density, d_4^{20}	Refractive index, n_D^{20}	S, %	Aromatics, %C
5	190—215	158	0.8238	1.4541	0.077	7
6	215—229	177	0.8318	1.4597	0.079	8
7	223—242	186	0.8405	1.4651	0.088	9
8	242—254	190	0.8495	1.4710	0.097	12
9	254—267	196	0.8662	1.4790	0.117	14
10	267—280	204	0.8702	1.4830	0.123	16
11	280—292	212	0.8754	1.4873	0.14	18
12	292—305	222	0.8773	1.4885	0.15	18
13	305—318	233	0.8812	1.4905	0.16	18
14	318—330	245	0.8859	1.4928	0.18	18
15	330—342	256	0.8959	1.4975	0.20	19
16	342—355	267	0.9024	1.5020	0.24	19
17	255—368	283	0.9096	1.5068	0.28	21
18	368—380	298	0.9168	1.5112	0.29	22
19	380—392	318	0.9241	1.5148	0.30	23
20	392—406	338	0.9296	1.5175	0.31	23
21	406—422	360	0.9480	1.5263	0.30	22
22	422—440	381	0.9517	1.5282	0.32	22
23	440—456	409	0.9244*	1.5140*	0.31	23
24	456—477	432	0.9292*	1.5182*	0.33	25
25	477—532	475	0.9332*	1.5225*	0.41	26

* Values marked by asterisk refer to 70°.

higher boiling fractions (Nos. 20 to 25) become gradually less characteristic, and the only bands appearing distinctly are those of the mono-, di- and tricyclic aromatic at 2000, 2300 and 2600 Å.

It is clearly seen from the above data that the wavelengths 2000, 2300 and 2600 Å are best suited for the determination of mono-, di- and tricyclic aromatics in petroleum products.

In their lecture [11] BURDETT, TAYLOR and JONES arrived essentially to a similar conclusion when the wavelengths 1975, 2300 and 2600 Å were chosen for the determination of the mentioned three types of aromatics. However, these authors obtained the calibration data by taking average, with more or less arbitrarily weighing, of the spectral data of pure hydrocarbons the number of which was not reported. This is the reason why the analyses carried out by

their method gave according to our measurements, results which are inconsistent with other data.

In determining the extinction coefficients of the various types of aromatics at the wavelengths selected for analysis, our purpose was to use aromatics obtained by chromatography from natural fractions. This approach is certainly

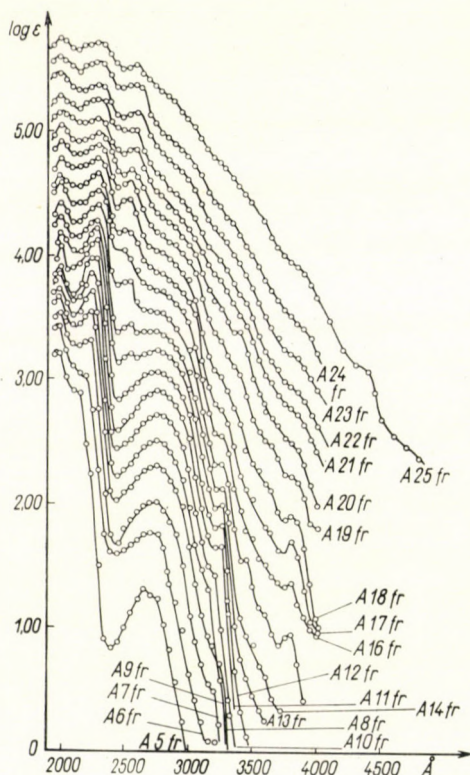


Fig. 1. Monocyclic aromatics. $A_{25} = \log \epsilon + 1.3$ — $A_{24} = \log \epsilon + 1.2$ — $A_{23} = \log \epsilon + 1.1$ — $A_{22} = \log \epsilon + 1.0$ — $A_{21} = \log \epsilon + 0.9$ — $A_{20} = \log \epsilon + 0.8$ — $A_{19} = \log \epsilon + 0.7$ — $A_{18} = \log \epsilon + 0.6$ — $A_{17} = \log \epsilon + 0.5$ — $A_{16} = \log \epsilon + 0.4$ — $A_{15} = \log \epsilon + 0.3$ — $A_{14} = \log \epsilon + 0.2$ — $A_{13} = \log \epsilon + 0.1$ — $A_{12} = \log \epsilon$ — $A_{11} = \log \epsilon - 0.1$ — $A_{10} = \log \epsilon - 0.2$ — $A_9 = \log \epsilon - 0.3$ — $A_8 = \log \epsilon - 0.4$ — $A_7 = \log \epsilon - 0.5$ — $A_6 = \log \epsilon - 0.6$ — $A_5 = \log \epsilon - 0.7$

more difficult than the method which uses the average derived from the data of a few pure hydrocarbons of the series, still it appears to be promising as the accuracy of data will be higher. It is true that the product which behaves in chromatographic investigations, e.g., as a tricyclic aromatic, actually always contains components other than tricyclic aromatic compounds. Thus, in our further discussions, the term tricyclic aromatics will be used to denote the group of compounds which behaves in chromatographic operations as tricyclic aromatics do. Despite of this inaccuracy in principle, according to our experi-

ences, the data obtained by this method have been found useful in practice, because the analyses show better agreement with the chromatographic results.

Experimental technique

The realization of our projects required the separation of mono-, di- and tricyclic aromatic hydrocarbons from natural fractions. For this purpose, a method has been evolved for the chromatographic isolation of aromatic compounds by means of a prepared column [16, 17]. This method allowed the isolation of some types of aromatics in a much purer state than the conventional ways of separation.

The details of separation by chromatography have been reported in our earlier communications [16, 17].

The purity of aromatic hydrocarbons separated by chromatography was in a number of cases checked by the methods of infrared ring analysis [18]. The percentage of carbon in aromatic bond ($C_A\%$) determined in this way and calculated on the basis of the structural formula were consistent in the majority of cases within the limit of error.

For spectrophotometric analysis, the samples were dissolved in gasoline (b.p. 60 to 120°) which had been carefully purified from aromatics by chromatography.

The spectrophotometric measurements were carried out with a *Hilger Uvispek* spectrophotometer which is suitable, according to the directions of the manufacturer, for measurements of extinction values in the wavelength range 1850—10 000 Å. However, according to our experiences, the measurement at 2000 Å requires particular care. Namely, one must take into account increased absorption due to the quartz optics, the air in the instrument and to the solvent employed for dissolving the sample. The hydrogen lamp with incandescent cathode, applied as the light source, particularly when it has been used for a long period, does not afford adequate light intensity in this region. The majority of substances reveal in this spectral range a molar extinction coefficient in the order of magnitude 10^4 to 10^5 . Therefore, the measurement is extremely sensitive even to minute amounts of contaminations. Consequently, according to our experience, the measured extinction values should be between 0.2 and 0.7 and even in that case, the accuracy of the measurement is only moderate (error limits 2 to 5%), compared with the near ultraviolet range.

Spectral data of types of aromatic hydrocarbons

In the course of the present investigations, our object was to extend the researches to types of aromatic hydrocarbons obtainable from fractions of widely varying origin and having highly different properties. Accordingly,

47 narrow fractions of two Hungarian oils (of Lovász [19] and of Nagylengyel [20]), and three Soviet petroleum types (*Tuymas* [21], *Romaskino* [22] and *Anastasiyevka* [23]) were examined. Besides, further 26 technical distillates (of Hungarian, Czechoslovakian, Austrian, French, Soviet and American origin) were separated by chromatography, and the obtained aromatic fractions were investigated by spectrophotometry. The molecular weights of the examined distillates ranged from 180 to 500. The investigated samples included products obtained from petroleum types of extremely low and high sulfur content, and from paraffin base, naphthenic base and mixed base mineral oils.

The molecular weights of the distillates were determined in each case by the cryoscopic method in benzene solution. The specific extinction coefficients (l/g.cm) were calculated for each type of aromatic hydrocarbons on the basis of the spectrophotometric measurement. Plotting the values of the various types of aromatics determined at the analytical wavelength against the molecular weight of the distillate, the curves shown in Figs. 2 to 10 were obtained.

The specific extinction coefficients measured at 2600 Å are presented in Figs. 2 to 4. The extinction coefficients of monocyclic aromatics plotted against the molecular weights revealed a decreasing trend. Accordingly, the corresponding molar values are nearly constant. A similar correlation was found for dicyclic aromatics. At molecular weights below 230, the presence of individual dicyclic aromatics and the relatively great differences in their boiling points may give rise to some inaccuracy. In the case of molecular weights below 300, some individual phenanthrene derivatives (and particularly phenanthrene itself) may cause smaller or greater deviations. This circumstance is to be taken into account particularly when narrow fractions are used.

The dependence on the molecular weight of the specific extinction coefficient measured at 2300 Å are shown in Figs. 5 to 7. At this wavelength, monocyclic aromatics reveal absorptions by about one order of magnitude lower than the two other types of aromatics. At the same time, both with dicyclic and tricyclic aromatics, a decreasing trend was observed as the molecular weights became lower. The beginning section of these curves is similarly uncertain due to the presence of individual aromatics. Significant deviations have been found particularly in the case of dicyclic aromatics. The absorption maxima of naphthalene and the methylnaphthalenes are below 2300 Å, thus these substances reveal here a slight absorption only. From the C₁₂ dicyclic aromatics upwards, this band appears at 2300 Å.

The specific extinction coefficient of monocyclic aromatics at 2000 Å decreases linearly with the mean molecular weight of the distillate (Fig. 8). This decrease is of such an extent that calculation of the molar values gives approximately constant values ($\sim 4 \cdot 10^4$ l/mole.cm). This points to the fact that the sole benzole ring in the molecule has always the same absorption independently of the size of substituents present. In the case of dicyclic and

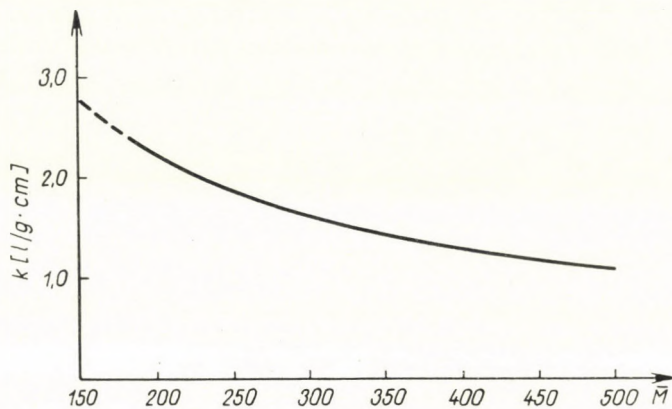


Fig. 2. Monocyclic aromatics, 2600 Å

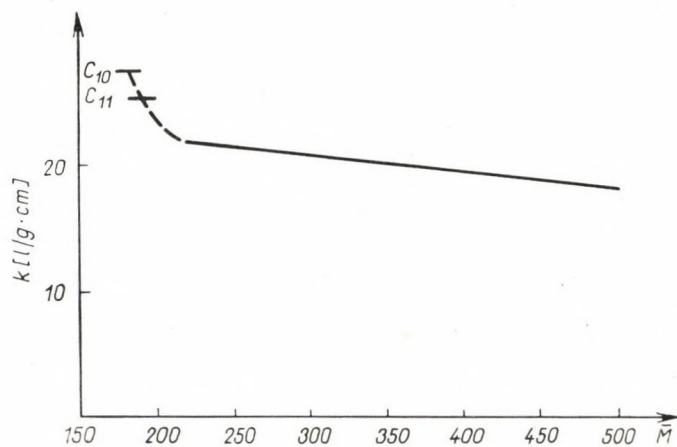


Fig. 3. Dicyclic aromatics, 2600 Å

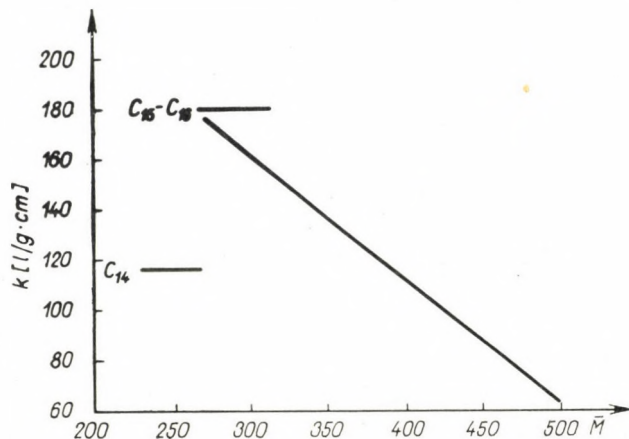
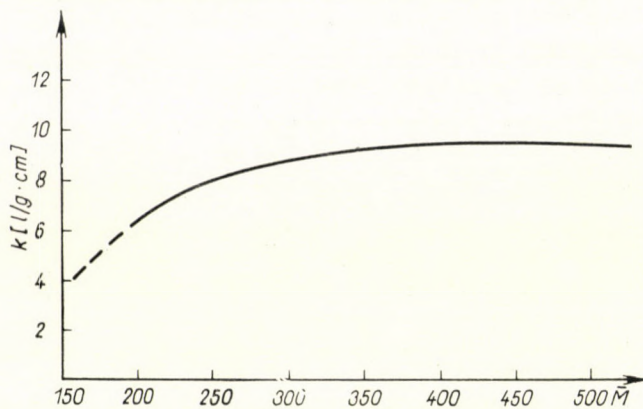
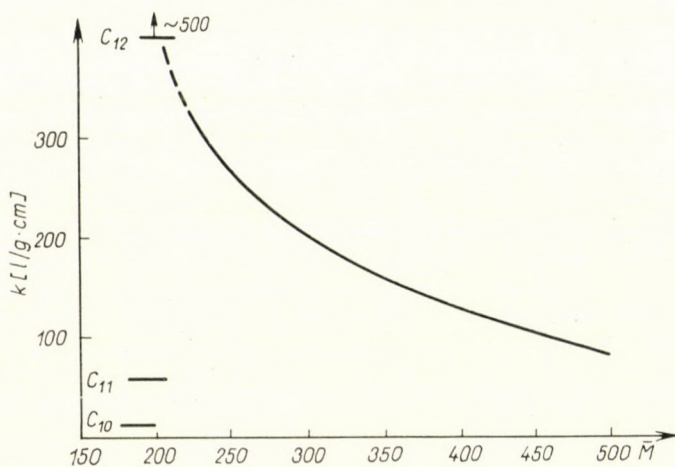
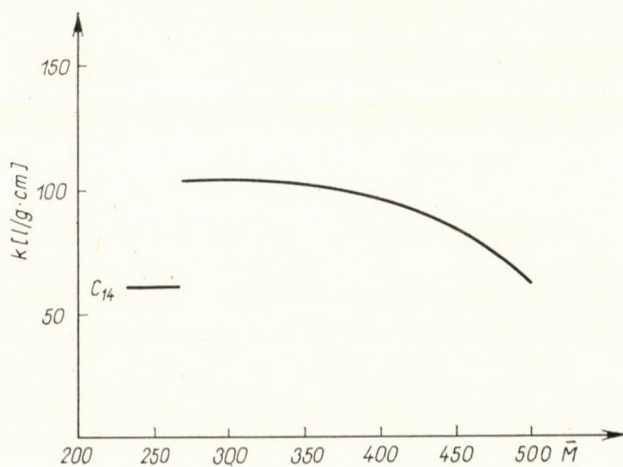
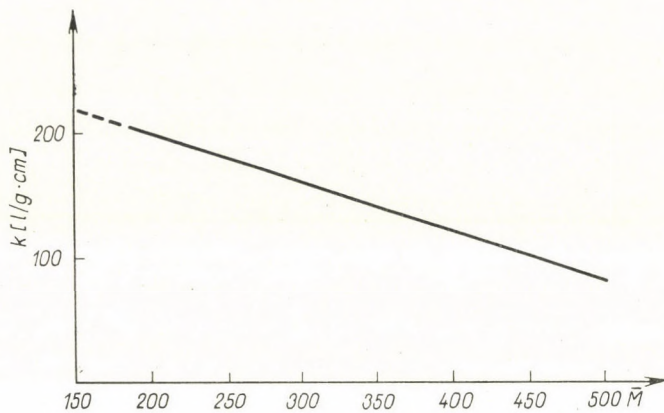
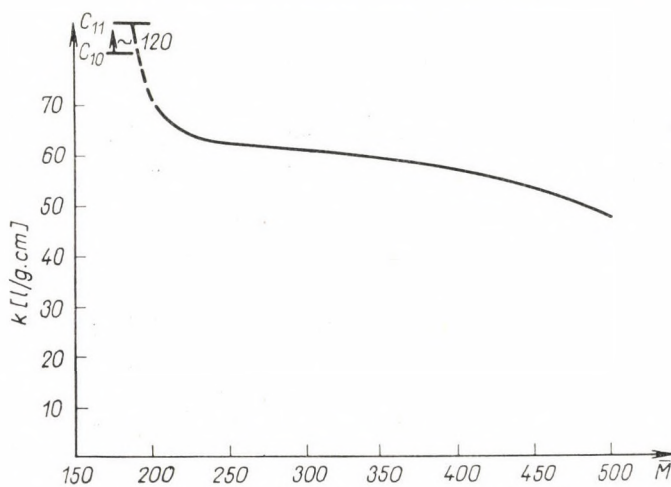
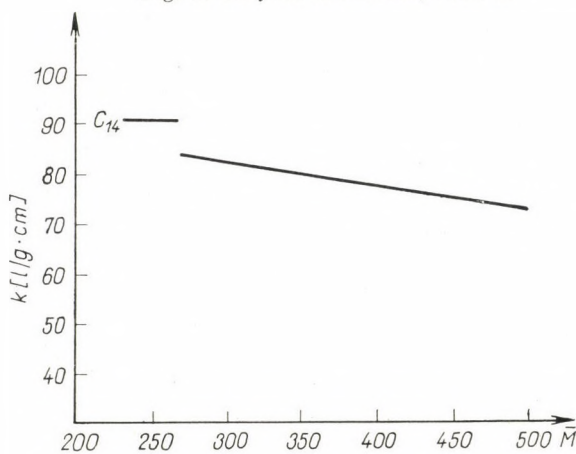


Fig. 4. Tricyclic aromatics, 2600 Å

Fig. 5. Monocyclic aromatics, $2300 \text{ \AA}$ Fig. 6. Dicyclic aromatics, $2300 \text{ \AA}$ Fig. 7. Tricyclic aromatics, $2300 \text{ \AA}$

Fig. 8. Monocyclic aromatics, 2000 $\text{\AA}$ Fig. 9. Dicyclic aromatics, 2000 $\text{\AA}$ Fig. 10. Tricyclic aromatics, 2000 $\text{\AA}$

tricyclic aromatics (Figs. 9 and 10) a slight decrease was observed with the increase of the molecular weight, indicating a small rise of the corresponding molar values.

Concerning the specific extinction coefficients of the individual types of aromatics only their dependence on the molecular weight could be detected. Dependence on the sulfur content was in each case within the error limits, thus such an effect could not be detected. This result is likely due to the aromatic nature of the sulfur compounds of thiophene type, in consequence of which the absorption spectrum, *e.g.*, of thionaphthene greatly resembles that of naphthalene derivatives.

Analytical method

On the basis of the data discussed above it is possible to determine the types of aromatic hydrocarbons present in a sample by way of ultraviolet absorption. In order to carry out the analysis, the mean molecular weight of the sample must be known. In the knowledge of this value and with the aid of the graphs in Figs. 2 to 10, the specific extinction coefficients of the various types of aromatics can be determined for the three analytical wavelengths.

For the determination of the absorption of the sample to be tested, a solution of a concentration of about 1 g per litre is prepared by dissolving 0.025 g of the sample in 25 ml of solvent. Only a gasoline free of aromatic contaminations may be applied as the solvent; its extinction must be lower than 0.01 at 2550 Å in a 4 cm cuvette against distilled water, and, respectively, lower than 0.5 at 2000 Å in a 0.1 cm cuvette against air. In order to obtain readily measurable extinction values, the solution may be further diluted as required. Namely, at 2300 and 2600 Å the measured extinctions should be between 0.2 and 1.0, while at 2000 Å in a 0.1 cm cuvette they should lie between 0.2 and 0.7. From the measured extinction the value corresponding to a layer thickness of 1 cm and 1 g/l concentration is calculated by taking into account the degree of dilution, the size of the cuvette and the weight of the sample. When these data are known, the unknown concentrations of aromatics can be calculated by solving the following linear system of equations with three unknowns:

$$100 \cdot E_1 = k_{1,x} \cdot X + k_{1,y} \cdot Y + k_{1,z} \cdot Z$$

$$100 \cdot E_2 = k_{2,x} \cdot X + k_{2,y} \cdot Y + k_{2,z} \cdot Z$$

$$100 \cdot E_3 = k_{3,x} \cdot X + k_{3,y} \cdot Y + k_{3,z} \cdot Z$$

where E is the extinction value of the sample (for 1 cm cuvette and 1 g/l concentration), k denotes the specific extinction coefficients, and X , Y and Z are the concentrations (in % by weight) of the mono-, di- and tricyclic aromatics, respectively. The subscripts 1, 2 and 3 refer to wavelengths 2000, 2300 and 2600 Å, while subscripts x , y and z to the single aromatic components.

Accuracy

Considerations concerning the accuracy of the analysis must include the discussion of both systematic and casual errors. In the case of the present method, owing to the nature of the analysis, mainly the systematic errors are of decisive importance.

In connection with the systematic errors, primarily the nature of the concentration values yielded by the analysis must be examined. As it has been mentioned, and as it follows from the approach employed in evolving the method, these concentration values are not of chemical but rather of chromatographic nature. This means that the concentration values correspond to those afforded by chromatographic analysis. Consequently, the measured value includes besides the aromatics belonging to the given chemical type, also the groups of compounds (e.g., sulfur compounds) which are not separated from these by chromatography. This fact is always to be taken into account when utilizing the analytical results.

As the main source of systematic errors, the imperfect nature of the chromatographic separation employed for the preparation of the aromatic concentrated applied in the calibration process is to be considered. Some chromatographic overlappings may occur in the hydrocarbon groups which have been accepted by us as homogeneous ones (such as saturated compounds, mono-, di- and tricyclic aromatics); furthermore, these hydrocarbon groups behave as a more or less homogeneous group only when applying a column of a given capability of separation. Actually, these groups comprise a wide scale of various groups of compounds. This means that, e.g., in the case of di- and tricyclic aromatics, in the course of the chromatographic separation applied by us, a slight overlapping of purely di- and tricyclic aromatics is experienced, and that overlapping with the groups of accompanying compounds is superposed to the former overlapping. According to our experiences, this overlapping increases parallel with the rise of the molecular weight of the fraction.

In the chromatographic process, the elution curves of the various types of aromatics were established on the basis of the extinction values measured at the wavelengths characteristic of the single types of aromatics. The fractions were selected for combination, evaporation and for spectrophotometric investigation on the basis of these curves. The distillates which were shown to be mixed fractions by chromatography were discarded. The quantity of mixed fractions generally did not exceed 10 to 15%, referred to the total content of aromatics. The aromatic concentrates obtained in this way behaved during repeated chromatography mainly as homogeneous products, and, within the limit of error, they afforded the same extinction coefficients. Whenever deviations were found, the purification by chromatography was repeated. Otherwise, repeated chromatography was applied only occasionally as a method of checking.

It follows from the procedure employed that the mixed fractions were not considered when measuring the extinction coefficients, and that the quantity of these fractions varied according to the efficiency of the chromatographic separation.

As an additional source of error it may be mentioned that some individual aromatics (such as naphthalene, methylnaphthalenes, phenanthrene, etc.) predominate among the aromatics of the same type in the sample. This fact may cause errors because the extinction coefficients of these individual aromatics appreciably deviate from the mean values established for the type of aromatics in question. Thus, when samples of this kind are to be analysed, it is practical to complete the quantitative analysis with qualitative tests for the aromatic compound expected, and to make allowance for its presence in the calculations as warranted by the results. In the case of naphthalene and the methylnaphthalenes, useful methods of analysis may be taken from the literature [5, 12], and as regards phenanthrene, from the collections of spectra (e.g. [24, 25]). However, according to our experiences, the above-mentioned individual aromatics generally occur in crude petroleum in small amounts, as compared to other members of the homologous series.

The source of errors which may play an essential role particularly in case of products with a wide boiling range is connected to a certain extent with the problems discussed in the preceding paragraph. Namely, the extinction

Table II

Some characteristics specifying the error of functions serving for the determination of the extinction coefficients of various types of aromatics

Characteristics	Monocyclic aromatics			Dicyclic aromatics			Tricyclic aromatics		
	2600 Å	2300 Å	2000 Å	2600 Å	2300 Å	2000 Å	2600 Å	2300 Å	2000 Å
Number of data used	84	82	81	99	92	90	14	14	14
Percentage standard deviation of equalization* ...	±15	±12	±18	±15	±16	±18	±10	±14	±21
Percentage reliability of the extinction coefficient**	±1.6	±1.3	±2.0	±3.0	±1.7	±1.9	±2.0	±4.2	±4.5

* Calculated from the equation

$$s = \sqrt{\frac{k_j - \bar{k}_j^2}{N - 2}}$$

** Calculated from the equation $s_k = \frac{s}{\sqrt{N}}$

coefficients of some types of aromatics change considerably with the molecular weights (in general, at the values corresponding to an individual aromatic compound). In such cases, depending on the boiling range of the fraction, different mean extinction coefficients belong to the same mean molecular weight.

These factors are responsible for the fact that, even when all the analytical operations are carried out with utmost care, appreciable scattering may occur in the molecular weight functions of the specific extinction coefficients with some types of aromatics (cf. Figs. 2 to 10). Table II lists some characteristics to be used in the calculation of the errors of the data which serve as the basis for establishing the molecular weight functions. In presenting these data systematic errors were not taken into account. Along the steeper sections of the curves in Figures 2 to 10 and in the vicinity of these sections, the reliability of the established extinction coefficients is even lower. The standard deviation of equalization and the reliability of the extinction coefficients are given in the percentage of the mean extinction coefficients of the respective function.

In the case of distillates of higher boiling points, particularly in unrefined products, the presence of tetracyclic and polycyclic aromatics must also be taken into account. At the analytical wavelengths defined by us, according to data of literature [24, 12], the extinction coefficients of tetracyclic aromatics

Table III

Comparison of the chromatographic and spectrometric analysis of some motor oils

Motor oil and its characteristics	Analytical data, % by weight, obtained by						
	chromatography ultraviolet absorption						
	Saturated	Mono-cyclic	Dicyclic	Other	Mono-cyclic	bi- and triaromatics	
Motor oil MM-60 of <i>Tuymas</i> origin $n_D^{20} = 1.4975$; $d_4^{20} = 0.8978$; $\overline{M} = 460$ $C_A = 10\%$; $S = 0.64\%$ (by wt.); $H = 13.0\%$ (by wt.)	61	24	11	4	24	11	6
Motor oil M-60 of <i>Kardoskút</i> (furfural refining) $n_D^{20} = 1.4918$; $d_4^{20} = 0.8902$; $\overline{M} = 465$ $C_A = 7\%$; $S = 0.44\%$ (by wt.); $H = 13.0\%$ (by wt.)	68	15	8	9	16	7	5
Motor oil (D-80) _I of <i>Matzen</i> origin $d_4^{20} = 0.9263$; $\overline{M} = 432$; $C_A = 15\%$; $S = 0.27\%$ (by wt.); $H = 12.5\%$ (by wt.)	55	16	15	14	14	13	10
Motor oil (D-80) _{II} of <i>Anastasiyevka</i> origin (sulfuric acid refining) $n_D^{20} = 1.5204$; $d_D^{20} = 0.9374$; $\overline{M} = 390$; $C_A = 18\%$; $S = 0.50\%$ (by wt.)	52	19	22	7	18	21	10

(1,2-benzanthracene, 3,4-benzphenanthrene, pyrene, chrysene) are similar to the coefficients of tricyclic aromatics. Thus, the presence of tetracyclic aromatics will increase the apparent content of tricyclic aromatics.

According to our experience, when the analyses are carried out with great care, accidental errors are less significant than systematic ones. Therefore, accidental errors are not discussed here in detail.

It follows from what has been said above that the accuracy of the discussed method can be judged only by comparison with the chromatographic analysis. Table III shows, for some oils, such a comparison of the analytical data obtained by chromatography and by ultraviolet absorption; some characteristic values of the motor oils are also included. The data reveal that the two methods give consistent results. The scattering of the chromatographic data amounts to ± 1.5 absolute %. The residue of chromatography was not measured directly. The data given in Table III were calculated as the difference between the sum of the single fractions and the weight of the sample applied. Accordingly, the

Table IV

Data of some gas oils and machine oils obtained by analysis with chromatography and ultraviolet absorption

Analytical data	Gas oil	Machine oil	Gas oil	Machine oil	Gas oil	Machine oil
	Gbel'ska CSSR		Romashkino, USSR		Anastasiyevka, USSR	
Sulfur content, % (by wt.)	0.083	—	1.14	2.1	0.21	0.33
n_D^{20}	1.4830	—	1.4774	1.4909	1.4952	1.5238
Aromatic C% (by wt.)	8.5	16.4	10.2	13.7	14.0	23.2
Average molecular weight	266	303	239	436	242	417
Chromatogr. analysis (%/by wt.)						
Saturated	71	55	60	49	62	48
Monocyclic aromatics	14	24	14	25	21	21
Dicyclic aromatics	8	14	13	14	13	20
Residue	7	7	13	12	4	11
Spectr. analysis (%/by wt.)						
Monocyclic aromatics	16	19	15	19	17	21
Dicyclic aromatics	6	13	11	13	12	22
Tricyclic aromatics	0	3	3	12	3	13
Difference (%) chromat. minus (%) spectr.						
Monocyclic aromatics	-2	+5	-1	+6	+4	0
Dicyclic aromatics	+2	+1	+2	+1	+1	-2
Residue-tricycl. arom.	+7	+4	+10	0	0	-2
$[100 - (\%)_{\text{sat.}}]_{\text{k.}}$						
$-(\Sigma_{\text{arom}})_{\text{sp.}}$	+7	+10	+11	+7	+6	-4

residue comprises the tricyclic and polycyclic aromatics, strongly polar resinous components, and the loss on chromatography.

In Table IV the analytical data of some gas oils and machine oils, obtained by chromatographic and spectrometric methods, are given. Some characteristic data of the oils are also listed. The error of the chromatographic results amounts to ± 2 absolute %; about similarly great error is involved in the spectrometric measurements, too. The chromatographic residue was calculated in the same manner as in the case of Table III.

SUMMARY

The study of the ultraviolet absorption spectra of petroleum distillates led to the development of a spectrophotometric method suitable for the determination of monocyclic, dicyclic and tricyclic aromatic compounds in various petroleum products boiling above 180°. The determination is based on measurements of the extinction values at the wavelengths of 2000, 2300 and 2600 Å. For the spectrophotometric calibration the various types of aromatics have been isolated by chromatography on prepared adsorbent. The specific extinction coefficients of the various types of aromatics at the above-mentioned three wavelengths were found to depend solely on the mean molecular weight of the distillate.

The described method allows the spectrophotometric determination of the types of aromatic hydrocarbons present in the sample. The analysis requires only a fraction of the time needed for an usual chromatographic assay, and the results are within the limit of error in fair accordance with the results obtainable by chromatography.

REFERENCES

1. TUNNICLIFF, D. D., BRATTAIN, R. R., ZUMWALT, L. R.: *Anal. Chem.* **21**, 890 (1949).
2. VAUGHN, R. T., STEARN, A. E.: *Anal. Chem.* **21**, 1361 (1949).
3. TUNNICLIFF, D. D., RASMUSSEN, S. R., MORSE, M. L.: *Anal. Chem.* **21**, 895 (1949).
4. NORRIS, M. S., COGGESHALL, N. D.: *Anal. Chem.* **25**, 183 (1953).
5. COGGESHALL, N. D., GLESSNER, A. S.: *Anal. Chem.* **21**, 550 (1949).
6. CHARLET, E. M., LANNEAU, K. P., JOHNSON, F. B.: *Anal. Chem.* **26**, 861 (1954).
7. LUMPKIN, H. E., JOHNSON, B. H.: *Anal. Chem.* **26**, 1719 (1954).
8. BROOKS, B. T., BOORD, C. E., KURTZ, S. S. Jr. SCHMERLING, L.: *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*. Vol. I., Reinhold Publ. Co., New York, 1954.
9. SCHNURMANN, R., MADDAMS, W. F., BARLOW, M. C.: *Anal. Chem.* **25**, 1010 (1953).
10. ADAMS, N. G., RICHARDSON, D. M.: *Anal. Chem.* **25**, 1073 (1953).
11. Discussions following the lecture by BURDETT, R. A., TAYLOR, L. W., JONES, L. C. Jr. on MOLECULAR SPECTROSCOPY. Report of the conference organized by The Spectroscopic Panel of the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum, London, October 28—29, 1954. Ed. by G. Sell, London, 1955.
12. JONES, L. C. Jr., TAYLOR, L. W.: *Anal. Chem.* **27**, 228 (1955).
13. BÁLINT, T.: Ásványolajpárlatok vizsgálata ibolyántúli fényabszorpcióval (Investigation of petroleum distillates by ultraviolet light absorption). Publ. No. 108., Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém, 1955.
14. BÁLINT, T.: Ásványolajpárlatok vizsgálata ultraibolya fényabszorpcióval (Investigation of petroleum distillates by ultraviolet light absorption). Lecture delivered at the Scientific Session of the University of Chemical Industry, Veszprém, March 1956.
15. BÁLINT, T.: *Acta Chim. Hung.* **15**, 139 (1958).
16. BÁLINT, T.: *Acta Chim. Hung.* **35**, 391 (1963).
17. BÁLINT, T.: *Acta Chim. Hung.* **31**, 17 (1962).
18. BRANDES, G.: *Brennstoff-Chem.* **37**, 263 (1956), *Erdöl u. Kohle* **11**, 700 (1958).
19. KERÉNYI, E.: Magyar ásványolajok vizsgálata, I. (Investigations of Hungarian mineral oils, I.) Report No. 20. Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém, 1952.

20. KERÉNYI, E., ZAKAR, P.: Magyar ásványolajok vizsgálata, II. (Investigations of Hungarian mineral oils, II). Report No. 45. Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém, 1952.
21. KERÉNYI, E., MÓZES, GY., ZAKAR, P.: Külföldi ásványolajok vizsgálata, II. (Investigations of foreign mineral oils, II). Report No. 135. Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém, 1956.
22. DARÓCZI, M., KERÉNYI, E., MÓZES, GY., ZAKAR, P.: Külföldi ásványolajok vizsgálata (Investigations of foreign mineral oils). Report No. 203. Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém, 1960.
23. ILCSIK, N., FÉNYI, N., MÓZES, GY., KERÉNYI, E.: Külföldi ásványolajok vizsgálata (Investigations of foreign mineral oils). Report No. 249. Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém, 1962.
24. Ultraviolet Spectral Data. American Petroleum Institute, Research Project 44. Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania.
25. FRIEDEL, R. A., ORCHIN, M.: Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds. J. Wiley and Sons, New York 1909.

Über die Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffgruppen in Erdölprodukten mit Siedepunkten über 180 °C, mittels ultravioletter Lichtabsorption

T. BÁLINT

Zusammenfassung. Auf Grund der Untersuchung ultravioletter Absorptionsspektren von Erdöldestillaten wurde eine — zur Bestimmung des mono-, bi- und tricyclischen Aromatengehaltes von Erdölprodukten mit Siedepunkten über 180° C — geeignete spektrophotometrische Methode entwickelt. Diese Bestimmung fußt auf Extinktionsmessungen, die bei 2000, 2300 bzw. 2600 Å durchgeführt wurden. Die zu den erwähnten drei Wellenlängen gehörenden spezifischen Extinktionskoeffizienten der einzelnen Aromatentypen wiesen bei solchen Aromaten, die aus natürlichen Destillaten durch Chromatographie erhalten wurden, eine Abhängigkeit lediglich von dem durchschnittlichen Molekulargewicht des Destillates auf.

Durch Verwendung der in obiger Weise erhaltenen Zusammenhänge können die verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstofftypen in einer gegebenen Probe spektrophotometrisch bestimmt werden. Die zu einer Analyse benötigte Zeitdauer ist nur ein geringer Bruchteil der zur chromatographischen Analyse benötigten, und die Ergebnisse stimmten mit jenen der Chromatographie innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Ультрафиолетовое, спектрофотометрическое определение групп ароматических углеводородов в продуктах нефти, кипящих выше 180° C

T. БАЛИНТ

Резюме. Изучение ультрафиолетовых абсорбционных спектров фракций нефти, привело к разработке такого спектрофотометрического метода, который пригоден для определения содержания ароматических соединений, имеющих одно, два и три ароматических кольца, в продуктах нефти, кипящих выше 180° C. Определение основано на измерениях экстинкции у 2000, 2300 и 2600 Å. В случае данных, полученных при использовании ароматических соединений, разделенных хроматографическим путем из естественных фракций нефти, удалось установить — для отдельных типов ароматических соединений — зависимость удельных коэффициентов экстинкции, относящихся к трем вышеуказанным длинам волн, только от средних молекулярных весов фракций.

При использовании полученных таким путем зависимостей, можно проводить спектрофотометрическое определение типов ароматических углеводородов в любой исследуемой пробе. Время проведения такого анализа, составляет незначительную долю от хроматографического анализа и данные, в пределах ошибок, хорошо согласуются с хроматографическими данными.

Dr. Tibor BÁLINT; Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

INDEX

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

- SCHULEK, E., SZAKÁCS, O. und TÖRÖK, T.: Lösungsspektralanalytische Untersuchungen in schwefelsaurem Medium I. 185
- SZAKÁCS, O., TÖRÖK, T. und SCHULEK, E.: Lösungsspektralanalytische Untersuchungen in schwefelsaurem Medium II. 193
- MATHERNY, M.: Über die spektrographischen Eigenschaften der Kapillarelektroden I. 203
- KÁNTOR, T., KOCsis, E. und T.-VÁNDORFFY, M.: Spektrographische Analyse von Metallpulvern mit hohem Wolframgehalt mit der Röhrenelektrodenmethode 209

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- KUMAR, A. N. and NIGAM, H. L.: Physico-Chemical Studies of the System Palladium—Thiosalicylic Acid 219
- FLÓRA, T.: Über die kinetische Untersuchung der thermischen Zersetzung von Nickel(II)- und Kobalt(II)-amminhalogeniden auf Grund der derivatographischen Kurven 225

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- KOVÁCS, Ö. K. J., ABOULEZZ, A. F. and MATKOVICS, B.: Steroids VI. New Syntheses of 3 β , 17 β -dihydroxy- Δ^5 -androstene-16 β -ylacetic acid lactone. Stereochemistry of the Hydrogen Cyanide Addition to 16-methylene-3- β -hydroxy-17-oxo- Δ^5 -androstene 241
- GÖRÖG, S. and FÖLDES, V.: Analysis of Steroids V. Determination of Phenolic Hydroxyl Impurities in Oestrone Ether Derivatives 249
- BITE, P. und MAGYAR, G.: Herstellung von $\Delta^{3,5}$ -Steroid Verbindungen 255
- BÁLINT, T.: Determination of the Types of Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Products Boiling above 180° C by Ultraviolet Spectrophotometry 261

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1966. III. 17. — Terjedelem: 8,25 (A/5) ív, 35 ábra

66.62138 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

The Acta Chimica publish papers on chemistry, in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appears 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 32.

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 32.

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 32.

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.

Reviews of the Hungarian Academy of Sciences are obtainable
at the following addresses:

ALBANIA

Ndermarja Shtetnore e Botimeve
Tirana

AUSTRALIA

A. Keesing
Box 4886, GPO
Sydney

AUSTRIA

Globus Buchvertrieb
Salzgries 16
Wien I.

BELGIUM

Office International de Librairie
30, Avenue Marnix
Bruxelles 5
Du Monde Entier
5, Place St. Jean
Bruxelles

BULGARIA

Raznoiznos
1 Tzar Assen
Sofia

CANADA

Pannonia Books
2 Spadina Road
Toronto 4, Ont.

CHINA

Waiwen Shudian
Peking
P. O. B. Nr. 88.

CZECHOSLOVAKIA

Artia
Ve Smeckách 30
Praha 2
Madarská Kultura
Praha I
Václavské nám. 2.
Postova Novinova Sluzba
Dovoz tisku
Vinohradská 46
Praha 2
Postova Novinova Sluzba
Dovoz tlace
Leningradská 14
Bratislava

DENMARK

Ejnar Munksgaard
Nørregade 6
Copenhagen

FINLAND

Akateeminen Kirjakauppa
Keskuskatu 2
Helsinki

FRANCE

Office International de Documentation
et Librairie
48, rue Gay Lussac
Paris 5

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC

Deutscher Buch-Export und Import
Leninstraße 16.
Leipzig 701
Zeitungsvertriebsamt
Clara Zetkin Straße 62.
Berlin N. W.

GERMAN FEDERAL REPUBLIC

Kunst und Wissen
Erich Bieber
Postfach 46
7 Stuttgart S.

GREAT BRITAIN

Collet's' Holdings Ltd.
Dennington Estate
London Rd.
Wellingborough, Northamps.
Robert Maxwell and Co. Ltd.
Waynflete Bldg. The Plain
Oxford

HOLLAND

Swetz and Zeitlinger
Keizersgracht 471—487
Amsterdam C.
Martinus Nijhof
Lange Voorhout 9
The Hague

INDIA

Current Technical Literature
Co. Private Ltd.
India House OPP.
GPO Post Box 1374
Bombay I.

ITALY

Santo Vanasia
Via M. Macchi 71
Milano
Libreria Commissionaria Sansoni
Via La Marmora 45
Firenze

JAPAN

Nauka Ltd.
92. Ikebukuro O-Higashi 1-chome
Toshima-ku
Tokyo
Maruzen and Co. Ltd.
P. O. Box 605
Tokyo-Central
Far Eastern Booksellers
Kanada P. O. Box 72
Tokyo

KOREA

Chulpanmul
Phenjan

NORWAY

Johan Grundt Tanum
Karl Johansgaten 43
Oslo

POLAND

RUCH
ul. Wilcza 46.
Warszawa

ROUMANIA

Cartimex
Str. Aristide Briand 14—18.
Bucuresti

SOVIET UNION

Mezhdunarodnaja Kniga
Moscow G—200

SWEDEN

Almqvist and Wiksell
Gamla Brogatan 26
Stockholm

USA

Stechert Hafner Inc.
31 East 10th Street
New York, N. Y. 1003
Walter J. Johnson
111 Fifth Avenue
New York, N. Y. 1003

VIETNAM

Xunhasaba
19, Tran Quoc Toan
Hanoi

YUGOSLAVIA

Forum
Vojvode Misica broj 1.
Novi Sad
Jugoslovenska Knjiga
Terazije 27.
Beograd

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, K. POLINSZKY, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRÜCKNER, L. CHOLNOKY, Z. CSÚRÖS,
T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECSE, GY. HARDY,
Á. KISS, M. KORACH, F. MÁRTA, J. PROSZT, Z. SZABÓ,
P. SZŐR, L. VARGHA, K. VAS

REDIGIT

B. LENGYEL

TOMUS 48.

FASCICULUS 4.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1966

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
LENGYEL BÉLA

TECHNIKAI SZERKESZTŐK
DEÁK GYULA és TAKÁCS VILMOS

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 502, postafiók 32) 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 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 32.

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.

REACTIONS OF TUNGSTEN, MOLYBDENUM AND THEIR OXIDES IN THE SYSTEM POTASSIUM HEXACYANOFERRATE(III)-ALKALI-WATER, V*

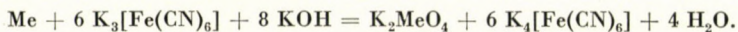
STUDY OF THE DECOMPOSITION REACTIONS OF COMPLEX CYANIDES OCCURRING DURING THE DISSOLUTION OF TUNGSTEN, MOLYBDENUM AND THEIR OXIDES

A. B. KISS

(Industrial Research Institute for Electronics "HIKI", Department of Material Testing, Budapest)

Received May 11, 1965

In our earlier papers [1, 2, 3] it has been reported that the dissolution of tungsten, molybdenum and their oxides (WO_2 , MoO_2) in alkaline potassium hexacyanoferrate (III), according to the equation



where $\text{Me} = \text{W}$ or Mo ,

is accompanied by some side reactions.

In the case of molybdenum metal we found [3] that during the dissolution process also a solid product is formed on the surface of the metal, provided such initial concentrations of potassium hexacyanoferrate (III) (c_1^0) and of potassium hydroxide (c_2^0) are applied which satisfy the ratio $K = c_1^0/c_2^0 \geq 1.85$. In the case of tungsten, this side reaction was observed only at concentrations approaching the exhaustion limit of the etching solution ($c_2^0 \rightarrow 0$).

When the dissolving components are employed in the above-mentioned concentrations, an appreciable amount of iron(III) hydroxide is also produced during the dissolution process. It was found [3] that the quantity of iron(III) hydroxide precipitated was approximately proportional to the amount of dissolved tungsten or molybdenum. It was also proved that the dissolution reaction gives rise to the formation of free KCN. Since these by-products are created from alkaline $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solely as the result of the dissolution reaction of the examined metals or metal oxides, their formation may be interpreted in two ways. Iron(III) hydroxide and potassium cyanide may originate either from side reactions which occur during the dissolution of the examined metals and metal oxides and which differ from the known type of mechanism [1, 2, 3], or from the self-decomposition of potassium hexacyanoferrate(III); in this latter case it must be supposed that the prevailing conditions during the dissolution

* Part IV: *Acta Chim. Hung.* **45**, 267 (1965).

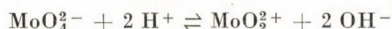
catalytically promote the self-decomposition of potassium hexacyanoferrate(III).

In our earlier investigations, the use of alkaline potassium hexacyanoferrate(III), besides its known metallographic application [5], has been tried on large scale also for the surface polishing of special tungsten products of the telecommunication industry such as spirals, wires, etc., and for the fine adjustment of wire diameters. In continuation of these tests, in order to broaden the field of applicability, a thorough examination of the dissolution process together with the full elucidation of the mechanisms of formation of iron(III) hydroxide and potassium cyanide was necessary. In the case of potassium cyanide, such a study was also justified by plant hygienic aspects.

Experimental

1. Identification of the solid products formed on the surface

Molybdenum rods were placed in alkaline solutions of potassium hexacyanoferrate(III) which contained the components in the initial concentration ratio $K = 1.85$. The black film which shortly developed on the surface on the metal was, after placing the rods in distilled water, removed from the surface by repeated shaking, separated by filtration, washed with distilled water and dried in air. The qualitative analysis of the obtained product revealed the presence of molybdenum, iron and cyanide. The ratio of molybdenum to iron varied within rather wide limits, and even the results of a great number of analyses did not allow conclusions as regards a most probable composition. During the dissolution reaction MoO_4^{2-} and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ions are formed in the immediate vicinity of the metal surface, and, as it will be shown later, the conversion



is possible under certain conditions. Thus, it appeared reasonable to assume that the solid product was identical with the compound $(\text{MoO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, well-known in analytical chemistry. As contaminations, molybdenum oxides and K_2MoO_4 may be present. The presence of the latter impurity was also substantiated by the analysis for potassium; this element was found in all surface products in smaller or greater quantities. Identification of the surface product by X-ray diffraction by comparison with $(\text{MoO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ precipitated from an acidic solution of ammonium molybdate was not possible, owing to the amorphous nature of these substances.

As a next step, the thermogravimetric behaviour of the substances was investigated. The thermogravimetric (TG) curves of $(\text{MoO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ precipitated from a solution of ammonium molybdenate at pH 1 are shown in Fig. 1, while those of the solid products recovered from the surface of molybdenum in Fig. 2.

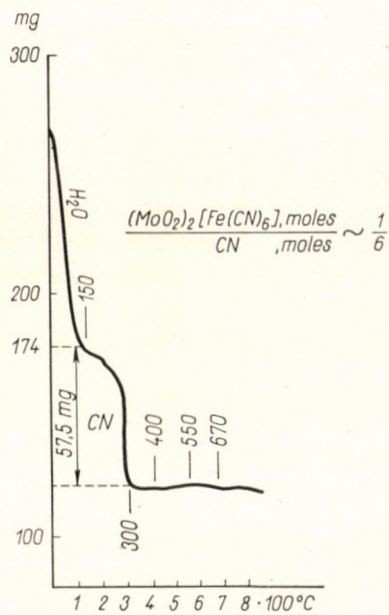


Fig. 1

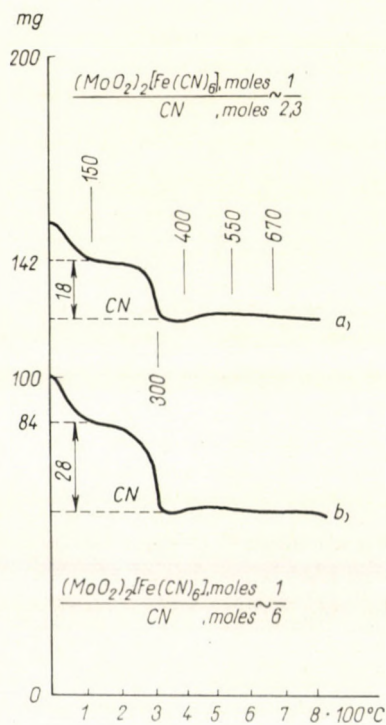


Fig. 2

The cyanide content calculated from the height of the CN wave obtained in the thermal decomposition of $(\text{MoO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (cf. Fig. 1) is in accordance with the stoichiometric conditions of the given formula. Curve *a* in Fig. 2 represents the TG curve of a surface product formed in alkaline potassium hexacyanoferrate(III) solution ($K = 1.85$), while curve *b* shows that of a surface product formed in slightly acid solution (pH 2). In the product represented by curve *a*, the initial molar ration of Mo : Fe was higher than 2, while in the case of curve *b* this ratio corresponded to approximately 2. When the weight dry substance is calculated with the composition $(\text{MoO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, in the case of curve *b*, the wave corresponding to the decomposition of the cyanide moiety is just as high as expected, while in the case of curve *a* it is lower than required by the stoichiometric data. From a comparison of the three curves it follows that the thermal course of the decomposition process undoubtedly reveals the presence of substances of identical nature. The decomposition of the complex cyanide moiety starts at 150° and it is completed at 300° in all three curves. Also an oxidation wave is observable at about 400° in each case.

Thus, it can be concluded that the surface product is really molybdenyl cyanoferrate(II) and the compound formed in alkaline $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution is presumably contaminated with molybdenum oxides and with potassium molybdate. Also qualitative tests confirm that the surface product is molybdenyl cyanoferrate(II), e.g., it is readily dissolved in alkali, and precipitated on acidification as a reddish brown product.

2. Experimental conditions of the formation of iron(III) hydroxide and potassium cyanide

In order to clarify the mechanism of formation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and KCN, the behaviour of the metals and metal oxides was investigated in neutral and in slightly acidic potassium hexacyanoferrate(III) solutions. It was hoped that an extrapolation of the obtained data may afford information concerning the side reactions observed during the dissolution of the examined metals in an alkaline solution of cyanoferrate(III).

Tungsten, molybdenum and their oxides are dissolved by a neutral solution of potassium hexacyanoferrate(III) though less rapidly but in a similar way as by alkaline potassium hexacyanoferrate(III). After a short induction period, the progress of the reaction is accompanied by conspicuous qualitative changes: the pH of the solutions falls from pH 6 to zero, the colour gradually turns brown, HCN is liberated, and after some time Prussian blue appears as a precipitate. In potassium hexacyanoferrate (III) solutions where such metals and their oxides are absent, no changes are perceptible within the same period. Changes in the pH observed after placing the metal oxides in a solution of 0.5 N potassium hexacyanoferrate(III) of pH 6.4 are shown in Fig. 3.

An examination of the colour changes of the solutions reveals that after the processes has been completed the pH (Fig. 3) and the intensity of the brown colour are in the following decreasing order:



In order to decide whether the mentioned qualitative phenomena are due to the direct reaction of the oxides with neutral potassium hexacyanoferrate(III) or to the self-decomposition of potassium hexacyanoferrate(III), at first

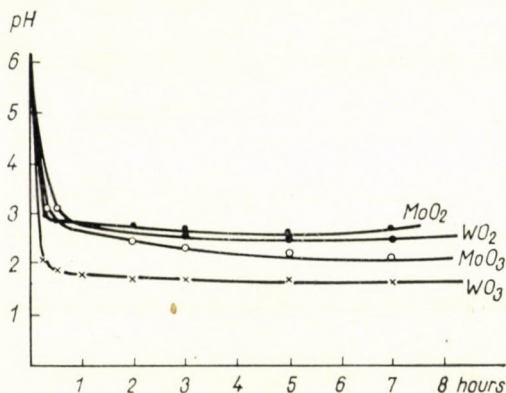


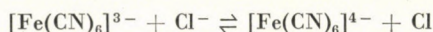
Fig. 3

this latter process was investigated, with particular respect to the influence on the decomposition rates of the pH resulting during the dissolution of tungsten molybdenum and their oxides, and that of the formed reaction components,

Spectrophotometric study of the self-decomposition of potassium hexacyanoferrate(III)

It has long been known that potassium hexacyanoferrate(III), potassium hexacyanoferrate(II), as well as the corresponding complex acids undergo slow decomposition when allowed to stand in solution under the effect of visible or ultraviolet light, iron(II)hydroxide and hydrogen cyanide are slowly formed, and the decomposition reactions are always combined with oxidation and reduction processes as well [6]. The course of the decomposition reactions is appreciably affected by the presence of acids and by the oxygen content of the solution [6, 7]. In general, various cyanoferrate complexes are formed, and the directions and rates of the decomposition reactions depend on the nature and concentration of the acids. Potassium hexacyanoferrate(III) decomposes mainly giving rise to the formation of $\text{Fe}^{\text{III}} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [6, 8, 9], and this latter is slowly reduced to Prussian and Turnbull blue [6,

9, 10]. The reduction of hexacyanoferrate(III) also takes place on the effect of CN^- ions formed by the dissociation of the complex cyanide ions [11, 12], and it seems that ADAMSON has succeeded in elucidating the mechanism of electron transfer of the reaction [13]. Reduction can also be effected by Cl^- ions, and the equilibrium conversion



is shifted by higher hydrogen ion concentrations in the direction of the upper arrow [6, 14].

Potassium hexacyanoferrate(II) decomposes mainly under the formation of a white precipitate, $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [6, 15]; the Prussian blue is formed [6], owing to dissociation processes and oxidative conversions which take

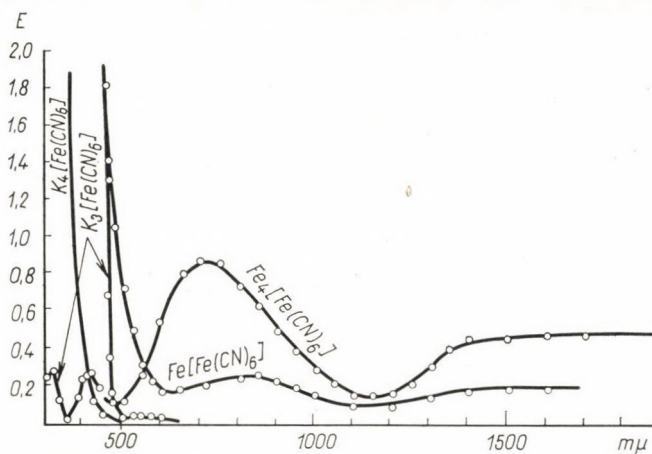


Fig. 4

place in the solution. The oxidative decomposition of potassium hexacyanoferrate(II) can be attributed to the decomposition reaction of the complex acid present in aqueous solutions [16].

For a spectrophotometric study of the decomposition reaction, the absorption of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ were recorded in the visible region (Fig. 4).

In respect of the decomposition of potassium hexacyanoferrate(III), at first the rate of formation of $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ was examined. The changes in time of the extinction values at $550 \text{ m}\mu$ were measured in solutions of potassium hexacyanoferrate(III) of analytical grade (Reanal) of a concentration of 0.2 M , adjusted to various pH values (Fig. 5).

From the obtained values it can be unequivocally deduced that under the applied conditions (cf. Fig. 5) the decomposition to $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ can be characterized by a maximum curve, and that this process takes place at a

particularly high rate in a critical pH range. Since, according to our own analysis, the tested solutions of potassium hexacyanoferrate(III) contained also 0.18% of potassium hexacyanoferrate(II), the experiments were repeated after the hexacyanoferrate(II) has been oxidized by the addition of a few drops of 0.1 N potassium permanganate (Fig. 6).

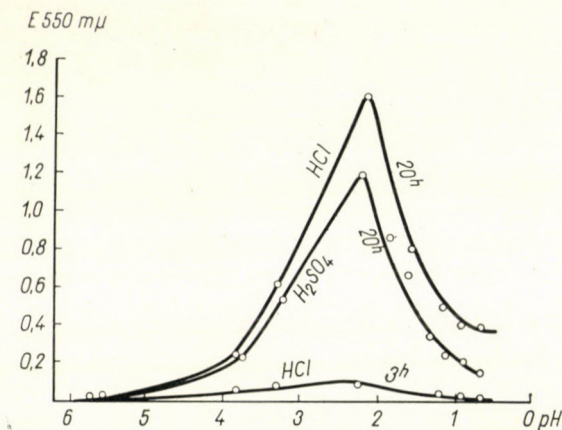


Fig. 5

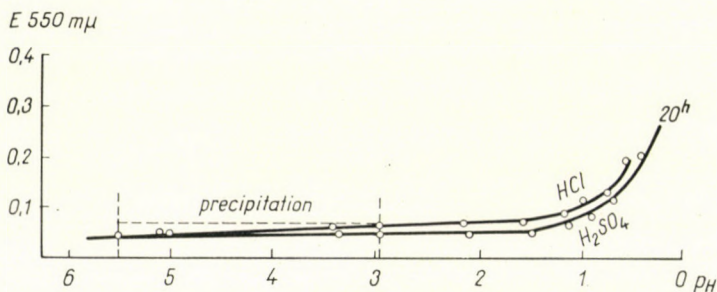


Fig. 6

The experiments repeated in this way afforded the interesting result (Fig. 6) that in the absence of hexacyanoferrate(II) the characteristic decomposition reaction characterized by a maximum did not take place at all. Instead, on raising the acid concentration, the intensity of the brown colour initially increased very slightly to be followed by a rapid rise from pH 1. On the basis of these two experiments, a marked increase of the stability of potassium hexacyanoferrate(II) was observed as the result of oxidation, particularly in the vicinity of pH 2. Solutions of this type did not reveal any essential colour change even after 3–4 days.

Our experiments with other oxidizing agents have proved that this increase of stability cannot be attributed to some special effect of Mn^{2+} or

Mn^{4+} . It was found that stabilization could be achieved by any oxidizing agent capable of oxidizing potassium hexacyanoferrate(II) in an acidic medium. Thus, in place of potassium permanganate, also the oxidizing agents ammonium persulfate, sodium dichromate, potassium bromate, potassium iodate or iodine may be applied. It is true that the maximum curve in Fig. 5 also disappears if Mn^{2+} ions are added to the solutions. However, in this case $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ is precipitated the net effect being again removal of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ions from the solution.

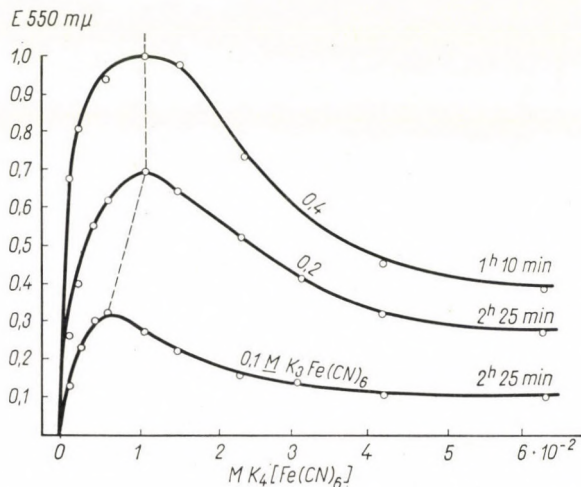


Fig. 7

It follows from what has been said above that from the aspect of the decomposition of hexacyanoferrate(III), besides the pH value, the presence of hexacyanoferrate(II) is of decisive importance. For the purpose of investigating this problem, a series of solutions of pH 2 were prepared. These contained, in addition to 0.1, 0.2, and 0.5 M, respectively, of potassium hexacyanoferrate(III), increasing amounts of potassium hexacyanoferrate(II). Changes of the decomposition rates were established at 550 mμ. The measured extinction values plotted against the absolute concentrations of potassium hexacyanoferrate(II) and against the ratio $[\text{ox.}]/[\text{red.}]$ are shown in Figs. 7 and 8, respectively.

The experimental data indicate that on raising the concentration of cyanoferrate(II), the intensity of the brown colour, i.e. the rate of formation of $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ is rapidly increased. The data are insufficient to draw conclusions as regards the causes leading to the observed maximum. In order to interpret this effect and to detect the factors leading to the decomposition of potassium hexacyanoferrate(III), also the decomposition processes of potassium hexacyanoferrate(II) taking place under different conditions were subjected to

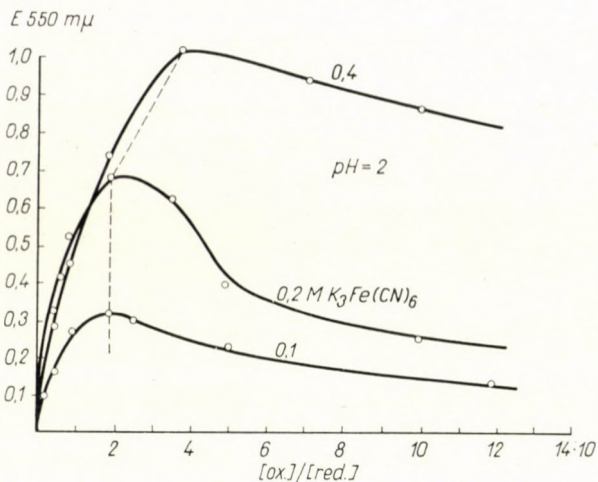


Fig. 8

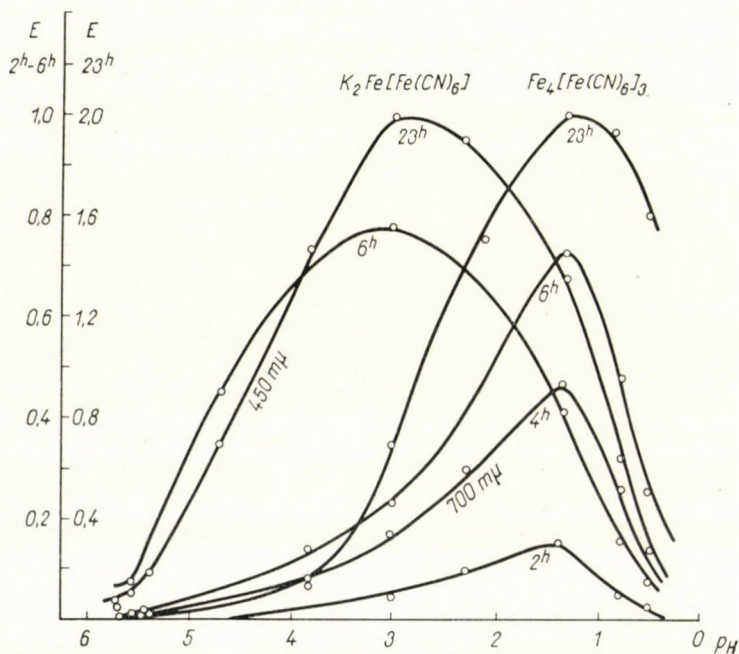


Fig. 9

investigation. From a spectrophotometric aspect, two types of decomposition could be distinguished, sharply depending on the prevailing pH values. At 700 m μ the rate of formation of Prussian blue, while at 450 m μ the concentration rise of a yellow substance were observed. In this latter range, $K_2Fe^{II}[Fe(CN)_6]$ precipitated from the solution. The results obtained in $9.25 \cdot 10^{-2} M_6$ solution of $K_4[Fe(CN)_6]$ are presented in Fig. 9.

It appears from Fig. 9 that in the vicinity of pH 3 the decomposition characterized by the formation of $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ is predominating. In this range also the formation of some Prussian blue commences, attaining its maximum rate at about pH 1.5. In more acidic media (pH > 1) formation of

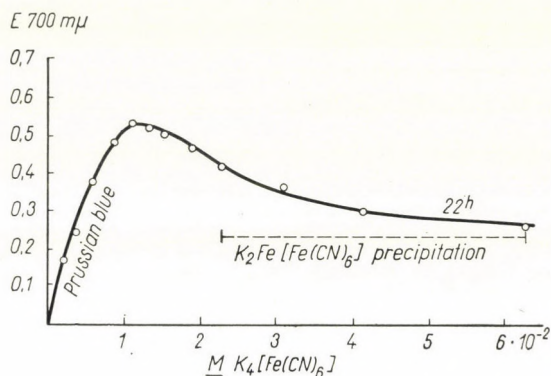


Fig. 10

the white precipitate is suppressed, and particularly during prolonged test periods (23 hours) mainly the decomposition mechanism leading to the formation of Prussian blue prevails.

Also the rates of the decomposition of pure potassium hexacyanoferrate(II) to Prussian blue in solutions of pH 2 were examined as the function of the concentration (Fig. 10).

The experimental data indicate that up to concentrations of $2 \cdot 10^{-2} M$ only Prussian blue, while above this limit also $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ are precipitated. It can easily be noticed that the maximum rate of the formation of Prussian blue (Fig. 10) and the maximum decomposition rate of potassium hexacyanoferrate(III) (Fig. 7) were found at the same absolute concentration of potassium hexacyanoferrate(II).

Since all examined decomposition reactions are accompanied by the evolution of hydrogen cyanide, and the formed cyanoferrate complexes are decomposed by OH^- ions with the formation of iron(III) hydroxide, the unequivocal conclusion can be drawn that the self-decomposition reactions of complex cyanides are, indeed, responsible for the side reactions observed during the dissolution of the examined metals and metal oxides in alkaline potassium hexacyanoferrate(III). However, still some explanation is required to correlate the formation of the by-products observed in the discussed dissolution reactions with the decomposition reactions of complex cyanides in acidic media; we should interpret the way leading to conditions which catalyze the decomposition rates of complex cyanides in the vicinity of metal surfaces during dissolution in alkaline media.

Discussion

1. Interpretation of the curves of decomposition rates

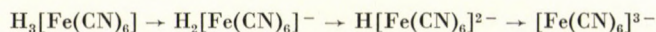
The autocatalytic decomposition of potassium hexacyanoferrate(III) is characterized by an increase in time of the concentration of the brown compound $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ formed as the result of various dissociation processes. This reaction is accelerated by higher concentrations of H^+ ions [8], pointing to the fact that mainly the dissociation processes of the formed complex acid are responsible for the decomposition. As the rate constant

$$K = \frac{[\text{K}^+]^3 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}$$

is of the order of magnitude of $\sim 10^{-2}$ and

$$K = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]}$$

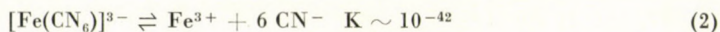
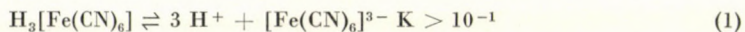
is $> 10^{-1}$, it can be readily understood that at higher concentrations of H^+ ions the concentration of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ions capable of secondary dissociation is increased. If $\text{pH} > 1$, according to JORDAN and EWING [17], the equilibrium constants of the gradual dissociation process



have the values

$$K^{\text{I}} > K^{\text{II}} > K^{\text{III}} > 10^{-1},$$

i.e., even the third dissociation constant is in the order of magnitude approaching strong acids. Thus, since non-protonated complex anions predominate in the solution, the formation of $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ may be illustrated by the following equations:

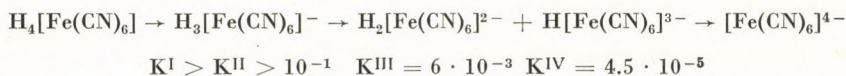


It follows from the equilibrium data that the concentration of Fe^{3+} ions is extremely low. Still, when hydrogen cyanide disappears from the system, the concentration of Fe^{3+} ions slowly attains the concentration required for the formation of the brown-coloured complex. This interpretation is in accordance with the data of the decomposition of hexacyanoferrate(III) when hexacyanoferrate(II) is absent (Fig. 6).

In the presence of hexacyanoferrate(II) complexes, in addition to the above-discussed decomposition process, some other effect comes into play

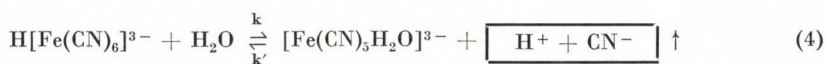
(cf. Fig. 5) which significantly raises the rate of formation of the brown colour. In order to interpret this phenomenon, let us examine the dependence of the decomposition processes of potassium hexacyanoferrate(II) on the pH values.

As reported in the literature, potassium hexacyanoferrate(II) decomposes under the formation of both $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ and Prussian blue. The constants of the gradual dissociation of the polybasic complex acid formed in the presence of acids are given by several authors [17–20] as follows:



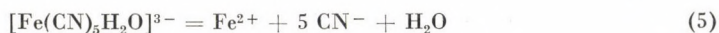
It follows from the equilibrium constants that at not too high H^+ ion concentrations mainly $H_2[Fe(CN)_6]^{2-}$ ions predominate in the solution, while at lower concentrations the $H[Fe(CN)_6]^{3-}$ ions prevail and the concentration of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ions is insignificant.

It has been shown by EMSCHWILLER and LEGROS [21] that the $H[Fe(CN)_6]^{3-}$ ions slowly decompose in a reversible reaction to iron(II)-aquopentacyano complex ions, according to the formula:



The rate constants depend on the H^+ ion concentration, indicating that the discussed reaction is really a hydrolytic decomposition of the $H[Fe(CN)_6]^{3-}$ ions, instead of the hydrolysis of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ions. From kinetical measurements carried out at pH 7.7 at 20° in 0.2 M hexacyanoferrate(II) solutions, the value of the equilibrium constant is $K = k/k' = 0.6 \cdot 10^{-5}/1200 = 0.5 \cdot 10^{-8}$. From this result it follows that when CN^- ions remain in the system, the rate of re-conversion is rather high. On the basis of chemical measurements, under the above-given conditions, the value of $3 \cdot 10^{-5}$ M was obtained for the equilibrium concentration of aquopentacyanide.

It was also proved by EMSCHWILLER [15] that the formation of the potassium iron(II) hexacyanoferrate(II) precipitate may be explained by the following decomposition reaction of iron(II) aquopentacyanide :



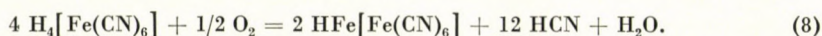
In the acid concentration range between 1 and 5 N, reaction (5) proved to be of zero order in respect to the H^+ ion concentration.

According to our investigations, in the pH range between 0 and 6, the rate of formation of potassium iron(II) hexacyanoferrate(II) is dependent on the pH, and shows a maximum (Fig. 9). This effect is due to two processes inde-

pendent of each other. On the one hand, the conversion of potassium hexacyanoferrate(II) into the corresponding complex acid, and through this latter into iron(II) aquopentacyano complex anion, is promoted by the H^+ ion concentration. On the other hand, the oxidation reaction of the Fe^{2+} ions formed in reaction (5) strongly depends on the pH:

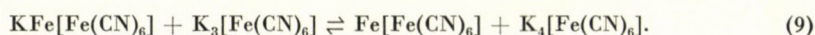


Thus, further increase of the acid concentration gives rise, instead of $K_2Fe[Fe(CN)_6]$, to the direct formation of Prussian blue. At the same time, the already formed precipitate is converted into Prussian blue by slow oxidation according to the overall reaction (22):



The results of our experiments revealed that the rate of the oxidation $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ has also a maximum depending on the pH.

In the knowledge of the above-discussed decomposition processes it can be readily understood that in the presence of hexacyanoferrate(II), particularly in the critical pH range, the rate of decomposition of potassium hexacyanoferrate(III) shows a sudden rise. Namely, owing to the formation of Prussian blue, the concentration of Fe^{3+} ions significantly increases compared with that of pure potassium hexacyanoferrate(III); since in the solution the concentration of hexacyanoferrate(III) ions and the ratio of [ox.] : [red.] is rather high, instead of Prussian blue mainly $Fe[Fe(CN)_6]$ is formed. The reaction can also be considered to take place in the following way:



This presumption is also supported by experimental data, namely, the ascendent branch (Fig. 5) of the curves representing the decomposition rate of hexacyanoferrate(III) and the curve sections (Fig. 9) corresponding to the oxidation of hexacyanoferrate(II) to Prussian blue are to be found almost in the same pH range. Consequently, the increased decomposition rate of hexacyanoferrate(III) is to be attributed to the presence and oxidation of hexacyanoferrate(II) to Prussian blue.

In order to decide whether the curves of maximum type presented in Figs. 7 and 8 are correlated with the absolute concentration of hexacyanoferrate(II) or with the relative amounts of the oxidized and reduced forms, the data in Fig. 10 are to be considered. It is seen from these data that the intensity of the developed blue colour depends also on the absolute concentration of hexacyanoferrate(II). The maximum values in Fig. 10 appear similarly at the hexacyanoferrate(II) concentration of $1 \cdot 10^{-2}$ M. Thus, it is very likely that in this phenomenon the absolute concentration of hexacyanoferrate(II) plays a

decisive role. Though in Fig. 7 the curve belonging to 0.1 M potassium hexacyanoferrate(III) shows a maximum value at a lower concentration of hexacyanoferrate(II), this can be attributed to the fact that at least the value of $[\text{ox.}] : [\text{red.}] = 20$ is necessary for the conversion of Prussian blue into the brown compound, i.e. for shifting the formula (9) to the right hand side.

At last, another observation is to be mentioned here. In the advanced stages of the reaction, the brown product assumed to consist of $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ was not decomposed by alkali as expected and experienced in the initial stage; only a slight colour change was perceptible, and some iron(III) hydroxide precipitated. Decomposition took place only after 20 to 24 hours to leave behind an unknown compound of pink colour. It is very likely that during long reaction periods not only the conversion $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ described in formula (9) takes place, but it is accompanied by some other reaction leading to the formation of a hexacyanoferrate complex.

In the lack of the knowledge of this mechanism, no far-reaching kinetical and reaction mechanical conclusions can be drawn from our experiments. Thus it cannot be decided either, whether the presence of hexacyanoferrate(III) affects solely the equilibrium of equation (9) or also the fundamental reaction (5) of the decomposition. In order to elucidate thoroughly the kinetical and reaction mechanical behaviour of the system hexacyanoferrate(II)- hexacyanoferrate(III)- Prussian blue, detailed experiments were undertaken; at the same time, it is hoped that the present investigations are sufficient for an understanding of the phenomena occurring during the dissolution of tungsten.

In the knowledge of the described experimental results, and considering the pH values resulting when the oxides are placed in a solution of hexacyanoferrate(III), it can be understood why the solutions containing MoO_2 or WO_2 , turn dark much quicker than those containing MoO_3 or WO_3 . Namely, the dissolution of the dioxides gives rise to the formation of hexacyanoferrate(II), and this compound is capable of appreciably increasing the rate of decomposition just in the actually resulting pH ranges.

2. Development of the decomposition conditions of complex cyanides, due to the dissolution reactions

It has been shown in our earlier papers [1—4] that when tungsten and molybdenum are dissolved in alkaline potassium hexacyanoferrate(III), depending on the ratio of the initial concentrations of the oxidizing agent and of the alkali, and taking into account the diffusion occurring in the direction of the phase interface and the stoichiometric factors of the dissolution reaction, various conditions may develop on the surface of the metal. By a combination of the functions obtained by measuring the changes of the electrode potentials of the metals [2] with the diffusion equations of FICK [2, 4], it was proved that

the oxidizing agent and the alkali reach the surface just in stoichiometric proportion if, in the case of tungsten,

$$K_W = \frac{c_1^0}{c_2^0} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{D_2}{D_1} = 2.00$$

and in the case of molybdenum

$$K_{Mo} = 1.85.$$

Here c_1^0 and c_2^0 denote the initial concentrations in moles per litre of potassium hexacyanoferrate(III) and potassium hydroxide, respectively; $n_1 : n_2 = 6/8$ is the stoichiometric molar ratio of the reaction, while D_1 and D_2 are the

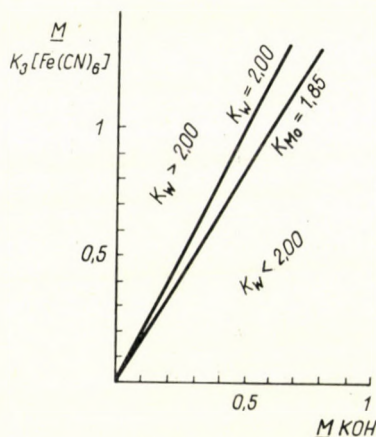


Fig. 11

diffusion coefficients of potassium hexacyanoferrate(III) and potassium hydroxide, respectively. It has also been proved [4] that if the initial molar ratios are $K_W > 2.00$ and $K_{Mo} > 1.85$, since the diffusion of the OH^- ions is the slower process, the oxidizing agent is in excess in the interfacial reaction zone. However, if the initial molar ratios are $K_W < 2.00$ and $K_{Mo} < 1.85$, the conditions are reversed, OH^- ions will be present in excess on the surface of the dissolving metal, and the concentration of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ions is approximately equal to zero in the liquid layer near the metal surface which determines the electrode potential [2].

Thus, the straight lines $K_W = 2.0$ and $K_{Mo} = 1.85$ divide into two parts the area which can be characterized by the possible molar concentrations of the oxidizing agent and alkali, respectively (Fig. 11).

The conditions developed on the metal surface in the various concentration ranges are shown in Fig. 12.

It can be easily understood from what has been said above that even when the etching of molybdenum and tungsten is carried out in an alkaline oxidizing

agent, certain conditions may exist which promote the described side reactions and the decomposition of complex cyanides. Namely, when the conditions $K_W > 2.00$ and $K_{Mo} > 1.85$ are fulfilled, the pH of the interfacial layer is shifted toward the acid region owing to the formation of molybdic and tungstic acids in the surface zone in the course of the dissolution process (Fig. 12). Thus, there is a possibility not only for the formation of the solid compound $(MeO_2)[Fe(CN)_6]$ (where $Me = W$ or Mo), but also for the start of the autocatalytic decomposition reactions discussed in connection with $K_3[Fe(CN)_6]$ and $K_4[Fe(CN)_6]$ in the experimental part. The side reactions take place even when the solution is stirred at a high r. p. m. This points to the fact that the rate of transport of the dissolving components to the surface by diffusion

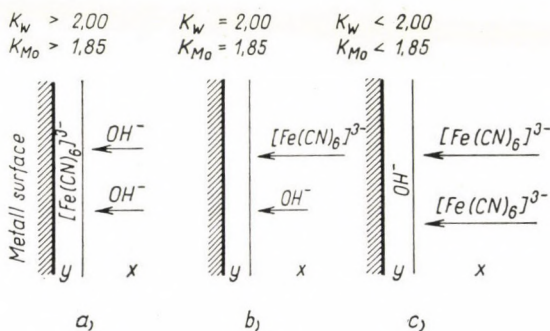
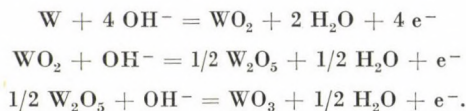


Fig. 12

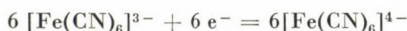
is even under such conditions by an order of magnitude lower than the rate of the surface reaction.

On the basis of the above results, the dissolution of the examined metals and metal oxides in the interfacial layer may be described by the equations shown below. These reaction equations characterize the mechanism of the oxidations, depending on the initial concentrations of the dissolving components. In developing the equations, the views of LATIMER [23] concerning the oxidation states of metals in aqueous solutions were taken into account.

a.) If $K_W < 2.00$ and $K_{Mo} < 1.85$, respectively, in presence of excess OH^- ions (Fig. 12, curve c), e.g. for tungsten, we may write:



The electrons retained in the metal during the oxidation stages which proceed in several steps are accepted by the system hexacyanoferrate(III)-hexacyanoferrate(II):

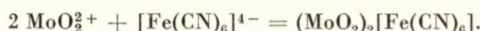
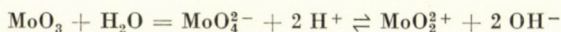
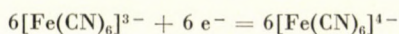
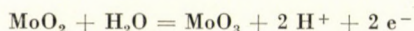
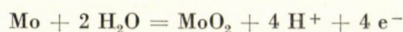


while the formed WO_3 is readily dissolved by the excess of potassium hydroxide:



b.) If $K_W > 2.00$ and $K_{\text{Mo}} > 1.85$, respectively, in the presence of excess $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ions (Fig. 12, curve a), e.g. for molybdenum, the following considerations apply.

In our studies referring to the measurement of electrode potentials [2, 3] it has been shown that in the case of the initial mole ratios $K_W < 2.00$ and $K_{\text{Mo}} < 1.85$, during the dissolution reaction, the concentration of hexacyanoferrate(III) ions is in the order of magnitude of 10^{-6} and 10^{-7} M, respectively, in the liquid layer adjacent to the metal surface which determines the electrode potential. Similarly, also the surface concentration of OH^- ions is of an identical order of magnitude when the dissolution is carried out at the initial molar ratios of $K_W > 2.00$ and $K_{\text{Mo}} > 1.85$, respectively. This order of magnitude is, in turn, identical with the concentration $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ M, obtained from the ionic product of water, and the reaction occurring on the surface can be considered in first approximation in a way that, instead of potassium hydroxide, water is the actual reaction partner in the oxidation. Thus, we may write:



Thus, in the case of the initial concentration ratios of $K_W > 2.00$ and $K_{\text{Mo}} > 1.85$, during the dissolution process such conditions are developed in the immediate vicinity of the surface of the dissolving metal which have been experienced when placing the metals and metal oxides in a neutral solution of potassium hexacyanoferrate(III). Consequently, the above-described autocatalytic decomposition of potassium hexacyanoferrate(III) is started by the acidic pH developed in the interfacial zone and by the hexacyanoferrate(II) ions produces as the results of the dissolution process. The reaction products undergo further decomposition in the alkaline medium leading to the formation of iron(III) hydroxide and potassium cyanide.

The concluding part of this series of communications will deal with the mechanism of etching exposing the crystal structure, and that of polishing by dissolution, in the light of results obtained by X-ray diffraction and microscopic investigations on tungsten monocrystals.

SUMMARY

The etching and polishing dissolution of tungsten and molybdenum in alkaline solutions of potassium hexacyanoferrate(III) is accompanied by side reactions. At definite concentration ratios of the oxidizing agent to alkali, potassium cyanide and iron(III) hydroxide are formed in the solution, and a solid intermediate is produced on the surface of the metals. It was proved that this product is molybdenum iron(II) cyanide, and tungsten iron(II) cyanide, respectively, and that potassium cyanide and iron(III) hydroxide originate from the autocatalytic decomposition of the complex cyanide.

It was found that the decomposition of potassium hexacyanoferrate(III) leading to $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mainly depends on the content of hexacyanoferrate(II) and on the pH. In acidic medium (in the vicinity of pH 2), the oxidative decomposition of the complex acid formed from potassium hexacyanoferrate(II) is the quicker process, and the Fe^{3+} ions produced appreciably promote the decomposition of potassium hexacyanoferrate(III). The rate of decomposition of hexacyanoferrate(III) reveals a maximum in the same pH range where the oxidative conversion $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ has maximum velocity.

It is shown that conditions promoting the autocatalytic decomposition of the complex cyanides may exist in the immediate vicinity of the metal surface even if an alkaline oxidizing agent is used for the dissolution.

REFERENCES

1. NEUGEBAUER, J., KISS, A.: *Acta Chim. Hung.* **44**, 241 (1965).
2. KISS, A., NEUGEBAUER, J.: *Acta Chim. Hung.* **44**, 253 (1965).
3. KISS, A.: *Acta Chim. Hung.* **45**, 1 (1965).
4. KISS, A.: *Acta Chim. Hung.* **45**, 267 (1965).
5. Cf. the review of literature given in [1].
6. GMELINS *Handbuch der anorganischen Chemie*. Eisen, Teil B. 1932. p. 562—670.
7. KOLTHOFF, I. M.: *Z. anorg. Chem.* **110**, 147 (1920).
8. SCHNEIDER, M.: *Z. physik. chem. Unterr.* **39**, 273 (1926).
9. CAMBI, L., BERTORELLE, E., MARZORATI, C.: *Gazz. chim. ital.* **78**, 448 (1948).
10. WET, J. F., ROLLE, R.: *Z. anorg. allg. Chem.* **336**, 96 (1965).
11. GRUBE, G.: *Z. anorg. Chem.* **84**, 190 (1913).
12. BUDLER, J. A. V., DAVIES, G. P.: *J. chem. Soc.* **125**, 1103 (1924).
13. ADAMSON, A. W.: *J. phys. Chem.* **56**, 858 (1952).
14. REITEN, H., KUMMER, U. V.: *Liebigs Ann.* **469**, 40 (1929).
15. EMSCHWILLER, G.: *Compt. rend.* **236**, 72 (1953).
16. PURI, B. R., SHARMA, L. R., SINGH, D. D.: *J. Indian chem. Soc.* **35**, 765 (1958).
17. JORDAN, J., EWING, G. J.: *Inorg. Chem.* **1**, 587 (1962).
18. KOLTHOFF, I. M., TOMSICEK, Wm. J.: *J. phys. chem.* **39**, 955 (1935).
19. LANDFORD, O. E., KIEHL, S. J.: *J. phys. chem.* **45**, 300 (1941).
20. NEKRASOV, B. V., ZOTOV, G. V.: *J. applied chem. USSR* **14**, 264 (1941).
21. EMSCHWILLER, G., LEGROS, J.: *Compt. rend.* **241**, 44 (1955).
22. MITRA, R. P., JAIN, D. V. S., BANERJEE, A. K., RAGHAVACHARI, K. V.: *Nature* **200**, 163 (1963).
23. LATIMER, W. M.: *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions*. New York 1952. p. 264.

Реакции вольфрама, молибдена и их оксидов в системе Калий-гексацианоферрат(III)-Алкали-Вода, V

Исследование в течение периода растворения металлов и металлоксидов происходящих реакций разложения комплексных цианидов

A. B. KISS

Закладка. При травлении или полировочного растворения вольфрама или молибдена в щелочном калийгексацианоферрате(III) протекают также некоторые побочные реакции. При определенных концентрационных соотношениях окислителя и щелочи образуются $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и KCN , а на поверхности металлов — твердые промежуточные продукты. Установили, что такими твердыми продуктами являются железистосинеродистый молибденит и железистосинеродистый вольфрамит. Кроме этого выяснили, что $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и KCN образуются вследствие автокаталитического разложения комплексных цианидов.

Установили также, что разложение железистосинеродистого калия в $\text{Fe}^{\text{III}} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ зависит, в первую очередь, от содержания феррицианида и от pH среды. То есть, в кислой среде (в области pH 2) окислительный разложение, образующейся из железистосинеродистого калия, комплекс-кислоты является более быстрым процессом и образовавшиеся Fe^{3+} ионы в значительной степени ускоряют разложение железистосинеродистого калия. Скорость разложения феррицианида показывает максимум в том интервале pH, в котором скорость окислительного перехода $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ также является наибольшей.

Показали, что в области непосредственно близкой к поверхности металла, в случае растворения в щелочном окислительном агенте, также могут иметь место такие условия, которые способствуют автокаталитическому разложению комплексных цианидов.

Реакции вольфрама, молибдена и их оксидов в системе

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — щелочь — H_2O , V

Исследование реакций разложения комплексных цианидов, наступающих в течение растворения металлов и их оксидов

A. B. KISS

Резюме. В ходе травления или полировочного растворения вольфрама или молибдена в щелочном растворе железистосинеродистого калия, могут иметь место и определенные побочные реакции. В случае определенных соотношений концентраций окисляющего агента и щелочи, в растворе образуются $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и KCN , а на поверхности металлов — твердые промежуточные продукты. Установили, что такими твердыми продуктами являются железистосинеродистый молибденит и железистосинеродистый вольфрамит. Кроме этого выяснили, что $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и KCN образуются вследствие автокаталитического разложения комплексных цианидов.

Установили также, что разложение железистосинеродистого калия в $\text{Fe}^{\text{III}} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ зависит, в первую очередь, от содержания феррицианида и от pH среды. То есть, в кислой среде (в области pH 2) окислительный разложение, образующейся из железистосинеродистого калия, комплекс-кислоты является более быстрым процессом и образовавшиеся Fe^{3+} ионы в значительной степени ускоряют разложение железистосинеродистого калия. Скорость разложения феррицианида показывает максимум в том интервале pH, в котором скорость окислительного перехода $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ также является наибольшей.

Показали, что в области непосредственно близкой к поверхности металла, в случае растворения в щелочном окислительном агенте, также могут иметь место такие условия, которые способствуют автокаталитическому разложению комплексных цианидов.

András B. Kiss; Budapest IV., Újpest, Váci út 77, HIKI

DETERMINATION OF THE DISTRIBUTION COEFFICIENT, DIMERIZATION AND ACIDIC DISSOCIATION CONSTANTS OF DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID, AND OF THE ASSOCIATION CONSTANT OF DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID AND TRI-*N*-BUTYL PHOSPHATE

E. SZABÓ and J. SZABON

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

Received May 17, 1965

Recently, alkyl phosphates have found wide application both in various analytical separations and in solving tasks in chemical processing operations. Mixtures of dialkyl phosphoric acid and trialkyl phosphate are utilized in the preparation of uranium compounds of nuclear reactor purity [1]. Alkyl phosphates proved to be of particular interest in the field of the extraction with mixed solvents. Experiments with a mixture of di-*n*-butyl phosphoric acid (DBP) and tri-*n*-butyl phosphate (TBP) as the extracting agent showed that for some metals (such as uranium) the distribution coefficients were higher while in other cases lower than those measured with the individual extracting agents separately [2].

Laboratory tests carried out by us concerning the extraction properties of trivalent rare earth metals have shown that when a mixture of DBP and TBP is used, the distribution coefficients are decreased [10]. A prerequisite to elucidate the mechanism of extraction is the knowledge of the role of solvents and diluting agents. The knowledge of the distribution coefficients, dimerization and acidic dissociation constants, further, in the case of solvent mixtures, the knowledge of the association constants make possible to clarify the part-processes. With the purpose of a further investigation of the extraction properties of rare earth metals, the physico-chemical constants of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid were established.

Experimental technique, symbols

The measurements were carried out with purified substances at 25°C.

The di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid used (AERE, Harwell) had no activity after washing with alkali, acid, and 5 to 7 times with water. Solutions of higher concentration were prepared by mixing the substance with inactive D2EHPA (Union Carbide Corp.) washed with water.

The neutral components: tri-*n*-butyl phosphate (Fluka A. G.), benzene, and carbon tetrachloride (Reanal) of analytical grade were purified by conventional methods (washing with acid, alkali and water).

For the measurements of the activity, a 4π counter was employed. The statistical error was $\pm 10\%$, due to the low specific activity. Measurements of the pH values, and control titrations were carried out with a Radiometer Titrigraph (error: $\pm 0.5\%$).

Let us introduce the symbols

HA for D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid),

H_2A_2 for the dimer,

C_A for the total concentration of D2EHPA,

C and C_o for the equilibrium concentration of the acid (D2EHPA) measured in the aqueous and organic phases, respectively;

the brackets $[]$ and $[]_o$ denote the equilibrium concentrations of the aqueous and organic phases, respectively, and q is the partition quotient $= \frac{C_o}{C}$.

TBP tri-*n*-butyl phosphate,

$$K_2 = \frac{[H_2A_2]_o}{[HA]_o^2} \text{ the dimerization constant,}$$

$$K_d = \frac{[HA]_o}{[HA]} \text{ the distribution coefficient,}$$

and finally,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ the acidic dissociation constant.}$$

Measurement of the constants

In the present investigations the DYRSSEN method [3] was used with slight modifications. The distribution values were established with the aid of D2EHPA labelled with ^{32}P isotope, where the total concentration of D2EHPA was the varying parameter, or the concentration of TBP was varied, while the concentration of D2EHPA was kept constant. The desired constants were then obtained by the "curve fitting" method [8].

(a) The dimerization constants (K_2) were obtained with the aid of the series of measurements presented in Table I.

The concentration of D2EHPA was varied between 10^{-4} and 1.0 mole (diluting agent: 1. benzene, 2. carbon tetrachloride). On shaking the samples 30 minutes with an aqueous phase of identical ionic strength (0.2 mole $HClO_4$), and measuring the activities after the separation of the phases, the value of q can be calculated by the formula:

$$\log q - \log \frac{K_d}{q} = \log \left(1 + 2 K_2 \frac{K_d}{q} \frac{C_o}{q} \right),$$

Table I

Distribution of D2EHPA between 0.2 M HClO₄ and benzene and carbon tetrachloride, respectively, in function of the D2EHPA concentration at 25°
(Phase ratio 1 : 3)

(a) In benzene

(b) In carbon tetrachloride

log C _o	log q	log $\frac{C_o}{q}$	log C _o	log q	log $\frac{C_o}{q}$
-2.00	1.92	-3.92	+0.04	2.36	-2.32
-2.30	1.81	-4.11	-1.26	1.74	-3.00
-3.01	1.42	-4.43	-1.57	1.60	-3.17
-3.11	1.37	-4.48	-2.02	1.41	-3.43
-3.31	1.39	-4.70	-2.32	1.31	-3.63
-3.40	1.32	-4.72	-2.63	1.28	-3.91
-3.60	1.36	-4.96	-3.13	1.22	-4.35
-3.72	1.28	-5.00	-3.43	1.25	-4.68
-4.01	1.33	-5.34	-3.48	1.27	-4.75
-4.32	1.28	-5.60	-3.73	1.25	-4.98
-4.61	1.26	-5.87			
-5.10	1.34	-6.44			

$$\text{where } \varphi = 1 + \frac{K_a}{[H^+]}$$

When the curve of the distribution coefficient, is plotted against the concentration of the aqueous phase, according to the formula, in the form of $\log q$ vs. $\log \frac{C_o}{q}$, and is combined with the form $\log Y = \log (1 + X)$, the value of $\log \frac{K_d}{\varphi}$ can be obtained from the horizontal asymptote, while the value of $-\log 2 K_2 \frac{K_d}{\varphi}$ from the point of intersection of the asymptotes (see Fig. 1 and 2).

The dissociation constant of the acid had been reported only for 70% aqueous ethanol solution (pK = 3.20 [7]). Therefore, it was necessary to measure the pK also in pure aqueous solution. The determination was carried out by potentiometric titration (sodium hydroxide; glass-calomel electrode pair). The value of pK was calculated from the pH of half-neutralization by the formula

$$pK = pH + \log [HA] - \log [A^-]$$

$$pK = 2.85 \pm 0.05$$

On establishing the value of pK by a less accurate method, by a series of measurements of the distribution, similar data were obtained. According to

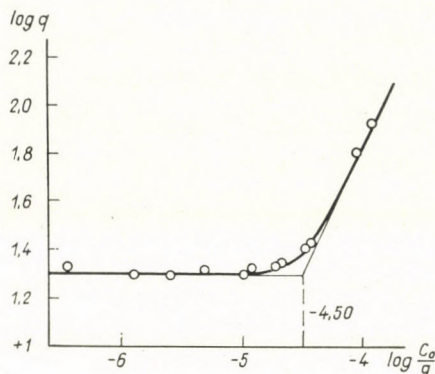


Fig. 1. Distribution coefficient between benzene and 0.2 M HClO₄ vs. the D2EHPA concentration

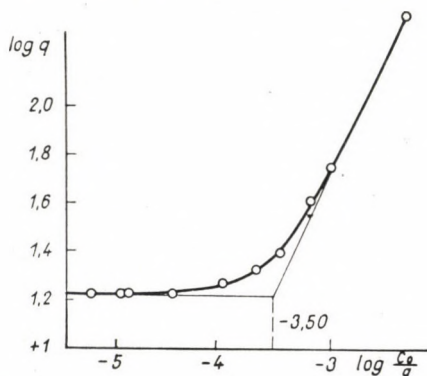


Fig. 2. Distribution coefficient between CCl₄ and 0.2 M HCl vs. the D2EHPA concentration

our experiences, inaccuracies were due to slight hydrolysis of D2EHPA (degree of hydrolysis: about $5 \cdot 10^{-3}$).

Under the conditions applied, the value of φ can be taken to be equal to unity.

$$\log K_d, \text{ in benzene solution: } +1.30 \pm 0.04$$

$$\log K_d, \text{ in CCl}_4 \text{ solution: } +1.22 \pm 0.03$$

$$\log 2 K_2 K_d, \text{ in benzene: } +4.50 \pm 0.10$$

$$\log 2 K_2 K_d, \text{ in CCl}_4: +3.50 \pm 0.08$$

From these

$$\log K_2 = +2.90 \pm 0.14 \text{ in benzene, and}$$

$$\log K_2 = +1.98 \pm 0.11 \text{ in carbon tetrachloride.}$$

(b) The formation of the association D2EHPA—TBP was investigated at constant concentration of D2EHPA ($1.4 \cdot 10^{-3}$ mole). At lower concentra-

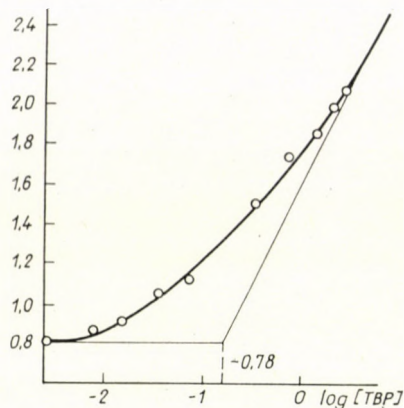


Fig. 3. Distribution of D2EHPA plotted against the TBP concentration in benzene solution at 25°

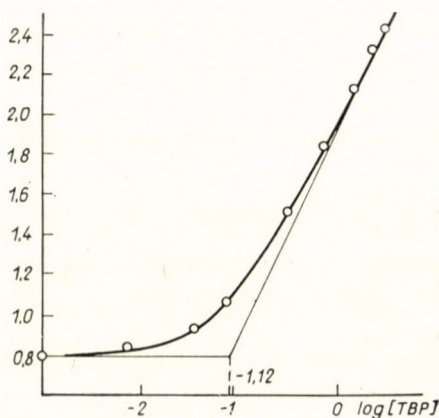


Fig. 4. Distribution of D2EHPA plotted against the TBP concentrations, in carbon tetrachloride solution at 25°

tions the measurements could not be evaluated due to the very small specific activities. Therefore, dimerization which was under such conditions already as high as $\sim 20\%$, could not be taken into consideration. Varying the TBP concentration of the organic phase (neglecting the low water-solubility of TBP), the distribution of the activity is obtained, similarly to the preceding case, as follows:

$$q = \frac{K_d}{\varphi} (1 + K_{\text{TBP}} [\text{TBP}]_o)$$

where

$$K_{\text{TBP}} = \frac{[\text{D2EHPA} \cdot \text{TBP}]_o}{[\text{D2EHPA}]_o \cdot [\text{TBP}]_o}$$

When $\log q$ is plotted against $\log [\text{TBP}]_0$, and using the above-described way of solution, we obtain:

$\log K_{\text{TBP}}$, in benzene solution: $+0.78$

$\log K_{\text{TBP}}$, in CCl_4 solution: $+1.12$

(see Figs. 3 and 4, Table II).

Table II

Distribution of D2EHPA, plotted against the TBP concentrations at 25°, between 5 ml of 0.2 M HClO_4 and 5 ml of TBP-benzene solution (a), and 5 ml of TBP-carbon tetrachloride solution (b), respectively.
(D2EHPA: $1.4 \cdot 10^{-3}$ M)

(a)			(b)		
ml of TBP,	$\log [\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}]_0$	$\log q$	ml of TBP	$\log [\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}]_0$	$\log q$
4	+0.437	2.072	4	+0.437	2.408
3	+0.313	1.982	3	+0.313	2.327
2	+0.136	1.828	2	+0.136	2.139
1	-0.165	1.713	1	-0.165	1.837
0.5	-0.466	1.533	0.5	-0.466	1.506
0.1	-1.165	1.136	0.1	-1.165	1.056
0.05	-1.466	1.081	0.05	-1.466	0.923
0.02	-1.863	0.912	0.01	-2.165	0.858
0.01	-2.165	0.885	0		0.773
0		0.861	0		0.798
0		0.803			

Discussion

DYRSSEN investigated the interaction of di-*n*-butyl phosphoric acid and tri-*n*-butyl phosphate, by measuring the distribution by radioactive indication [3, 4]. His results showed a high-degree dimerization of DBP in apolar solvents (the value of K_2 being in the order of magnitude 10^7), and the extent of the interaction of DBP and TBP was determined.

Similar results were obtained by HARDY and SCARGILL [5] in the case of DBP. The dimerization constant of the acid was found to lie between 10^5 and 10^7 , in various apolar solvents.

Comparing the values obtained for the dimerization constants of D2EHPA with the corresponding data of DBP [3] it is seen that D2EHPA forms dimer to an extent smaller than DBP does, which latter has shorter carbon chain and

lower pK . This behaviour is in accordance with previous experiences concerning the dimerization of homologous acids (K_2 decreases as the pK becomes higher). On the other hand, the effect of the solvent does not fit in the picture obtained with DBP [4], because the condition $\frac{K_2}{K_d^2} = \text{constant}$ was not fulfilled.

Determinations of the molecular weight carried out by PEPPARD and co-workers by isothermal distillation [9] proved that D2EHPA is present in apolar solvents as a dimer. Listing the diluting agents in the order of their effect inhibiting the dimerization, a reversed order was found for benzene and carbon tetrachloride. This may be ascribed to the fact that non-aqueous conditions were not ensured. Dimerization in *n*-octane was detected by BAES [6] by isopiestic measurements even in the case of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA), and for the value of the constant the order of magnitude of 10^4 was given.

Though our experiments were made with two solvents only, the results may permit the conclusion that the solvate formed between carbon tetrachloride and D2EHPA is more stable ($\log K_2 = 1.98$) than that formed with benzene, which latter solvent is otherwise of identical behaviour from the aspect of distribution (the $\log K_d$ values are about the same within the limit of error). This problem would be worth of more detailed investigations which are, however, beyond the scope of the present work.

From the discussion under (a) and (b) it can be seen that in apolar solvents, under normal conditions, the formation of the associate with tri-*n*-butyl phosphate is rather insignificant compared with the dimerization of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. The ratio of the constants is about 1 : 100 in favour of the dimerization.

SUMMARY

The degree of dimerization of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) has been determined in benzene and carbon tetrachloride solutions. Also the degree of interaction of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri-*n*-butyl phosphate (TBP) was studied in benzene and carbon tetrachloride solutions, under conditions of low dimerization. The determinations based on the measurement of distribution have been carried out with the aid of D2EHPA labelled with ^{32}P . The desired dimerization, association and partition constants were obtained by the "curve fitting" method.

The following results were found:

- $\log K_2 = + 2.90 \pm 0.14$ in benzene solution
- $\log K_2 = + 1.98 \pm 0.11$ in CCl_4 solution
- $\log K_{TBP} = + 0.78$ in benzene solution*
- $\log K_{TBP} = + 1.12$ in CCl_4 solution*
- $\log K_d = + 1.30 \pm 0.04$ between benzene and 0.2 *M* $HClO_4$,
- $\log K_d = + 1.22 \pm 0.03$ between CCl_4 and 0.2 *M* $HClO_4$.

Dissociation constant of D2EHPA:

$$pK_a = 2.85 \pm 0.05.$$

* Approximative values.

REFERENCES

1. SZABÓ, E., BAKOS, L., CZEGLÉDI, B., FODOR, M., MÜLLER, P.: Recent results in the processing of Hungarian uranium ores. Third United Nat. Internat. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, A. Conf. 28/P/450 (1964).
2. BAES, C. F. JR.: J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 707 (1962).
3. DYRSSEN, D.: Acta Chem. Scand. **11**, 1771 (1957).
4. DYRSSEN, D., LIEM DJIET HAY: Acta Chem. Scand. **14**, 1091 (1960).
5. HARDY, C. J., SCARGILL, D.: J. Inorg. Nucl. Chem. **11**, 128 (1959).
6. BAES, C. F. JR.: J. Phys. Chem. **66**, 1629 (1962).
7. BLAKE, C. A., JR., BAES, C. F. JR., BROWN, K. B., COLEMAN, C. F., WHITE, J. C.: Proc. Second Internat. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, **28**, 289 (1958).
8. SILLÉN, L. G.: Acta Chem. Scand. **10**, 186 (1956).
9. FERRARO, J. R., MASON, G. W., PEPPARD, D. F.: J. Inorg. Nucl. Chem. **22**, 285 (1961).
10. BAKOS, L., SZABÓ, E., ANDRÁS, L., IYER, N.: Proc. Symposium on Coordination Chemistry, Tihany, Hungary. 1964. 241. Akadémiai Kiadó 1965.

Bestimmung der Dimerisations-, Verteilungs- und sauren Dissoziationskonstanten der Di-(2-äthyl)-hexylphosphorsäure und der Assoziationskonstanten der Di-(2-äthyl)-hexylphosphorsäure und des Tri-n-butylphosphats

E. SZABÓ und J. SZABON

Zusammenfassung. Es wurde der Grad der in den Benzol- und Kohlenstofftetrachloridlösungen der Di-(2-äthyl)-hexylphosphorsäure auftretenden Dimerisation bestimmt, und auch das Maß der gegenseitigen Wirkung der Di-(2-äthyl)-hexylphosphorsäure und des Tri-n-butylphosphats bei geringer Dimerisation gleichfalls in ihren Benzol- und Kohlenstofftetrachloridlösungen untersucht. Die auf Verteilungsmessung ruhende Bestimmung wurde unter Anwendung von mit ^{32}P markierter Di-2-äthylhexylphosphorsäure (D2EHPA) durchgeführt. Die gewünschten Dimerisations-, Assoziations- und Verteilungskonstanten wurden mittels der »curve fitting« Methode erhalten:

Ergebnisse:

$$\begin{aligned} \log K_2 &= +2,90 \pm 0,14 \text{ (in Benzollösung), bzw.} \\ \log K_2 &= +1,98 \pm 0,11 \text{ (in Kohlenstofftetrachloridlösung)} \\ \log K_{\text{TBP}} &= +0,78 \text{ (in Benzollösung)*} \\ \log K_{\text{TBP}} &= +1,12 \text{ (in Kohlenstofftetrachloridlösung)*} \\ \log K_d &= +1,30 \pm 0,04 \text{ zwischen Benzol und } 0,2 \text{ M Perchlorsäure} \\ \log K_d &= +1,22 \pm 0,03 \text{ zwischen Kohlenstofftetrachlorid und } 0,2 \text{ M Perchlorsäure.} \end{aligned}$$

Dissoziationskonstante von D2EHPA

$$\text{p}K_a = 2,85 \pm 0,05$$

Определение констант димеризации, распределения и кислотной диссоциации ди-(2-этил)-гексил-фосфорной кислоты, а также константы ассоциации ди-(2-этил)-гексил-фосфорной кислоты и три-н-бутил-фосфата

Э. САБО и Я. САБОН

Резюме. Определена степень димеризации ди-(2-этил)-гексил-фосфорной кислоты в бензольном и CCl_4 растворах. Наряду с пренебрежимо малой степенью димеризации, исследована также степень взаимодействия ди-(2-этил)-гексил-фосфорной кислоты и три-н-бу-

* Annähernde Werte

тил-фосфата в бензольных и CCl_4 растворах. Определение, основанное на измерениях распределения, проводили с использованием Д2ЕНРА, меченной ^{32}P . Искомые константы димеризации ассоциации и распределения получены «curve fitting» способом:

Величины:	$\log K_2 = +2,90 \pm 0,14$	в бензольном и
	$\log K_2 = +1,98 \pm 0,11$	CCl_4 растворах
* $\log K_{\text{ТВР}}$	$= +0,78$	в бензольном р-ре
* $\log K_{\text{ТВР}}$	$= +1,12$	в CCl_4 растворе
$\log K_d$	$= +1,30 \pm 0,04$	в р-ре бензол — (0,2 М HClO_4)
$\log K_d$	$= +1,22 \pm 0,03$	в растворе CCl_4 (0,2 М HClO_4)

Константа диссоциации Д2ЕНРА: $\text{pK}_a = 2,85 \pm 0,05$

Elek SZABÓ	} Budapest XII., Konkoly Thege u.
János SZABON	

* — Приближенная величина

APPLICATION OF THE MOVING BOUNDARY METHOD TO THE DETERMINATION OF THE TRANSFERENCE NUMBERS OF IONS IN CONCENTRATED AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS PART I

J. TAMÁS, O. KAPOSÍ and P. SCHEIBER

(Department of Physical Chemistry and Radiology, L. Eötvös University and Electrochemical Research Group of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received December 22, 1965

Introduction

For the study of transport phenomena in electrolytes it is necessary to know the transference numbers, i.e., the proportion of current carried by the various species of ions. This is necessary when:

1. calculating ionic mobilities from conductivity data;
2. carrying out calculations concerning isothermal diffusion potential, (liquid junction potentials, potentials formed in solutions in the gravitational field or exposed to centrifugal forces);
3. carrying out calculations related to the thermoelectromotive force, in the first place, when calculating heats of transfer and entropies of transport [1].

The literature contains ample data on transference numbers for dilute solutions; however, there are very few reliable data available for transference numbers in concentrated strong electrolytes, in spite of the attached great practical importance.

There are three well-known fundamental methods for the determination of transference numbers:

- (a) HITTORF's analytical method which gives, in general, rather unreliable results;
- (b) a method of greatly limited applicability based on the measurement of the electromotive force of galvanic concentration cells;
- (c) the moving boundary method, used extensively for dilute solutions, which gives the most reliable and most accurate results.

When working with concentrated solutions, the experimental difficulties are always greater — with all three methods — than with dilute solutions. Thus, not even the moving boundary method was believed to be suitable for concentrations above 0.2 mole per litre either at the time when the method was first developed, or when it was later improved, though systematic studies of

this type have not been published. In recent years some successful attempts have been reported [2, 3] in this field which gave us the impetus to start a detailed study for clarification of the conditions under which the moving boundary method is applicable to the determination of transference numbers in concentrated solutions.

In the present paper a discussion of some related theoretical problems is given and the theory and practice of the indirect moving boundary method is surveyed. In addition we shall describe the experimental results obtained with concentrated aqueous solutions of RbCl and CsCl.

Theoretical

1.

From the theory of the moving boundary method it is possible to draw conclusions on the experimental difficulties encountered in the study of concentrated solutions, while it appears on the other hand that the fundamental correlations on which this method is based are in need of supplementation.

The foundations of the theory of the moving boundary method were laid by KOHLRAUSCH [4] and WEBER [5, 6] in their work dealing with the movements of ions in an electric field. In 1910 LEWIS supplemented the theory of the method with his calculations which accounted also for the volume changes during electrolysis, *i.e.*, for the movement of the solvent [7]. In their classic paper published in 1932, MACINNES and LONGSWORTH [8] presented a detailed description of the experimental technique of the method together with a thorough and — in those days — most up-to-date discussion of its theoretical background. In 1962 BEARMAN [9] subjected this theory to re-examination on basis of the results of irreversible thermodynamics. The fundamental correlations of the method on which the determination of the transference numbers is based, were studied by HAASE in 1963 [1] from the point of view of the problems of concentrated solutions, where dissociation is incomplete. However, the conceptions developed so far, to account for solvent movement are still in need of improvement. In the following we wish to present suggestions for such a correction; in order to do this, first a brief summary of the fundamental correlations of the method is given.

The solution of the electrolyte to be examined, AX , is placed into a vertical tube of uniform cross-section; the solution of an expediently chosen electrolyte, BX is placed above it (descendent boundary) and with the help of suitable electrodes a current is applied.

It is an experimentally proved fact [10] that under suitably chosen conditions, the concentration distribution in the vicinity of the boundary of the two salt solutions will reach a constant value if the current density, I , is constant,

and that the boundary will move at a constant rate, v , relative to the apparatus (stationary state).

The constant nature of the concentration distribution in the moving boundary layer and in its environment is expressed by the following equations [6, 9]:

$$c_i = f_i(x-vt); \quad (i = A, B, X) \quad (1)$$

from which it follows that

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -v \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2)$$

and by using the continuity equation

$$-v \frac{\partial c_i}{\partial x} = - \frac{\partial c_i u_i}{\partial x} \quad (3)$$

where c is the concentration, and u denotes the linear velocity relative to the apparatus as to an external coordinate system (x).

The solutions of Eq. (3) are if the condition v constant is fulfilled:

$$c_i v = c_i u_i + K_i \quad (4)$$

where K is the corresponding integration constant.

If we assume that at a suitably great distance from the boundary in AX $c_B = 0$ and in BX $c_A = 0$ then $K_A = K_B = 0$, and thus:

$$v = u_A = u_B \quad (5)$$

Therefore, under the above stationary conditions, the measurable v velocity of the boundary and the velocity of the ions relative to the apparatus are equal.

We accept for the transference number HITTORF's definition*, i.e., under the transference number of an ionic species, i , in a given solution, we understand the following proportion of the total current:

$$T_i = \frac{I_i}{I}. \quad (6)$$

* This quantity is just as arbitrary as the transference number studied in any other reference system [11], while at the same time this choice is expedient considering that this quantity may be brought in close connection with all three fundamental methods: Beside HITTORF's method, the technique based on the measurement of the electromotive force gives directly the same quantity [12], while it has been shown above that the result of the moving boundary method becomes independent of the experimental conditions when converted into such transference numbers.

On the other hand [13, 1], in the case of incomplete dissociation, the HITTORF's transference number is the "gross transference number", that is, it includes in all three methods also the movement of the undissociated particles.

Here the $\mathbf{I}_i$ component of the current density is measured in a coordinate system attached to the whole of the solvent. Consequently:

$$\mathbf{I}_i = z_i c_i \mathbf{v}_i F \quad (7)$$

where $\mathbf{v}_i$ is the velocity of the i -th ionic species relative to the solvent when the current density is $\mathbf{I}$; z_i is the charge of the ion, and F is Faraday's number.

(The value of $\mathbf{I}$ is independent of the choice of the reference coordinate system.)

For the transference number of the ionic species A , the following expression is obtained from Equation (6) and (7):

$$T_A = z_A c_A \mathbf{v}_A \frac{F}{\mathbf{I}} \quad (8)$$

If the linear velocity of the solvent with reference to the apparatus is $\mathbf{u}_0$ within the pure AX solution, then:

$$T_A = z_A c_A \frac{F}{\mathbf{I}} (\mathbf{u}_A - \mathbf{u}_0) \quad (9)$$

and from Eq. (5):

$$T_A = z_A c_A \frac{F}{\mathbf{I}} (\mathbf{v} - \mathbf{u}_0) \quad (10)$$

which means that for the calculation of T_A , besides the boundary velocity, the average velocity of the solvent molecules in the solution of AX must also be known.

The value of $\mathbf{u}_0$ depends on the experimental conditions, such as the electrode processes, the indicator electrolyte, etc. To account for the displacement of the solvent, LEWIS' volume correction is applied [7] which, in this case, is:

$$T_A = T_A^* - c_A \Delta V \quad (11)$$

where

$$T_A = z_A^* c_A \frac{F}{\mathbf{I}} \mathbf{v} \quad (12)$$

known as the "apparent" transference number.

From Eq. [10], the correlation between ΔV and $\mathbf{u}_0$ is the following*:

$$\Delta V = z_A \frac{F}{\mathbf{I}} \mathbf{u}_0 \quad (13)$$

* A physical interpretation of ΔV will be given below.

In concentrated solutions LEWIS' volume correction (see Eq. (11)) greatly affects the value of the transference number, thus in such cases it is far more important to take into consideration the movement of the solvent.

It has been shown by BEARMAN [9], that LEWIS, when calculating correction (13), had implicitly assumed that the partial molar volumes of the components at the boundary of the two salt solutions were constant. BEARMAN arrived at this conclusion from the fact that he had to accept this assumption to succeed in calculating the solvent velocity across the boundary. However, since the mixing of electrolytes is generally accompanied by an excess volume effect, LEWIS' correction is not generally valid.

However, if we start from the experience that under stationary conditions the boundary layer travels in the tube without structural change, its volume must be constant in time, and the velocity of the solvent inside the pure AX and BX solutions can be calculated without neglect, even when the formation of the boundary layer is accompanied by an excess change of the volume.

To simplify the calculation which would serve to illustrate the validity of the above statement, we shall assume univalent ions and complete dissociation; the general validity of the calculation for multivalent ions can be demonstrated without difficulty.

Let us consider a cylindrical vessel with uniform cross-section, the bottom of which is closed by an Ag electrode (anode), covered with the sparingly soluble crystals of AgX ; the next layer above it is the solution of BX , followed by the solution to be examined, AX . Between the two solutions the ternary boundary layer of finite thickness is to be found and let a current of constant I current density flow through the cell. We shall assume the existence of a stationary state, *i.e.*, that the boundary layer migrates towards the cathode with constant velocity and constant volume.

For the calculation of u_0 we shall add up those volume effects in solution AX which produce a displacement of the solvent relative to the apparatus per unit time in the direction of the cathode.*

It follows from the volume effect of the electrode process that

$$\frac{I}{F} (V_{AgX} - V_{Ag} - T_X^{BX} \bar{V}_X^{BX})$$

and from the migration of the X ions through the boundary:

$$\frac{I}{F} (\bar{V}_X^{BX} - \bar{V}_X^{AX}),$$

* In agreement with HITTORF's definition of the transference number, the movement of the solvent due to the solvation of the ions is not considered separately.

and owing to the conductance inside the solution AX

$$\frac{I}{F} (T_X^{AX} \bar{V}_X^{AX} - T_A \bar{V}_A^{AX}).$$

In these formulae V is the molar volume, $\bar{V}$ denotes the partial molar volume, the subscripts refer to the component, and the superscripts to the phase.

If these velocity components are added up, using the equations

$$T_A^{AX} + T_X^{AX} = 1 \quad (14)$$

$$T_B^{BX} + T_X^{BX} = 1 \quad (15)$$

and

$$\bar{V}_{AX} = \bar{V}_X^{AX} + \bar{V}_A^{AX} \quad (16)$$

we get:

$$u_0 = \frac{I}{F} (V_{AgX} - V_{Ag} - T_A \bar{V}_{AX}) = \frac{I}{F} \Delta V. \quad (17)$$

Thus ΔV is the volume change due to conductance in the solutions and on the electrodes.

Considering that the assumption $z_A = 1$ has been made, in this case Eq. (17) is in full agreement with Eq. (13). Thus the LEWIS volume correction of the direct moving boundary method — which with increasing concentration has an increasingly significant effect on the result of the measurement — is quite exact under stationary conditions even the mixing of the two salts is accompanied by an excess volume change.

It should be noted that in the above derivation the dilution of the indicator solution in the electrode space was neglected, because the error due to dilution can be eliminated by the suitable choice of the form and dimensions of the electrode vessel.

It is of fundamental importance in applying this method that under stationary conditions the concentration ratio of the two electrolytes in the vicinity the boundary should be strictly defined. This ratio can be calculated in the following way:

If in the indicator solution the velocity of the solvent is u'_0 , then for solution BX Eq. (9) will be:

$$T_B = z_B c_B^* \frac{F}{I} (v - u'_0). \quad (18)$$

From Eqs. (9) and (18):

$$\frac{T_A}{c_A z_A} - \frac{T_B}{c_B^* z_B} = \frac{F}{I} (u'_0 - u_0), \quad (19)$$

thus the ratio of the two concentrations is affected not only by the transference numbers, but also by the difference in the solvent velocities.

In the case of $u'_0 = u_0$, from Eq. (19) KOHLRAUSCH's so-called "beharrliche Funktion" is obtained:

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{z_A c_A}{z_B c_B^*}. \quad (20)$$

This means that if the average velocities of the solvent molecules are different in the two solutions, the ratio of the transference numbers is not equal to the ratio of the concentrations. The deviation is expressed by the right side of Eq. (19).

As this deviation increases with the concentration, the application of Eq. (20) to concentrated solutions involves serious errors.

It is obvious from what has been said so far that the moving boundary method furnishes theoretically correct transference numbers only for stationary moving boundaries, thus to ensure the conditions of the stationary state is even more important in the case of concentrated solutions than with dilute solutions.

To ensure the conditions of the stationary state alone involves no great experimental difficulties and can be achieved by the use of a current stabilizer.

In the direct method, great difficulties may be encountered with concentrated solutions owing to the convection currents which are associated with the thermal effect of electrolysis. When it is attempted to avoid this difficulty by the use of relatively small current densities, the boundary layer will have a highly diffuse structure, consequently the determination of the boundary location, *i.e.*, the measurement of v velocity, becomes highly problematical.

A possibility to avoid this difficulty is the application of the so-called indirect moving boundary method which uses the possibilities offered by Eq. (19) to the determination of the transference numbers.

In the following we shall discuss this method.

2.

With the exception of that experiment concerning the adjustment of the KOHLRAUSCH concentration ratio, HARTLEY was the first to apply the indirect method in 1934 [14]. The introduction of this method became necessary, when the problem to be solved, namely the measurement of the movement of very slow ions (dyestuffs) was impossible by the classical direct technique.

Following a suggestion of GORDON and KAY [15], this method was applied with high accuracy by MUIR, GRAHAM and GORDON in 1954 [16] for the determination of ionic mobilities extrapolated to $c = 0$.

As recognized by CURRIE and GORDON [2], this method has considerable advantages when applied to the measurement of transference numbers in concentrated electrolyte solutions. With the help of this method these authors determined with great accuracy the KOHLRAUSCH concentration ratio of the KCl—NaCl solution pair up to 2.3 mole per litre NaCl concentration.

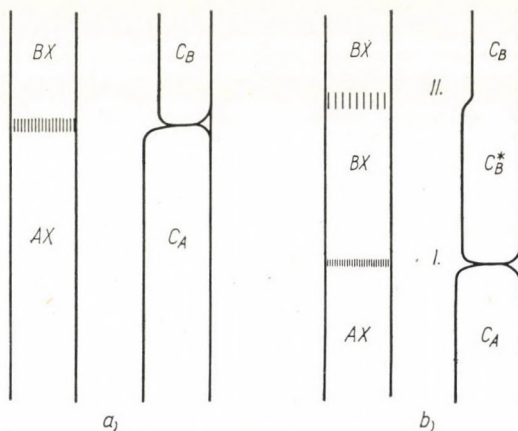


Fig. 1

The method is based on the phenomenon observed in moving boundary experiments, described below:

An electrolyte solution, AX , of c_A ionic concentration (leading electrolyte) is placed in a vertical tube of uniform cross-section, and a suitably chosen electrolyte, BX , of c_B ionic concentration (indicator electrolyte) is applied on top of it (Fig. 1a). If the condition defined by Eq. (19) is not fulfilled, passing of an electric current of the proper direction through the solution will give rise after a certain time to the formation of two boundary layers in the tube (Fig. 1b). One is the so-called two-salts boundary (I), the other the concentration boundary (II). The leading electrolyte travels with unchanged concentration in the tube before the first boundary; between the two boundaries, in turn, the "KOHLRAUSCH concentration" (c_B^*) for which the condition of Eq. (19) is valid, will be spontaneously established.

By determining this adjusted concentration and if the value of c_A is known, it is now possible to calculate the transference number of one of the electrolytes with the help of Eq. (19). It is, however, necessary to know the transference number of the other electrolyte, and the difference in solvent velocity on the two sides of the first boundary must also be taken into account.

The value of $(\mathbf{u}'_0 - \mathbf{u}_0)$ in Eq. (19) can be calculated partly in the way described in Section 2, when $\mathbf{u}'_0$ may be obtained by a similar calculation as $\mathbf{u}_0$; on the other hand, the difference $(\mathbf{u}'_0 - \mathbf{u}_0)$ can also be directly determined in the following way:

For the calculation it must be assumed again that the volume of the boundary does not change with time; within this either a stationary boundary movement is assumed, or that the mixing of the two electrolytes is not accompanied by excess volume effect (BEARMAN's assumption).

Accepting the first more realistic assumption, let us choose in Fig. 1/b a horizontal plane travelling with $\mathbf{u}_0$ velocity relative to the apparatus (thus together with the solvent) in the pure *AX* solution below the first boundary, and let us select a plane which travels with $\mathbf{u}'_0$ velocity in the pure *BX* solution between the two boundaries (thus again together with the solvent). The volume increase per unit cross-section and per unit time between the two boundaries is then just $\mathbf{u}'_0 - \mathbf{u}_0$.

By accounting for the volume effect in the way described in the preceding paragraph:

$$\mathbf{u}'_0 - \mathbf{u}_0 = -\frac{\mathbf{I}}{F} [T_B^{BX} \bar{V}_B^{BX} - T_A^{AX} \bar{V}_A^{AX} + T_X^{AX} \bar{V}_X^{AX} - \bar{V}_X^{AX} + \bar{V}_X^{BX}] \quad (21)$$

and from Eq. (21) by using Eqs. (14)–(16) and the equation

$$\bar{V}_B^{BX} + \bar{V}_X^{BX} = \bar{V}_{BX} \quad (22)$$

we have:

$$\mathbf{u}'_0 - \mathbf{u}_0 = -\frac{\mathbf{I}}{F} [T_B \bar{V}_{BX} - T_A \bar{V}_{AX}]. \quad (23)$$

Substituting Eq. (23) into Eq. (18) and rearranging the equation:

$$\frac{T_A (1 - c_A \bar{V}_{AX})}{T_B (1 - c_B^* \bar{V}_{BX})} = \frac{c_A}{c_B^*}. \quad (24)$$

Since $\sum c_i \bar{V}_i = 1$, the above equation can be written in the following form:

$$\frac{T_A c_0^{AX} \bar{V}_0^{AX}}{T_B c_0^{BX} \bar{V}_0^{BX}} = \frac{c_A}{c_B^*} \quad (25)$$

where the subscript 0 stands for the solvent. By using the correlation between *c* molarity and *m* molarity

$$\frac{c}{c_0} = \frac{M_0}{1000} m \quad (26)$$

it follows from Eq. (25) that

$$\frac{m_{AX}}{m_{BX}^*} \frac{\bar{V}_0^{BX}}{\bar{V}_0^{AX}} = \frac{T_A}{T_B} \quad (27)$$

(in Eq. (26) M_0 is the molecular weight of the solvent).

In the case when

$$\bar{V}_0^{AX} = \bar{V}_0^{BX}, \quad (28)$$

we obtain from Eq. (27) the expression derived by HARTLEY [14], namely

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{m_A}{m_B^*}. \quad (29)$$

Condition (28) is unjustified in highly concentrated solutions only, thus instead of the more exact Eq. (27), HARTLEY's correlation (Eq. 29) is generally quite satisfactory for concentrations of $m \leq 1$ mole/kg of H_2O , while equation (20) is valid for limit dilutions only.

Thus on the basis of Eq. (25) or (27), when the adjusted concentration ratio c_A/c_B^* and the partial molar volumes of the components are known, the ratio of the transference numbers can be determined, therefore if the transference numbers in one of the solutions are known, those for the other solution can be computed.

It follows that the method is a relative one, but in the case of concentrated solutions it has considerable advantages over the direct method:

1. It is not necessary to measure the velocity of the boundary layer which is fairly difficult to follow.
2. For the same reason, the convection currents can be kept at low values.
3. It is not necessary to know accurately the current density and the internal diameter of the tube.
4. The volume effect of the electrode space can be neglected.

For the determination of c_B^* , it is, in general, necessary that this concentration value should prevail over a fairly long section of the tube. It is further necessary to know the movement and behaviour of the second boundary (called concentration boundary), as this is one of the boundaries of the said section of the tube.

The behaviour of concentration boundaries in an electric field has been studied both theoretically [6, 17, 18, 19] and experimentally [17, 18].

The concentration distribution within this boundary has been described for a one-dimensional case in BX electrolyte — taking into account both the electrical and chemical forces involved — by the following differential equation [18]:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_B}{\partial x} \right) - \frac{I}{F} \frac{\partial T_B}{\partial c_B} \frac{\partial c_B}{\partial x}. \quad (30)$$

This equation is further confirmation to show that, partly owing to diffusion, this boundary takes up a more and more elongated structure with time, and, on the other hand, it moves approximately with the following velocity:

$$v_{II} \simeq \frac{I}{F} \frac{dT_B}{dc_B},$$

Since the first boundary moves with the velocity

$$v_I \simeq \frac{I}{F} \frac{T_B}{c_B^*}$$

in the tube, and $\frac{dT}{dc}$ is in the known cases of binary electrolytes in general by an order of magnitude smaller than $\frac{T}{c}$ (since T changes only slightly with the concentration), the separation of the two boundaries can be ensured even when the direction of their movements is the same; as experience has shown the second boundary remains practically in the immediate vicinity of the boundary formed by adding one electrolyte on the top of the other. The expansion due to diffusion is also far more limited than to hinder the development of a desired length of the section between the two boundaries, nevertheless, in designing the experiments these phenomena must also be considered.

Experimental

Essentially the method consists in placing above the electrolyte to be observed (leading electrolyte) another electrolyte solution (indicator electrolyte) in which the transference numbers of the ions are known, and running the boundary by electrolysis for a certain registered time which is sufficient for the volume swept out by the boundary to contain enough of the indicator solution for the determination of the concentration of the latter. If the concentration of the indicator solution is known, the HITTORF transference number of the leading electrolyte can be computed from one of Eqs. (25) and (27). Since the determination of the transference number is based on concentration measurements, the method of determining the latter is of fundamental importance: besides the exact knowledge of the transference number of the indicator ion, this is the main factor deciding the accuracy of the measurement, furthermore it is an important parameter for the correct design of the apparatus used. While earlier authors [2, 14, 15, 16] determined the concentration (for obtaining the KOHLRAUSCH ratio) by conductivity measurements, we have chosen a method based on interferometry which is far simpler and much more rapid.

The measurements were made with a ZEISS liquid interferometer. Considering the concentrations of the solutions and the desired accuracy, a 0.5 cm cell was found to be the most expedient, thus the necessary solvent volume is about 0.5 ml; if the error in reading the scale is not more than ± 1 scale division, the accuracy of the concentration measurement is 0.05% for 0.75 N NaCl and 0.02% for 3.00 N NaCl. The same reference solution was used for constructing the calibration curve and for the determination of the unknown con-

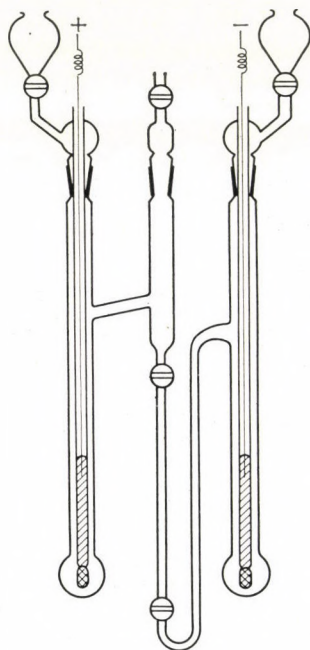


Fig. 2

centration. In this way the accuracy of the interferometric measurements is the same as that of the conductivity measurements and, since the accuracy of the transference numbers is significantly lower because of other factors, the accuracy of the concentration measurements has no effect on the results.

The apparatus was designed with the above considerations in mind.

The measuring cell was essentially the same as in MACINNES' classic apparatus [16, 20, 21] with some important modifications necessitated by the use of concentrated solutions and the solvent requirement of the concentration measurement. The closed measuring cell (Fig. 2) consisted of three main parts: the anode space, the cathode space and the measuring tube.

The measuring tube is the most important part of the apparatus. For hydrodynamic reasons this tube is provided on both ends with stop cocks which

have the same bore as the tube. Experience concerning the bore of the tube has shown [22] that it is expedient to use rather long tubes with small bores, as these have better heat conductance and the stability of the boundary towards mechanical influences is greater than in the case of wider tubes. The bore of the tube used for the measurements was 2.5 mm, its volume 0.8 ml, thus greater than the solution volume needed for the concentration measurements. The reason for this will be shown later.

Both the cathode and anode spaces were spherical, in order to have large enough volumes to ensure that concentration changes occurring during the electrolysis may have absolutely no influence on the concentration of the solution in the measuring tube. The same purpose is served by the long tubes between the measuring tube and the electrode spaces. Silver chloride fused on platinum was used as the cathode; the anode was cadmium. The choice of the electrode materials ensured the elimination of gas evolution during electrolysis. In our case it was possible to use cadmium, because — as shown in the introduction — this method is not affected by the volume changes due to electrode reactions [7, 23].

The intensity and stability of the electrolyzing current are important factors. With low current intensities the time needed for electrolysis is long, resulting in an increased diffuse thickness of the concentration boundary, while high current intensities produce more heat and consequently a greater convection error.

In our measurements the electrolyzing solution was stable within $\pm 1\%$, while the current intensities varied between 5 and 30 mA, depending on the concentration of the solution examined.

The apparatus was put into operation in the following way: first the cathode space and the measuring tube (in the case of descending boundary) were filled with the leading electrolyte, the upper stop-cock was closed, and the section above the measuring tube (contaminated by the leading electrolyte) was repeatedly rinsed, and the rest of the apparatus filled with the indicator electrolyte. Bubble-free filling was achieved by introducing air pressure through the stop-cock joined to the indifferent space and by the funnel-like shape of the upper section of the electrode vessels which had been provided with stop-cocks. After filling, the cell was placed into a thermostat and with the exception of the stop-cock on the upper part of the measuring tube, all stop-cocks were opened. The cell was let to stand in the thermostat for about 15 minutes to allow the solution to take up the required temperature. Then the anode space was closed, the electrolyzing current was switched on and, by opening the stop-cock on the upper part of the measuring tube, the two solutions were carefully applied on top of each other.

The electrolysis was continued till the boundary reached the level below the lower tap of the measuring tube. This time is calculated from the correla-

tion:

$$t = \frac{c \cdot V \cdot F}{I \cdot T} \quad (31)$$

thus, it is necessary to know the approximate value of the transference number of the leading electrolyte. As it will be shown later, this is necessary not only for the estimation of the time of electrolysis, but also for selecting the appropriate concentration of the indicator electrolyte. The time of electrolysis actually applied was, in general, 10% longer than the time calculated from Eq. (31).

At the end of the electrolysis, the stop-cock on the measuring tube was closed, the apparatus was taken from the thermostat and after disconnection of the current the apparatus was emptied but for the solution in the measuring tube. The solution was removed by pipetting without moving the apparatus to avoid mixing of the solutions in the measuring tube; namely, as it has been mentioned, there is a concentration boundary in the upper part of the solution in the tube (descending boundary) while at the bottom the indicator solution is in contact with the leading electrolyte. Because of the thus unavoidable diffusion, a 1–2 cm portion of solution in the bor of the stop-cock and in the upper part of the measuring tube was discarded, and the sample for measuring the concentration was taken from the middle section of the tube [25]. The sample was withdrawn by means of the thin stainless steel needle of a glass syringe, and the analysis was performed immediately after finishing the experiment. The homogeneous nature of the sample and the identity of its concentration with the obtained indicator solution could be checked directly and visually observed by measurements in a Tiselius electrophoresis apparatus.

To test and to check the described method, the concentration ratios of KCl–NaCl solution pairs were determined with 1 and 3 N KCl solutions at various NaCl concentrations, 10% above and 40% below the value given by CURRIE and GORDON [2]. The horizontal section of the curve representing the adjusted concentration ratio against the initial NaCl concentration (c_K/c_{Na}^* – c_{Na}) furnished values for both KCl concentrations which agreed within $\pm 0.1\%$ with the values given by CURRIE and GORDON (Table I).

Table I

C_{KCl}	C_{NaCl}^*	
	Measurements of GORDON and CURRIE	Own measurements
1.000	0.771	0.771
3.000	2.333	2.334

For the determination of the transference numbers of Rb^+ and Cs^+ ions an indicator electrolyte had to be found which fulfilled the theoretical requirements and whose transference number was known with satisfactory accuracy in the desired concentration interval. Sodium chloride was chosen for this purpose, because according to literature data in 0.01 to 0.02 N RbCl and CsCl solutions the transference numbers of the Rb^+ and Cs^+ ions are very close to the transference number of K^+ in KCl [30]. It was therefore expected, that, similarly to KCl , NaCl will be a suitable indicator solution for these salts, too.

For the transference number of NaCl solutions the data of CURRIE and GORDON were accepted in the $0.2 \leq c \leq 2.3$ range. Their transference numbers which had been computed from KOHLRAUSCH's ratios with the help of Eq. (20), had to be corrected according to Eq. (25). The obtained transference numbers agree on the average within $\pm 0.1\%$ with those published by CARAMAZZA for the same interval [27]. CARAMAZZA's data extend over the entire concentration range up to saturation and are based on the measurement of the electromotive force.

The partial molar volumes necessary for the calculations from Eq. (25) were obtained with the help of the following formula [28]:

$$\bar{V}_0 = \frac{M_0}{\varrho} \left[1 + s \frac{1}{\varrho} \frac{d}{ds} \right] \simeq \frac{M_0}{\varrho} \left[1 + s \frac{1}{\varrho} \frac{\Delta \varrho}{\Delta s} \right] \quad (32)$$

where $\bar{V}_0$ is the partial molar volume of water, s = the weight fraction of the dissolved electrolyte, ϱ = the density of the solution in g/ml and M_0 = the molecular weight of water. The necessary density data were taken from International Critical Tables [29].

When choosing the initial concentration of the indicator solution it was assumed that, similarly to KCl , the transference numbers of the examined salts depend but slightly on the concentration. With the help of this assumption the adjusted indicator concentration varying over a wide range about this calculated value were employed. The adjusted concentration of the indicator electrolyte, m_B^* , is within a certain range independent of the initial indicator

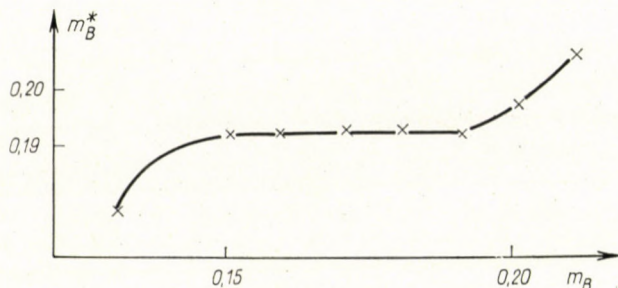


Fig. 3a

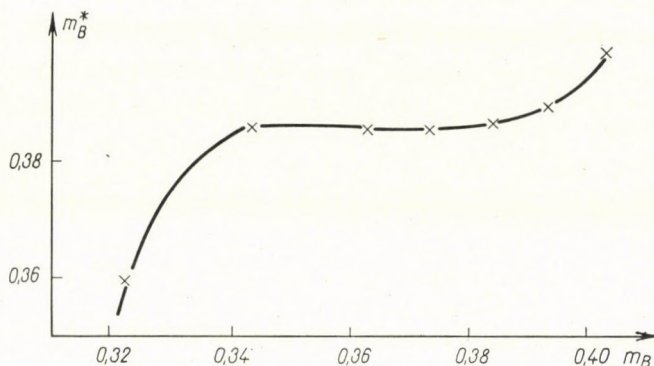


Fig. 3b

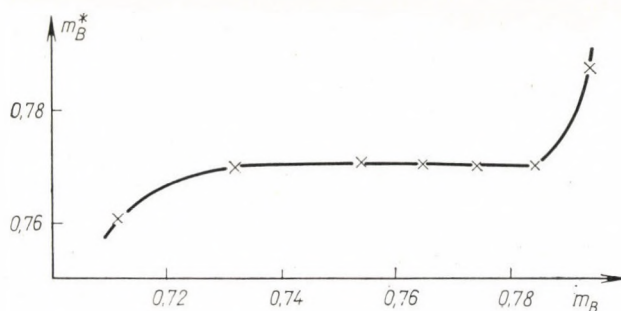


Fig. 3c

concentration, m_B [20, 21]. This is shown in Figs. 3a, 3b and 3c which illustrate the results of the measurements when m_B^* is plotted vs. m_B . Fig. 3a shows the data for 0.25 *M*, Fig. 3b for 0.5 *M* and Fig. 3c for 1 *M* RbCl solutions. The shapes of the curves prove that with the increase of the concentration of the leading electrolyte, the horizontal section is gradually shortened; while the ratio of the horizontal section to the KOHLRAUSCH concentration is about 23% for 0.25 *M* RbCl, 12% for 0.5 *M* RbCl, and 8% for 1 *M* RbCl. This is in agreement with the earlier findings of MACINNES and LONGSWORTH [8].

If the transference number to the measured is approximately known (it can be estimated from the slope of the known section of the T_A — m_A curve) the KOHLRAUSCH concentration of the solution, m_B^* , can be calculated with good approximation, and according to the foregoing, this calculated concentration will lie on the straight section of the m_B^* — m_B curve.

In our experiments we have prepared 5 or 6 indicator solutions with concentrations covering a 10% range about the approximately correct KOHLRAUSCH concentration, placed these solutions above the leading electrolyte whose concentration was the same in all experiments, and carried out the electrolysis in the way described. Care was taken that the concentrations of the solutions should be less than the adjusted concentration, because this is the only way

to ensure gravitational stability when working with descending boundary technique [25] (upward adjustment). In this case the initially more dilute indicator solution will acquire a higher concentration according to the value of the KOHLRAUSCH proportion and at the concentration boundary the more concentrated solution will be at the bottom and the initial, more dilute solution on top. If the estimated concentrations of the solutions were approximately correct, then, for identical leading electrolyte concentrations, the resulting indicator ion concentrations were independent of the initial indicator concentration and of the current density even when this latter is changed by 50%.

The results of the measurements are shown in Tables II and III. The first columns in the Tables list the concentrations of the RbCl and CsCl solutions used in the experiments (in moles/kg H₂O). The second column shows the resulting NaCl concentration (m_{NaCl}^*), the third the corresponding transference number and the fourth the transference numbers of Rb⁺ and Cs⁺, respectively, as computed from Eq. (27). The average error of the m_B^* values is $\pm 0.1\%$.

Table II

m_{RbCl}	m_{NaCl}^*	T_{Na^+}	T_{Rb^+}
0.2530	0.1920	0.3812	0.503
0.5104	0.3849	0.3768	0.500
1.0389	0.7712	0.3697	0.498
1.5895	1.1768	0.3672	0.496
2.1610	1.5960	0.3650	0.494
3.3762	2.4636	0.3590	0.492
4.7029	3.3958	0.3540	0.490

Table III

m_{CsCl}	m_{NaCl}^*	T_{Na^+}	T_{Cs^+}
0.2534	0.1931	0.3812	0.501
0.5127	0.3882	0.3768	0.498
1.0457	0.7842	0.3695	0.493
2.1935	1.6435	0.3645	0.487
3.4590	2.5766	0.3577	0.481

At concentrations below 2.5 *M* the corrected CURRIE—GORDON values were adopted for the transference number on Na⁺ to be used in the computation of the transference numbers of Rb⁺ and Cs⁺; for higher concentrations the values were interpolated from CARMAZZA's data. The data actually used in the calculations are shown in the third column of the Tables.

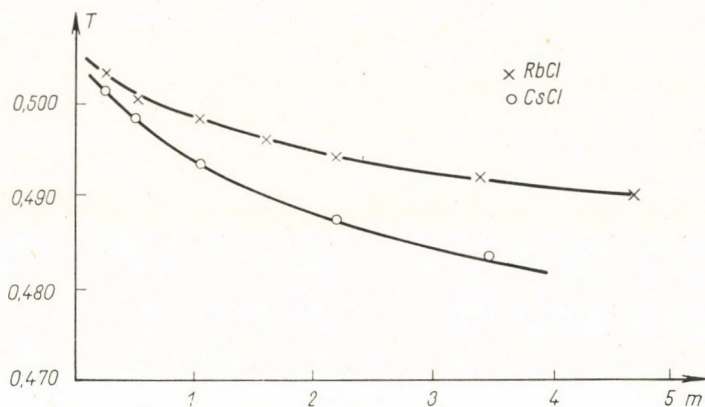


Fig. 4

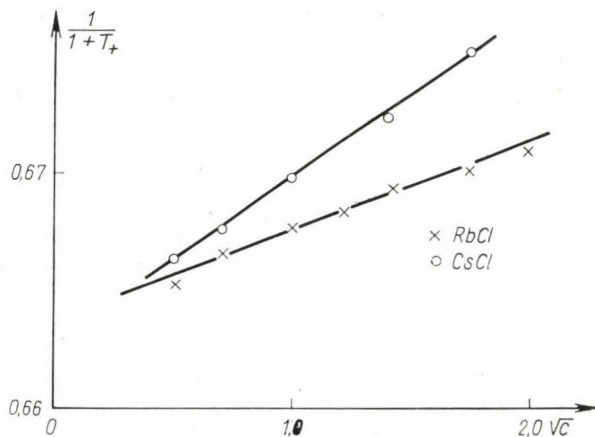


Fig. 5

The transference numbers of both Rb^+ and Cs^+ decrease with increasing concentrations. It is evident from the graphic presentation of the results (Fig. 4) that at the beginning of the curves the changes are greater, while at higher concentrations the transference numbers are less dependent on the concentration.

JONES and DOLE [31] suggested the following empirical formula to express the concentration dependence of transference numbers in concentrated solutions:

$$T_i = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} - 1 \quad (33)$$

where A and B are constants. This correlation has been successfully used within a wide concentration range of several salts to describe the concentration dependence of the transference numbers of strong electrolytes.

Equation (33) may be written in the following way:

$$\frac{1}{1 + T_i} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \sqrt{c}. \quad (34)$$

When from this equation $\frac{1}{1 + T_i}$ is plotted vs. $\sqrt{c}$ a straight line is obtained with a slope $\frac{B}{A}$ and axial section $\frac{1}{A}$. When the results of the measurements with RbCl and CsCl are plotted according to Eq. (34) these actually lie, with good approximation, on a straight line (Fig. 5).

Determined by the method of least squares, the following constants were obtained:

$$\begin{array}{ll} A_{\text{RbCl}} = 1.5060 & B_{\text{RbCl}} = 0.00546 \\ A_{\text{CsCl}} = 1.5084 & B_{\text{CsCl}} = 0.01059 \end{array}$$

SUMMARY

1. The theory of the moving boundary method has been studied from the point of view of its applicability to concentrated solutions. It has been shown that the application of the LEWIS volume correction (solvent movement) under stationary experimental conditions is quite exact even when the mixing of the leading and indicator electrolytes is accompanied by an excess volume change.

2. Reasons are given to prove the advantages of the indirect moving boundary method when working with concentrated solutions. The theory of the modified method is summarized, and the necessary volume correction for stationary conditions is derived without neglect instead of assuming constant partial molar volumes, as it has been usual so far.

3. The transference numbers of Rb^+ and Cs^+ ions in aqueous RbCl and CsCl solutions were determined at 25° C by the indirect moving boundary method with an average accuracy of 0.1%, the first in the 0.25 to 4.7 M, the second in the 0.25 to 3.5 M concentration range. The concentration dependence of the determined transference numbers is in agreement within the limits of the experimental error with the empirical equation of JONES and DOLE.

*

The authors wish to thank Prof. Sándor LENGYEL for his contribution to the successful performance of this work with the valuable advice and the passing on of his great experience. Thanks are also due to Zoltán NAGY, research worker of the Chemical Structure Research Laboratory of the Hungarian Academy of Sciences, for performing the supplementary experiments on the Tiselius electrophoresis apparatus.

REFERENCES

1. HAASE, R.: Z. Phys. Chem. NF. **39**, 27 (1963).
2. CURRIE, D. J., GORDON, A. R.: J. Phys. Chem. **64**, 1751 (1960).
3. HAASE, R., LEHNERT, G., JANSEN, H. J.: Z. Phys. Chem. NF. **42**, 32 (1964).
4. KOHLRAUSCH, F.: Ann. Physik. **62**, 209 (1897). Sitzungsber. Berlin Akad. 1233 (1897).
5. WEBER, H.: Sitzungsber. Berlin Akad. 936 (1897).
6. WEBER, H.: Die partiellen Differential-Gleichungen der mathematischen Physik, 5th Ed., Chapter 24, Braunschweig, 1910.
7. LEWIS, G. N.: J. Am. Chem. Soc. **32**, 862 (1910).
8. MACINNES, D. A., LONGSWORTH, L. G.: Chem. Rev. **11**, 171 (1932).
9. BEARMAN, R. J.: J. Chem. Phys. **36**, 2432 (1962).
10. LONGSWORTH, L. G.: J. Am. Chem. Soc. **66**, 449 (1944).
11. KOENIG, F. O.: J. Phys. Chem. **44**, 101 (1940).
12. HAASE, R.: Z. Elektrochem. **62**, 279 (1958).
13. HARTLEY, G. S., MOILLIET, J. L.: Proc. Roy. Soc. A/**140**, 141 (1933).
14. HARTLEY, G. S.: Trans. Far. Soc. **30**, 648 (1934).
15. GORDON, A. R., KAY, R. L.: J. Chem. Phys. **21**, 131 (1953).
16. MUIR, D. R., GRAHAM, J. R., GORDON, A. R.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2157 (1954).
17. SMITH, E. R.: Bur. Standards J. Research **6**, 917 (1931).
18. LONGSWORTH, L. G.: J. Am. Chem. Soc. **65**, 1755 (1943).
19. LENGYEL, S.: Z. Phys. Chem. **228**, 393 (1965).
20. MACINNES, D. A., SMITH, E. R.: J. Am. Chem. Soc. **45**, 2246 (1923).
21. SMITH, E. R., MACINNES, D. A.: J. Am. Chem. Soc. **46**, 1398 (1924).
22. SMITH, E. R., MACINNES, D. A.: J. Am. Chem. Soc. **47**, 1009 (1925).
23. SMITH, E. R.: Bur. Standards J. Research **8**, 457 (1932).
24. MACINNES, D. A., COWPERTHWAIT, J. A., HUANG, T. C.: J. Am. Chem. Soc. **49**, 1710 (1927).
25. DISMUKES, E. B., KING, E. L.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 4798 (1952).
26. MACINNES, D. A., DOLE, M.: J. Am. Chem. Soc. **53**, 1357 (1931).
27. CARAMAZZA, R.: Gaz. Chim. Ital. 1839 (1961).
28. MACINNES, D. A.: The Principles of Electrochemistry. (Dover Publications, Inc.) New York, 1961.
29. INTERNATIONAL CRITICAL TABLES, Volume III. pp. 51—111 (McGraw Hill Book Co.) New York, 1927.
30. STEELE, D.: Phil. Trans. (A) **205**, e 449 (1906).
31. JONES, G., DOLE, M.: J. Am. Chem. Soc. **51**, 1073 (1929).

Anwendung der Methode der wandernden Grenzfläche bei Bestimmung der Ionenüberföhrungszahl in konzentrierten wässerigen Elektrolytlösungen, I

J. TAMÁS, O. KAPOSÍ und P. SCHEIBER

Zusammenfassung. 1. Es wurde die Theorie der Methode der wandernden Grenzfläche vom Standpunkte der Anwendbarkeit bei konzentrierten Lösungen untersucht. Anschließend wurde erwiesen, daß die Anwendung der sog. LEWIS-Korrektion für die Berücksichtigung der Lösungsmittelbewegung im Falle von Versuchen unter stationären Umständen vollkommen exakt ist, auch wenn die Vermischung von Leitungs- und Indikatorelektrolyten eine dem nicht idealen Fall entsprechende Volumenänderung zur Folge hat.

2. Die Vorteile der indirekten wandernden Grenzflächenmethode bei Messungen an konzentrierten Lösungen werden begründet. Die Theorie dieser Variation der Methode wird zusammengefaßt, indem die für stationäre Umstände notwendige Volumenkorrektur ohne Vernachlässigung abgeleitet wird, statt der bisher angewendeten Voraussetzung des konstanten partialen Molvolumens.

3. Mit der indirekten wandernden Grenzflächenmethode wurde die Überföhrungszahl der Rb^{+} - und Cs^{+} -Ionen in der wässerigen Lösung von $RbCl$ und $CsCl$ bestimmt, die erste im Bereich von 0,25—4,7 M und die letzte im Bereich von 0,25—3,5 M bei 25° C, im Durchschnitt mit 0,1% Genauigkeit.

Die Konzentrationsabhängigkeit der erhaltenen Überföhrungszahlendaten kann innerhalb der Versuchsfehler mit der empirischen Gleichung von JONES und DOLE beschrieben werden.

Применение метода движущейся границы для определения числа переноса ионов в концентрированных водных растворах электролитов

Й. ТАМАШ, О. КАПОШИ и П. ШЕЙБЕР

Резюме. 1. Исследовалась теория метода движущейся границы с точки зрения применимости к концентрированным растворам. В связи с этим показано, что применение, так называемой, поправки Льюиса, для принятия во внимание движения растворителя является экзактным в стационарных условиях и в том случае, если перемешивание проводящего и индикаторного электролитов сопровождается каким-нибудь изменением объема.

2. Объясняется преимущества, так называемого, косвенного метода движущейся границы, в случае измерений, проведенных в концентрированных растворах. Резюмирована теория варианта метода. Выведены необходимые объемные поправки без допущений для стационарных условий, вместо применяемого до сих пор допущения постоянного парциального молярного объема.

3. С помощью косвенного метода движущейся границы определялось число переноса ионов Rb^+ и Cs^+ , в водных растворах RbCl и CsCl , в области концентрации 0,25—4,7 М и 0,25—3,5 М, соответственно, при 25° С, со средней точностью равной 0,1%.

Зависимость чисел переноса от концентрации, в пределах экспериментальной погрешности, описывается эмпирическим уравнением Джонса и Доле.

József TAMÁS
Olivér KAPOSI
Pál SCHEIBER

} Budapest VIII., Puskin u. 11—13.

INVESTIGATION OF THE CHEMICAL FORMS OF CARRIERFREE ^{131}I BY PAPER ELECTROPHORESIS

Á. G. NAGY

*(Central Research Institute for Physics, Laboratory of Nuclear Chemistry,
Hungarian Academy of Sciences, Budapest)*

Received May 7, 1965

In the analysis of substances of ultramicro amount and concentration, determination of various compounds and ions of the same element in the presence of one another is a problem of prominent importance. Problems of this nature often emerge in the field of radiochemistry where, fortunately, the fair detectability of submicro amounts of radioactive isotopes offers a favourable basis for analytical determinations.

It is a generally followed technique that the different chemical forms are identified with the aid of carriers added to the system, or the ratio of the various compounds is established by measuring their activities isolated by means of carriers. However, according to our experiences, the addition of carriers may alter the originally prevailing concentration conditions, and thus may lead to incorrect results. In our present experiments the application of carriers was not advisable, due to other reasons as well.

Namely, our investigations have shown that in carrierfree ^{131}I preparations of high specific activity, radioactive iodine is present in the same solution in the form of both iodide and iodate, at such pH values where these forms could not exist without reacting with each other if present in macroconcentrations.

The present investigations had the object to examine carrierfree ^{131}I preparations of high specific activity to detect the changes occurring in the valency states of iodine during standing [1, 2, 3, 4] as a function of various parameters, and to evolve a method suitable for checking the chemical forms of carrierfree ^{131}I preparations serving for medical purposes. Of the various methods, paper electrophoresis proved to be particularly suitable for this purpose.

Experimental technique

In the present investigations both low-voltage and high voltage electrophoresis was applied. The characteristic conditions of the experimental technique are given in Table I.

The sample to be tested (about 0.01 ml) was applied at the centre of a paper strip wetted with the electrolyte, then the strip was subjected to electro-

Table I
Conditions of low-voltage and high voltage paper electrophoresis

Voltage	600 V	1200 V
Current intensity, mA	1.4—1.6	2.0—2.5
Electrolyte	0.1 N NaCl	0.01 N NaCl
Duration of electrophoresis, minutes	90	20
Type of paper	Whatman-1	Whatman-1
Voltage gradient, V/cm	10	30

phoresis between hydrophobized glass plates. In the case of low voltage electrophoresis, cooling with ice-water was applied.

The experiments were carried out partly with an electrophoresis device constructed in our Laboratory (cf. Fig. 1), and partly with an instrument for paper electrophoresis Type OE-201 produced by Laboratóriumi Felszerelések Gyára, Budapest.

After the electrophoresis had been completed, the activities on the paper strips were determined with the aid of an automatic recording instrument equipped with GM counter tube.

The chemical forms of ^{131}I were identified as follows. In aliquots of the sample to be tested, the radioactive iodine was converted separately into iodate, iodine and iodide, respectively; the samples obtained in this way were subjected to electrophoresis, and the velocities of migration of the three forms were determined. The sample to be tested was also subjected to electrophoresis in its original form, and the peaks appearing in the electrophoregrams were qualitatively and quantitatively analyzed. The obtained results were checked also by comparison with inactive samples in macro amounts (detection on the paper strips was achieved by iodine-starch). The distances of migration of the investigated ions from the starting point are listed in Table II.

Table II
*Distances from the point of spotting of the
 investigated chemical forms of iodine after migration by
 paper electrophoresis in the direction of the anode*

Voltage Chemical form	600 V	1200 V
Iodide (I^-)	11 — 14 cm	14—16 cm
Iodate (IO_3^-) ...	4.5—7.0 cm	8—10 cm
Iodine (I_2)	0.6—1.2 cm	2—4 cm

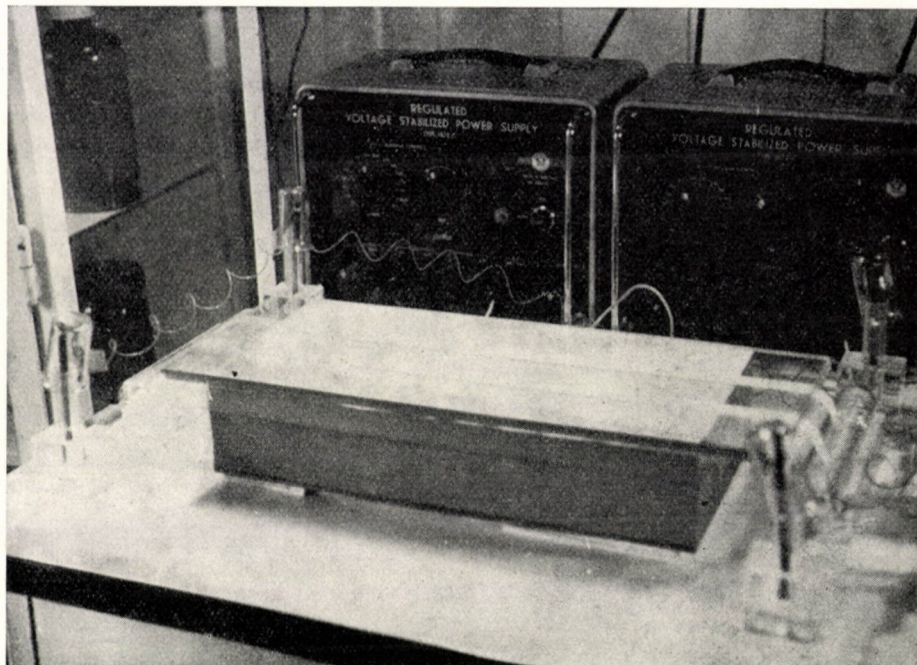


Fig. 1. Instrument for low-voltage paper electrophoresis

Experimental results

Valency changes occurring in carrierfree ^{131}I preparations of high specific activity were mainly examined in solutions of different pH values. The experimental results are summarized in Tables III and IV. The following conclusions may be drawn from these data.

1. When the preparations are allowed to stand, oxidation processes take place giving rise to the forms I_2 and IO_3^- .

2. The yield of oxidized forms largely depends on the pH and specific activity of the solution.

3. In solutions of high specific activity, oxidation was greater even in neutral medium than with preparations of lower specific activity at higher hydrogen ion concentrations.

4. In alkaline solutions, even in the case of relatively high specific activities, no oxidation process was observed.

Various factors may be responsible for the oxidation process, such as the effect of light, and self irradiation; also reaching of the equilibrium state in the extremely dilute solutions under the effect of pH may come into consideration.

Table III

Percentages of oxidized forms produced in carrierfree solutions of ^{131}I of a specific activity in the order of magnitude mC/ml , as a function of the pH and age of the sample

No.	Reagent used for adjusting the pH	pH	Initial activity, mC/ml	Initial-dose efficiency, $10^{15} \text{ eV/ml.min}$	Age of solution, days	Activity during investigation, mC/ml	β -integral dose, 10^4 rad	$\text{I}_2 + \text{IO}_3^-$, %	I^- , %
1	HCl	2.5	5.18	2.25	4	3.66	1.79	50	48
2					12	1.84	3.94	63	30
3		6.5	6.56	2.84	6	3.89	3.15	44	49
4					13	2.14	5.21	49	42
5	H_2SO_4	2	6.74	2.94	4	4.76	2.34	50	49
6					16	1.68	5.98	57	39
7	NaOH	9	11.3	4.96	4	7.99	3.90	—	100
8					13	3.64	9.05	—	100

Table IV

Percentages of oxidized forms produced in carrierfree solutions of ^{131}I of a specific activity in the order of magnitude $10^2 \mu\text{C/ml}$, as a function of the pH and age of sample

No.	Reagent used for adjusting the pH	pH	Initial activity, $\mu\text{C/ml}$	Initial β -dose efficiency, $10^{15} \text{ eV/ml.min}$	Age of solution, days	Activity during investigation, $\mu\text{C/ml}$	β -integral dose, 10^4 rad	$\text{I}_2 + \text{IO}_3^-$, %	I^- , %
1	HCl	2.5	337	0.15	4	238	0.117	41	54
2		4.5			5	220	0.138	11	84
3	H_2SO_4	2	337	0.15	5	220	0.138	20	70

It is since long known that when iodide solutions of macro concentrations are exposed to light or ultraviolet light, oxidation processes take place and iodine is liberated [5, 6, 7]. In order to study this effect, carrierfree ^{131}I solutions of various pH values which contained only the iodide form, were exposed in quartz ampoules for 2.5 hours to ultraviolet light.

In solutions of ultramicro concentrations no oxidation processes could be detected after exposure to ultraviolet light, quite in contrast to the fact in iodide solutions of macro concentration ranges, the liberation of appreciable amounts of iodine was observed, markedly depending on the pH [7, 8]. At any rate, in order to completely exclude the effect of light, the samples to be analyzed were kept in a dark place.

Table V

Percentages of oxidized forms produced in carrierfree solutions of ^{131}I by means of external γ -radiation, as a function of the pH of the solution.

(Time of irradiation: 4 hrs; γ -integral dose: $1.16 \cdot 10^6$ rad)

No.	pH	$\text{I}_2 + \text{IO}_3^-$, %	I^- , %
1	4.5	45	55
2	6	5	95
3	10	—	100

Table VI

Percentages of oxidized forms produced in carrierfree solutions of ^{131}I by means of external γ -radiation, as a function of the time of irradiation (pH = 3.3)

No.	Time of irradiation, hrs.	$\text{I}_2 + \text{IO}_3^-$, %	I^- , %
1	0	8	84
2	2	17	79
3	4	17	75
4	7	29	69
5	15	50	46
6	32	62	37

It is known that the action of β - and γ -radiation in water and in aqueous solutions gives rise to the formation of various products, such as H , H_2 , HO_2 , OH and H_2O_2 . These products may oxidize or reduce the solutes present in water. Thus, it may be presumed that the self irradiation of the sample is responsible for the formation of the oxidized forms. If it is so, the application of external irradiation should lead to increased oxidation effects. Accordingly, carrierfree ^{131}I solutions of various pH values, in form of iodide were exposed to an external radiation source (^{60}Co γ -source, ~ 400 C; $3 \cdot 10^{17}$ eV/ml. min). Parallel to these experiments, the changes taking place in identical samples on the effect of self irradiation were also observed. The obtained results are presented in Tables V and VI.

It is seen from the data of Tables V and VI that

1. γ -radiation gives rise to the formation of oxidized products, I_2 and IO_3^- ;

2. the oxidation processes are strongly dependent on the pH; in an alkaline medium no formation of I_2 or IO_3^- was detectable, similarly to the samples observed on self irradiation;

3. the amount of the formed products attains a saturation value when plotted against the time of irradiation (Fig. 2).

Consequently, the experimental results reveal that in iodide solutions of micro concentration, under the above conditions, appreciable quantities of iodate are formed. This experience is of interest in two respects. On the one

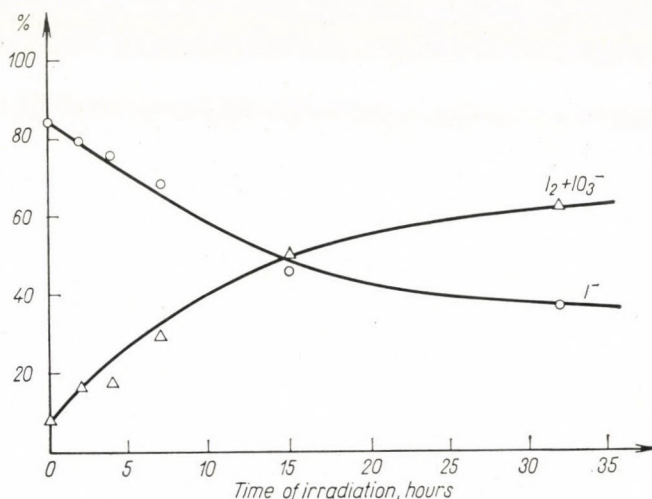


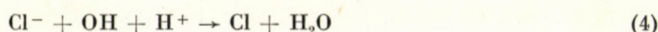
Fig. 2. Percentages of unchanged I^- and of oxidized forms produced in carrierfree solutions of $^{131}\text{I}^-$ (pH 3.3) on the effect of γ -radiation, plotted against the time of irradiation

hand, it is seen that iodide and iodate can exist in the presence of each other in a domain of acidic pH values. This is in contrast to the behaviour of macro amounts, as indicated by one of the fundamental reactions of iodometry:



The other unusual feature is the way of formation of the oxidized form IO_3^- . Namely, in the radiation-chemical investigation of iodide solutions, on the macro scale, in general, only the formation of elementary iodide was experienced [5, 6]. The formation of IO_3^- in the examined carrierfree solutions of $^{131}\text{I}^-$ of ultramicro concentration may be due to the effect of a radiation or of a radiation-chemical product, as shown also by the results obtained with preparations exposed to external γ -radiation. The problem to be answered is whether this oxidation takes place on the direct effect of one of the radiolytic products of water, or by the mediation of one of the macro components of the carrierfree solution of $^{131}\text{I}^-$.

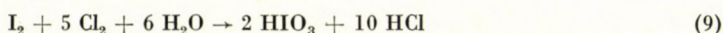
The solutions exposed to external radiation were acidified with hydrochloric acid. It is known that in acidic aqueous solutions which contain chloride ions, Cl_2 is formed on the effect of radiation [9, 10].



while in iodide solutions I_2 is formed:



Both I^- and I_2 can be oxidized to IO_3^- by Cl_2 . This effect of Cl_2 must be taken into account all the more because when solutions which contained solely $^{131}\text{I}^-$ were treated with chlorine water, iodide was oxidized to iodate according to the known reactions



or, in the case of low concentrations of chloride, oxidation did not completely take place, but a solution of $\text{pH} = 2$ was obtained which simultaneously contained all three forms; I_2 , IO_3^- and I^- .

Also molecular oxygen plays an appreciable role in the radiation-chemical processes of aqueous solution. Thus, it appeared to be of interest to carry out investigations in the absence of air. When solutions of $^{131}\text{I}^-$ acidified with hydrochloric acid and free of air were exposed to γ -radiation, no oxidation of iodide was observed.

From the radiation-chemical decomposition products of water (H , OH , HO_2 , H_2 and H_2O_2), oxygen is required only for the formation of the radical HO_2 . Consequently, also this product may play some role in the oxidation of I^- . As it is seen from Tables III and IV, formation of IO_3^- was also observed in solutions acidified with sulfuric acid.

Taking into account all these possibilities, we arrived at the conclusion that, though Cl_2 formed in the radiation-chemical process may also be responsible for the oxidation of iodide ions, the forms I_2 and IO_3^- may be produced by other mechanism as well. Further experiments to completely clarify the mechanism of the oxidation processes are in progress.

The possibility that iodate is formed from the iodine during the electrophoresis, was excluded by the following consideration and experiment: The process of paper electrophoresis consists of two steps: spotting of the

sample on the paper, and the period of migration. It is unlikely that changes would occur during the latter process since in that case the peaks of iodine and iodate would merge in the electrophoregram. Fig. 3 shows that all three forms appear very distinctly.

The procedure of spotting on the paper is to be considered carefully, because during this time radioactive iodine is distributed and exposed to atmospheric oxygen over a relatively very large surface. In order to examine

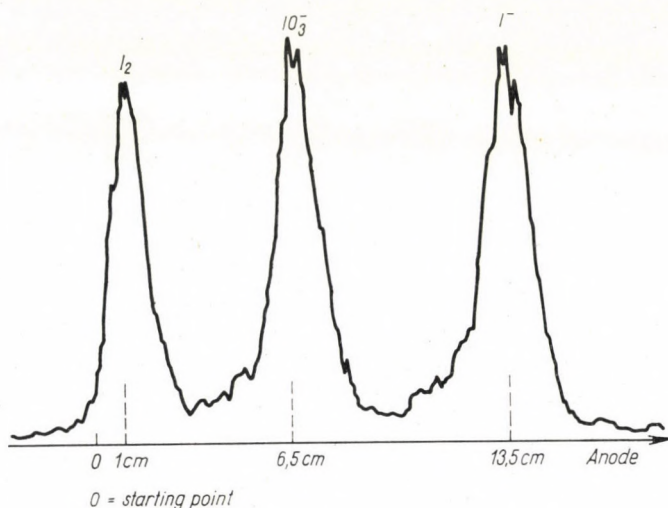


Fig. 3. Electrophoregram of a carrierfree solution of $^{131}\text{I}^-$ (pH 3.3) exposed to γ -radiation for 32 hrs.

this phenomenon, potassium iodate and iodine were added as carriers to a sample of pH 7.0 containing $^{131}\text{I}^-$, $^{131}\text{I}_2$ and $^{131}\text{IO}_3^-$, then I_2 was extracted with carbon tetrachloride, and the aqueous phase subjected to paper electrophoresis. Since under such conditions no exchange of $^{131}\text{I}^- \rightleftharpoons ^{131}\text{IO}_3^-$ was experienced, $^{131}\text{IO}_3^-$ were formed during the spotting by the oxidation of $^{131}\text{I}_2$, the form $^{131}\text{IO}_3^-$ should be absent in the present electrophoregram. However, the electrophoregram did contain activity corresponding to IO_3^- . By this fact the possibility of the formation of $^{131}\text{IO}_3^-$ by the technique applied instead of as a result of radiation has been fully excluded. This view is further supported by our above-mentioned experiment where both oxidized forms could be produced by treatment with chlorine water at pH 2, and where the peak of I_2 disappeared when the solution was made alkaline. This can be attributed to the following well-known reactions:



In the knowledge of what has been said above, the question emerges whether these phenomena could be utilized to establish the lower limit of concentration below which the system may be expected to reveal particular behaviour differing from that experienced in macro concentrations. For this purpose, the discussed processes were investigated also in solutions of potassium iodide of various concentrations labelled with $^{131}\text{I}^-$ (Fig. 4). The obtained results are shown in Table VII.

Table VII

Percentages of oxidized forms produced by autoradiolysis as a function of the concentration of potassium iodide in the solution at pH 3

No.	KI concentration, mole/litre	Initial activity, mC/ml	Initial β -dose efficiency, 10^{15}eV/ml.min	Age of solution, (days)	Activity of solution during investigation, mC/ml	β -integral dose, 10^4 rad	$\text{I}_2 + \text{IO}_3^-$, %	I^- , %
1	$0.5 \cdot 10^{-8}$						53	46
2	$0.5 \cdot 10^{-6}$	2.01	0.98	2	1.70	0.37	45	54
3	$0.5 \cdot 10^{-4}$						38	60
4	$0.5 \cdot 10^{-2}$	1.34	0.59	3	0.95	0.46	—	100

It appears from these data that at a potassium iodide concentration of $0.5 \cdot 10^{-4}$ M still appreciable amounts of IO_3^- can be detected while there is no change at all at a potassium iodide concentration of $0.5 \cdot 10^{-2}$ M. However, it does not unequivocally follow from this observation that the limit below which such properties manifest themselves is actually to be found in the concentra-

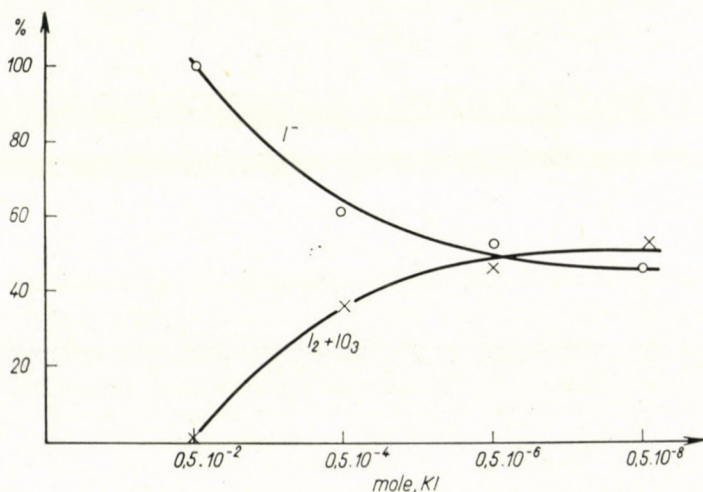


Fig. 4. Percentages of unchanged I^- and of the oxidized forms produced by autoradiolysis, as a function of the KI concentration of the solution

tion range between $0.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ and $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ potassium iodide. Namely, here the ratio $^{131}\text{I}^-/\text{I}^-$ and the energy absorbed per unit quantity of I^- decrease to an appreciable extent.

We plan to carry out further investigations in macro concentrations where this ratio resembles the ratio used in our experiments made, e.g., with $0.5 \cdot 10^{-4} \text{ M KI}$. A detailed examination of the effect of the quantity of added carriers is also planned in view of the observations discussed in the introduction.

On the basis of the experimental results, the following conclusions may be drawn.

1. In carrierfree preparations of $^{131}\text{I}^-$ of high specific activity, owing to autoradiolysis, oxidation processes take place which give rise to the forms I_2 and IO_3^- .
2. These oxidation processes are strongly dependent on the pH.
3. The original iodide form can be preserved by adjusting the pH of the preparations to 9–10, or by excluding oxygen (air) from the system.
4. By means of proper adjustment of the pH, carrierfree $^{131}\text{I}^-$ preparations may be produced which simultaneously contain the forms I^- , I_2 and IO_3^- of radioactive iodine.
5. As a general conclusion it may be stated that in the case of preparations of high specific activity, particularly when multivalent elements are present, the method of preparation does not necessarily determine the valency of the radioisotope according to the laws valid in macro concentrations. Thus, prior to using such preparations, it is advisable to check the chemical forms present.

The author expresses her thanks to Dr. I. KISS and to Mr. R. SCHILLER for their valuable advice and to Mrs. I. MASSON for her precise and enthusiastic work in doing the measurements.

SUMMARY

A method based on paper electrophoresis has been developed for the qualitative and quantitative determination of the chemical forms of carrierfree iodine isotopes of high specific activity. The chemical forms present in carrierfree ^{131}I preparations, and the chemical changes taking place in such preparations on the effect of various parameters, such as the pH, presence of oxygen, light, radiation, etc., have been investigated by the method. The experimental results show that the chemical behaviour of iodine in solutions of ultramicro concentration differs from its normal reactions in macro concentration. As a feature of practical interest, also the conditions were established under which the carrierfree ^{131}I isotope can be preserved in a defined chemical form during the storage period.

REFERENCES

1. DOCTOR, V. M.: *Endocrinology* **66**, 559 (1960).
2. DOCTOR, V. M., TRUNNEL, J. B.: *Endocrinology* **64**, 455 (1959).
3. EILAND, H. M., KAHN, M.: *J. Phys. Chem.* **65**, 1317 (1961).
4. *Inorganic Isotopic Syntheses*. (Editor: R. H. HERBER) (W. A. Benjamin, Inc., New York) 1962, 227.
5. JOHNSON, E. R.: *J. Chem. Phys.* **21**, 1417 (1953).

6. ALLEN, A. O.: Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions. (D. van Nostrand Co. Inc. Toronto, New York, London) 1961. 109.
7. JORTNER, J., LEVINE, R., OTTOLENGHI, M., STEIN, G.: J. Phys. Chem. **65**, 1232 (1961).
8. ROSS, W. H.: J. Am. Chem. Soc. **28**, 788 (1906).
9. TAUBE, H., BRAY, W. C.: J. Am. Chem. Soc. **62**, 3357 (1940).
10. SWORSKI, T. J.: Radiation Research **2**, 26 (1955).
11. COOK, G. B., EAKINS, J., VEALL, N.: Internat. J. Applied Rad. and Isotopes **1**, 85 (1956).

Untersuchung des chemischen Zustandes von trägerfreiem ^{131}I mittels Papirelektrophorese

Á. G. NAGY

Zusammenfassung. Es wurde eine Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der chemischen (trägerfreien) Formen von Jodisotopen mit hoher spezifischer Aktivität, unter Anwendung von Papirelektrophorese ausgearbeitet. Mit dieser Methode wurden die chemischen Formen von trägerfreiem ^{131}I -Präparaten bzw. jene chemischen Umsetzungen untersucht, die auf Einwirkung verschiedener Parameter — wie pH-Wert der Lösung, Gegenwart von Sauerstoff, Licht- und Strahlungseffekte usw. — im Präparat stattfinden. Den Untersuchungen gemäß verhält sich das Jod in chemischer Beziehung in Lösungen von Ultramikrokonzentrationen ganz anders wie in makrokonzentrierten Lösungen. Als praktisch interessante Ergebnisse wurden jene Bedingungen ermittelt, unter denen man das trägerfreie ^{131}I -Isotop während der Lagerungsdauer in einer bestimmten chemischen Form aufbewahren kann.

Исследование химического состояния ^{131}I , без носителя, с помощью бумагоэлектрофореза

А. Г. НАДЬ

Резюме. Разработали, с применением бумагоэлектрофореза, метод качественного и количественного определения химических форм изотопов иода большой удельной активности (без носителя). С помощью этого метода исследовали химические формы препаратов ^{131}I , а также те химические превращения, которые проходят в препаратах в присутствии кислорода, под действием pH среды, света и облучения. Согласно исследованиям, химическое поведение иода в растворах ультра-микромконцентрации отличается от поведения в растворах макромконцентрации. В качестве интересного с практической точки зрения результата, определили те условия, в которых изотоп ^{131}I , без носителя, может быть консервирован в определенной химической форме за время его хранения.

Ágnes G. NAGY Budapest XII., Konkoly Thege u.

FORCE CONSTANTS AND VIBRATIONAL FORMS OF THE PYRIDINE-N-OXIDE MOLECULE

S. SZŐKE, A. GELLÉRI and E. BAITZ

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

Received December 6, 1965

Numerous authors have studied the connection of the electronic structure of the pyridine-N-oxide molecule with its vibrational spectrum, without succeeding in establishing even semi-quantitative correlations between the force field of the molecule and the bonds of different types. SHINDO [1] was the first to examine the questions of assignation and structure. The influence by different substituents, causing inductive and mesomeric effects, on the position of the characteristic frequencies has been examined. A full assignation and complete force field calculation were given by BEREZIN [2]. Numerous authors have treated the complexforming properties of the molecule [3] and several publications give a semi-quantitative interpretation of the characteristic frequencies [4]. HIROYAMA and KUBOTA [5] have sought to establish a parallelism between the electronic and the vibrational spectrum. They have checked the correctness of the assignations by studying the effects of solvents of different polarity.

The force field of the pyridine molecule was calculated by LONG *et al.* [6] on the basis of the symmetry of the point group D_{6h} . The same molecule has been recently calculated by DUINKER [7] with symmetry coordinates belonging to the point group V_h . An interpretation of the electronic spectrum of pyridine has been likewise given on the basis of a much higher grade of symmetry than that of the atomic configuration; the role of the nitrogen atom was regarded as perturbation [8]. In one of our previous papers [9] it has been shown that the isotope rule is readily applicable on the basis of the principle of pseudo-symmetry. BEREZIN, however, has performed the calculation of pyridine-N-oxide based entirely on the point group C_{2v} .

In respect of the simplification of the symmetry coordinates and of the arrangement of the dimensional structure of the GF matrix, some authors get into selfcontradiction. Assigning the secular determinant and the symmetry coordinates into the same point group seems to us to be relatively more appropriate.

Among the different methods for the calculation the force constants of pyridine-N-oxide, we sought to arrive at a compromise. This consisted in the

selection of such symmetry coordinates which allow the G and F matrix elements pertaining to identical frequencies in the molecules of benzene, pyridine, pyridine-N-oxide to remain unaltered in the course of symmetry decrease. If, however, the molecule is assigned instead of point group D_{6h} into point group C_{2v} , the G and F matrix elements of the valence and bending vibrations of the ring will become considerably modified. Although, according to group theory this would be the correct procedure, if followed, it would yield incorrect results in the course of the eigenvalue calculations, since the character of the ring stretching and that of the deformation bonds do not suffer any modification.

According to these considerations, the G and F elements were chosen so, as to remain unaltered in the parent molecule and in substituted molecules, except for the cases of substituent-sensitive vibrations. This is only attainable when all symmetry coordinates belonging to the frequencies mentioned are uniformly selected according to point group D_{6h} . Proceeding in this manner, the bonding conditions will be represented more accurately by the symmetry coordinates and the G and F elements. In respect of the π electron bonds of aromatic compounds this method has been found adequate.

Assignment. Assignment of the frequencies of the pyridine-N-oxide molecule to the different internal coordinates seems to be easy in the first approximation, if the frequencies of benzene [10] and of pyridine [11] are known. However, considering the great number of nearly equal frequencies involved, and owing to the high dimensions of the matrices obtained [11 and 10], the correlation existing between the frequencies and the inner coordinates can only be stated when, following a rigorously consequent coordinate analysis, the vibrational forms have already been determined. Compared to pyridine, we have in this case two more plane vibrational frequencies and one more perpendicular frequency, thus the calculation of the corresponding diagonal force constants is possible.

In both the infrared and the Raman spectra, 1255 cm^{-1} was obtainable for the stretching frequency of N—O. The correctness of this assignment was verified by the frequency shifts in chloroform and carbon tetrachloride solutions. The frequency corresponding to the CNO deformation was found to be 468 cm^{-1} . We did not modify the frequency values taking anharmonicity into account.

The frequency data obtained from the infrared and Raman spectra are given in Table I. In Table II, the normal frequencies of benzene, pyridine and pyridine-N-oxide are compared.

The frequency of the bending vibration of CNC is 840 cm^{-1} , thus being considerably less than the 12th frequency of benzene. The magnitude of the atomic mass inside the bond having remained essentially unchanged, the frequency shift is to be attributed partly to modification in the electronic

Table I

Infrared ω cm ⁻¹	Raman ω cm ⁻¹	Infrared ω cm ⁻¹	Raman ω cm ⁻¹
—	288	1072	1068
368	—	1150	1154
468	472	1175	1180
521	515	1255	1255
545	550	1325	1330
640	641	1410	1420
676	—	1468	1474
770	776	1570	1562
840	835	1608	1612
888	—	3020	—
930	928	—	3060
985	985	3080	3083
1020	1025	3110	—
1045	1050		

Table II

		Benzene ^a	Pyridine ^b	Pyridine-NO ^c	Pyridine-NO ^d
A _{1g}	A ₁	992	992	832	1020
A _{1g}	A ₁	3062	3054	3050	3060
A _{2g}	B ₁	1326	1218	1321	1325
B _{2g}	B ₂	703	703	766	770
B _{2g}	B ₂	993	942	909	930
E _{2g}	A ₁ B ₁	606	605, 652	544, 632	640, 545
E _{2g}	A ₁ B ₁	3048	3054	1243, 3050	1255, 3020
E _{2g}	A ₁ B ₁	1595	1580, 1572	1608, 1562	1570, 1612
E _{2g}	A ₁ B ₁	1178	1218, 1146	1174, 1146	1175, 1150
E _{1g}	A ₂ B ₂	850	886, 749	862, 880	888
A _{2u}	B ₂	671	675	672	676
B _{1u}	A ₁	1010	1029	1036	840
B _{1u}	A ₁	3060	3054	3050	3060
B _{2u}	B ₁	1310	1375	1217	1410
B _{2u}	B ₁	1160	—	465	468
E _{2u}	A ₂ B ₂	405	374, 405	361, 510	368, 515
E _{2u}	A ₂ B ₂	970	981	952, 295	985, 288
E _{1u}	A ₁ B ₁	1035	1068, 1068	1012, 1069	1045, 1072
E _{1u}	A ₁ B ₁	1485	1482, 1439	1462, 1465	1460, 1474
E _{1u}	A ₁ B ₁	3080	3036, 3083	3070, 3084	3080, 3110

a = INGOLD *et al.* [10] b = CORRISIN, FAX, LORD [11] c = BEREZIN [2] d = Assignment of authors.

structure and partly to the co-vibrating oxygen. These same factors are responsible for the interaction with the neighbouring N—O bonds, too.

Symmetry coordinates

The connection between coordinate analysis and valence theory is assured by using appropriate internal symmetry coordinates which represent modifications of the interatomic distances and valence angles.

As it has been mentioned, point group D_{6h} is more appropriate in treating the stretching and ring valence vibrations of pyridine-N-oxide than the symmetry C_{2v} . When calculating the G elements of the CH valence vibration, the results did not differ whether D_{6h} or C_{2v} symmetry was employed; furthermore, since the F elements must in any case be calculated by some kind of refining method, it seemed us expedient to perform the calculation of the whole molecule on the basis of point group D_{6h} . The effect of symmetry decrease and of substitution may best be expressed, in our opinion, by perturbation matrix elements. These can be chosen according to practical considerations taking frequency shifts into account. By this method, the secular determinant finally assumes the form corresponding to that of the original point group C_{2v} .

Table III lists the symmetry coordinates.

As suggested by DUINKER, the redundant combination of symmetry coordinates has been worked out on the basis of the 19th and 21st symmetry coordinates [7].

The electron structure of pyridine-N-oxide

The inner coordinates of pyridine-N-oxide were assumed to be equal to the constants of the pyridine molecule [12], i.e. angle CNO = 122° and the N—O distance = 1.26 Å [13].

r (CH) : 1.08 Å	CNC $\angle$: 117°	C ₆ C ₁ C ₂ $\angle$: 118°
r (CC) : 1.39 Å	CNO $\angle$: 122°	C ₁ C ₂ C ₃ $\angle$: 118°
r (NO) : 1.26 Å		C ₁ C ₂ N $\angle$: 124°
		C ₁ C ₃ H ₂ $\angle$: 121°
		C ₂ C ₃ H ₃ $\angle$: 115°

According to the data obtained from the spectra, the molecules of benzene and pyridine do not differ considerably in respect of the electronic arrangement by which the vibration energy is determined. Accordingly, the frequency values of pyridine can be calculated by very slight modification of the constants which characterize the force field of benzene. It can also be assumed that, disregarding local influences, no noticeable influence is exerted on the molecule as a whole by the N—O group of pyridine-N-oxide.

Table III
Symmetry coordinates

Symmetry coordinates	Internal coordinates	Transformation matrix							Normalizing factor
S_1	ΔR	1	1	1	1	1	1		$6^{-\frac{1}{2}}$
S_2	Δr	1	1	1	1	1	1		$6^{-\frac{1}{2}}$
S_{6a}	$R\alpha$	-2	1	1	-2	1	1		$12^{-\frac{1}{2}}$
S_{7a}	$\Delta r_0 (N:O)$	-2	1	1	-2	1	1		$12^{-\frac{1}{2}}$
S_{8a}	ΔR	-1	2	-1	-1	2	-1		$12^{-\frac{1}{2}}$
S_{9a}	$r\beta$	0	-1	1	0	-1	1		2^{-1}
S_{12}	$R\alpha$	-1	1	-1	1	-1	1		$6^{-\frac{1}{2}}$
S_{13}	Δr	-1	1	-1	1	-1	1		$6^{-\frac{1}{2}}$
S_{18a}	$r\beta$	0	1	1	0	-1	-1		2^{-1}
S_{19a}	ΔR	-1	0	1	-1	0	1		2^{-1}
S_{20a}	Δr	-2	-1	1	2	1	-1		$12^{-\frac{1}{2}}$
S_{21a}	$R\alpha$	-2	-1	1	2	1	-1		$12^{-\frac{1}{2}}$
S_3	$r\beta$	1	1	1	1	1	1		$6^{-\frac{1}{2}}$
S_{6b}	$R\alpha$	0	-1	1	0	-1	1		2^{-1}
S_{7b}	Δr	0	-1	1	0	-1	1		2^{-1}
S_{8b}	ΔR	-1	0	1	-1	0	1		2^{-1}
S_{9b}	$r\beta$	2	-1	-1	2	-1	-1		$12^{-\frac{1}{2}}$
S_{14}	ΔR	-1	1	-1	1	-1	1		$6^{-\frac{1}{2}}$
S_{15}	$r\beta$	-1	1	-1	1	-1	1		$6^{-\frac{1}{2}}$
S_{18b}	$r\beta$	2	1	-1	-2	-1	1		$12^{-\frac{1}{2}}$
S_{19b}	ΔR	1	2	1	-1	-2	-1		$12^{-\frac{1}{2}}$
S_{20b}	Δr	0	1	1	0	-1	-1		2^{-1}
S_{21b}	$R\alpha$	0	1	1	0	-1	-1		2^{-1}

One of the objects of normal coordinate analyse is the calculation of force constant $F (N-O)$. In the first approximation, the $N-O$ bond is a coordinative bond, thus the force constant might be expected to deviate considerably from the numerical value of a simple- $N=O$ bond. Mesomeric structures of the pyridine-N-oxide molecule are shown in Fig. 1.

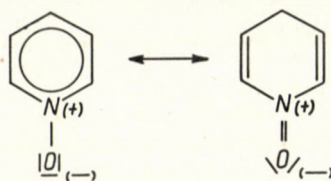


Fig. 1. Calculation of force constants

The calculation of the force constants of the pyridine-N-oxide molecule has been performed by adopting the elements of the force field of the pyridine molecule and slightly modifying them according to the actual frequency changes. The simplest way for calculating the additionally introduced N—O stretching and CNO bending force constants consists in writing the spin equations of the matrices of 10 and 11 dimensions, respectively. The stretching force constant of NO belonging to species A, calculated from the spur sum, was found to be $6.3 \cdot 10^5$ din cm⁻¹, while the CNO bending force constant belonging to species B₁ proved to be 0.6, in the same dimension. A theoretically less solidly founded approximate equation which is, however, equally useful for practical purposes, may be obtained from the secondary minors:

$$\begin{vmatrix} A_{ii} & A_{ij} \\ A_{ji} & A_{jj} \end{vmatrix} = \lambda_i \lambda_j$$

where A_{ii} and A_{jj} denote the leading diagonal members of matrix GF, and A_{ij} , A_{ji} are the corresponding interaction terms. Since the terms A contain the

Table IV
Frequencies of pyridine-N-oxide

	Obtained ω [cm ⁻¹]	Calculated ω [cm ⁻¹]
A _{1g} A ₁	1020	1012
A _{1g} A ₁	3060	3065
A _{2g} B ₁	1325	1324
B _{2g} B ₂	770	—
B _{2g} B ₂	930	—
E _{2g} A ₁ A ₁	640, 545	644, 568
E _{2g} A ₁ B ₁	1255, 3020	1258, 3033
E _{2g} A ₁ B ₁	1570, 1612	1548, 1602
E _{2g} A ₁ B ₁	1175, 1150	1167, 1156
E _{1g} A ₂ B ₂	888	—
A _{2u} B ₂	676	—
B _{2u} A ₁	840	844
B _{1u} A ₁	3060	3056
B _{2u} B ₁	1410	1416
B _{2u} B ₁	468	470
E _{2u} A ₂ B ₂	368, 515	—
E _{2u} A ₂ B ₂	985	—
E _{1u} A ₁ B ₁	1045, 1072	1058, 1082
E _{1u} A ₁ B ₁	1060, 1474	1451, 1460
E _{1u} A ₁ B ₁	3080, 3110	3083, 3111

unknown and required force constant in implicit form, solution of the approximate equation yields a satisfactory value.

By these two different methods of calculation we obtained, as a more exact value, $6.29 \cdot 10^5$ dyn cm^{-1} for the force constant of the N—O stretching, and $0.520 \cdot 10^5$ dyn cm^{-1} for the bending vibration. This is considerably less than the constant of an ordinary double bonded N—O.

The interaction of the valence vibrations CN and N—O may also be obtained by an approximate equation; frequencies of the same species, if their

Table V/a

Species A
Force constants of pyridine-N-oxide (10^5 dyn cm^{-1})

S_2	S_1	S_{13}	S_{8a}	S_{6a}	S_{9a}	S_{20a}	S_{12}	S_{7a}	$S_{(19-21a)}$	S_{18a}
5.077	0	0	0	0.006	0	0	0.004	0	0	0
0	7.965	0	0.011	0	0	0	0	0.05	-0.029	0
0	0	5.170	0	-0.006	0	0	0	0	0	0
0	0.011	0	7.550	0.353	-0.767	0	0	0	0.010	0
0.006	0	-0.006	0.353	0.668	-0.073	0	0.092	0	-0.066	0
0	0	0	-0.767	-0.073	0.873	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	5.106	-0.008	0	0	0
0.004	0	0	0	0.092	0	-0.008	0.605	0	0.041	0
0	0.050	0	0	0	0	0	0	6.70	0	0
0	-0.029	0	0.010	-0.066	0	0	0.041	0	3.205	0.218
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.218	0.993

Table V/b

Species B
Force constants of pyridine-N-oxide (10^5 dyn cm^{-1})

S_{7b}	$S_{(19-21)b}$	S_{14}	S_3	S_{9b}	S_{20b}	S_{6b}	S_{15}	S_{6b}	S_{18b}
5.270	0.001	0	0	0	0	0	0	0	0
0.001	3.445	0.008	0.127	0.127	0	-0.010	0	0	0.1
0	0.008	5.215	0.350	-0.180	0	0.020	0	0	0
0	0.127	0.350	0.969	0.039	0	0	0	0	0
0	0.127	-0.180	0.039	1.030	0	-0.443	-0.065	-0.077	0
0	0	0	0	0	5.003	0	0	-0.010	0
0	-0.010	0.020	0	-0.443	0	7.983	0.443	0.353	0
0	0	0	0	-0.065	0	0.443	0.672	0.077	0
0	0	0	0	-0.077	-0.010	0.353	0.077	0.541	0.
0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0.522

Table VI/a
Eigenvectors in species A

s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}	s_{11}
0.952	-0.007	-0.129	-0.053	0.005	0.006	-0.150	0.019	-0.001	-0.028	0.011
-0.008	0.896	-0.059	-0.008	-0.003	0.007	0.005	-0.027	-0.191	-0.106	0.002
0.119	0.084	0.970	0.044	-0.008	-0.004	-0.078	-0.006	-0.018	-0.010	0.000
0.027	0.003	-0.034	0.939	0.041	0.003	-0.003	0.031	-0.002	-0.021	0.018
-0.111	0.002	0.144	-1.079	0.893	0.126	0.012	0.176	-0.004	-0.025	-0.015
0.031	0.090	-0.040	0.849	0.169	-1.055	-0.004	0.074	0.027	-0.065	0.015
0.157	-0.025	0.056	0.005	0.006	-0.002	0.960	-0.027	0.000	-0.037	0.013
-0.076	0.356	0.029	-0.067	-0.319	0.023	0.243	0.899	-0.019	0.159	-0.016
0.000	0.207	0.000	0.001	0.000	0.004	0.000	-0.004	0.955	-0.030	0.000
0.071	0.355	-0.004	0.033	0.016	0.005	0.052	-0.041	0.012	0.838	-0.199
-0.042	0.157	0.003	-0.133	-0.014	0.000	-0.031	-0.008	0.024	0.457	0.890

Table VI/b
Eigenvectors in species B

s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s_7	s_8	s_9	s_{10}
0.992	-0.057	0.001	-0.016	-0.007	0.002	0.003	-0.000	-0.412	0.000
0.109	0.792	0.111	0.125	0.198	0.001	-0.113	0.002	-0.003	0.000
0.000	-0.047	0.810	0.121	-0.122	0.000	0.073	0.003	-0.002	0.000
0.035	-0.426	-0.906	0.822	-0.018	0.000	0.019	-0.011	-0.003	0.000
0.026	0.570	-0.290	-0.048	-0.838	-0.039	0.828	0.052	0.050	0.000
-0.004	0.004	-0.002	0.000	0.005	0.992	0.079	-0.004	-0.014	0.000
0.000	-0.020	0.012	-0.006	0.124	-0.055	0.823	0.004	0.043	0.000
0.000	0.051	-0.032	0.000	-0.097	0.039	-0.420	0.989	-0.180	0.000
-0.002	-0.063	0.014	0.005	-0.106	0.223	-0.904	0.060	0.974	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000

values are close to one another, exert mutual influence. If the shift is given by $\Delta\lambda$, the following approximate equation will hold:

$$\Delta\lambda = \frac{A_{ij} - A_{ji}}{A_{ii} - A_{jj}}.$$

As the method of calculation used is iterative, the final eigenvalue, λ_{jj} may be written instead of A_{jj} . Thus, for the interaction constant the value of 0.05 is obtained, as calculated from the approximate and spur equations.

In Table IV the assignment of the frequencies and their calculated values are given. Table V lists the force constants.

In order to obtain more precise assignment for the frequencies, the normal modes also have been calculated using the equation

$$|GF - E|X = 0.$$

These are listed in the form of right hand side eigenvectors in Table VI.

From the data of the normal modes it is evident that the majority of the frequencies should be assigned to the linear combinations of the internal coordinates. A striking feature is the frequent occurrence of combinations of CH bending with CC-stretching vibrations.

SUMMARY

The force constants of pyridine-N-oxide have been calculated from the force field of the pyridine molecule. For the calculation, symmetry coordinates corresponding more closely to the bonding conditions were constructed. The stretching and deformation coordinates of the ring were based on the point group D_{6h} , while the calculation of coordinates CH was performed on the basis of both the D_{6h} and C_{2v} point groups. The force constants were calculated using approximate equations.

REFERENCES

1. SHINDO, H.: Chem. Pharm. Bull. **7**, 791 (1959).
SHINDO, H.: Chem. Pharm. Bull. **8**, 33 (1960).
2. BEREZIN, V. I.: Optika i spektroskopiya **18**, 212 (1965).
3. KIDA, S., QUAGLIANO, J., WALMSLEY, J., TYREE, S.: Spectrochim. Acta. **19**, 189 (1963).
KAKIUTI, Y., KIDA, S., QUAGLIANO, J.: Spectrochim. Acta **19**, 201 (1963).
4. SHINDO, H.: Chem. Pharm. Bull. **4**, 460 (1956).
COSTA, G., BLASINA, P.: Z. Phys. Chem. **4**, 24 (1955).
ITO, M., HATA, N.: Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 353 (1955).
5. HIROYAMA, H., KUBOTA, T.: J. Pharm. Soc. Japan **73**, 140 (1953).
6. LONG, D. A., MURFIN, F. S., THOMAS, E. L.: Trans. Farad. Soc. **59**, 12 (1963).
7. DUINKER, J. C.: Normal Coordinate Analysis of Molecules; Benzene and Derivatives. Dissertation, Amsterdam 1964.
8. COULSON, C. A., LONGUET-HIGGINS, H. C.: Proc. Roy. Soc. London **A 191**, 39 (1947).
9. SZÓKE, S., FARAGÓ, T.: Központi Kémiai Kutató Intézet Közleményei **9**, 1963.
10. INGOLD, C. K.: J. Chem. Soc. **1936**, 912.
INGOLD, C. K.: J. Chem. Soc. **1946**, 222.
INGOLD, C. K.: J. Chem. Soc. **1948**, 406.
BRODERSEN, S., LANGSETH, A.: Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk. **1**, (No. 1) (1956).
11. CORRSIN, L., FAX, B. J., LORD, R. C.: J. Chem. Phys. **21**, 1170 (1953).
ANDERSEN, A., BAK, B., BRODERSEN, S., RASTUP-ANDERSEN, J.: J. Chem. Phys. **23**, 1047 (1955).
12. BAK, B., HANSEN-NYGAARD, L., RASTUP-ANDERSEN, J.: J. Mol. Spect. **2**, 361 (1958).
13. WRIGHT, W. B., KING, G. S. K.: Acta Cryst. **6**, 305 (1953).

Kraftkonstanten und Schwingungsformen des Pyridin-N-oxid-Moleküls

SZÖKE, S., GELLÉRI, A. und BAITZ, E.

Zusammenfassung. Das Kraftfeld des Pyridin-NO-Moleküls wurde auf Grund der Parameter des Pyridin-Moleküls berechnet.

Für die Normalkoordinaten-Analyse wurden statt der atomaren Symmetrieanordnung die zur Punktgruppe D_{6h} gehörigen Symmetriekoordinaten verwendet. Man ging dabei von der Annahme aus, daß die D_{6h} Symmetrie zur Beschreibung von aromatische π -Elektronenbindungen enthaltenden Koordinaten geeigneter ist.

Силовые константы и колебательные формы молекулы N-окси пиридина

Ш. СЁКЕ, А. ГЕЛЛЕРИ и Е. БАЙЦ

Резюме. Силовое поле молекулы И-окси пиридина рассчитывалось на основе параметров молекулы пиридина.

С целью анализа нормальной координаты, вместо конфигурации атомной симметрии, применялись координаты симметрии, относящиеся к группе D_{6h} .

Предположено, что симметрия D_{6h} является более пригодной для описания координат, содержащих ароматические π -электронные связи.

Sándor SZÖKE

András GELLÉRI

Eszter BAITZ

} Budapest II., Pusztaszeri u. 57/69

AUFKLÄRUNG DER STRUKTUR DES AMIDIERUNGS- NEBENPRODUKTES DER NIKOTINSÄURE [2-(3'-PYRI- DYL)-1,3,8-TRIAZANAPHTHALIN]*

J. BAYER

(Chemische Fabrik, Gedeon Richter AG Budapest)

Eingegangen am 8. September 1965

In der Strukturforschung werden heutzutage neben den chemischen Methoden in stets größerem Maße auch physikalische Methoden verwendet (s. z. B. [1, 2]), und auf Grund der zur Verfügung stehenden Erfahrungen kann sogar behauptet werden, daß die Molekularstruktur auch mittels Untersuchung der physikalischen Eigenschaften bestimmt werden kann, falls die nötigen Meßinstrumente dem Forscher oder der Forschergruppe zu Verfügung stehen. An Arbeitsplätzen hingegen, die mit Instrumenten weniger gut versehen sind, können im allgemeinen nur durch die Kombination von physikalischen und chemischen Methoden entsprechende Resultate in der Strukturforschung erzielt werden. Nachfolgend soll über die Strukturaufklärung einer bisher unbekannten Verbindung mit Hilfe dieses kombinierten Verfahrens berichtet werden.

Im Nikotinsäureamid, das durch die unmittelbare Amidierung der Nikotinsäure gewonnen wird [3], konnte mit Hilfe der UV-Spektrometrie und der Papierchromatographie die Gegenwart einer geringen Menge (etwa 1%) fremder Verunreinigung beobachtet werden. Die Verbindung wurde isoliert und als Summenformel $C_{12}H_8N_4$ bestimmt.

Der verhältnismäßig hohe Schmelzpunkt (226 °C) der Substanz und die Eigenschaft, in Wasser unlöslich, jedoch in polaren und apolaren organischen Lösungsmitteln gut löslich zu sein, zeugen vom Vorhandensein einer symmetrischen Molekularstruktur ohne polare Funktionsgruppen. Die optische Inaktivität der Verbindung unterstreicht ebenfalls den symmetrischen Aufbau.

Aus dem *IR-Spektrum* der Substanz (Abb. 1) kann auf die Gegenwart aromatischer CH-Bindungen (3021 cm^{-1}) und aromatischer oder heteroaromatischer Ringsysteme ($1610\text{--}1332\text{ cm}^{-1}$) geschlossen werden. Die in der letzten Gruppe zu beobachtenden Absorptionsbänder bei 1592, 1542, 1458 und 1404 cm^{-1} weisen auf einen substituierten Pyridinring hin; dies wird auch durch das bei 1020 cm^{-1} auftretende Band bestätigt, das der sogen. »atmenden« Schwingung des Pyridinringes zugeordnet werden kann [4]. Die den auf die

* Ausgewählte Abschnitte der Kandidaten-Dissertation des Verfassers.

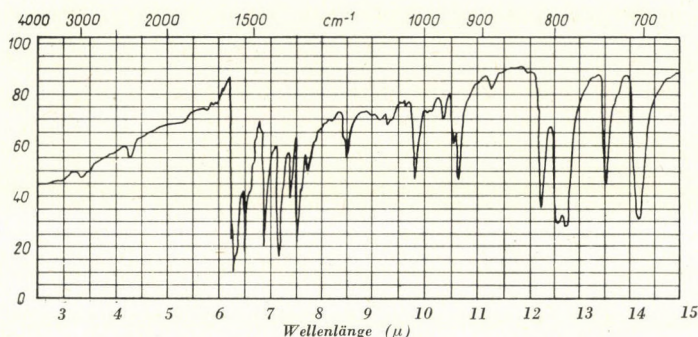


Abb. 1. IR-Spektrum der Verbindung in KBr-Pastille

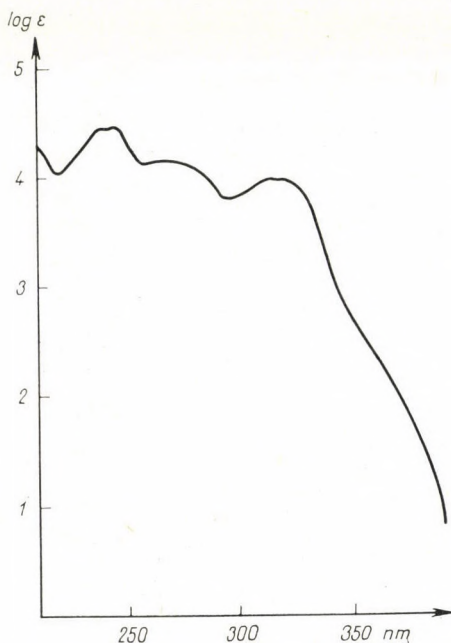


Abb. 2. UV-Absorptionsspektrum der Verbindung in Äthanol

Ebene senkrechten Schwingungen der aromatischen CH-Gruppen zuzuschreibenden Bänder (zwischen 942 und 741 cm^{-1}) zeigen die Gegenwart von an mehreren Stellen substituierten oder kondensierten Ringsystemen an.

Das *UV-Spektrum* der Verbindung (Abb. 2) erinnert an die Spektren der aromatischen, genauer gesagt, an jene der N-heteroaromatischen Ringsysteme. Die in der Nähe von 365 nm auftretende Inflexion stammt von der Elektronen-anregung vom Typ $n \rightarrow \pi^*$ [5]; das Band mit dem Absorptionsmaximum bei $316\text{--}322\text{ nm}$ stellt das α -Band der Elektronenübergänge vom Typ $\pi \rightarrow \pi^*$ der aromatischen Verbindungen dar [6], deren Intensität infolge des Heteroatoms (der Heteroatome) verhältnismäßig hoch ist [4]; das bei 269 nm beobachtbare

Band kann dem sog. p -Band der aromatischen Verbindungen zugeordnet werden [6], während das Band bei 240–245 nm dem sog. β -Band entspricht [6]. Folgende Erfahrungen bekräftigen die Bandzuordnung:

a) Das Verhältnis zwischen den einzelnen Bandintensitäten stimmt mit den gewöhnlichen Bandintensitäten der aromatischen Verbindungen überein: $\alpha - < p - < \beta -$.

b) Der Quotient aus den Absorptionsmaxima der mit einander in Zusammenhang stehenden α - und β -Bänder

$$\frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} = 1,32$$

ist praktisch gleich der Verhältniszahl 1,35, die bei der Mehrzahl der aromatischen Verbindungen zu beobachten ist [4].

c) Im sauren Medium kann die Inflexion, die in der Nähe von 365 nm auftritt, nicht beobachtet werden, die Feinstruktur des α -Bandes verschwindet und — gleichzeitig mit einer schwachen bathochromen Verschiebung des Bandes — erhöht sich die Intensität etwas; die Lage der p - und β -Bänder bleibt unverändert, doch vermindert sich ihre Intensität geringfügig.

Aus einem Vergleich der Lichtabsorptionseigenschaften der untersuchten Verbindung und der Spektren von Verbindungen, die in verschiedenem Ausmaß konjugierte π -Elektronensysteme enthalten, geht hervor (Tab. I), daß die Verbindung eine Naphthalinstruktur bzw. Aza-Naphthalinringstruktur besitzt.

Tabelle I

UV-Absorptionsmaxima der untersuchten Verbindung und einiger aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen

Verbindung	β -Band		p -Band		α -Band		Literatur
	nm	log ϵ	nm	log ϵ	nm	log ϵ	
Untersuchte Verbindung ..	245	4,45	269	4,15	316	3,97	—
Benzol	183	4,66	203	3,87	256	2,35	[7]
Pyridin	175	4,94	192	3,80	251	3,30	[4]
Naphthalin	220	5,05	275	3,75	312	2,50	[1]
Chinolin	225	4,48	270	3,59	313	3,37	[4]
Isochinolin	217	4,57	266	3,61	317	3,49	[4]
Anthrazen	252	5,23	357	3,89	—*		[8]
1-Aza-Anthrazen	252	4,99	357	3,73	—*		[9]
Phenanthren	251	4,79	293	4,10	331	2,51	[10]
1-Aza-Phenanthren	233	4,58	267	4,29	346	3,58	[4]

* Wird durch das p -Band verdeckt.

Neben der größenordnungsmäßigen Übereinstimmung der Absorptionsmaxima kann aber ein wesentlicher Unterschied zwischen den Elektronenspektren der besprochenen Verbindung und des Naphthalins bzw. der Aza-Naphthaline beobachtet werden. Diese letzteren besitzen nämlich auch in einem alkoholischen Medium eine bedeutende Schwingungsfeinstruktur [11–14], während das im Falle der besprochenen Verbindung fast gar nicht zu beobachten ist; diese Tatsache weist auf das Vorhandensein eines Substituenten hin, der zu einer Konjugationswechselwirkung geeignet ist.

Tabelle II

Absorptionsmaxima des Naphthalins und der in verschiedenen Stellungen substituierten Derivate sowie die Größe der Verschiebung (Δ) im Vergleich zum entsprechenden Naphthalinband

Verbindung	p-Band		α -Band		Literatur
	nm	Δ	nm	Δ	
Naphthalin ...	275	—	312	—	[1]
1—OH	298	23	322	10	[1]
2—OH	285	10	330	18	[1]
1—NH ₂	324	49	—*		[1]
2—NH ₂	280	5	337	25	[1]
1—COOH	294	19	—*		[16]
2—COOH	279	4	333	21	[16]
1—CH=CH ₂	294	19	—*		[17]
2—CH=CH ₂	283	8	323	11	[17]

* Kann infolge Verdeckung durch das p -Band nicht beobachtet werden.

Aus den UV-Spektren kann auf die Substitutionsverhältnisse der Naphthalinderivate gefolgert werden; die Polarisationsrichtung des α - und (auch β)-Bandes läuft mit der Längsachse und die Polarisationsrichtung des p -Bandes mit der kürzeren Achse des Skelettes parallel [15]. Daher wird durch einen zur Konjugation fähigen Substituenten in der Stellung 1 des Ringes vor allem bei dem p -Band und in der Stellung 2 vor allem bei dem α - (und auch β)-Band eine Verschiebung in bathochromer Richtung hervorgerufen [4, 7]. Im ersten Fall, wenn die Wechselwirkung der π -Elektronen stark genug ist, wird das α -Band voll und ganz vom p -Band mit höherer Intensität überlagert und im Spektrum sind nur zwei Bänder (das p - und β -Band) zu beobachten; dagegen sind im Spektrum der in Stellung 2 substituierten Derivate alle drei Bänder anzutreffen (Tab. II). Da im Spektrum der in Rede stehenden Verbindung alle drei Bänder zugegen sind, und bei den Bändern α - und β eine langwellige Verschiebung zu beobachten ist, nimmt der Substituent seinen Platz in Stellung 2 des Naphthalinringsystems ein.

Bei einer Substitution der Stickstoffatome mit CH-Gruppen ist die Summenformel der Verbindung $C_{16}H_{12}$. Bei gesättigten Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten gehören den 16 Kohlenstoffatomen 34 Wasserstoffatome, bei ungesättigten Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen 18 Wasserstoffatome an. Da in der untersuchten Verbindung nur 12 Wasserstoffatome anzutreffen sind und gemäß dem IR-Spektrum keine dreifache Bindung besteht, kann auf das Vorhandensein von 3 Ringen geschlossen werden. Wenn andererseits aus der Summenformel $C_{16}H_{12}$ die Summenformel der substituierten Naphthalinstruktur $C_{10}H_7$ substrahiert wird, verbleiben auf die Formel des Substituenten C_6H_5 , das einer Phenyl- bzw. unter erneuter Berücksichtigung der Stickstoffatome einer Aza-Phenyl- und wahrscheinlich, in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum, Pyridylgruppe entspricht. (Im C_6H_5 -Rest kann eine aliphatische oder Olefinseitenkette nicht enthalten sein, da vom IR-Spektrum nur die Schwingungen der aromatischen CH-Gruppen nachgewiesen wurden, $>NH$ oder $-NH_2$ -Gruppen können ebenfalls nicht vorhanden sein, da auch kein IR-Band der NH-Bindungen beobachtet werden kann).

Unter Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse ergibt sich die Verbindung zu Tetra-aza-(2-phenylnaphthalin.)

Auf Grund des UV-Spektrums können bestimmte Schlüsse bezüglich der Stellung der Stickstoffatome gezogen werden: Es kann die Behauptung aufgestellt werden, wonach die Stickstoffatome im Ringsystem der Verbindung einander nicht benachbart sein können. Das Absorptionsband vom Typ $n \rightarrow \pi^*$ der 1,2-Diazaderivate tritt nämlich, infolge der Wechselwirkung der einander benachbarten ungebundenen Elektronenpaare, im allgemeinen über 400 nm, nach den längeren Wellen verschoben, auf [4, 18].

Aus den Ergebnissen der Titrierung in wasserfreiem Medium kann gleichfalls auf die Stellung der Stickstoffatome gefolgert werden. Auf Grund der Messungen ergibt sich das Äquivalentgewicht der Verbindung, titriert mit 0,02 n Perchlorsäure im Eisessigmedium, als Hälfte des Molekulargewichtes, d.h. es können zwei Stickstoffatome titriert werden. Da das IR-Spektrum keine NH-Bindung zeigt, und so alle im Molekül befindlichen Stickstoffatome tertiär sind, kann die »nicht basische« Eigenschaft von zwei Stickstoffatomen nur davon herrühren, daß sie sich räumlich allzu nahe bei den bereits protonisierten Stickstoffatome befinden. Daraus folgt, daß die zu einer Protonisierung fähigen beiden Stickstoffatome sich räumlich fern von einander befinden, das eine wahrscheinlich im »Naphthalinskelett«, das andere im »Phenylsubstituenten«.

Da die zur Anwendung weiterer physikalischer Hochleistungsmethoden erforderlichen Meßgeräte nicht zur Verfügung standen,* wurden entsprechende chemische Reaktionen zur Abänderung der Verbindung gesucht. Auf Grund

* So würden z.B. die Röntgenstrahlen-Diffraktionsmessungen oder die N-Quadrupol oder auch eventuell die protonenmagnetischen Resonanzuntersuchungen die bisherigen Ergebnisse bekräftigen und die Stellung der Stickstoffatome eindeutig bestimmen.

papierchromatographischer Prüfungen zeigen sich die Oxydation und Reduktion sowie die alkalische Hydrolyse der Verbindung als nicht eindeutig, doch ist die saure Hydrolyse frei von Nebenreaktionen. Bereits das 1 bis 2 Stunden lange Sieden der Verbindung in 0,1 n Salzsäure führt praktisch zu einer vollständigen Zerlegung, während auf dem Papierchromatogramm nur zwei Zerlegungsprodukte von nahezu gleicher Menge zu beobachten sind.

Das eine Hydrolyseprodukt konnte auch auf Grund der papierchromatographischen Eigenschaften (R_f -Wert und Nachweisreaktionen) eindeutig identifiziert werden und wurde als Nikotinsäure bestimmt. Mit Hilfe der Densitometrie der Papierchromatogramme [19] wurde festgestellt, daß aus 1 Mol $C_{12}H_8N_4$ Ausgangsverbindung 1 Mol Nikotinsäure entsteht.

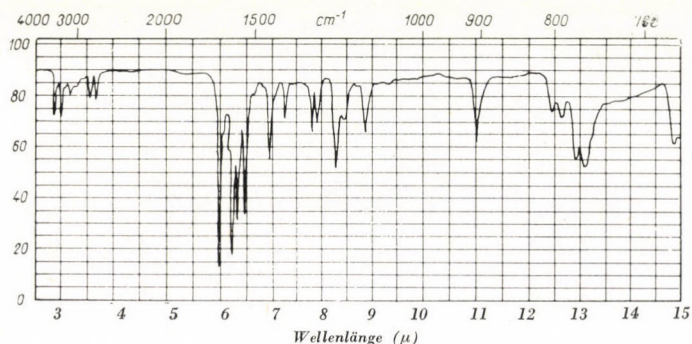


Abb. 3. IR-Spektrum des Hydrolyseproduktes in Tetrachlorkohlenstoff (4000—850 cm^{-1}) und KBr-Pastille (zwischen 850 und 670 cm^{-1})

Als Summenformel für das zweite Hydrolyseprodukt wurde $C_6H_6N_2O$ gefunden. In seinem IR-Spektrum (Abb. 3) kann die Gegenwart folgender Gruppen nachgewiesen werden: am aromatischen Ring angelagerte primäre Aminogruppe (3460, 3311; 1605; 1208 und 774 cm^{-1}), aromatische CH-Gruppen (3106 cm^{-1}), Aldehydgruppe (2786 oder 2703 und 1672 cm^{-1}), stickstoffhaltiger aromatischer Ring (zwischen 1580 und 1383 cm^{-1}). Das bei 763 cm^{-1} beobachtbare Band weist auf einen mono-, 1,2- und 1,3-Di- oder 1,2,3-Tri-substituierten Benzolring hin. (In dieser Beziehung stellt das im Ring befindliche Heteroatom einen Substituenten dar!)

Unter Zusammenfassung der Daten: Die Verbindung mit der Zusammensetzung $C_6H_6N_2O$ ist ein Amino-Formyl-Pyridin, in dem sich die Substituenten in der 2,3- oder 2,6-Stellung befinden.

Das UV-Spektrum des Hydrolyseproduktes (Abb. 4) kann mit den in der Literatur bereits mitgeteilten Spektren der Aminobenzaldehyde (Tab. III) verglichen werden. Aus dem Vergleich geht eindeutig die benachbarte, d.h. die 2,3-Stellung der Substituenten hervor, da die Bandverschiebung im langen Wellengebiet nur mit dem Entstehen der intramolekularen H-Brücke erklärt

Tabelle III

UV-Absorptionsmaxima der Aminobenzaldehyd-Isomere [20] und des Hydrolyseprodukts in Äthanol

Verbindung	$\lambda_{\max}(\log \varepsilon)$		
<i>o</i> -Aminobenzaldehyd		255 (3,75)	352 (3,66)
<i>m</i> -Aminobenzaldehyd . . .	227 (4,24)	243* (3,95)	327 (3,30)
<i>p</i> -Aminobenzaldehyd		291—6 (4,21)	
Hydrolyseprodukt		260 (3,73)	350 (3,81)

* Inflexion

werden kann [21]. In saurem Medium wurden die Absorptionsmaxima der Verbindung bei 333 nm ($\log \varepsilon = 3,83$) und 257 nm ($\log \varepsilon = 3,78$) sowie der Inflexionspunkt bei 214 nm ($\log \varepsilon = 3,82$) beobachtet; diese Daten stimmen mit den Absorptionseigenschaften des 2-Amino-3-formylpyridins überein [13]. (Der

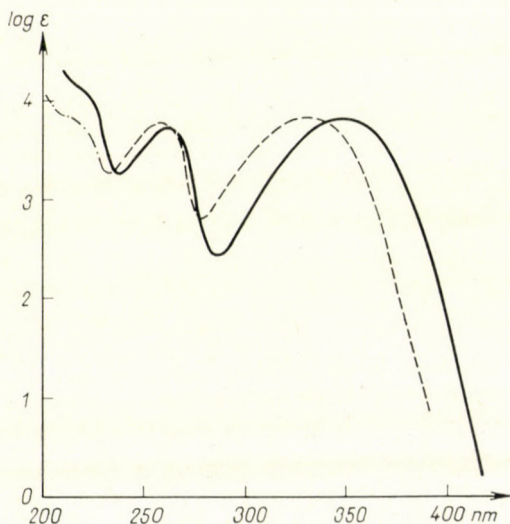


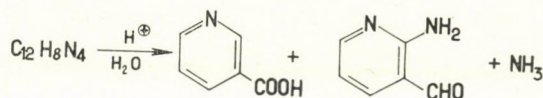
Abb. 4. UV-Absorptionsspektrum des Hydrolyseproduktes in Äthanol (—) und in 0,1 n Salzsäure (---)

in der Literatur für das 2-Amino-3-formylpyridin mitgeteilte Schmelzpunkt [22, 23] deckt sich ebenfalls mit dem des Hydrolysenproduktes.) Den präparativen Gewichtsdaten entsprechend entsteht aus 1 Mol $C_{12}H_8N_4$ 1 Mol $C_6H_6N_2O$.

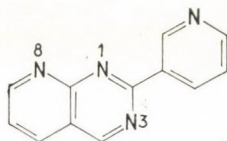
Im Verlauf der Isolierung des 2-Amino-3-formylpyridins wurde die Erfahrung gemacht, daß während der Alkalisierung des Hydrolysats Ammoniak freigesetzt wird. Eine quantitative Bestimmung mit Mikro-Kjeldahl-Methode

zeigte, daß auf Einwirkung von Säure aus 1 Mol $C_{12}H_8N_4$ -Ausgangsstoff 1 Mol Ammoniak gebildet wird.

Der Hydrolysenvorgang kann daher folgendermassen angesehen werden:



In Kenntnis der Hydrolysenprodukte können sich im Ringsystem des betra-aza-(2-phenylnaphthalins) die Stickstoffatome nur in folgender Stellung befinden:



2-(3'-Pyridyl)-1,3,8-Triaza-Naphthalin oder
2-(3'-Pyridyl)-Pyrido(2,3-d)Pyrimidin

Die Aufspaltung der stickstoffhaltigen heterocyclischen Ringe infolge Einwirkung von Säure ist aus der Literatur bekannt [24], wenn sich im sechsgliedrigen Ring auch mehrere Stickstoffatome befinden. Der Pyrazinring des 1,4,6-Triaza-naphthalins spaltet sich bereits bei der alkalimetrischen Titrierung der Verbindung [25], bei der Hydrolyse der 1,3,5-, 1,3,6-, 1,3,7- und 1,3,8-Triaza-naphthaline spaltet sich ebenfalls der zwei Stickstoffatome enthaltende Ring und eines der Reaktionsprodukte ist in jedem Fall das entsprechende Aminoformylpyridin-Isomere [13].

Auf die Einwirkung von Säure spaltet sich also der Pyrimidinring der untersuchten Verbindung und es entstehen 2-Amino-3-formylpyridin und Nikotinsäureamid; die weitere Hydrolyse dieser letzteren Verbindung führt zu der beobachteten Nikotinsäure und zum Ammoniak.

Die beschriebene Strukturformel steht mit allen untersuchten physikalischen Eigenschaften der Verbindung im Einklang und kann deshalb als deren Struktur angenommen werden.

Wie aus den Tierversuchen hervorgeht, besitzt das isolierte neue Produkt eine starke Reizwirkung auf die zentralen Atmungsorgane; über die pharmakologischen Eigenschaften der Substanz wird jedoch an anderer Stelle berichtet.

Experimenteller Teil

Die *Schmelzpunkte* wurden mit dem Boetius-Mikroheiztisch bestimmt, mit einer Heizgeschwindigkeit von 4° C/min.

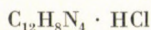
Die *IR-Spektren* wurden mit Hilfe des Perkin-Elmer Model 137 Infracord Zweistrahl-Registrierspektrophotometers in einer KBr-Pastille (Merck »Für Spektroskopie«) bzw. in einer gesättigten Tetrachlorkohlenstofflösung aufgenommen.

Die *UV-Spektren* wurden mit Hilfe eines Beckman DU-Apparates bestimmt, die einzelnen Messungen im allgemeinen alle 2 nm, bei Schwingungsstrukturen sowie in der Nähe des Maximums und Minimums je 1 nm, durchgeführt.

Die *Papierchromatogramme* wurden auf Schleicher-Schüll 2043/b-Papierstreifen mit der organischen Phase eines Gemisches aus n-Butanol und Ammoniumhydroxid, 10%, im Verhältnis 5:2 14 bis 16 Stunden lang aufsteigend entwickelt. Um die Verbindungen sichtbar zu machen, wurde die Fluoreszenzbeobachtung unter gefiltertem UV-Licht und die König-Reaktion mit BrCN [26] verwendet.

Zur *Titrierung im wasserfreien Medium* wurde eine Substanzmenge von etwa 30 mg auf 0,1 mg genau in einen 50-ml-Meßkolben eingewogen, in Eisessig gelöst, je 5,00 ml der Stammlösung, mit 5 ml Eisessig verdünnt, sodann mit einer 0,02 n Perchlorsäure-Eisessig Meßlösung in Gegenwart von Kristallviolettindikator titriert. Der Meßlösungsfaktor wurde unter gleichen Bedingungen auf Sym.-Diphenylguanidin eingestellt.

Um die *Verbindung zu isolieren*, wurden 400 g »verunreinigtes« Nikotinsäureamid in 800 ml warmem Wasser gelöst, gekühlt, der pH-Wert der Lösung zwischen 7 und 8 eingestellt und mit 10×200 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigte Chloroformphase wurde mit Hilfe von 2×200 ml etwas alkalisiertem, destilliertem Wasser vom Nikotinsäureamid befreit, mit wasserfreiem Natriumsulphat getrocknet und auf dem Wasserbad trockengedampft. Der Rückstand wurde in 60 ml heißem Äthanol gelöst, und sodann der pH-Wert der Lösung mit Salzsäure, 25%, zwischen 3 und 4 eingestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden bis zum nächsten Tag im Kühlschrank aufbewahrt, sodann filtriert, mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet (2,3 g). Die aus Methanol umkristallisierte Substanz schmilzt bei 210° C unter Zersetzung;



C:	58,81	59,00%	(berechneter Wert: 58,90%);
H:	3,42	3,91%	(berechneter Wert: 3,71%);
N:	23,09	23,00%	(berechneter Wert: 22,90%);
Cl:	14,56	14,49%	(berechneter Wert: 14,49%).

Freisetzung der Base wurde 1 g rohes Chlorhydrat in 30 ml Wasser gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geklärt, sodann filtriert, der pH-Wert auf etwa 8 eingestellt und mit 4×10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vom Wasser befreite Chloroformlösung wurde trockengedampft und der Rückstand aus dem Gemisch Äthanol und Wasser im Verhältnis 1:2 auskristallisiert (0,63 g).



Schmelzpunkt 226,0–226,5° C

C:	68,81	69,20%	(berechneter Wert: 69,22%)
H:	3,92	3,80%	(berechneter Wert: 3,87%)
N:	26,97	26,95%	(berechneter Wert: 26,91%)
R_f	= 0,79		

Mit König-Reagenz schwach positiv.

Nach der UV-Lichtbestrahlung (Zeitdauer = 1 min.) zeigt die Substanz eine Fluoreszenz in blauer Farbe. UV-Absorptionsmaximum in Äthanol: 245 nm ($\log \epsilon = 4,453$), 269 nm ($\log \epsilon = 4,148$) und 316 nm ($\log \epsilon = 3,968$).

Zur *Hydrolyse der Verbindung* wurden 1,32 g salzsaures Salz (5,39 mMol) in 60 ml 1 n Salzsäure 3 Stunden im Rücklauf behandelt, sodann die schwach alkalisierte Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und mit 5×40 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinte ätherische Phase wurde vom Wasser befreit und dann konzentriert. Die gewonnene schwachgelbe kristalline Substanz (0,63 g, 5,17 mMol) zeigte sich in der Papierchromatographie als einheitlich.



Schmelzpunkt 97,5–98,0° C

C:	58,89	59,15%	(berechneter Wert: 59,02%)
H:	5,09	4,95%	(berechneter Wert: 4,95%)
N:	22,94	23,04%	(berechneter Wert: 22,95%)
O:		12,97%	(berechneter Wert: 13,10%)
R_f	= 0,82		

Die König-Reaktion verläuft negativ.

Die Substanz zeigt im gefilterten UV-Licht eine intensive blaue Fluoreszenz.
Absorptionsmaxima des Elektronspektrums in Äthanol:

350 nm ($\log \varepsilon = 3,814$),
260 nm ($\log \varepsilon = 3,733$),
220 nm ($\log \varepsilon = 4,080$) (Inflexion)

und in 0,1 n Salzsäure:

333 nm ($\log \varepsilon = 3,833$),
257 nm ($\log \varepsilon = 3,776$),
214 nm ($\log \varepsilon = 3,823$) (Inflexion).

ZUSAMMENFASSUNG

Im Laufe unserer Untersuchungen wurde die Molekularstruktur der im Laufe der unmittelbaren Amidierung der Nikotinsäure als Nebenprodukt entstehenden Substanz bestimmt. Nach Deutung der Infrarot- und Ultraviolettspektren der Substanz und unter Vergleich mit den Spektren von Modellverbindungen wurde das Grundskelett als Tetraaza-(2-phenylnaphthalin) bestimmt. Die Stellung der Stickstoffatome wurde einerseits mit einer entsprechend gewählten und mittels physikalischer Methoden kontrollierten Reaktion, der Säurehydrolysis, andererseits mit der Prüfung der physikalischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte festgestellt. Die neue Verbindung zeigt sich pharmakologisch als aktiv: sie reizt die Atmungszentrale.

LITERATUR

1. SCHWARZ, J. C. P. (Ed.): Physical methods in organic chemistry. Oliver and Boyd, Edinburgh, London, 1964.
2. KRESZE, G.: Physikalische Methoden in der organischen Chemie. Gruyter and Co. Berlin, 1962.
3. WISSOW, L. J.: U. S. P. 2,617,805. Ref.: C. A. **47**, 9367 g (1953).
4. KATRITZKY, A. R. (Ed.): Physical methods in heterocyclic chemistry. Acad. Press. New York, London, 1963.
5. KASHA, M.: Light and Life. Johns Hopkins Press, Baltimore, 1961, p. 31–64.
6. CLAR, E.: Aromatische Kohlenwasserstoffe. Julius Springer, Berlin, 1952.
7. JAFFÉ, H. H., ORCHIN, M.: Theory and applications of ultraviolet spectroscopy. Wiley, New York, London, 1962.
8. LÁNG, L. (Ed.): Absorption spectra in the ultraviolet and visible region. Vol. I, 227. Akad. kiadó, Budapest, 1959.
9. BADGER, G. M. et al.: J. Chem. Soc. **1951**, 3199.
10. CHRISTOL, H. et al.: Bull. Soc. Chim. France **1958**, 556.
11. FAVINI, G., SIMONETTA, M.: Gazz. Chim. Ital. **89**, 2111 (1959).
12. FAVINI, G.: Rend. Ist. Lomb. Sci. Let. **94**, 331 (1960).
13. ARMAREGO, W. L. F.: J. Chem. Soc. **1962**, 4094.
14. ALBERT, A., BARLIN, G. B.: J. Chem. Soc. **1963**, 5156, 5737.
15. PLATT, J. R.: J. Chem. Phys. **18**, 1168 (1950).
16. FRIEDEL, R. A., ORCHIN, M.: Ultraviolet spectra of aromatic compounds. Wiley, New York, 1951.
17. KLEMM, L. H., et al.: J. Org. Chem. **20**, 190 (1955).
18. MASON, S. F.: J. Chem. Soc. **1962**, 493.
19. BAYER, J.: Acta pharm. Hung. **31** B, 51 (1961).
20. DEARDEN, J. C., FORBES, W. F.: Can. J. Chem. **36**, 1362 (1958).
21. DEARDEN, J. C., FORBES, W. F.: Can. J. Chem. **38**, 1837 (1960).
22. OAKES, V., et al.: J. Chem. Soc. **1956**, 1045.
23. GOLDFARB, YA. L., KARAULOVA, E. N.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **65**, 843 (1949).
24. ALBERT, A.: Chemie der Heterocyclen. Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
25. ALBERT, A., PEDERSON, Ch.: J. Chem. Soc. **1956**, 4683.
26. HÁIS, I. M., MACEK, K.: A papírkromatográfia kézikönyve. Akad. kiadó, Budapest, 1961.

Determination of the structure of the side-product of amidation of the nicotinic acid [2-(3'-pyridyl)-1,3,8-triazanaphthalene]

J. BAYER

Summary. The molecular structure of the compound formed as by-product in the direct amidation of nicotinic acid has been determined. The interpretation of the ultraviolet and infrared spectra of the product and comparison of these spectra with those of model substances showed that the basic skeleton is tetraaza(2-phenylnaphthalene). The position of the nitrogen atoms was determined by a suitably selected chemical reaction, acid hydrolysis checked by physical methods, and by examining the physical properties of the reaction products. The new compound has a strong irritating effect on the respiratory centre.

Выяснение структуры побочного продукта амидирования никотиновой кислоты. [2-(3'-пиридил)-1,3,8-триаза-нафталин]

Е. БАЙЕР

Резюме. Определялась молекулярная структура соединения, образующегося в качестве побочного продукта в ходе непосредственного амидирования никотиновой кислоты. При обсуждении инфракрасных и ультрафиолетовых спектров продукта и сравнении их со спектрами модельных соединений, было установлено, что основным скелетом является тетрааза(2-фенил-нафталин). Расположение атомов азота определялось с помощью хорошо выбранной химической реакции, контролируемой физическими методами, а именно с помощью кислотного гидролиза, а также исследованием физических свойств продуктов этой реакции. Новое соединение обладает сильным возбуждающим действием на дыхательный центр.

Dr. Jenő BAYER, Budapest X., Gyömrői u. 21.

BUCHBESPRECHUNGEN — BOOK REVIEWS — РЕЦЕНЗИИ КНИГ

E. O. FISCHER und H. WERNER: *Metall- π -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden*

Verlag Chemie. Weinheim/Bergstr., 1962., pp. 142

Obzwar die erste Olefin-Metallverbindung schon seit mehr als 130 Jahren, 1827, vom dänischen Chemiker ZEISE hergestellt wurde, nahm eine bedeutende Entwicklung der metallorganischen Komplexchemie von Übergangsmetallen erst nach der Entdeckung des Ferrocens i. J. 1951 ihren Anfang. Diese Entdeckung bildete den Ausgang der Entwicklung der Chemie der Metall- π -Komplexe, deren neuestes Gebiet die Herstellung und Untersuchung der Metall- π -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden ist. Professor FISCHER und Mitarbeiter erzielten im Institut für Anorganische Chemie der Universität München bedeutende Ergebnisse auf diesem Gebiet, so daß ihre Bemühungen »den präparativen Stand, die bisher vorliegenden physikalisch-chemischen Untersuchungen und die z.T. noch in Diskussion stehende Bindungsproblematik dieser zum größten Teil erst in jüngster Zeit bekannt gewordenen Verbindungen in einem kurzen, aber zugleich möglichst vollständigen Überblick zusammenfassen« nur mit Freude begrüßt werden kann.

Das ausgezeichnete zusammengestellte, den oben zitierten Zielsetzungen in jeder Hinsicht nachkommende Buch von hohem Niveau beschäftigt sich nach einer kurzen Einleitung und nach einem geschichtlichen Überblick des Gebietes in Kapitel III mit den Bindungsvorstellungen der genannten Komplexe. Die ursprünglich von DEWAR angeregte, auf der MO-Theorie beruhende Interpretation und jene zeitgemäßen physikalisch-chemischen Methoden — IR-Spektroskopie, Dipolmessungen und röntgenographische Abstandsbestimmungen — die die theoretischen Befunde bestätigten, werden eingehend besprochen. Das nächste Kapitel beschreibt die Herstellungsmethoden der wichtigsten di- und oligoolefinischen Metallkomplexe, während Kapitel V, das den Schwerpunkt des Buches bildet, eingehender als zuvor, bereits eine Vollständigkeit anstrebt, die Herstellung der einzelnen π -Komplexe von cyclischen Di-, Tri- und Tetraenen, ferner von kettenförmigen Di- und Trienen, sowie die Strukturaufklärung der Produkte mit Röntgenanalyse, Dipolmessung, IR- und NMR-Spektroskopie behandelt. Die Brauchbarkeit des Buches wird dadurch das dem letzten Kapitel sich anschließende Literaturverzeichnis mit 252 Zitaten und die detaillierte Aufzählung der Verbindungen noch weiter erhöht.

Das Buch ist ein Attribut der Bibliothek eines jeden Komplex-Chemikers, und darüber hinaus eine genußreiche und nützliche Lektüre für anorganische und organische Chemiker mit Interesse für theoretische Probleme.

K. NIEDENZU, M. W. DAWSON: *Boron—Nitrogen Compounds*

Springer Verlag. Berlin—Heidelberg—New York, 1965

Das Buch »Boron-Nitrogen Compounds« umfaßt dieses stets sich entwickelnde und erweiternde Gebiet der Chemie. Das Werk hat einen umfassenden Charakter, indem die wichtigsten bisher erzielten Ergebnisse der Chemie der Bor-Stickstoffverbindungen behandelt werden. Das Buch ist eine nützliche Lektüre sowohl für Forscher die an theoretischen Fragen Interesse haben, wie auch für Chemiker die in präparativer Arbeit tätig sind. Die Einleitung des Buches behandelt kurz von der Ammoniak-Addition des BF_3 (1809) bis zu den wissenschaftlichen Ergebnissen unserer Tage die Geschichte der Bor-Stickstoff-Chemie, sodann folgt die Nomenklatur.

Abschnitt I gibt eine gedrungene Zusammenfassung der in den Bor-Stickstoffverbindungen vorkommenden Bindungsarten, sodann werden die präparativen Herstellungsmethoden und die Reaktionen der Amin-Borane beschrieben.

Abschnitt II behandelt die Aminoborane, der folgende Abschnitt die Borazine, u.zw. nach demselben Anordnungsprinzip des besprochenen Stoffes, indem zuerst die Substanzstruktur und die Bindungsarten des gegebenen Verbindungstyps, dann die allgemeinen und spezifischen Herstellungsmethoden beschrieben werden. Schließlich folgen Beispiele für die verschiedenen chemischen Eigenschaften der Verbindungen und für ihre Reaktionen.

Der zweite Teil des Buches gibt über cyclische σ -Bindung enthaltende sowie heterocyclische Bor-Stickstoffverbindungen eine vielseitige Zusammenfassung. Auch der mit Bor-nitriden sich beschäftigende Abschnitt des Buches wird für viele von Interesse sein.

Im Anhang des Buches werden die magnetischen Kernresonanzdaten des Isotops ^{11}B in den verschiedenen Bor-Stickstoffverbindungen angegeben.

Die im Text verteilten etwa 40 Tabellen über die Konstanten der verschiedenen Verbindungen wie auch die nahezu 1000 Literaturangaben tragen noch viel zum Wert des Buches bei.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Buch: Boron-Nitrogen Compounds von K. NIEDENZU und J. W. DAWSON ein Werk von großer Bedeutung, sowie lückenausfüllend ist und für die auf diesem Gebiet tätigen elementorganischen Chemiker als unentbehrlich bezeichnet werden kann.

(J. NAGY)

Molten salt chemistry. Edited by MILTON BLANDER

Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York—London—Sidney, 1964.

Besides of its considerable practical interest, the physical chemistry and electrochemistry of molten electrolytes is a very important field of science. Since it deals with liquids in which the positions of neighbouring particles often indicate a local ordering influence or "structure", it may give hints for the understanding of the nature of the liquid state. The molecular motions in liquids are qualitatively unlike the separate collisions in gases; they are a complicated Brownian motion. Moreover, the constituent particles of the molten salts are electrostatically charged. Molten salts are the most concentrated electrolytes obtainable.

This book has the purpose to provide a reference on molten salts. It contains the following chapters:

- Equilibrium theory of pure fused salts, by F. H. STILLINGER, JR.
- Diffraction studies of the structure of molten salts, by H. A. LEVY and M. D. DANFORD.
- Thermodynamic properties of molten salt solutions, by MILTON BLANDER.
- Phase diagrams of fused salts, by J. E. RICCI.
- Mixtures of metals with molten salts, by M. A. BREDIG.
- Electronic absorption spectra of molten salts, by G. PEDRO SMITH.
- Vibrational spectra of molten salts, by D. W. JAMES.
- Transport properties of molten salts, by A. KLEMM.
- Metal halide vapours: structures and thermochemistry, by S. H. BAUER and R. F. PORTER.
- Electroanalytical chemistry of molten salts, by C. H. LIU, K. E. JOHNSON and H. A. LAITINEN.

Each chapter was intended to be a self-contained and critical review of the part of the field covered and, in general emphasizes what one learns about molten salts rather than what one does with them.

The chapters on equilibrium theory and on diffraction studies of the structure of molten salts are of greatest interest to theoreticians, although experimental workers cannot dispense with them either. The same can be said about the chapter on the thermodynamic properties of molten salt solutions and on phase diagrams of fused salts which provides for the first time an analysis of many of the large number of phase studies. The structures and interactions of species in salt vapours are discussed in an adequate and interesting way. The electroanalytical chemistry of molten salts affords, many exceedingly useful possibilities for practical determinations. The spectra and the transport properties are also fully dealt with.

The whole book is absolutely modern and includes the most recent studies published, although it is, of course, impossible to give a full account of the work of all researchers.

In brief, this book represents a well-balanced and authoritative review of the important and rapidly growing field of molten salt chemistry. It should find its place on the bookshelf of every worker who is interested in the science of electrochemistry and physical chemistry of melts.

I. NÁRAY-SZABÓ

BRUCE H. MAHAN: *University chemistry*

Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, Massachusetts, USA and London, 1965
pp. XII + 653

The book is concerned with the fundamentals of general, inorganic and organic chemistry. Since the section on general chemistry comprises chapters of physical chemistry discussing the structure of matter, thermodynamics, statistical mechanics and reaction kinetics, the book gives an adequate survey of modern chemistry. This picture covers both classical rudiments and recent developments pertinent to the subject. Though limited by space, this objective is achieved by introducing modern views in the treatment of classical topics, as for example in the very apt presentation and discussion of stoichiometry, where, by drawing attention to phases of non-stoichiometric composition, the scope and limitations of the concept are immediately indicated. Calculating with the preliminary knowledge of the reader, the Author has very successfully solved also the task to recapitulate classical gas laws simultaneously presenting the concepts and the most important results of statistical mechanics and the kinetic theory of gases. The same approach is used in the classification of compounds: a summary, complemented by modern acid-base theories, is given.

It is only natural that, being the own field of activity of the Author and reflecting his individuality, one of the best parts of the book is that dealing with reaction kinetics. It is thought very fortunate that discussion does not stop at the level of the kinetic collision theory of gases, and the concept of activated complexes is introduced. It is a pity that the resulting advantages are not fully exploited in the discussion of catalysis, which is thought to have been treated with rather unjust brevity.

The exposition of the chapters of the book dealing with the structure of matter and quantum mechanical models of atoms and molecules is also well chosen. The easily readable, lively style of these chapters permits to obtain, instead of nebulous and mystic pictures, as unfortunately is the case with several authors, an objective orientation on the structure of matter. The Author achieves this result by indicating the limitations in each case, whenever approximation methods are discussed (e.g., in the description of multielectron systems and molecules by hydrogen-like orbitals, or in the interpretation of binding-loosening and not binding molecular orbitals, and of the MO approximation, etc.); it is always pointed out how far a theory can be considered as the reflection of reality, thus the claim of reality is never lost in the barrage of theories. From the point of view of expounding and understanding the essential physical character, the given systematic references to experimental facts are very advantageous. As emphasized in the preface by the Author, "ex cathedra" discussion of the subject is avoided. It should be accentuated in this respect that in selecting the experimental material for demonstration, the Author does not follow the conventional — and let us confess, for the reader sometimes dull practice to mention only the contemporary experimental material or the historically famous experiment in connection with great classical discoveries, but whenever it is possible, modern or recent experimental results are also cited. It is very clever, for example, to acquaint the reader with the concept of the atomic weight right at the beginning of the book by the discussion of mass spectrography.

Deviations from the conventional treatment of the subject are carefully considered and deliberate, and generally achieve their purpose. The book, therefore, is exemplary from the point of view of didactics, because every part of it — whether a simple and old, or a complicated and new topic — is characterized by an up-to-date and critical approach.

The almost impossible task, to make the reader acquainted within the given very limited volume with "Chemistry", is attained fairly successfully just by utilizing this modern treatment, and eliminating hereby several overlappings and repetitions (e.g. in the discussion of the Periodic System and Functions); last but not least, a great help is the excellent combination of conciseness and shortness with a very readable and lively style.

In the descriptive part of the book, the selection of the Author is open to criticism, and often seems arbitrary. This applies first of all to organic chemistry. But also in the inorganic descriptive chapters, a much greater number of chemical reactions ought to have been included

to provide for a more profound knowledge of the material, on which to build structural chemistry. It is thought, for example, that in the survey of inorganic carbon and nitrogen compounds stereoisomerism is not so important to deserve so much attention, and similarly, instead of other structural topics, more should have been said of the chemical properties and the characteristic reactions of the substances, with explanations in terms of the theory of the chemical bond. The book contains relatively little material on complex compounds.

Notwithstanding these minor faults, the book is considered an excellent basis for the teaching of *non-chemist* university students, but it is by no means intended for students of the chemical faculty; the latter could not utilize the merits of the book, since their sources at the university are more detailed; considering the small volume of the descriptive parts and the mentioned shortcomings, the book could not be used as a basis in the teaching of either organic or inorganic chemistry.

T. SZÉKELY

BAKER, A. J. and CAIRNS, T.: *Spectroscopy in Education* Vol. 2. Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry

Heyden and Son Ltd., Spectrum House, Alderton Crescent, London, N. W. 4. 1965., IV + 87 pp.

Among the physical methods of modern organic chemical research, spectroscopic techniques are doubtless becoming increasingly indispensable for advanced scientific work as well as for workers in practical fields. It is a natural consequence that teaching of these methods has become a subject of the curricula of university courses. Thus, all books are welcome which offer help in making students of organic chemistry acquainted with the most important methods of spectroscopy with special stress on practical aspects.

The purpose of the authors of the present volume was to write a book of this kind, and the structure of the work defined by that scope. Emphasis is laid, instead of a detailed discussion of the theoretical fundamentals of the described methods, on the presentation of the practical ways of measurement, and on the modes of evaluating experimental results.

The book comprises four chapters devoted to infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry and ultraviolet spectroscopy. As an introduction to each chapter, a short theoretical background of the method is given, followed by a detailed description of the experimental techniques of infrared and ultraviolet spectroscopy. At the end of the chapters, correlation tables and evaluated spectrograms are presented, in order to facilitate the interpretation of spectra which may appear as mysterious hieroglyphs to junior spectroscopists.

Two pages at the end of the book are devoted to a well selected bibliography of books of prominent importance in this field. The correlation tables offer an excellent survey. However, the lack of detailed data on nitrogen- and halide-containing groups is to be regretted. Nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectroscopy have only been introduced into few university curricula, owing primarily to the high price of the required instruments. Though this fact largely explains why the corresponding chapters deal only with the evaluation of recorded spectra, it would have been useful to discuss briefly the experimental technique of recording in these cases, too.

However, this criticism does not affect the merits of the book; the notebook-like work of agreeable appearance is very useful and easily readable for university students.

GY. DEÁK

D. D. PERRIN: *Organic Complexing Reagents: Structure, Behaviour and Application to Inorganic Analysis*

Interscience, New York 1964. XI + 365 pp.

The book is Vol. XVIII of the Chemical Analysis series. The author of the book set himself the ambitious task of giving a sound scientific basis of the application of organic complexing reagents in inorganic analysis. It was not quite fair, however, to state in the preface

that "to a large extent, current chemical methods of analysis are based on the practical application of characteristic properties found accidentally and then refined empirically". To support the reviewer's opinion, it is enough to mention such books as Vol. XVI of the same series by A. RINGBOM, or KOLTHOFF—ELVING's Treatise on Analytical Chemistry quoted by the author in the preface.

After a very lucid general introduction, Chapter 2 gives a summary of problems of chemical bonds, which is followed by a discussion of the stereochemistry and stability of metal complexes. Chapter 4 deals with the effects of complex formation on oxidation-reduction potentials and emphasizes — perhaps overemphasizes — the role of ligand-field stabilization. Chapter 5 treats the kinetic aspects, while Chapter 6 deals with the thermodynamical considerations. Chapter 7 is devoted to surface phenomena and a bit strangely the author mentions the polarography of metal complexes in this chapter. Chapter 8 gives clear and concise information on the absorption spectra of complexes, while Chapters 9 and 10 treat the solubility and extraction of complexes. In Chapters 11 and 12 reactions of inorganic anions and neutral molecules are discussed. Chapter 13 summarizes the analytical properties of the elements. The concluding chapter gives suggestions how to seek organic reagents for inorganic analysis.

Although the book gives a vast amount of information — and this makes it very useful — the reviewer feels that it does not contribute significantly to the theory of the application of organic reagents.

M. T. BECK

WILLI, A. V.: *Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie. Kinetik und Mechanismen*

F. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1965. IX + 176 p.

Obzwar man sich in stets weiterem Kreise wegen ihrer großen industriellen Bedeutung mit der Struktur von heterogenen Katalysatoren und mit den Gesetzmäßigkeiten der heterogenen Katalyse beschäftigt, bedeutet dies noch bei weitem nicht, daß die Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen und Bücher über homogene Katalyse abnehmen würde. Außer den zahlreichen, im Industriemaß verwirklichten, durch Säuren und Basen katalysierten Reaktionen von praktischer Bedeutung tritt in vielen organisch-chemischen Reaktionen eine homogene Katalyse auf, wobei die Aufklärung der Reaktionsmechanismen die Aufklärung der Gesetzmäßigkeiten des katalytischen Vorganges erfordert. Diese Erwägungen führten zu der Abfassung des gegenwärtigen Buches, dessen Kern die Vorlesungen des Verfassers an der Universität Bern bilden. Das Buch von kleinem Format und von bloß 160 Seiten Umfang behandelt in geschickter Gruppierung die Untersuchungsmethoden und die Gesetzmäßigkeiten der säurekatalytischen Reaktionen: es ist daher kein Zufall, daß der, sein 175 jähriges Bestehen feiernde Verlag dem Verfasser für dieses Werk einen Preis zuerkannt hat.

Nach der Diskussion der allgemeinen Grundprinzipien in Kapitel I, befaßt sich Kapitel II mit der sauren Esterhydrolyse, der am ausführlichsten studierten Reaktion dieser Art. Kapitel III macht den Leser zuerst mit der speziellen und allgemeinen Säurekatalyse, sodann mit den charakteristischen Eigenschaften verhältnismäßig konzentrierter Säurelösungen, mit der H_0 -Funktion, der ZUCKER—HAMMETT-Hypothese, und der Volumenänderung $\Delta V^\ddagger$ bei der Bildung des Übergangszustandes bekannt. Kapitel IV behandelt eingehend kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekte, sowie die theoretischen Grundlagen und die Rolle dieses Effektes bei den Mechanismen A1 und A2.

In den folgenden drei Kapiteln illustriert der Verfasser an praktischen Beispielen die kennengelernten Gesetzmäßigkeiten: in Kapitel V wird die säurekatalytische Zersetzung von Diazoessigester, Diphenyldiazomethan, 9-Diazofluoren und Diazoacetat-Ion, in Kapitel VI die säurekatalytische Addition von Wasser an Mehrfachbindungen, und im letzten Kapitel die elektrophile aromatische Substitution durch das Wasserstoffion beschrieben.

Ein Literaturverzeichnis am Ende eines jeden Kapitels fördert das bessere Verständnis des Gebietes.

Das Werk ist eine wertvolle Hilfe und eine genußreiche Lektüre für jeden, der an den neueren Ergebnissen der modernen organischen Chemie ein Interesse hat.

G. DEÁK

INDEX

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

- KISS, A.: Reactions of Tungsten, Molybdenum and their Oxides in the System Potassium Hexacyanoferrate(III)-Alkali-Water, V. Study of the Decomposition Reactions of Complex Cyanides Occurring during the Dissolution of Tungsten, Molybdenum and their Oxides 279
- SZABÓ, E. and SZABON, J.: Determination of the Distribution Coefficient, Dimerization and Acidic Dissociation Constants of di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid, and of the Association Constant of di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid and tri-*n*-butyl Phosphate 299

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- TAMÁS, J., KAPOSI, O. and SCHEIBER, P.: Application of the Moving Boundary Method to the Determination of the Transference Numbers of Ions in Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions, I. 309
- NAGY, Á. G.: Investigation of the Chemical Forms of Carrierfree ¹³¹I by Paper Electrophoresis 331
- SZŐKE, S., GELLÉRI, A. and BAITZ, E.: Force Constants and Vibrational Forms of the Pyridine-N-Oxide Molecule 343

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- BAYER, J.: Aufklärung der Struktur des Amidierungsnebenproduktes der Nikotinsäure [2-(3'-Pyridyl)-1,3,8-triazanaphtalin] 353
- Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 365

TENSIDE

**Zeitschrift für Physik, Chemie u. Anwendung
grenzflächenaktiver Stoffe**

Journal for Theory, Technology and Application of Surfactants

Redaktion: Dr.-Ing. R. Huttenlocher und Dipl.-Chem. Th. Steudel

TENSIDE bringt Originalarbeiten und Fortschrittsberichte in- und ausländischer Fachleute zur Grundlagenforschung und Herstellung, über Analysemethoden und Gebrauchswertprüfung, Verarbeitung und Anwendung für die Waschmittelindustrie, Textil-, Leder- und Papierindustrie, Kosmetik bis zu Flotation und Galvanotechnik. Alle wesentlichen deutschen Patentanmeldungen auf diesen Gebieten werden noch während der Einspruchsfrist, Auslandspatente so rasch wie möglich referiert. Für den Zeitschriftenreferateteil werden mehr als 200 in- und ausländische Fachzeitschriften laufend für den Tensidfachmann ausgewertet. Die Zeitschrift erscheint in deutscher Sprache mit englischem Textteil. Die Zusammenfassungen in englischer, französischer und spanischer Sprache sind zur Dokumentation geeignet.

Beirat: Dr. J. Amende, Marl · Prof Dipl.-Ing. Dr. A. Chwala, Wien · Dr. W. Frank, Höchst · Dr. E. Götte, Düsseldorf · Dr. W. Hagge, Leverkusen · Dr. W. Kling, Düsseldorf · Prof. Dr. H. Kölbl, Berlin · Dr. K. Lindner, Berlin · Dr. H. Mertens, Ludwigshafen · Dr. A. Metzger, Kempen · Prof. Dr. F. Patat, München · Dr. Dr. h. c. G. Schwen, Ludwigshafen · E. Valko, Belmont, Mass., USA · Prof. Dr. K. L. Wolf, Marienthal.

Leserkreis: Wasch- und Reinigungsmittelindustrie, Hersteller von Körperpflege- und Kosmetikpräparaten. Medizin, Pharmazie, Ernährung und Landwirtschaft, Textil-, Leder- und Papierindustrie, Kunststoffindustrie, Farben- und Lackindustrie, Flotation, Mineralöl- und Schmierstoffindustrie, Galvanotechnik, Abwassertechnik, Bibliotheken, Hochschulen, wissenschaftliche Institute, Fachschulen.

Erscheinungsweise und Bezugsbedingungen: Monatlich erscheint ein Heft mit mindestens 32 Textseiten im Format DIN A 4. Der Bezugspreis beträgt im Inland vierteljährlich DM 24,— zuzüglich Porto, im Ausland jährlich DM 98,60 einschließlich Porto. TENSIDE kann in Ungarn bestellt werden über KULTÚRA, Fő utca 32, Budapest I.

Kostenlose Probehefte stehen zur Verfügung.

**CARL HANSER ZEITSCHRIFTENVERLAG GMBH
MÜNCHEN 27**

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1966. IV. 1. — Terjedelem: 8,25 (A/5) ív, 34 ábra

66.62212 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 32.

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 32.

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 32.

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.

Reviews of the Hungarian Academy of Sciences are obtainable
at the following addresses:

ALBANIA

Ndermarja Shtetnore e Botimeve
Tirana

AUSTRALIA

A. Keesing
Box 4886, GPO
Sydney

AUSTRIA

Globus Buchvertrieb
Salzgries 16
Wien I.

BELGIUM

Office International de Librairie
30, Avenue Marnix
Bruxelles 5
Du Monde Entier
5, Place St. Jean
Bruxelles

BULGARIA

Raznoiznos
1 Tzar Assen
Sofia

CANADA

Pannonia Books
2 Spadina Road
Toronto 4, Ont.

CHINA

Waiwen Shudian
Peking
P. O. B. 88.

CZECHOSLOVAKIA

Artia
Ve Smeckách 30
Praha 2
Postova Novinova Sluzba
Dovoz tisku
Vinohradská 46
Praha 2
Maďarská Kultura
Praha
Václavské nám. 2.
Postova Novinova Sluzba
Dovoz tlace
Leningradská 14
Bratislava

DENMARK

Ejnar Munksgaard
Nørregade 6
Copenhagen

FINLAND

Akateeminen Kirjakauppa
Keskuskatu 2
Helsinki

FRANCE

Office International de Documentation
et Librairie
48, rue Gay Lussac
Paris 5

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC

Deutscher Buch-Export und Import
Leninstraße 16.
Leipzig 701
Zeitungsvertriebsamt
Clara Zetkin Straße 62.
Berlin N. W.

GERMAN FEDERAL REPUBLIC

Kunst und Wissen
Erich Bieber
Postfach 46
7 Stuttgart S.

GREAT BRITAIN

Collet's Holdings Ltd.
Dennington Estate
London Rd.
Wellingborough, Northamps.
Robert Maxwell and Co. Ltd.
Waynflete Bldg. The Plain
Oxford

HOLLAND

Swetz and Zeitlinger
Keizersgracht 471—487
Amsterdam C.
Martinus Nijhof
Lange Voorhout 9
The Hague

INDIA

Current Technical Literature
Co. Private Ltd.
India House OPP.
GPO Post Box 1374
Bombay I

ITALY

Santo Vanasia
Via M. Macchi 71
Milano
Libreria Commissionaria Sansoni
Via La Marmora 45
Firenze

JAPAN

Nauka Ltd.
92, Ikebukuro O-Higashi 1-chome
Toshima-ku
Tokyo
Maruzen and Co. Ltd.
P. O. Box 605
Tokyo-Central
Far Eastern Booksellers
Kanda P. O. Box 72
Tokyo

KOREA

Chulpanmul
Phenjan

NORWAY

Johan Grundt Tanum
Karl Johansgatan 43
Oslo

POLAND

RUCH
ul. Wilcza 46.
Warszawa

ROUMANIA

Carlimes
Str. Aristide Briand 14—18.
Bucuresti

SOVIET UNION

Mezhdunarodnaja Kniga
Moscow G—200

SWEDEN

Almqvist and Wiksell
Gamla Brogatan 26
Stockholm

USA

Stechert Hafner Inc.
31 East 10th Street
New York, N. Y. 1003
Walter J. Johnson
New York, N. Y. 1003

VIETNAM

Xunhasaba
19, Tran Quoc Toan
Hanoi

YUGOSLAVIA

Forum
Vojvode Misica broj 1.
Novi Sad
Jugoslovenska Knjiga
Terazije 27.
Beograd