

# ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM  
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, G. SCHAY, E. SCHULEK,  
J. VARGA, G. ZEMPLÉN

REDIGIT

Z. CSÜRÖS

TOMUS I.

FASCICULUS 1.



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
BUDAPEST, 1951

ACTA CHIM. HUNG.

# ACTA CHIMICA HUNGARICA

## A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA VEGYÉSZETI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST VI, SZTÁLIN-ÚT 31

Az *Acta Chimica* orosz, francia, angol és német nyelven közöl vegyészeti tudományos értekezéseket.

Az *Acta Chimica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg: 20—30 ív terjedelemben, több füzet alkot egy kötetet. Évenként általában egy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok, lehetőleg géppel írva, a következő címre küldendők:

*Acta Chimica, Budapest 62, Postafiók 440.*

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Chimica* előfizetési ára kötetenként belföldre 40 Ft, külföldre 60 Ft. Megrendelhető a belföld számára az »Akadémia Kiadó«-nál (Budapest, VI., Sztálin-út 31. Bankszámla 936550), külföld számára pedig a »Kultúra« Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VIII. Rákóczi-út 5. Bankszámla: 929040. sz.), vagy külföldi képviselőinél és bizományosainál.

---

»Acta Chimica« издает трактаты из области химической наук на русском, французском, английском и немецком языках.

»Acta Chimica« выходит в брошюрах переменного объема (20—30 печатных листов) несколько выпусков объединяются в одном томе.

Ежегодного предвидено издание одного тома.

Предназначенные для публикации авторские рукописи следует направлять, по возможности машинописью, по следующему адресу:

*Acta Chimica, Budapest 62, Postafiók 440.*

По этому же адресу направляется всякая корреспонденция для редакции и администрации.

Подписная цена »Acta Chimica« — 60 форинтов за том. Заказы принимает Предприятие по внешней торговле книг и газет »Kultúra« (Budapest, VIII., Rákóczi-út 5. Счет банка № 929040) или его заграничные представительства и уполномоченные.

## ВСТУПЛЕНИЕ

Обновление Венгерской Академии Наук открыло новую главу в истории венгерской науки. Ученые Венгрии всеми силами стремятся служить делу народа и своими исследованиями способствовать созидательному труду построения социализма. Венгерская Народная Республика оказывает развитию научной жизни нашей страны громадную материальную и моральную помощь и наука пользуется в нашей родине таким уважением и такой поддержкой, как еще никогда в нашей истории. Одной из характерных черт нашей обновленной науки является связь между научной теорией и практической жизнью. Это взаимодействие оказывает серьезное, плодотворное влияние на развитие нашей науки.

Венгерская Академия Наук поставила себя целью изданием новой серии Acta Chimica способствовать углублению международных связей прогрессивной науки, дальнейшему развитию науки, делу мира и прогресса и дружбы народов.

## INTRODUCTION

La renaissance de l'Académie des Sciences de Hongrie ouvre un nouveau chapitre dans l'histoire des sciences hongroises. Les savants hongrois font tous leurs efforts pour servir la cause du peuple travailleur et aider par leurs travaux de recherche le travail créateur de l'édification du socialisme. La République Populaire Hongroise contribue largement, matériellement et moralement, au développement de la vie scientifique de notre pays. Dans notre pays, le travail scientifique jouit d'une estime et d'un soutien tels qu'il n'en a encore jamais joui au cours de notre histoire. Une des caractéristiques de notre vie scientifique renaissante est le contact entre la vie scientifique et la vie pratique de notre pays. Cette influence réciproque se fait fructueusement sentir dans le développement de notre vie scientifique.

Le but de l'Académie des Sciences de Hongrie, en publiant la nouvelle série des Acta Chimica est de contribuer par là au développement des relations internationales de la science progressiste, au développement de la science, à la défense de la Paix et du progrès, et au développement de l'amitié entre les peuples.

## INTRODUCTION

The rebirth of the Hungarian Academy of Science has opened a new chapter in the history of Hungarian science. The scientists of Hungary endeavour in every way to serve the cause of the working people and with their research work to help in the creative task of building socialism. The Hungarian People's Republic affords vast help and encouragement to the development of the scientific life our country and scientific work in Hungary today is honoured and aided to an extent that is unparalleled in the history of the land. One of the characteristic features of our reborn science is the connection between scientific theory and the practical life of the country. This interrelation has a profound stimulative effect on the development of our scientific life.

The aim of the Hungarian Academy of Science in starting the new series of *Acta Chimica* is to contribute to the improvement of the international relations of progressive science, to the further development of science, to the cause of peace, progress and the closer friendship of the peoples.

## EINLEITUNG

Die Wiedergeburt der ungarischen Akademie der Wissenschaften eröffnete einen neuen Abschnitt in der Geschichte der ungarischen Wissenschaft. Die ungarischen Gelehrten bemühen sich auf jede Art und Weise der Sache des werktätigen Volkes zu dienen und mit ihren Forschungen die schöpferische Arbeit des Aufbaues des Sozialismus zu fördern. Zur Entwicklung des wissenschaftlichen Lebens in unserem Lande trägt die ungarische Volksrepublik mit riesiger materieller und moralischer Hilfe bei. Die Wissenschaftliche Arbeit in unserer Heimat wird in solchem Masse geschätzt und unterstützt, wie noch niemals in unserer Geschichte. Einer der charakteristischen Züge unserer wiedergeborenen Wissenschaft ist die Verbindung zwischen der wissenschaftlichen Theorie und der Praxis im Leben unseres Landes. Diese Wechselwirkung ist von ernstem, fruchtbarem Einfluss auf die Entwicklung unseres wissenschaftlichen Lebens.

Mit der Ausgabe der neuen Serie der Acta Chimica verfolgt die ungarische Akademie der Wissenschaften das Ziel, beizutragen zur Vertiefung der internationalen Verbindungen der fortschrittlichen Wissenschaften, zur Weiterentwicklung der Wissenschaft, zum Frieden und zum Fortschritt, zur Sache der engeren Freundschaft zwischen den Völkern.

## ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

Т. Эрдеи—Груз и В. Хорвати.

(Институт физикальной химии и радиологии университета В Будапеште.)

Поступило : 1. IX. 1948.

Одним из наиболее интересных и спорных вопросов электрохимии является то, каким образом происходит катодное выделение металлов из таких растворов, где выделяющийся металл является составной частью комплексного аниона. С тех пор, как из экспериментов передачи Гитторфа выяснилось то, что в значительной части растворов комплексных солей металл находится в анионах, самым известным примером чего является  $K[Ag(CN)_2]$ , который диссоциируется на ионы  $K^+$  и на  $Ag(CN)_2^-$ , стало непонятным то, что каким образом присутствующее серебро (или другой металл) в анионе может выделиться на катоде. Согласно объяснению Гитторфа, которое можно найти как в старых, так и в новых книжных изданиях, в вышеприведённом примере (и в других подобных случаях) сначала нейтрализуются на катоде—вследствие электрического тока — ионы калия, а выделенный калий потом в свою очередь осаждает на электроде серебро из комплексного аниона чисто химическим путём. Но в течении времени выяснилось, что это толкование не может быть правильным, так как потенциал выделения калия из нормального раствора отвечает около — 3,0 вольтам, если его измеряем в отношении нормального водородного электрода, тогда как из таких же концентрированных растворов цианистого серебра калия, серебро выделяется уже при потенциале — 0,3 вольта. Таким образом очевидно, что выделение серебра является первичным процессом, так как с точки зрения энергетики никак нельзя обосновать, опережение выделения серебра калием, требующим значительно большей энергии.

Так как анион серебрянистого цианида, хотя и в малой мере, но несомненно диссоциируется на свободные ионы серебра и цианида ( $Ag(CN)_2 = Ag^+ + 2CN^-$ ), возникло мнение, что выделение серебра способствуют находящиеся свободные ионы  $Ag^+$  в растворе. Но этот взгляд оказался тоже неправильным, так как Хабер[1] доказал, что проходэлектрона, связанного с диссоциацией, чтобы обеспечить скорость экспериментально наблюдаемого выделения серебра, должен бы совершаться с такой же скоростью, что оказывается совсем невероятным. Согласно Бодлендеру[2] комплексный ион, который находится в растворе принимает на катоде ещё один отрицательный заряд, под влиянием которого разлагается на металл серебра и на ион цианида (например:  $Ag(CN^-)_3 \rightarrow Ag(CN^-)_3 \rightarrow Ag + 3(CN^-)$ ). Это обозначало бы, что на катоде образуется один анион, что вряд ли можно вообразить.

В новейшее время Гластон[3] интенсивно занимался вопросом выделения металла из комплексных ионов. На основании своих опытов он считает, что в растворах цианистого серебра присутствуют и комплексные катионы состава  $Ag_2CN^+$  и  $Ag_3CN^+$ , и они доставляют выделяющееся серебро на катод. Однако мы считаем, что этот взгляд является не правильным. Ибо, если для равновесий, ведущих к образованию комплексных катионов, ( $Ag(CN)_2 \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$ ,  $2Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons Ag_2CN^+$ ) при применении закона

действия масс, то выяснится, что концентрация комплекса катиона является тем меньшей чем больше концентрация цианида. Значит, излишек цианида должен был бы задерживать выделение серебра, но это противоречит экспериментам Гластон-а, согласно которому максимальная плотность тока, до которой выделение серебра согласно закону Фарадея является 100%-ным, не зависит от концентрации раствора цианида. Впрочем не совсем вероятно то, (обращая внимание на величину константы диссоциации),  $Ag(CN_2)$ , что в излишке ионов  $CN^-$  ионы  $Ag_2CN$  + присутствовали бы в такой концентрации, которая бы уступила для них значительное место с точки зрения проводимости тока или выделения металла.

### Цель работы

Ввиду того, что механизм катодного выделения металла из комплексных анионов не выяснен надлежащим образом мы считали, что стоит заниматься этим вопросом. Своими экспериментами стремились, главным образом, определить ту максимальную плотность тока, при которой выделение серебра ещё соответствует закону Фарадея («предел 100%-ого выделения серебра»), т. е., если перейдем этот предел, то выделенное серебро уже не в состоянии нейтрализовать электроны выделяющиеся на катоде, а должен начаться другой процесс электролиза (при данных условиях — образование водорода). Мы стремились изучить механизм выделения металла и условия влияющие на 100%-ное выделение серебра в экспериментальной обстановке.

Изучение явлений, происходящих на твердых металлических электродах, вследствие действия электрического тока, очень затрудняет то, что поверхность электрода при электролизе постоянно увеличивается и возобновляется, а количество активных мест также постоянно изменяется. Таким образом металлическое выделение происходит на изменяющихся поверхностях электродов разной величины и качества, что в большой мере ограничивает сравнение результатов. Поэтому мы проводили наши эксперименты на таком электроде, поверхность которого мы стремились сохранить постоянным соскабливанием. [1] Одновременно с этим стало невозможным образование правильных кристаллов на поверхности электрода, и количество и качество активных мест с точки зрения выделения металла остаётся в течении всего эксперимента приблизительно постоянным. Это выгодно с точки зрения нами намеченной цели, так как мы желаем изучать часть процесса выделения металла, происходящего в растворах, к чему оказывается целесообразным по возможности освободить результаты эксперимента от явлений электролитического возрастания кристалла.

### Метод исследования.

**Измерительный прибор.** Измерительный прибор, применяемый для исследования электродов с соскабливаемой поверхностью по существу состоит из стеклянного ножа с отшлифованным острием (рисунок 1., 1), который можно прижимать к кружкообразному серебряному электроду (2) с разным давлением. Стеклянный нож устроен: в две стеклянные призмы (3), к поверхностям, лежащим вне раствора, приклеены растворимым стеклом медные призмы (4). Эти медные призмы можно поднимать вверх вместе с изменяемыми противовесами (5), причем медные муфты (6) обеспечивают точное направление. Электродом (2) является подогрето-расклепанная



в форму диска и отшлифованная серебрянная толстая проволока, которая по возможности, пристраивается в стеклянную трубку таким образом, чтобы поверхность электрода и гладко вышлифованный конец стеклянной трубки были на одном уровне. Электрод вращается электромотором путем металлической оси (7), уложенной в шарикоподшипниковую систему, и вставлен таким образом, чтобы вращающаяся ось проходила против острия ножа. Число оборотов мы измеряли с помощью счётчика. Электрическую связь между вращающимся электродом и остальными частями прибора обеспечивала посуда с ртутью, прикрепленная к оси.

Сквозь оскобливаемый электрод проходит ток аккумулятора (8), регулированный сопротивлением (9), мощность которого мы можем измерять с помощью точного миллиамперметра (10). Анодом (или при анодных экспериментах катодом) является серебрянный лист (11), помещенный, на дне

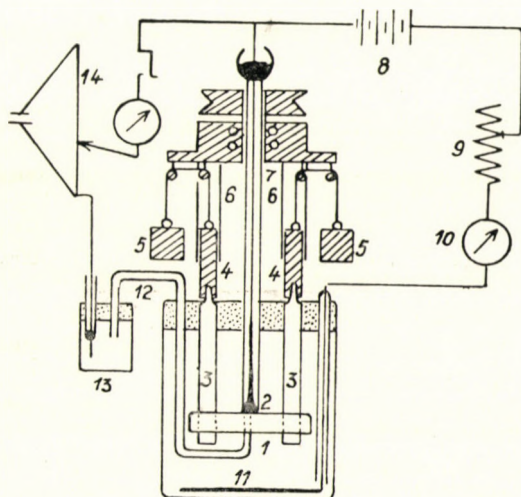


Рис. 1.

посуды для электролиза. Если мощность электрического тока постоянно сохраняем и измеряем время электролиза, мы можем исчислить количество серебра эквивалентного с пройденной электрической энергией и можем в течение эксперимента сравнивать с фактически выделенным количеством (см. ниже). Частное от этих двух величин является коэффициентом полезного действия электролиза в отношении серебра. Для того, чтобы сделать возможным определение потенциальной кривой плотности тока, посуда для электролиза связана с электродной посудой (13) с помощью стеклянной трубки (12), в которую погружается серебрянный электрод, свободный от тока т. е. в раствор электролита такого же состава, какой находится в посуде для электролиза. Разницей потенциала между электродом, находящимся в покое и вращающимся электродом является перенапряжение, которое можно измерить компенсационным устройством (14). Для возможного уменьшения ошибки, происходящей вследствие снижения потенциала, причинённой сопротивлением раствора при измерении перенапряжения, необ-

ходимо чтобы связывающая капиллярная стеклянная трубка заканчивалась бы непосредственно на поверхности вращающегося электрода.

Чтобы серебро не растворилось в цианидном растворе, что мешало вышеописанному аналитическому определению, сквозь раствор находящийся в посуде, закрытый парафинированной пробкой с соответствующими отверстиями пропускаем в течении экспериментов пузырьки азотного газа, при мощном электрическом токе, тонко распыляя их стеклянным фильтром Г 4 из Ены.

Эксперименты мы проводили при комнатной температуре (около 20 С°), кроме тех, с помощью которых мы изучали влияние температуры.

Предел 100%-ого выделения серебра ( $I_{100\%}$ ) в незначительной мере зависит от количества оборотов электрода (смотри таблицу № 1.), дальше от давления, которым нож прижат к электроду. Чтобы эти влияния не мешали сравнению результатов, при всех опытах электрод вращался со скоростью 80/минут, а стеклянный нож прижимал к поверхности вес  $2 \times 100$  г.

**Изготовление использованного материала и растворов.** При наших экспериментах мы исходили из материалов самого чистого качества. Ввиду того, что имеющийся в нашем распоряжении химически чистый цианид калия был загрязнён серой мы очистили его нитратом висмута согласно методу К. Хердеиена, отфильтровыванием раствора от образовавшегося  $Bi_2S_3$ . Мы естественно обращали очень большое внимание на то, чтобы не оставался в растворе излишек висмута, который применяли для очищения.

Таблица № I. Влияние числа оборотов на  $I_{100\%}$ .

Раствор	$I_{100\%}$ М. Амп/см <sup>2</sup>		
	80 оборот/ минут	160 оборот/ минут	200 оборот/ минут
0,5 н. К [Ag(CN) <sub>2</sub> ]	53	63	75
+ 100% KCN	7,3	8,6	9,8
+ 200% KCN	3,5	4,2	4,9
0,1 н. К [Ag(CN) <sub>2</sub> ]	10		15
+ 100% KCN	1,6	1,9	2,3
+ 200% KCN	0,7	0,9	1,0
0,01 н. К [Ag(CN) <sub>2</sub> ]	0,97	1,10	1,40
+ 100% KCN	0,17	1,20	0,23
+ 200% KCN	0,075	0,090	0,10

Для изготовления растворов  $KAg(CN)_2$  мы приготовили из эквивалентного количества раствора нитрата серебра и цианида калия  $AgCN$ , который мы промыли на стеклянном фильтре, затем охраняя от света черной бумагой — высушили просасыванием через стеклянный фильтр. Растворяя чистый  $AgCN$  в излишнем количестве раствора  $KCN$ , данном в ниже-следующих таблицах, мы изготовили растворы для экспериментов.

При изготовлении растворов  $Ag(NH_3)_2OH$  мы исходили из чистого  $Ag_2O$ , который мы растворяли в соответствующем количестве аммиака по желанию состава раствора.

**Установление коэффициента полезного действия выделения или растворения серебра.** Вследствие оскобливания поверхности электрода, нельзя было непосредственно определить коэффициент полезного действия изме-

нения веса электрода, а надо было выбрать обходный путь. Коэффициент полезного действия' мы определили из изменения концентрации, которое произошло в растворе при электролизе. Ибо до тех пор, пока на оскобливаемом электроде выделяется или растворяется серебро в таком количестве, которое соответствует закону Фарадея (т. е. коэффициент полезного действия 100%), концентрация раствора не изменяется при электролизе. Но в момент, когда на катоде выделяется меньшее количество серебра, чем полагается согласно закону Фарадея (т. е. коэффициент полезного действия падает под 100%), концентрация раствора серебра при электролизе увеличивается, а при анодном эксперименте концентрация раствора серебра уменьшается, если коэффициент полезного действия не достигает 100%-ов. Анод или (при анодных экспериментах) катод, включенный против оскобливаемому электроду, нужно выбрать в таком размере, чтобы относящийся к серебру коэффициент полезного действия был равен 100%-ам. Из количества электрического тока, из изменения объема концентрации раствора можно вычислить коэффициент полезного действия. При этом процессе значительную ошибку может причинять то, если одна часть тонко соскобленного серебра скрепленного с электродом, химически растворяется, что может произойти при цианидных растворах. Но отдельными экспериментами мы убедились в том, что если кислород из раствора удалим с помощью азота, то при обстоятельстве опыта заметная часть оскобленного серебра не переходит в раствор.

Содержание серебра нитратных растворов мы определили с помощью процесса Вольхард при титровании раствором  $KSCN$  и с индикатором железными квасцами. Из цианидных растворов мы выделили сперва  $AgCN$  с помощью разбавленной серной кислоты, потом восстановили его цинковым порошком и серной кислотой, а цианистый водород устранили продолжительным кипячением. Остающееся металлическое серебро мы растворили в азотной кислоте, а после устранения нитрозных паров кипячением, образующийся раствор  $AgNO_3$  мы титровали по Вольхарду. Из растворов аммиака мы восстановили серебро, тоже цинком и серной кислотой, и после растворения в азотной кислоте мы определили его по Вольхарду.

### Результаты экспериментов

Результаты наших экспериментов, относящихся к катодному выделению или анодному растворению, как к дифференциальной плотности тока, изложены в нижеследующих таблицах. В этих таблицах

»I« является плотностью тока в миллиампер/см<sup>2</sup>,

»а« коэффициентом полезного действия выделения или растворения серебра (значит, что действительно выделение или растворение количества серебра равно %-ам исчисляемого согласно закону Фарадея),

»I<sub>Ag</sub>« плотность тока, соответствующая выделенному или растворенному серебру в миллиампер (см<sup>2</sup>) значит, та величина, которую можно было бы наблюдать, если бы на электроде — кроме выделения серебра — не происходил бы другой процесс, (например: образование  $H_2$  или  $O_2$ ).

Плотность тока, при котором коэффициент полезного действия в разных растворах — исчисляемый на основании закона Фарадея — начинает падать под 100% ( $I_{100\%}$ ), указана на рисунке № 2.

Основной вывод экспериментов, который подробно описан в вышесказанном, мы можем изложить в следующем:

**А) Катодные эксперименты.** Плотность тока, при которой коэффициент полезного действия выделения серебра, (исчисленный на основании закона Фарадея) начинает падать под 100%-ов (1<sub>100%</sub>), является — при идентичных обстоятельствах концентрации — самой большой в растворе  $AgNO_3$ , меньшей в растворе  $KAg(CN)_2$ , а самой меньшей в растворе  $Ag(NH_3)_2OH$ , предполагая, что раствор содержит ионы упомянутых электролитов в эквивалентном количестве (чисто комплексные растворы, таблица № 2—4., рисунок 2.).

Уменьшением концентрации во всех трех комплексных растворах уменьшается 1<sub>100%</sub>, и то немного быстрее, чем линейно с концентрацией (таблица № 2—4., рисунок 2.).

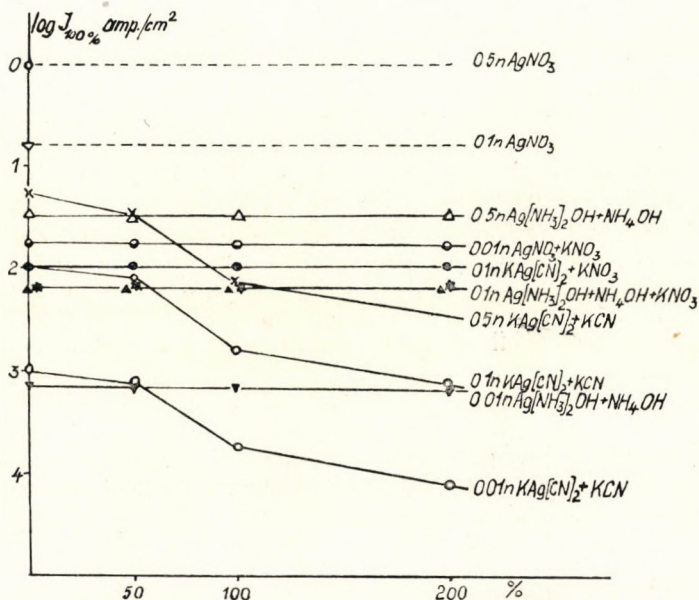


Рис. 2.

В растворах  $AgNO_3$  на воздействие  $KNO_3$ , в растворах  $Ag(NH_3)_2OH$  на воздействие излишнего количества  $NH_4OH$ , и в растворах  $KAg(CN)_2$  на воздействие  $KNO_3$  количество 1<sub>100%</sub> в заметной мере не изменяется. Но в растворах  $KAg(CN)_2$  вследствие влияния  $KCN$ , присутствующего в излишке раствора уменьшается 1<sub>100%</sub>, а это уменьшение является тогда быстрее, если излишек находится между 50%—100%-ов (таблица № 2—4., рисунок 2.).

Если увеличиваем плотность тока над 1<sub>100%</sub>, коэффициент полезного действия выделения серебра довольно быстро уменьшается. Но количество серебра, выделенного на катод по см<sup>2</sup>-ам и по секундам, мерой которого является  $I_{Ag}$ , по величине не изменяется. Количество  $I_{Ag}$  при нарастающей плотности тока сначала увеличивается, потом опять уменьшается и приобретает меньшую величину относительно 1<sub>100%</sub>. Но величины  $I_{Ag}$ , относящиеся

к плотности тока, мало надежные, потому что исчисление производится из малой разницы относительно великих количеств.

Мы для каждого исследованного раствора приготовили и кривую потенциала плотности тока тоже на оскабливаемом электроде. При малой плотности тока перенапряжение является в большинстве пропорциональным плотности тока. При соответствующем количестве  $I_{100\%}$  плотность тока с перенапряжением чуть-чуть меняется, т. е. кривая соответственно характеру величины предельного тока становится плоской. При тождественной, но не большой плотности тока показывается самое малое перенапряжение в растворе  $AgNO_3$ , а самое большое в растворе  $Ag(NH_3)_2OH$ . Снижением концентрации иона, содержащего серебро, увеличивается вообще перенапряжение, которое принадлежит к плотности тока. Вследствие влияния излишков  $KNO_3$ ,  $KCN$  или  $NH_4OH$  также увеличивается перенапряжение.

Вследствие влияния увеличения температуры от 0—20 °C увеличивается величина  $I_{100\%}$  по градусу почти на 1% (таблица № 8).

**Б) Анодные эксперименты.** Относительно коэффициента полезного действия электролитического растворения серебра, аноды с оскабливаемой поверхностью ведут себя подобно, как катоды при выделении металлов. При соответственной плотности тока уменьшается коэффициент полезного действия из под 100%-ов, а вследствие дальнейшего увеличения плотности тока довольно скоро становится малым. Между катодом и анодом нет большой разницы в величине  $I_{100\%}$ , как можно видеть на таблице № 9., составленной на основании вышеприведённых данных. Катодные величины являются вообще большими, чем анодные.

При анодных экспериментах величина  $I_{100\%}$  является самой большой тоже в растворе  $AgNO_3$ , а самой меньшей в растворе  $Ag(NH_3)_2OH$ . Вследствие влияния  $KNO_3$ ,  $KCN$  или  $NH_4OH$  величина  $I_{100\%}$  увеличивается.

#### Об'яснение результатов

При обсуждении вопроса выделения серебра из растворов комплексных солей мы можем исходить из тех результатов, что максимальная плотность тока, до которого выделение серебра способно в 100%-ах покрыть поверхность электрода, не зависит от того, что серебро является составной частью аниона или катиона. Так как из рассматриваемых электролитов  $I_{100\%}$  является в растворах  $AgNO_3$  — впрочем при идентичных условиях — самым большим, в растворах  $Ag(NH_3)_2OH$  самым меньшим, хотя в обоих фигурирует серебро катионом, но в растворах  $KAg(CN)_2$  которые содержат серебро в комплексном анионе,  $I_{100\%}$  находится между двумя прежними величинами. Итак очевидно, что с точки зрения выделения серебра не играет значительную роль то, что ион, содержащий серебро, при электролизе движется к катоду или от катода.

Выделение серебра происходит из ионов, которые находятся в непосредственной близости поверхности катода. Электрическое поле катода вырывает ион серебра из его среды и нейтрализует его передачей электрона. В этом отношении нет существенной разницы между растворами простых и комплексных солей, так как в широком смысле слова гидраты ионов серебра, которые фигурируют можем их рассматривать как комплексные. В комплексных ионах — в тесном смысле слова — часть вод-

ных молекул оболочки гидрата замещает другие молекулы или ионы; оболочка гидрата конечно и далее остаётся. Связанные в комплексных ионах, которые образуются в стехиометрической пропорции, конечно имеют другой характер и являются большими, как в более неплотных гидратах ионов менее определенной структуры. Разница в связях причиняет то, что при обычной плотности тока серебро выделяется из простых растворов солей в виде величины кристаллов, которую можем видеть и свободным глазом, а из растворов комплексных солей в виде микрокристаллов, которые образуют гладкое покрытие. Хорошо развитые кристаллы образуются при электролитическом выделении металла тогда, когда выделение металла на местах, обеспечивающих правильное увеличение поверхности кристалла, обладающих надлежащим энергетическим преимуществом' противоположным образованию центров, ведущих к новым кристаллам.[1] Этот случай происходит при электролизах простых растворов солей серебра, так как при небольшой работе, необходимой для вырыва ионов из гидратов, является значительной та разница энергии, в отношении которой выделение серебра на местах, ведущих к правильному увеличиванию кристалла катода, обладает преимуществом. Но выделение серебра из комплексных ионов требует такой энергии, и происходит при таком перенапряжении, что при этом уже преимущество правильного увеличения имеющихся кристаллов не имеет значительного энергетического значения против образования центров кристалла, вследствие чего выделенный металл имеет микрокристаллическую структуру. Но если позаботимся о том, чтобы выделение происходило при очень маленьком перенапряжении (значит при малой плотности тока), тогда при соответствующих условиях исследования, серебро выделяется из растворов комплексных солей в виде большого кристалла с гладкой, как зеркало поверхностью.[2]

В этом отношении нет большой разницы между комплексными катионами и анионами. Но относительно частичного процесса выделения металла, происходящего в растворе, они являются только количественными различиями, которые не являются принципиальными различиями.

То, что движение ионов вследствие влияния электрического поля не играет решающую роль при создании ионов, необходимых для покрытия выделения серебра, показывает и то, что излишек электролитов, свободных от серебра, не изменяет величину  $I_{100\%}$ . Ввиду того, что излишек ионов не содержащих серебра оттесняет на задний план ионы содержащие серебро при проведении тока, можно бы было ожидать, что в растворах, которые содержат серебро в катионах  $I_{100\%}$  уменьшается, а растворах содержащих серебро в анионах увеличивается излишком электролитов. Но в действительности это не так, ибо  $I_{100\%}$  не изменяется вследствие влияния ионов, свободных от серебра. Единственным исключением является влияние  $KCN$  в растворах  $KAg(CN)_2$ , где влияние как раз противоположное, излишек  $KCN$  уменьшает величину  $I_{100\%}$ . Это уменьшение является, наверно, следствием того, что при влиянии  $KCN$  образуются ионы  $Ag(CN)_3^-$ , и им соответствует меньшая величина  $I_{100\%}$ , чем ионам  $Ag(CN)_2^-$ . Это подтверждает и то обстоятельство, что уменьшение  $I_{100\%}$  происходит при влиянии 50—100%-ого излишка  $KCN$ , значит при том относительном интервале концентрации, при котором большей частью происходит образование ионов  $Ag(CN)_3^-$ . В препятствии влияния ионов цианида может играть роль и их большая адсорбция на серебрянной поверхности, что

затрудняет ионам, содержащим серебро, достигнуть поверхности, и отчасти делает поверхность электрода пассивной.

Так как по свидетельству экспериментов, введение тока не играет решающую роль с точки зрения выделения металла, дополнение выделенных ионов, содержащих серебро, проводится вблизи электродов путем диффузии и конвекции. Это доказывается и тем, что коэффициент температуры  $1_{100\%}$  является такой порядковой величиной, как и постоянная диффузии. Мы рассмотрим, чего можем ожидать в этом отношении от диффузии. Возьмем вроде простого примера электролиз раствора  $0,1n \text{ AgNO}_3$ : в растворе  $0,1n \text{ AgNO}_3$  на один ион серебра падает в среднем объем соответствующий кубикку с длиной грани

$$\sqrt[3]{\frac{10 \cdot 1000}{N}} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$$

( $N$  = число «Авогадро»). Если мы не берем во внимание случайную адсорбцию, то в слое, толщины  $2,5 \cdot 10^{-7}$ , который находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью электрода, имеется на каждом  $\text{см}^2$ -ре  $2,5 \cdot 10^{-7} \cdot N \cdot 10^{-4} = 15 \cdot 10^{12}$  ионов. С другой стороны  $1_{100\%}$  в растворе  $0,1n \text{ AgNO}_3$  приблизительно 10 ампер/ $\text{см}^2$ . При такой плотности тока выделяется в одну секунду  $6,2 \cdot 10^{-7}$  ионов на  $1 \text{ см}^2$  поверхности электрода. Если число переноса (ионов) серебра в растворе  $\text{AgNO}_3$  берем кругло за 0,5, то при данных обстоятельствах на  $1 \text{ см}^2$  падает  $3,1 \cdot 10^{17}$  ионов вследствие протекания тока, и такое же количество надо дополнить путем диффузии, чтобы плотность тока величины  $10^{-1}$  ампер/ $\text{см}^2$  можно было бы сохранить. Тогда ясно, что из слоя раствора, который находится в непосредственном соприкосновении с электродом, ионы серебра исчерпываются уже в течении короткого времени секунды, и если путем диффузии и конвекции не следовало бы дополнение, то в течении каждой секунды должен был бы выделиться «слой» ионов величины  $3 \cdot 10^{17}$  ( $1,5 \cdot 10^{13} = 2 \cdot 10^4$ , то есть ионы должны бы были доставляться к электроду с расстояния  $2 \cdot 10^4 \cdot 2,5 \cdot 10^{-7} = 5 \cdot 10^{-3}$  см уже в конце первой секунды. В действительности, конечно, (если для простоты дела не замечаем конвекцию) немедленно начинается диффузия, как только вследствие выделения серебра в слое, который соприкасается с электродом раствора, происходит уменьшение концентрации.

Легко можем исчислить, в каком толстом слое должна образоваться разница концентрации, чтобы диффузия способна была бы покрыть ионы, необходимые для содержания  $1_{100\%}$ . Согласно закону Фик (если уменьшение концентрации берем и в конечном слое приблизительно равномерным) количество ионов, которые диффундируют через  $1 \text{ см}^2$  поперечного сечения в течении 1 секунды равно:

$$\Delta n = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

если  $\Delta c$  является разницей концентраций между слоями, которые находятся на расстоянии  $\Delta x$ . Ввиду того, что концентрация ионов серебра непосредственно на поверхности электрода равна практически нулю, разница концентраций, в противовес раствору неизменного состава, существующая в настоящем случае равна  $\Delta c = 6 \cdot 10^{19}$  ион/ $\text{см}^3$ . Так как постоянная диффузии нитрата серебра  $D = 0,98 \text{ см}^2/\text{день} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,

уменьшение концентрации, которое нужно для поставки ионов  $\Delta n = 3 \cdot 10^{17}$ , к электроду в каждую секунду, чтобы необходимо содержать 100%, должно образоваться в слое толщины

$$\Delta x = -D \frac{\Delta c}{\Delta n} = 1,1 \cdot 10^{-5} \frac{6 \cdot 10^{19}}{3 \cdot 10^{17}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$$

Этот порядок величины сходится с толщиной того слоя жидкости, который — по показаниям испытаний в другом направлении — в случае энергичного мешания, неподвижно прилипает к поверхности твердых веществ.

Из этого ориентировочного исчисления следует, что диффузия действительно способна доставлять к электроду ионы необходимые для одержания 100%. Но это является одновременно и пределом, так как существенно большую от этого плотность тока можно содержать помощью 100%-ого выделения только тогда, если-бы образовался действительно большой градиент концентрации, то есть разница концентрации между поверхностью электрода и внутренностью раствора происходила бы на существенно меньшем от  $10^{-3}$  см-м расстоянии. Но так как даже самым энергичным мешанием нельзя уменьшить прилипающий слой, в то время, как поверхность вращающегося электрода опустит лезвие резца, немедленно образуется на ней по величине такой толстый слой, через который диффузия происходит с установленной исследованием скоростью, которая соответствует 100%-у. Большой плотности тока можно достигнуть только тогда, если начнется выделение других ионов — скорость диффузии конечно можно увеличить увеличением концентрации раствора, и это является объяснением того, что увеличением концентрации серебра увеличивается и величина 100%.

Вышеприведенное исчисление можно применять без существенного изменения и для комплексных солей, надо только представить, что введенный ток в раствор  $KAg(CN)_2$  отправляет ионы от катода, таким образом, что диффузия должна пополнить не только все количество выделенного серебра, но и удаленное отсюда вследствие передачи. Это значит, что в цианидных растворах, иначе при одинаковых условиях, диффузия должна поставлять приблизительно в три раза больше ионов, чем в растворах нитратов. Это является очевидно причиной того, что 100% меньше в цианидных растворах, чем в растворах нитратов при таких же условиях. Но исключительно этим все же не можем объяснить разницу 100%, оказывающуюся в разных растворах электролитов, так как 100% еще меньше в растворах аммония, чем в цианидных (растворах), хотя здесь серебро является составной частью катиона.

В том, что в рассматриваемых комплексных растворах 100% является меньшим, чем в растворе  $AgNO_3$ , наверно играет роль и то, что  $CN^-$ , или же  $NH_3$  (которые в меньшем количестве присутствуют и в комплексных растворах) сильно адсорбируется на активных, с точки зрения выделения металла, местах поверхности катода. Этим настолько нарастает перенапряжение, необходимое для выделения металла, что потенциал катода достигает уже при более малой плотности тока, ту величину, при которой начинается образование водорода, в растворе  $AgNO_3$ , значит 100% уменьшается. Наши измерения перенапряжения, к сожалению, непригодны для контроля этого нашего предположения (гипотезы), так как при фигурирующих здесь больших плотностей тока перенапряжение уже значитель-



ное (но точно нельзя его контролировать), отчасти содержится в растворе и падение потенциала, существующего в связи с током, так, что из измеренной величины нельзя надежно выяснить собственное напряжение. То, что  $I_{100\%}$  является большим в цианидных растворах, чем в растворах аммония, можно свести наверно к тому, что электрическое поле катода (что является вследствие концентрации напряжения особенно сильным на активных местах) существенно уменьшает адсорбцию негативных ионов  $CN^-$ , а адсорбцию аммония дипольного характера электрическое поле катода усиливает. Результатом этого явления является то, что аммоний вследствие влияния довольно сильного электрического поля, фигурирующего при наблюдении  $I_{100\%}$ , сильнее адсорбируется, чем цианид, хотя в состоянии свободном от электрического поля (обсуждая из постоянной диссоциации комплексов) порядок наверно обратный.

Из наших экспериментов оказывается, что  $I_{Ag}$  при больших плотностях тока становится меньше величины  $I_{100\%}$ , значит, что даже столько серебра не выделяется, сколько способна туда доставить диффузия. Это имеет наверно связь с тем, что выделение серебра принадлежащее негативному потенциалу не обладает достаточно большим преимуществом в против образования водорода. Но так как в растворе находятся водяные молекулы, доставляющие без опоздания ионы водорода, в очень большом излишке относительно ионов, содержащих серебро (в растворе 0,1л на один ион, содержащий серебро, падает 550 водяных молекул), более негативным преобразованием потенциала катода, процесс катода переходит с выделения серебра все более на образование водорода.

Коэффициент полезного действия перехода серебра в анодный раствор показывает подобное изменение с плотностью тока, как и катодное выделение. Коэффициент полезного действия растворения при плотности тока ( $I_{100\%}$ ), которая зависит от состава раствора, падает под 100%-ов (исчисляя на основании закона Фарадея). Видя то, что эта мнимая частичная пассивность анода происходит при плотности тока такого же порядка величины, при котором коэффициент катодного выделения серебра падает под 100%-ов, это явление нельзя сводить к специфическому пассивному влиянию электролита, оказываемому на поверхность электрода, а имеет тесную связь с удалением анодного растворения к внутренней части раствора.

Коэффициент полезного действия растворения серебра при обстоятельствах наших экспериментов начинает падать под 100%-ов повидимо тогда, когда диффузия (и конвекция) не способна ушедшее в раствор серебро удалить с поверхности электрода, а одна часть его выделяется в виде твердой соли, и отчасти покрывает электрод. Таким образом образуется слой покрытия, который причиняет в соответствии с замеченными и у других металлов (например:  $Al$ ,  $Ta$ ) пассивность, и процесс электрода перемещается от растворения серебра в направление образования кислорода. Согласно этому предположению можно ожидать, что  $I_{100\%}$  тем меньше, чем меньшая растворимость образованного соединения у анода. Это находится в соответствии с результатами наших экспериментов, так как  $I_{100\%}$  в растворе  $AgNO_3$  большее, чем в растворе цианида, и 215 г  $AgNO_3$  растворяется в 100 г воды при комнатной температуре. Из  $KAg(CN)_2$  растворяется только 25 г. Влиянием излишка  $KNO_3$ ,  $KCN$  или  $NH_4OH$  увеличивается  $I_{100\%}$ -на аноде, объяснение чего можем искать в том, что эти матерьялы увеличивают растворение соединения серебра, которое образуется при аноде, причем

может образоваться большой градиент концентрации к внутренности раствора, что опять делает диффузию более эффективной, увеличивает величину  $I_{100\%}$ .

Подобно катодным экспериментам можем исчислить и для анодного  $I_{100\%}$ -а, что через какую толщину слоя должна выровняться разница концентраций между насыщенным раствором, который создается на поверхности, и внутренностью раствора, чтобы образующийся градиент концентрации мог помешать образованию слоя покрытия, который состоит из твердой соли. В результате этого исчисления представляется слой диффузии толщиной  $8 \cdot 10^{-2}$  см. Он является большим, чем величина, полученная при катодных экспериментах, что можно приписывать по всей вероятности тому, что при анодных опытах, при которых электрод растворяется естественно и поверхность создается ровная, и соскобливание проведенное только умеренным давлением, не обеспечивает такого энергичного мешания в непосредственной близости поверхности электрода, как при катодных экспериментах. Вследствие этого  $I_{100\%}$  перемещается в направлении меньшей плотности тока.

#### Краткое содержание

Мы рассмотрели коэффициент полезного действия катодных выделений и анодных растворов серебра на озкоблеваемых (значит, на постоянной поверхности) электродах в растворах  $AgNO_3$  —,  $KAg(CN)_2$  — и  $Ag(NH_3)_2OH$  — разных составов. Мы установили, что плотность тока, при которой коэффициент полезного действия катодного выделения серебра начинает падать под  $100\%$ -ов ( $I_{100\%}$ ), является самой большой при идентичных концентрациях — в растворе  $AgNO_3$ , в растворе  $Ag(NH_3)_2OH$  — самой малой, и в растворе  $KAg(CN)_2$  находится между этими двумя величинами. При постоянной концентрации серебра, добавлением  $KNO_3$  или  $NH_4OH$  ни в одном электролите не изменяется, но вследствие влияния излишка  $KCN$   $I_{100\%}$  в растворе  $KAg(CN)_2$  — снижается. Вследствие увеличения температуры между  $0—20$  С°  $I_{100\%}$  увеличивается в  $1\%$  на градус.

Коэффициент полезного действия анодного растворения изменяется подобно с плотностью тока, как и катодного выделения, значит коэффициент, полезного действия растворения серебра при соответствующей плотности тока снижается под  $100\%$ -ов.  $I_{100\%}$  является на аноде большим, как при таких же обстоятельствах на катоде, но разницы в порядке величины между ними нет. Вследствие влияния  $KNO_3$ ,  $KCN$ ,  $NH_4OH$  увеличивается  $I_{100\%}$ .

Анализ данных экспериментов сводит к тому результату, что с точки зрения электролитического выделения металла нет существенной разницы между выделениями из серебрянных ионов гидратов, присутствующих в простых растворах солей серебра, и из комплексных ионов, независимо от знака заряда иона. Существенным шагом является в каждом случае, что электрическое поле катода вырывает ион из его среды и, перенося на поверхность катода, нейтрализует его. Пополнение выделенного на катоде серебра проводится путем диффузии и причиненный током перенос иона не играет решающую роль с точки зрения порядка величины  $I_{100\%}$ . На этом основании можно исчислить, что разница концентраций между соприкасающимся непосредственно с поверхностью катода и слоем, и внутренностью раствора должна выравниваться на слое диффузии порядка величины  $10^{-3}$  см, что соответствует экспериментам в другом направлении и доказывает, что до  $I_{100\%}$  диффузия действительно способна позаботиться о поставке количества

серебра, которое соответствует катодной плотности тока. При большой плотности тока диффузии передача уже не способна поставить достаточное количество ионов к катоду, вследствие чего коэффициент полезного действия падает под 100%.

Снижение коэффициента полезного действия анодного растворения под 100% мы объясняем покрытием поверхности анода выделившейся твердой солью, которая образуется тогда, если увеличивается скорость растворения серебра, по сравнению со скоростью диффузии, образующейся соли, и слой раствора, соприкасающийся поверхности анода, пересыщается для соединения серебра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Stranski I. N.*, Zeitschr. f. phys. Chem. B. 11. 342, 1931; *Volmer M.*, Actualités Scientifiques et Industrielles, 85. 1935.
2. *Erdey—Gruz T.*, Zeitschr. phys. Chem. A. 172, 157. 1935.

## ÜBER DIE ELEKTROLYSE VON KOMPLEXEN SILBERSALZLÖSUNGEN

T. ERDEY-GRÜZ und V. HORVÁTHY

Budapest, Universitätsinstitut für physikalische Chemie und Radiologie

Eingegangen: 1. IX. 1948.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Ausbeute der kathodischen und anodischen Silberabscheidung aus Lösungen von  $AgNO_3$ ,  $KAg(CN)_2$  und  $Ag(NH_3)_2OH$  angeschabten Elektroden untersucht. Durch das Schaben wurde die Elektrodenoberfläche ständig glatt gehalten. Die Stromdichte, bei der die Ausbeute der kathodischen Silberabscheidung unter 100% zu sinken beginnt (I<sub>100%</sub>), ist bei gleichen Konzentrationen in einer  $AgNO_3$  Lösung die grösste, und in einer Lösung von  $Ag(NH_3)_2OH$  die kleinste. Mit wachsender Silberkonzentration wächst auch der Wert von I<sub>100%</sub>. Bleibt die Silberkonzentration in der Lösung konstant, dann ist ein Zusatz von  $KNO_3$ , bzw.  $NH_4OH$  zu den betreffenden Lösungen ohne Einfluss auf den Wert von I<sub>100%</sub>, ein Überschuss an  $KCN$  in der Lösung von  $KAg(CN)_2$  verringert dagegen I<sub>100%</sub>. In der Zone von 0 bis 20°C erfährt der Wert von I<sub>100%</sub> mit steigender Temperatur einen Zuwachs von etwa 1%/C°.

Die Ausbeute des anodischen Auflösungs Vorganges von Silber ändert sich in ähnlicher Weise. Für die anodische Lösung ist I<sub>100%</sub> zwar grösser als für die kathodische Abscheidung, ein grössenordnungsmässiger Unterschied besteht jedoch nicht. In Gegenwart von  $KNO_3$ ,  $KCN$ , bzw.  $NH_4OH$  in der Lösung wird I<sub>100%</sub> vergrössert.

Die Diskussion über die Versuchsergebnisse führte zur Erkenntnis, dass es in Bezug auf die elektrolytische Metallabscheidung keinen wesentlichen Unterschied bedeutet, ob, unabhängig vom Ladungssinn der Ionen, das Silber in einfachen Salzlösungen in Form von hydratisierten Silberionen, oder als Komplexion vorhanden ist. Der wesentliche Punkt in der Metallabscheidung besteht in beiden Fällen in der Abtrennung des Silberions von seiner Umgebung, und in dessen Neutralisation an der Kathodenoberfläche. Die Ersetzung des abgeschiedenen Silbers erfolgt durch Diffusion, und die Ionenübertragung durch den Strom beeinflusst nicht die Grössenordnung von I<sub>100%</sub>. Auf Grund der Versuchsergebnisse lässt sich berechnen, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Diffusion den nötigen Ionennachschub zu bewältigen vermag, falls die Konzentration in einer Entfernung von  $10^{-3}$  cm von der Kathode dieselbe ist, wie im Inneren der Lösung. Dies bedeutet also, dass sich auch bei energischem Rühren eine Schicht von etwa  $10^{-3}$  cm Dicke an die Oberfläche der Kathode ansetzt, was auch durch anderweitigen Beobachtungen bestätigt wurde. Steigt die Stromdichte über diesen Grenzwert hinaus an, dann reicht der Nachschub durch Diffusion und Übertragung nicht mehr aus, und die Ausbeute der Metallabscheidung sinkt unter 100%.

Bei der anodischen Lösung scheint der Rückgang der Ausbeute auf die Bildung von Deckschichten an der Anodenoberfläche zurückzuführen zu sein. Diese Deckschichten bilden sich, wenn die Lösungsgeschwindigkeit des Silbers die Diffusionsgeschwindigkeit des gebildeten Salzen übersteigt, wodurch die mit der Anode in unmittelbarer Berührung stehende Lösungsschicht übersättigt wird und festen Salz ausscheidet, was wiederum die Bildung einer Deckschicht zur Folge hat.



ТАБЛИЦА № 3  
КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ РАСТВОРОВ  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ .

0,5 n. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$											
I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$
+ 0% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 50% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 100% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 200% $\text{NH}_4\text{OH}$		
20	100	20	28	100	28	25	100	25	25	100	25
30	100	30	32	100	32	30	100	30	30	100	30
35	96	33	35	95	33	33	96	31	34	95	32
40	91	36	40	89	35	35	94	32	40	90	36
100	30	30									
120	16	19									
150	0	8									
180	1	2									

0,1 n. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$											
+ 0% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 50% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 100% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 200% $\text{NH}_4\text{OH}$		
6,0	100	6	6,0	100	6	6,0	100	6	6,0	100	6
6,2	100	6	6,4	100	6	6,2	100	6	6,3	100	6
6,5	98	6	6,6	97	6	6,5	98	6	6,6	96	6
7,0	96	7	7,0	95	7	7,0	94	6	7,0	92	6
10,0	44	4									
20,0	21	4									
30,0	2	0,6									
35	1	0,5									
40	1	0,6									
+ 0% $\text{KNO}_3$			+ 50% $\text{KNO}_3$			+ 100% $\text{KNO}_3$			+ 200% $\text{KNO}_3$		
6,0	100	6	5,5	100	6	6,0	100	6	5,8	100	6
6,2	100	6	5,7	100	6	6,2	100	6	6,0	100	6
6,5	98	6	6,0	93	5	6,5	95	6	6,5	93	6
7,0	96	7	6,2	85	5	7,0	91	6	6,8	89	7

0,01 n. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$											
+ 0% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 50% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 100% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 200% $\text{NH}_4\text{OH}$		
0,60	100	0,6	0,60	100	0,6	0,60	100	0,6	0,60	100	0,6
0,65	100	0,6	0,66	100	0,7	0,66	100	0,7	0,65	100	0,7
0,70	97	0,6	0,70	95	0,6	0,68	84	0,6	0,67	84	0,6
1,00	72	0,7	0,75	87	0,6	0,70	80	0,6	0,70	78	0,5
2,5	30	0,7	1,00	73	0,6	1,00	63	0,6	1,00	61	0,6
3,50	2	0,1	3,00	17	0,4	3,00	8	0,2	3,80	12	0,3
4,0	2	0,1	3,20	0	0,3	2,20	3	0,1	3,00	1	0,1
			3,50	1	0,1	4,0	4	0,2	3,20	1	0,1

ТАБЛИЦА № 4  
КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ РАСТВОРОВ  $\text{AgNO}_3$

0,5 н. $\text{AgNO}_3$											
I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$
800	100	800									
900	100	900									
1000	96	960									
1200	60	720									
1500	11	160									
1800	1	27									

0,1 н. $\text{AgNO}_3$											
50	100	50									
100	100	100									
150	94	140									
200	47	94									
250	4	10									
300	3	10									

0,01 н. $\text{AgNO}_3$											
+ 0% $\text{KNO}_3$			+ 50% $\text{KNO}_3$			+ 100% $\text{KNO}_3$			+ 200% $\text{KNO}_3$		
0,5	100	0,5	10	100	10	15	100	15	10	100	10
10	100	10	15	100	15	16	100	16	15	93	13
15	78	11	17	84	14	18	85	15	16	75	12
17	45	8	18	71	13	19	52	10	18	52	9
20	5	1	19	42	8	20	12	3			
25	4	2				21	2	3			

ТАБЛИЦА № 5  
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

0,1 н. $\text{KAg}(\text{CN})_2$			+ 50% KCN			+ 100% KCN			+ 200% KCN		
6	100	6	10	100	10	10	100	10	50	100	50
7	97	7	15	100	15	25	100	25	60	100	60
8	89	7	20	98	19	35	90	31	65	98	62
10	66	7	25	60	15	50	58	29	75	74	55
20	25	5	30	9	3	60	4	24	80	32	25
25	4	1	35	3	2	70	4	3	90	2	3
30	3	1							95	4	4

ТАБЛИЦА № 6  
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$

I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$
0,1n. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$			+ 50% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 100% $\text{NH}_4\text{OH}$			+ 200% $\text{KNO}_3$		
1	100		5	100		7	100		10	100	
3	100		6	98		8	96		15	100	
5	188		10	66		9	89		25	85	
15	20		20	50		30	65		40	37	
25	8		40	14		50	12		55	9	
30	1		50	3		60	4		60	3	

ТАБЛИЦА № 7  
АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ  $\text{AgNO}_3$

I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$	I	a	$I_{\text{Ag}}$
50	100		70	100		90	100		200	100	
60	98		80	94		100	98		300	100	
70	75		90	82		300	62		400	78	
300	29		300	32		550	22		600	35	
350	7		400	20		600	8		800	4	
450	3		550	2		650	5		1000	3	

ТАБЛИЦА № 8  
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА  $I_{100\%}$

Раствор	При температуре $0^\circ\text{C}$ $\text{Cl}_{100\%}$ М. АМП./ $\text{CM}^2$	При температуре $20^\circ\text{C}$ $\text{Cl}_{100\%}$ А. АМП./ $\text{CM}^2$
0,1 n. $\text{K Ag}(\text{CN})_2$	8,2	10,0
0 01 n $\text{AgNO}_3$	12,0	15,0

Таблица № 9.

Раствор	$I_{100\%}$ на катоде	$I_{100\%}$ на аноде
0,1n. $\text{AgNO}_3$ .....	$15 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
0,1n. $\text{KAg}(\text{CN})_2$ .....	$1 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$
0,1n. $\text{Ag}(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ .....	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$

# UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN VI.\* ÜBER MECHANISMUS UND KINETIK DER HYDRIERUNG STEREOISOMERER ÄTHYLENKARBONSÄUREN

ZOLTÁN CSÜRÖS, ISTVÁN GÉCZY UND MIKLÓS KEIPERT

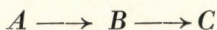
(Org.-chem. Technologisches Institut der Technischen Hochschule, Budapest.)

Eingegangen: 11. X. 1948.\*\*

Wenn man bei katalytischen Hydrierungen das Volumen des verbrauchten Wasserstoffes als Funktion der Zeit darstellt, so gelangt man zu sogenannten »Hydrierungskurven«, welche allgemein zwischen zwei extremen Typen variieren. Die Kurven:

1. zeigen lineare Form und beugen sich plötzlich (Abb. 1),
2. neigen sich von Anfang an und können mit einer logarithmischen Funktion beschrieben werden (Abb. 2).

Oft kommt es vor, dass die Kurve anfangs nur langsam steigt. Die Reaktion geht langsam an, beschleunigt sich aber später (Abb. 3 u. 4). Dieser langsame Beginn, die sogenannte Induktionsperiode, ist bei kolloiden Katalysatoren besonders gut zu beobachten. Bei gröber verteilten Hydrierungs-Katalysatoren verschwindet diese Erscheinung mehr oder weniger. Nach *Jost* (1) erhält man eine solche Induktionsperiode, wenn man zu dem Endprodukt nur durch eine intermediäre Verbindung gelangen kann. Wenn sich ein Stoff »A« unmittelbar in »C« umwandelt, so können wir die Konzentrations-Änderungen in der Zeit nach den Kurven der Abb. 5 verfolgen. Man sieht, dass die Konzentrationsverminderung des »A« Stoffes eine Konzentrationsvergrößerung im selben Masse beim »C« Stoff hervorruft. Wenn wir aber zu dem Endprodukt nur durch eine Zwischenverbindung »B« gelangen können:



so wächst die Konzentration von »C« nicht proportional mit der Verminderung der Konzentration von »A«, sondern es wird inzwischen vorübergehend auch die Konzentration von »B« anwachsen (Abb. 6). Je schneller sich die Zwischenverbindung »B« umsetzt, desto weniger kann die Induktionsperiode wahrgenommen werden (Abb. 7). Ein Wegbleiben der Induktionsperiode bedeutet also nicht notwendigerweise, dass sich keine Zwischenverbindung gebildet hat,

\* Siehe: V: Csűrös Z., Géczy I. und Lengyel Á., *geb. Faragó*, *Hungarica Acta Chimica* Vol. 1. (No. 4—5) 45—84, (1949).

\*\* Keipert M.: Dissertation, Budapest, 1947.



denn deren Zersetzung kann ja so rasch sein, dass ein Anwachsen ihrer Konzentration nicht möglich ist.

Kinetische Untersuchungen in dieser Richtung wurden von *Armstrong* und *Hilditch* (2) angestellt. Aus ihren Untersuchungen kann eindeutig festgestellt werden, dass katalytische Hydrierungen während des ganzen Prozesses mit konstanter Geschwindigkeit verlaufen, wenn sich die Oberfläche infolge einer störenden Wirkung inzwischen nicht verändert hat. In idealem Falle also ist

$$\frac{dx}{dt} = k$$

Die Geschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration der Substanz, die Reaktionsordnung ist 0. Es ist auch ein grosses Verdienst der oben Erwähnten, dass sie die ersten sind, die zwischen dem Katalysator und der hydrierenden Substanz im engeren Sinne eine Zwischenverbindung annehmen, wenn auch ohne jegliche Bezeichnung.

Ähnliche lineare Kurven hat auch *Hückel* (3) bei Hydrierungen mit kolloidalem Platin und Palladium erhalten.

Mit der Kinetik katalytischer Hydrierungen haben sich ausführlicher *A. Kailan* und *F. Hartel* (4) beschäftigt. Sie hydrierten Ölsäure und Zimtsäure, bzw. deren Ester in Gegenwart von Nickel. Eine monomolekulare Reaktion voraussetzend, berechneten sie auch die Geschwindigkeitskonstanten und fanden, dass diese Werte bei Vergrösserung der Menge des Katalysators über ein Maximum schreiten. Dieses Maximum befindet sich bei verschiedenen Katalysatoren an verschiedenen Orten.

*Csürös*, *Zech* und *Géczy* (5) haben in ihren Untersuchungen nicht nur die Feststellungen Kailans und Hartels ausgedehnt, sondern zeigten auch, dass das gefundene Maximum örtlicher Natur ist. Die Hydrierungsgeschwindigkeit verringert sich zuerst bei ansteigender Katalysatormenge, nach dem erreichten maximalen Wert und nach dem Durchschreiten eines Minimums steigt sie wieder an. Bei Anwendung einer genügend grossen Katalysatormenge kann sie den bei dem örtlichen Maximum gefundenen Wert erreichen, ja sogar überschreiten.

Als wir nach dem Grund dieser Erscheinung forschten und, bei mehreren Hydrierungsserien die Menge des Katalysators variierend, den Verlauf der Hydrierungskurven beobachteten, war es auffallend, dass diese bei grösseren Katalysatormengen linear verliefen, bei kleineren Mengen dagegen sich von Anfang an immer mehr neigten, d. h., dass sich hier die Ordnung der Reaktion wahrnehmbar veränderte (Abb. 8).

Aus dieser Änderung des Verlaufes der Kurven müssen wir schliessen, dass sich mit der Menge des Katalysators bei Hydrierungsreaktionen nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch die Ordnung der Reaktion ändert. Die Änderung der Reaktionsordnung weist auf eine Änderung des ganzen Mechanismus der Reaktion hin.

Das Ziel unserer Untersuchungen war die Klärung des Grundes dieser Reaktionsänderung.

Zu diesem Zwecke bestimmten wir die Ordnung der Reaktion in Bezug auf die hydrierende Substanz (den Wasserstoff-Akzeptor), in Zusammenhang damit die Geschwindigkeitskonstanten, andererseits suchten wir mit Hilfe von Adsorptionsmessungen die einzelnen Teilreaktionen zu studieren. In diesen Versuchen war der Adsorbent der Katalysator, das Adsorptivum die zu hydrierende Substanz. Zu den Messungen zeigten sich die ungesättigten Dikarbonsäuren am geeignetsten, da ihre beiden Karboxyl-Gruppen eine genauere Verfolgung der Adsorption ermöglichen. In unseren Versuchen war der Katalysator Palladium-Tierkohle, die hydrierende Substanz Maleinsäure, Fumarsäure und Zimtsäure.

#### *Die Bestimmung der Reaktionsordnung.*

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die entweder die Anfangsgeschwindigkeit, oder die Halbwertszeit anwenden, von verschiedenen äquivalenten Konzentrationen ausgehend.

Diese Methoden können aber auf heterogene katalytische Reaktionen nicht angewendet werden, weil die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit eben wegen der Induktionsperiode zu falschen Schlüssen führen würde. Andererseits verändert sich mit der Konzentration auch die relative Menge der Reaktionskomponenten und des Katalysators. Es wäre ebenfalls sehr schwierig, eine der ungesättigten Verbindung äquivalente Menge Wasserstoff in die Versuchsanlage einzuführen. (Wenn wir in Mol/Liter Einheiten messen, würde das 24 Atm/Liter bedeuten, und wenn wir mit Wasserstoff von 1 Atm Druck arbeiten, so müssten wir die hydrierende Substanz in 1/24 Mol/Liter Verdünnung anwenden, was ein zu grosses Volumen in Anspruch nehmen würde.)

Die Ordnung katalytischer Reaktionen wird allgemein aus der Integralform der Differentialgleichung bestimmt :

$$\frac{dx}{dt} = k (c-x)^n, \text{ d. h.}$$

$$\frac{c^{1-n} - (c-x)^{1-n}}{1-n} = k \cdot t. \text{ In dieser Gleichung ist}$$

$c$  = die Anfangskonzentration

$n$  = die Reaktionsordnung

$k$  = die Geschwindigkeitskonstante

$x$  = die zum Zeitpunkt »t« gehörige Konzentrationsänderung.

Die Gleichung ist in dieser Form für zahlenmässige Berechnungen zu kompliziert, weshalb wir Vereinfachungen einführt, die aber die Verallgemeinerung nicht beeinträchtigen. Denn messen wir die Veränderung der Konzentration

ration in der relativen Menge des Ausgangsmaterials (im Molbruch), so ist  $c = 1$ , und die Gleichung nimmt folgende Form an:

$$\frac{1 - (1-x)^{1-n}}{1-n} = k \cdot t$$

Diese enthält zwei Unbekannten, zur Lösung benötigen wir deshalb mindestens zwei Messungsangaben. Diese seien die zur Konzentrationsänderung  $x_1$  und  $x_2$  gehörigen Zeiten  $t_1$  und  $t_2$ . Dann nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$(1 - x_1)^{1-n} - \frac{t_1}{t_2} (1 - x_2)^{1-n} = \frac{t_2 - t_1}{t_2}$$

Wie wir sehen, enthält diese Gleichung nur eine Unbekannte, »n«, aber auch diese im Exponenten, infolgedessen ist sie auf kleine Änderungen von »n« wenig empfindlich, d. h. sie ist für die Bestimmung von Reaktionsordnungen zwischen 1 und 0 (Bruchordnung) unbrauchbar.

Sie ist aber zu gebrauchen, wenn man folgenden Griff anwendet. Wählen wir  $x_2$  so, dass folgender Zusammenhang bestehe:

$$x_2 = 2x_1 - x_1^2$$

dann ist nämlich

$$\frac{1 - (1-x_2)^{1-n}}{1-n} = \frac{k \cdot t_2}{k \cdot t_1} \cdot \frac{1 - (1-x_1)^{1-n}}{1-n}$$

Setzen wir an Stelle von  $x_2$  obigen Wert ein und kürzen wir gleich durch  $k$  und  $(1-n)$ ,

$$\frac{1 - (1 - 2x_1 + x_1^2)^{1-n}}{1 - (1 - x_1)^{1-n}} = \frac{t_2}{t_1}$$

Weiter vereinfacht, da

$$1 - (1 - 2x_1 + x_1^2)^{1-n} = 1 - (1 - x_1)^{2(1-n)} \text{ ist,}$$

so ist

$$\frac{1 - (1 - 2x_1 + x_1^2)^{1-n}}{1 - (1 - x_1)^{1-n}} = \frac{1 - (1 - x_1)^{2(1-n)}}{1 - (1 - x_1)^{1-n}} = 1 + (1 - x_1)^{1-n} = \frac{t_2}{t_1}$$

Aus dieser letzten Gleichung:

$$(1 - x_1)^{1-n} = \frac{t_2}{t_1} - 1$$

Logarithmisch beschrieben:

$$(1 - n) \log (1 - x_1) = \log \left( \frac{t_2}{t_1} - 1 \right).$$

Daraus folgt :

$$n = 1 - \frac{\log \left( \frac{t_2}{t_1} - 1 \right)}{\log (1 - x_1)}$$

Wenn wir z. B. aus der Hydrierungs-Kurve die Halbwertzeit der Reaktion bestimmen, so ist  $x_1 = 1/2$  und aus dem Zusammenhang  $x_2 = 2x_1 - x_1^2$  ergibt sich, dass noch die  $3/4$ -Zeit zu bestimmen ist.

Im Besitze dieser beiden Angaben ist die Ordnung der Reaktion in Bezug auf die hydrierende Substanz (den Wasserstoff-Akzeptor) :

$$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} = 2^{n-1} + 1, \text{ woraus } n = 1 + 3,32 \log \left( \frac{t_{3/4}}{t_{1/2}} - 1 \right)$$

Und wenn wir »n« schon kennen, so ist die Geschwindigkeitskonstante :

$$k = \frac{1 - (1 - x_1)^{1-n}}{t_1 (1 - x_1)}$$

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der Reaktionsordnung mussten wir daher die Hydrierungs-Kurven aufnehmen. Die Zahl der in gleichen Zeiteinheiten verbrauchten ccm Wasserstoff als Funktion der Zeit stellten wir graphisch dar und daraus lasen wir die Zeitpunkte  $t_{1/2}$  und  $t_{3/4}$  ab (Siehe Abb. 8/b). Auf diese Weise bestimmten wir die Änderung der Reaktionsordnung und die Geschwindigkeit der Hydrierung von Maleinsäure, Fumarsäure und Zimtsäure mit der Änderung der Menge des Katalysators in 1,0 Millimol, 0,5 und, 0,25 Mmol/5 ccm Konzentration. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I—XII, bzw. in Abbildung 9, 10 und 11 zusammengefasst.

Aus dem Verlauf der Kurven können wir folgendes feststellen :

Die Ordnung der Reaktion weicht bei kleineren Katalysatormengen beträchtlich von 0 ab. Diese Reaktionen können allgemein mit Bruchordnung beschrieben werden. Wie man sieht, verändert sich auch die Ordnung mit der Vergrößerung der Menge des Katalysators über ein Minimum und Maximum. Ähnlich ändern sich auch die Geschwindigkeitskonstanten durch gleichartige extreme Werte. Wenn man die Werte der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeit vergleicht, sieht man, dass die Geschwindigkeiten dort am grössten sind, wo sich die Reaktionsordnung der Null am meisten nähert. Bei Verminderung der Konzentration des Substrates werden in Richtung der kleineren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeiten grösser, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Buzágh* und *Klimes* (6). Ebenfalls bei kleineren Substrat-Konzentrationen verschiebt sich das Maximum in Richtung der kleineren Katalysatormengen.

Damit ist es gelungen, die Änderung der Hydrierungszeit nach der Menge des Katalysators auf zwei wichtige Komponenten : auf die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsordnung zurückzuführen.

Wenn man mit Hilfe der von uns bestimmten, zu verschiedenen Katalysatormengen gehörigen »n« und »k« - Werte die 95%-ige Sättigungszeit berechnet (während welcher die Hydrierung praktisch beendet ist) und diese Werte mit den von uns gemessenen 95%-Sättigungszeiten vergleicht, so ist die Übereinstimmung sehr zufriedenstellend (Siehe Tabelle XIII und Abb. 12.)

Zur weiteren Kontrolle verglichen wir an einigen Hydrierungskurven die Reaktionsordnungen, die wir auf Grund der 0,3 und 0,5 bzw. 0,5 und 0,75 Hydrierungszeiten berechnet haben. Vorausschickend bemerken wir, dass die durch das Vergleichen der 0,3 und 0,5 Zeiten berechneten Ordnungen höchstens zur qualitativen Folgerung Gelegenheit geben, hauptsächlich bei Kurven, bei welchen die Induktionsperiode gut zu beobachten ist (Siehe z. B. Tabelle IV). Aus den Kontrollrechnungen stellte es sich heraus, dass die Reaktionsordnung während der Hydrierung hauptsächlich in deren erster Hälfte langsam steigt. Z. B.:

Zimtsäure											
mmol		0,25			0,5			1,0			
Kat.		0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,6	
Berechnete Ordnung auf Grund der Zeiten	}	0,75/0,5	0,48	0,11	0,21	0,52	0,46	0,32	0,32	0,32	0,00
		0, 5/0,3	0,57	0,00	0,07	0,20	0,20	0,16	0,16	0,00	-0,10

Maleinsäure											
mmol		0,25			0,5			1,0			
Kat.		0,1	0,2	0,5	0,1	0,3	0,4	0,1	0,4	0,6	
Berechnete Ordnung auf Grund der Zeiten	}	0,75/0,5	0,54	0,34	0,24	0,48	0,08	0,14	0,54	0,16	0,00
		0,5 /0,3	0,27	0,00	0,12	0,51	0,00	0,08	0,27	0,08	-0,10

Fumarsäure											
mmol		0,25			0,5			1,0			
Kat.		0,1	0,2	0,6	0,2	0,5	0,6	0,2	0,4	0,6	
Berechnete Ordnung auf Grund der Zeiten	}	0,75/0,5	0,37	0,11	-0,15	0,16	-0,06	-0,09	0,37	0,00	0,11
		0,5 /0,3	0,00	0,20	-0,29	0,04	-0,12	-0,29	0,20	-0,30	0,00

Wie es auch zu erwarten war, zeigen diese Resultate, dass das Substrat vom Katalysator am Anfang stark adsorbiert wird, deren Oberfläche ganz bedeckt, bis bei weitgehender Reaktion diese Adsorption schwächer wird, aber von einem bestimmten Reaktionsabschnitt an sich nicht mehr bemerkenswert ändert. Die Adsorption wird durch die Adsorption bzw. Desorption des entstandenen Produktes beeinflusst. (Im folgenden und in einer weiteren, ihrer Veröffentlichung harrenden Mitteilung werden wir darauf noch zurückkommen.)

Der gegenwärtigen Auffassung gemäss ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der in der Adsorptionsschicht herrschenden Konzentration der reagierenden Substanz abhängig. Somit ist die Konzentration der Geschwindigkeits-Gleichung, der Langmuir-Isotherme entsprechend, abhängig von der Konzentration der äusseren Phase.

Um auf die in der Adsorptionsschicht herrschende Konzentration die Isotherme anwenden zu können, müssen wir annehmen, dass zwischen der Adsorptionsschicht und der äusseren Phase ein Gleichgewicht besteht. Das ist aber bei weitem nicht selbstverständlich, denn wir haben es mit einem sich fortwährend ändernden System zu tun, bei dem sich die Verteilung der beteiligten Substanzen ständig ändert.

Nach dem bisher Gesagten müsste die Reaktionsgeschwindigkeit ausschliesslich von der Konzentration der Wirkungssubstanzen abhängen. Wäre das der Fall, so müssten sich von verschiedenen Anfangskonzentrationen ausgehend, sonst aber unter den gleichen Bedingungen, die Hydrierungskurven von einem bestimmten Punkte an decken.

Deshalb haben wir die Hydrierungskurven der Reihe nach den Konzentrationen gemäss (1,0, 0,5, 0,25 Millimol) so dargestellt, dass wir als Ausgangspunkt der 0,5 MMol Kurve den Halbzeitpunkt der 1,0 MMol Kurve annahmen und als Nullpunkt der 0,25 MMol Kurve die Halbzeit der 0,5-Kurve. Die Verhältnisse graphisch dargestellt, sehen wir, dass die obenerwähnte Hypothese durch die Versuche nicht bestätigt wird. Die Kurven weichen voneinander ab und decken sich nicht (Abb. 13 und 14).

Im Falle der Fumarsäure ist die Abweichung so gerichtet, dass die Hydrierung von Lösungen mit grösserer Konzentration allmählich langsamer wird, bei der Maleinsäure dagegen gerade umgekehrt; die Hydrierungskurven der kleineren Konzentration haben eine stärkere Neigung. Nur wo wir die Fumarsäure mit relativ grosser Katalysatormenge hydrierten, fallen die Kurven zusammen.

Auf Grund dessen hat ausser der Konzentration der Wirkungssubstanzen auch noch irgendein anderer Stoff Einfluss auf den Verlauf der Reaktion. In unseren Versuchen ist dies offensichtlich nichts anderes als das Reaktionsprodukt, welches während der Hydrierung entstanden ist.

Somit haben wir auch die Antwort auf die Frage bekommen, was die Änderung der Reaktionsordnung bewirkt, wenn man die Menge des Katalysators ändert. Bei gegebener Katalysatoren-Oberfläche werden während der Hydrierung neben den ungesättigten Molekülen auch schon die gesättigten Moleküle adsorbiert und diese schwächen in gewisser Masse die Adsorption der Ungesättigten. Auf relativ kleiner Oberfläche ist diese Wirkung stärker als auf grösserer, wo den ungesättigten Molekülen genügend Platz zur Verfügung steht. Deshalb ist die Konzentrationsverminderung dieser Moleküle in der Adsorptionsschicht nicht massgebend. So wird also bei kleineren Katalysatoren-

mengen während der Reaktion die Konzentration der Adsorptionsschicht fortwährend kleiner, auch die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich ständig, die Hydrierungskurven neigen sich, d. h. sie werden nicht nach 0-ter Ordnung, sondern nach irgendeiner Bruchordnung ablaufen.

Bezüglich des Verhaltens der Maleinsäure müssen wir annehmen, dass ihre Adsorption von der der Fumärsäure abweicht, und zwar grösser ist. So kann die Wirkung des entstandenen Reaktionsproduktes nicht in so grossem Masse geltend werden wie bei der Fumärsäure.

Es gelang uns, zu beweisen, dass das Reaktionsprodukt auf dem Katalysator nicht nur die Adsorption der ungesättigten Verbindung, sondern selbst auch die des Wasserstoffes zurückdrängt.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die während der Reaktion entstandene hydrierte Substanz die Reaktion verzögert, müssen die Hydrierungen von Anfang an langsamer verlaufen, wenn man zu dem System »a priori« eine, die dem Wasserstoff-Akzeptor entsprechende, hydrierte Substanz zufügt. Aus Abb. 15 ist ersichtlich, dass, je grössere Mengen Bernsteinsäure man anwendet, die Adsorption des Wasserstoffes desto mehr zurückgedrängt wird. Beim Ablauf der Hydrierung stellten wir fest, dass, wenn die Lösung schon von Anfang an dieselbe Menge Bernsteinsäure enthält, die Hydrierungsgeschwindigkeit von 1,0 MMol Fumärsäure tatsächlich kleiner ist. Derselbe Effekt zeigte sich im Falle der Maleinsäure erst bei einer mindestens vierfachen Menge von Bernsteinsäure. Die verzögernde Wirkung ist aus Abb. 16 gut wahrnehmbar.

In anderen Messungen bestimmten wir die Änderung der Adsorption von Maleinsäure, Fumärsäure und Bernsteinsäure am Katalysator bei Änderung der Konzentration. Die Adsorptionskurven sind aus Abb. 17 ersichtlich. Wir sehen, dass die gesättigte Bernsteinsäure am wenigsten adsorbiert wird, dagegen am stärksten die Maleinsäure mit cis-Konfiguration. Die Adsorption der Fumärsäure mit trans-Konfiguration steht zwischen den ersten beiden. Danach sind die Abweichungen, die sich in der Hydrierungsgeschwindigkeit einzelner ungesättigter Verbindungen zeigen, in der Verschiedenheit ihrer Adsorption zu suchen. Denn es ist leicht einzusehen, dass die Adsorption der Bernsteinsäure die Adsorption der Fumärsäure stärker beeinflusst als die der Maleinsäure. In dem Masse nämlich, in dem die Konzentration der gesättigten Verbindung grösser wird, wird die der ungesättigten kleiner. Während der Hydrierung müssen wir daher zu einem Punkte gelangen, bei dem die Adsorption der gesättigten Säure die der ungesättigten erreicht, ja sogar schon überschreitet.

Demonstrativ ist dies ersichtlich, wenn man die Adsorption der Bernsteinsäure in ansteigender, die der Malein- und Fumärsäure dagegen in abnehmender Konzentration darstellt (Abb. 18).

Man sieht also, dass die Adsorption der Bernsteinsäure während der Hydrierung eher die Adsorption der Fumärsäure erreicht als die der Maleinsäure. Das gibt zugleich die Erklärung, weshalb man bei der Hydrierung der Fumar-

säure die geschwindigkeitsvermindernde Wirkung der entstandenen Bernsteinsäure besser beobachten kann als im Falle der Maleinsäure.

Danach war es selbstverständlich, die Adsorption der einzelnen Dikarbonsäuren auch bei verschiedenen Adsorbenten-(Katalysatoren-)Mengen zu überprüfen, genau so wie der Aufnahme der Hydrierungskurven.

Zu diesem Zweck gingen wir genau so vor wie bei den bisherigen Versuchen, nur verwendeten wir hier überall Dikarbonsäure-Lösungen von derselben Konzentration und variierten die Menge des Katalysators zwischen 0,1 und 0,6 g. Die durch die einzelnen Adsorbenten-Mengen adsorbierten Säuremengen auf eine Katalysatormenge von 0,1 g als Einheit umgerechnet sehen wir in Abb. 19 graphisch dargestellt. In der Richtung der wachsenden Katalysatormengen wird die adsorbierte Säuremenge allmählich geringer und nähert sich einem Grenzwert. Die Kurven entsprechen der Gleichung von Kroeker :

$$\frac{da}{dm} = k (c - a)$$

Auch hier ist die Adsorption der Maleinsäure am stärksten und am geringsten die der Bernsteinsäure, wie in den bisherigen Versuchen.

Hier müssen wir noch erwähnen, dass die Adsorptionsmessungen gesondert, in einem im stehenden Gleichgewicht befindlichen System gemacht wurden, während die Hydrierung selbst in einer in ständiger Bewegung befindlichen Lösung, in einem Dreiphasen-System vor sich ging, wo der feste Katalysator, in die hydrierende Substanz enthaltenden Lösungsmittel suspendiert, mit dem Wasserstoff-Gas in Berührung stand. Natürlich kann hier unter solchen Umständen die Adsorption der einzelnen Komponenten in einfacher Weise nicht bestimmt werden.

### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden der Mechanismus und die Kinetik der Hydrierung von Äthylenkarbonsäuren untersucht. Als Katalysator diente Palladium-Tierkohle, als Substanz Maleinsäure, Fumarsäure und Zimtsäure. Bei der Erforschung des Grundes, weshalb die Hydrierungsgeschwindigkeit mit der Menge des Katalysators ein Maximum und ein Minimum durchläuft, wurde mit Hilfe einer neuartigen Bestimmungsmethode der Reaktionsordnung gefunden, dass sich ausser der Geschwindigkeit auch die Reaktionsordnung ändert, u. zw. zwischen Null und einer Bruchzahl. Diese Änderung ist der Katalysatormenge nicht proportional, sondern zeigt ebenfalls ein Maximum und ein Minimum. Die Geschwindigkeitskonstante ist dort am grössten, wo sich die Reaktionsordnung der Null am meisten nähert. Bei Änderung der Substanzkonzentration zeigte es sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten eine steigende Richtung haben, falls sich die Konzentration verkleinert. Ausserdem wurde gezeigt, dass das Reaktionsprodukt auf die Hydrierung eine verzögernde Wirkung hat und den Mechanismus der Reaktion ändert. Das Reaktionsprodukt drängt nicht nur die Adsorption der Substanz, sondern auch die des Wasserstoffes zurück. Die



Differenzen zwischen den Hydrierungsgeschwindigkeiten der Malein- und Fumarsäure können auf Differenzen in ihrer Adsorption zurückgeführt werden.

### VERSUCHE UND MESSUNGEN

Der von uns verwendete Katalysator war Palladium-Tierkohle, welchen wir nach Gatterman-Wieland (Die Praxis des org. Chemikers, 28. Aufl. S. 368) dargestellt haben.

Die Versuchsanlage und Apparatur ist dieselbe wie die bisher benützte, in Hungarica Acta Chimica [Vol. 1, No. 1. S. 1—23 (1946)] beschriebene.

#### A. Die Hydrierung der Zimtsäure mit 0,1—0,6 g Katalysator.

Wir bereiteten eine Stammlösung, indem wir 2,9600 g (=0,02 Mol) Zimtsäure in wenig 96%-igen Alkohol auflösten und dann auf 100 ccm ergänzten. 5 ccm der Lösung enthielten daher 0,1480 g, gleich 1,0 Millimol Zimtsäure.

Mit Hilfe einer Pipette brachten wir 5 ccm in den Hydrierkolben, nachdem wir vorher den Rührer eingesetzt und die entsprechende Katalysatormenge eingewogen hatten. Diesen suspendierten wir ebenfalls in 5 ccm Alkohol. Danach stellten wir die Apparatur zusammen, evakuierten, sättigten den Katalysator mit Wasserstoff und begannen die eigentliche Hydrierung. Das Volumen des pro 5 Minuten verbrauchten Wasserstoffes lasen wir an der Gasbürette in ccm ab.

Bei den Messungen mit 0,5, bzw. 0,25 Millimol Zimtsäure gingen wir genau so vor, nur nahmen wir statt 5 nur 2,5 bzw. 1,25 ccm von der Stammlösung. Den Rest ergänzten wir mit Alkohol.

Tabelle I. (Siehe Abb. 8/a und 8/b)

#### Hydrierung der Zimtsäure in 1,0 MMol Konzentration.

Zeit, Min.	Menge des Katalysators (g)					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Verbrauchter Wasserstoff (ccm)						
5	2,2	5,3	7,2	9,1	7,0	8,3
10	4,7	10,1	14,6	18,3	14,3	16,6
15	6,8	14,7	21,0	24,7	21,0	24,1
20	8,8	—	24,7	25,4	25,3	25,3
25	10,8	22,2	25,9	25,6	25,6	25,6
30	12,9	24,8	26,1			
35	14,7	26,0				
40	16,4	26,0				
45	18,2					
50	19,7					
55	21,3					
60	22,8					
65	24,3					
70	25,2					
75	25,4					
80	25,5					

Tabelle II.

*Hydrierung der Zimtsäure in 0,5 Millimol Konzentration.*

Zeit Min.	Kat. (g)	Zeit, Min.	Menge des Katalysators (g)				
	0,1		0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	H <sub>2</sub> ccm		Verbraucher Wasserstoff (ccm)				
5	1,7	1		1,0	0,7	1,5	1,5
10	3,4	2		2,5	2,0	2,9	3,3
15	5,1	3		4,1	3,0	4,6	5,0
20	6,6	4		5,7	4,5	6,3	6,9
25	8,1	5	4,9	7,3	5,7	8,0	8,5
30	9,6	6	—	—	6,8	9,3	9,9
35	10,9	7	6,4	10,0	7,8	10,6	10,7
40	12,9	8	—	11,0	8,8	11,6	11,2
45	13,7	9	7,9	11,7	9,8	12,2	11,5
50	14,4	10	—	12,2	10,5	12,4	11,6
55	14,8	11	9,3	12,5	11,1	12,5	11,8
60	15,0	12	—	12,6	11,7	12,6	11,9
65	15,0	13	10,7	12,7	12,0	12,7	12,0
		14	—	—	12,2	—	12,1
		15	11,7	—	12,3	—	—
		17	12,5	—	—	—	—
		19	12,9	—	—	—	—
		20	13,0	—	—	—	—

Tabelle III.

*Hydrierung der Zimtsäure in 0,25 Millimol Konzentration.*

Zeit, Min.	Menge des Katalysators (g)					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	Verbraucher Wasserstoff (ccm)					
1	0,35	0,65	0,2	1,4	0,7	0,7
2	0,85	1,5	1,1	2,6	1,7	1,7
3	1,35	2,2	1,8	3,8	2,6	2,7
4	1,85	—	2,5	4,8	3,5	3,6
5	2,25	3,7	3,3	5,7	4,3	4,5
6					5,1	5,2
7					5,7	5,7
8					6,0	6,0
9					6,15	6,1
10	4,15	5,9	5,6	6,1	6,25	6,2
15	5,6	6,2	5,8	6,3	6,5	—
20	6,65	—	5,8	—	—	—
25	7,15	6,3	—	—	—	—
30	7,5	—	—	—	—	—
35	7,65	—	—	—	—	—
40	7,75	—	—	—	—	—

B. Die Hydrierung der Maleinsäure mit 0,1—0,6 g Katalysator.

Wir bereiteten eine Stammlösung von 100 ccm, welche 2,2300 g (= 0,02 Mol) Maleinsäure enthält. In 5 ccm Lösung sind daher 0,116 g, d. h. 1,0 Millimol Maleinsäure. Die Messung wurde genau wie bei der Zimtsäure vorgenommen.

Tabelle IV. (Siehe Abb. 14)

Hydrierung der Maleinsäure in 1,0 Millimol Konzentration.

Zeit, Min.	Menge des Katalysators (g)					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	Verbrauchter Wasserstoff (ccm)					
5	2,9	3,6	4,2	3,8	4,6	4,9
10	5,5	7,6	8,5	8,0	9,2	9,9
15	8,0	11,2	12,6	11,6	13,8	14,9
20	10,4	14,7	16,7	15,2	18,4	19,9
25	12,6	18,2	20,3	18,8	22,8	24,2
30	14,6	20,6	23,3	21,5	24,5	24,9
35	16,7	22,8	24,4	24,0	25,2	25,2
40	18,6	24,0	25,0	25,2	25,5	25,4
45	20,6	24,5	25,3	25,4	25,6	25,5
50	22,2	24,6	25,5	25,5		
55	23,6					
60	24,9					
65	25,5					
70	25,6					

Tabelle V. (Siehe Abb. 14)

Hydrierung der Maleinsäure in 0,5 Millimol Konzentration.

Zeit, Min.	Menge des Katalysators (g)					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	Verbrauchter Wasserstoff (ccm)					
5	1,4	2,5	3,6	3,1	3,3	3,5
10	2,8	5,1	6,9	5,9	6,8	7,1
15	4,1	7,2	10,1	8,6	10,0	10,5
20	5,1	9,1	11,7	11,0	12,0	12,8
25	6,1	10,6	12,0	12,2	12,3	12,8
30	7,7	11,8	12,0	12,3	12,4	
35	—	12,3		12,3		
40	9,6	12,4				
45	10,8	12,4				
50	11,3					
55	11,9					
60	11,9					

Tabelle VI.

*Hydrierung der Maleinsäure in 0,25 Millimol Konzentration.*

Zeit, Min.	Kat. g	Zeit, Min.	Menge des Katalysators (g)				
	0,1		0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	H <sub>2</sub> ccm		Verbrauchter Wasserstoff (ccm)				
5	1,6	1	—	0,6	0,5	0,6	0,7
10	3,0	2	1,2	1,3	1,0	1,1	1,4
15	4,3	3	1,8	1,9	1,5	1,5	2,0
20	5,5	4	2,3	—	2,1	2,0	2,8
25	6,2	5	2,9	3,3	2,6	2,5	3,4
30	6,4	6	3,4	3,8	3,0	3,0	4,1
35	6,5	7	3,9	4,4	3,7	3,6	4,7
		8	4,3	5,0	4,1	4,1	5,3
		9	4,6	5,4	4,6	4,6	5,8
		10	5,1	5,8	5,0	4,9	6,0
		11	5,7	6,1	5,4	5,3	6,1
		12	6,0	6,3	5,8	5,7	6,2
		13	6,2	6,5	6,1	6,0	
		14	6,4	6,6	6,4	6,2	
		15	6,6		6,6	6,4	
		16	6,8		6,7		

*C. Die Hydrierung der Fumarsäure mit 0,1—0,6 g Katalysator.*

Die Stammlösung enthielt in 100 ccm 2,230 g (= 0,02 Mol) Fumarsäure. 5 ccm der Lösung entsprechen daher 0,116 g (= 1,0 Millimol) Fumarsäure. Die Messungen wurden genau wie bei der Zimtsäure vorgenommen.

Tabelle VII. (Siehe Abb. 13)

*Hydrierung der Fumarsäure in 1,0 Millimol Konzentration.*

Zeit, Min.	Menge des Katalysators (g)					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	Verbrauchter Wasserstoff (ccm)					
5	1,8	2,8	2,9	3,6	3,3	3,6
10	3,2	5,4	—	7,5	6,6	6,8
15	4,7	7,9	9,2	11,4	9,8	10,0
20	6,3	10,2	12,0	15,3	13,4	13,5
25	7,8	12,5	14,8	19,0	16,7	16,5
30	9,5	14,4	17,6	21,9	19,8	19,5
35	11,0	16,4	20,2	22,0	22,0	21,2
40	12,4	18,1	22,0	22,0	22,2	21,6
45	13,7	20,1	22,3		22,2	21,6
50	15,0	21,4	22,4			
55	16,4	22,1				
60	17,5	22,2				
65	18,4	22,2				
70	19,3					
80	21,1					
100	22,4					

Tabelle VIII. (Siehe Abb. 13)

*Hydrierung der Fumarsäure in 0,5 Millimol Konzentration.*

Zeit, Min.	Katalysator (g)			Zeit, Min	Menge des Katalysators (g)		
	0,1	0,2	0,3		0,4	0,5	0,6
	Verbraucher				Wasserstoff (ccm)		
5	1,5	2,4	2,9	1	0,7	0,6	0,6
10	3,0	5,0	6,3	2	1,6	1,3	1,3
15	4,6	7,1	8,9	3	2,5	2,0	2,0
20	6,1	9,3	11,0	4	3,4	2,7	2,7
25	7,3	11,0	11,2	5	4,2	3,3	3,4
30	8,7	11,7	11,2	6	5,2	4,0	—
35	9,8	12,0		7	6,1	4,6	—
40	10,7	12,0		8	7,0	5,3	—
45	11,5			9	7,8	6,0	—
50	12,2			10	8,5	6,6	6,8
55	12,2			11	9,2	7,3	7,4
				12	9,9	7,9	8,1
				13	10,5	8,6	8,8
				14	11,1	9,2	9,5
				15	11,4	9,8	10,0
				16	11,5	10,5	10,6
				17		11,0	11,0
				18		11,3	11,2
				19		11,4	
				20		11,5	

Tabelle IX.

*Hydrierung der Fumarsäure in 0,25 Millimol Konzentration.*

Zeit, Min.	Kat. (g)	Zeit, Min.	Menge des Katalysators (g)				
	0,1		0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	H <sub>2</sub> ccm		Verbraucher Wasserstoff (ccm)				
5	1,2	1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
10	2,5	2	0,9	1,0	1,1	1,1	1,1
15	3,65	3	1,4	1,5	1,9	1,8	1,8
20	4,7	4	1,8	2,1	2,6	2,5	2,5
25	5,6	5	2,25	2,65	3,3	3,2	3,2
30	6,2	6	2,7	3,2	4,0	3,9	3,8
35	6,3	7	3,1	3,7	4,7	4,6	4,4
40	6,3	8	3,4	4,15	5,2	5,2	5,0
		9	3,85	4,6	5,7	5,7	5,5
		10	4,2	5,1	6,0	6,0	5,8
		11	4,55	5,4	6,1	6,1	5,9
		12	4,85	5,7	6,1	6,1	5,9
		13	5,15	5,8			
		14	5,4	5,9			
		15	5,65	5,9			
		16	5,85				
		17	5,9				
		18	5,9				

D. Die Änderung der Reaktionsordnung und Geschwindigkeit durch die Menge des Katalysators. Berechnet nach den Gleichungen auf S. 26.

Tabelle X. (Siehe Abb. 9 und 8/b)

*Hydrierung von Zimtsäure.*

Menge des Katalysators (g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
<b>a) Konzentration : 1,0 Millimol Zimtsäure in 10 ccm Alkohol</b>						
Zeitpunkt $t_{3/4}$	49,5	21,2	13,6	10,5	13,6	11,6
« $t_{1/2}$	30,5	13,0	8,8	7,0	8,9	7,8
$t_{3/4} / t_{1/2}$	1,62	1,62	1,55	1,50	1,52	1,49
$n$	0,32	0,32	0,12	0,00	0,06	0,00
$k \cdot 10^3$	18,1	42,8	58,5	71,0	57,2	64,2
<b>b) Konzentration : 0,5 Millimol</b>						
Zeitpunkt $t_{3/4}$	36,5	11,0	6,5	8,5	5,7	5,5
« $t_{1/2}$	21,5	6,5	4,0	5,0	3,7	3,5
$t_{3/4} / t_{1/2}$	1,72	1,69	1,62	1,69	1,54	1,56
$n$	0,52	0,46	0,32	0,46	0,11	0,16
$k \cdot 10^3$	27,4	88,0	138,0	114,0	140,0	149,0
<b>c) Konzentration : 0,25 Millimol</b>						
Zeitpunkt $t_{3/4}$	13,6	6,3	6,8	3,8	5,8	5,2
« $t_{1/2}$	8,0	4,1	4,5	2,4	3,7	3,4
$t_{3/4} / t_{1/2}$	1,70	1,54	1,50	1,58	1,56	1,52
$n$	0,48	0,11	0,00	0,21	0,16	0,06
$k \cdot 10^3$	72,8	126,2	110,0	221,0	141,0	148,0

Tabelle XI. (Siehe Abb. 10)

*Hydrierung der Maleinsäure.*

Menge des Katalysators (g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
<b>a) Konzentration : 1,0 Millimol Maleinsäure in 10 ccm</b>						
Zeitpunkt $t_{3/4}$	45,0	25,0	22,0	25,0	21,5	19,5
« $t_{1/2}$	26,0	16,0	14,5	16,0	14,0	13,0
$t_{3/4} / t_{1/2}$	1,73	1,56	1,52	1,56	1,53	1,50
$n$	0,54	0,16	0,06	0,16	0,08	0,00
$k \cdot 10^3$	22,7	32,8	35,1	32,8	36,5	38,5
<b>b) Konzentration : 0,5 Millimol</b>						
Zeitpunkt $t_{3/4}$	36,5	21,0	13,0	17,0	14,0	13,0
« $t_{1/2}$	21,5	12,5	8,5	11,0	9,0	8,5
$t_{3/4} / t_{1/2}$	1,70	1,68	1,53	1,55	1,55	1,53
$n$	0,48	0,44	0,08	0,14	0,14	0,08
$k \cdot 10^3$	27,1	46,0	60,1	47,6	58,0	60,2
<b>c) Konzentration : 0,25 Millimol</b>						
Zeitpunkt $t_{3/4}$	19,0	9,5	8,0	10,4	8,2	7,0
« $t_{1/2}$	11,0	5,8	5,0	6,2	5,2	4,6
$t_{3/4} / t_{1/2}$	1,73	1,63	1,60	1,67	1,59	1,52
$n$	0,54	0,34	0,26	0,42	0,24	0,06
$k \cdot 10^3$	53,8	95,0	108,0	91,6	104,0	112,0

Tabelle XII. (Siehe Abb. 11)  
*Hydrierung der Fumarsäure.*

Menge des Katalysators (g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
a) Konzentration : 1,0 Millimol Fumarsäure in 10 ccm						
Zeitpunkt $t_{3/4}$	55,5	35,5	28,5	21,5	26,0	25,5
« $t_{1/2}$	33,0	21,5	18,0	14,4	17,0	16,5
$t_{3/4} / t_{1/2}$	1,68	1,65	1,58	1,50	1,53	1,54
$n$	0,44	0,37	0,21	0,00	0,08	0,11
$k \cdot 10^3$	14,7	26,2	29,6	34,8	30,1	31,2
b) Konzentration : 0,5 Millimol						
Zeitpunkt $t_{3/4}$	32,5	19,5	14,0	10,0	12,5	11,7
« $t_{1/2}$	20,0	12,5	9,2	6,9	8,5	8,0
$t_{3/4} / t_{1/2}$	1,62	1,56	1,52	1,45	1,48	1,47
$n$	0,31	0,16	0,06	-0,15	-0,06	-0,09
$k \cdot 10^3$	27,5	42,0	55,5	69,3	57,1	61,0
c) Konzentration : 0,25 Millimol						
Zeitpunkt $t_{3/4}$	20,8	10,8	8,6	6,6	6,9	7,1
« $t_{1/2}$	12,6	7,0	5,7	4,5	4,8	4,9
$t_{3/4} / t_{1/2}$	1,65	1,54	1,50	1,47	1,44	1,45
$n$	0,37	0,11	0,00	-0,09	-0,18	-0,15
$k \cdot 10^3$	44,5	74,0	87,5	108,2	98,0	97,3

Tabelle XIII. (Siehe Abb. 12)

*Die 95%-ige Sättigungszeit bei der Hydrierung von 1 MMoll Zimtsäure.  
Berechnete und gefundene Werte.*

Menge des Katalysators (g)	95 %-ige Sättigungszeit	
	Berechnet	Gefunden
0,1	70,5	66,5
0,2	30,0	29,5
0,3	18,0	19,5
0,4	13,4	14,5
0,5	17,5	19,5
0,6	14,7	15,5

Tabelle XIV.

*Die Wirkung von Bernsteinsäure auf die Hydrierung von 1,0 millimol Fumarsäure und 0,25 millimol Maleinsäure, falls sie schon vor der Reaktion zu dem System gebracht wurden.*

Diese Versuche wurden so angestellt, dass wir in dem Alkohol, in welchem der Katalysator suspendiert wurde, schon vorher 0,118 g (= 1 Millimol) Bernsteinsäure lösten. Nachher wurde der Katalysator mit Wasserstoff gesättigt, die alkoholische Lösung der Säure hinzugegeben und die Hydrierung genau so durchgeführt wie bei den bisherigen Versuchen.

Die Tabelle enthält auch die Angaben von der Hydrierung der betreffenden Säuren, als keine Bernsteinsäure zugegeben war. So kann man die einzelnen Werte gut vergleichen.

Tabelle XIV. (Siehe Abb. 16)

1,0 Millimol Fumarsäure			0,25 Millimol Maleinsäure		
Zeit, Min.	Menge der Bernsteinsäure (Millimol)		Zeit, Min.	Menge der Bernsteinsäure (Millimol)	
	0	1		0	1
	Wasserstoff-Verbrauch (ccm)			H <sub>2</sub> -Verbrauch (ccm)	
5	4,0	3,8	2	1,0	0,9
10	7,7	7,5	4	2,3	1,9
15	11,4	11,0	6	3,3	2,9
20	14,9	14,1	8	4,3	3,9
25	18,6	—	10	5,4	4,9
30	21,6	21,4	12	6,3	5,8
35	24,4	24,4	14	6,7	6,4
40	25,5	25,0	16	—	6,5
45	25,7	25,0	18	—	6,6
			20	7,1	6,6

Tabelle XV. (Siehe Abb. 15)

Die Adsorption des Wasserstoffes auf 0,3 g Katalysator bei Hinzufügung von Bernsteinsäure.

Der Katalysator wurde in 5 ccm Alkohol suspendiert, welcher der Reihe nach 0, 0,25, 0,5 bzw. 1,0 Millimol gelöste Bernsteinsäure enthielt. Gemessen wurden die pro 5 Minuten verbrauchten ccm Wasserstoff.

Zeit, Min.	Bernsteinsäure (Millimol)			
	0	0,25	0,5	1,0
	Verbrauchter H <sub>2</sub> (ccm)			
5	4,0	4,1	4,1	3,9
10	5,0	4,8	4,8	4,5
15	5,4	5,1	5,0	4,9
20	5,9	5,3	5,2	5,1
25	6,3	5,5	5,4	5,2
30	6,7	5,7	5,6	5,4
35	7,2	5,9	5,8	5,6

Tabelle XVI.

Die Bestimmung der Adsorption von Maleinsäure, Fumarsäure und Bernsteinsäure auf Pd-Katalysator.

In Proberöhren wurden der Reihe nach 0,5—0,5 g Katalysator eingewogen und von der alkoholischen Lösung der entsprechenden Säure 10 ccm mit



einer Pipette eingebracht, die 2,0, 1,0, 0,5 bzw. 0,25 Millimol Säure enthielt. Die Proberöhren wurden mit Korkstopfen verschlossen, mehrmals umgeschüttelt und dann stehengelassen, bis sich die Palladium-Tierkohle gesetzt hatte. Der genaue Säuregehalt der Lösungen wurde vor und nach der Manipulation mit  $n/10$  NaOH und Phenolphthalein-Indikator titrimetrisch bestimmt. Die Differenz der beiden Messungen gibt diejenige Säuremenge an, welche durch 0,5 g Katalysator adsorbiert wurde.

Tabelle XVI. (Siehe Abb. 17 und 18.)

Säurekonzentration Millimol/10 ccm	Auf 5 ccm verbr. ccm/10 NaOH		Den verbr. ccm NaOH entsprechende Menge in mg/g Katalysator
	vor	nach	
der Adsorption			
a) Adsorption der Maleinsäure			
2	24,60	20,00	53,0
1	12,30	10,00	27,0
0,5	6,15	5,27	10,3
0,25	3,07	2,82	3,0
b) Adsorption der Fumarsäure			
2	22,77	20,30	29,0
1	11,45	10,20	14,5
0,5	5,72	5,06	7,6
0,25	2,86	2,60	3,1
c) Adsorption der Bernsteinsäure			
2	25,0	23,9	13,0
1	12,5	11,8	9,0
0,5	6,25	5,83	7,0
0,25	3,12	2,87	4,0

Tabelle XVII. (Siehe Abb. 19.)

*Die Änderung der adsorbierten Säuremenge durch die Menge des Katalysators.*

Die Versuche wurden ebenso durchgeführt wie die vorherigen Messungen. In Proberöhren wurden der Reihe nach 0,1—0,6 g Katalysator eingewogen und 10 ccm alkoholische Säurelösung hinzugegeben, deren genauer Säuregehalt titrimetrisch festgestellt wurde. Nachdem sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hatte, wurde die freie Säure wieder bestimmt. Die adsorbierte Säuremenge ist aus der Differenz beider Messungen zu berechnen. Die Tabelle enthält diese Werte auch auf eine Katalysatormenge von 0,1 g als Einheit umgerechnet.

Tabelle XVII.

Katalysatormenge	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

## a) Adsorption der Maleinsäure

Blindversuch: 10 ccm alkoholische Lösung verbrauchen 11,45 ccm  $n/10$  NaOH.  
Nach der Adsorption wurden auf 5 ccm Lösung verbraucht

$n/10$ NaOH ccm	4,84	4,80	4,84	4,87	4,85	4,83	* 5,72
Differenz	0,88	0,92	0,88	0,85	0,87	0,89	
Säure (mg)	5,1	5,3	5,1	4,95	5,05	5,15	
Auf 0,1 g Kat.	5,1	2,65	1,7	1,23	1,01	0,86	

## b) Adsorption der Fumarsäure

Blindversuch: 12,12 ccm  $n/10$  NaOH

$n/10$ NaOH ccm	5,70	5,62	5,52	5,43	5,38	5,25	* 6,06
Differenz	0,36	0,44	0,54	0,63	0,68	0,81	
Säure (mg)	2,1	2,55	3,12	3,65	3,95	4,70	
Auf 0,1 g Kat.	2,1	1,27	1,04	0,92	0,79	0,78	

## c) Adsorption der Bernsteinsäure

Blindversuch: 12,50 ccm  $n/10$  NaOH

$n/10$ NaOH ccm	5,85	5,85	5,82	5,82	5,85	5,85	* 6,25
Differenz	0,40	0,40	0,43	0,43	0,40	0,40	
Säure (mg)	2,35	2,35	2,52	2,52	2,35	2,45	
Auf 0,1 g Kat.	2,35	1,17	0,84	0,63	0,47	0,39	

\* Aus den Blindversuchen berechnete Werte.

## Abbildungen.

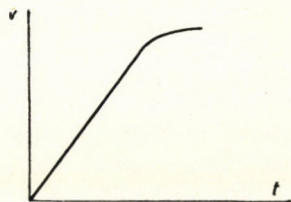


Abb. 1.

$v$  = Volum des verbrauchten Wasserstoffes  
 $t$  = Zeit

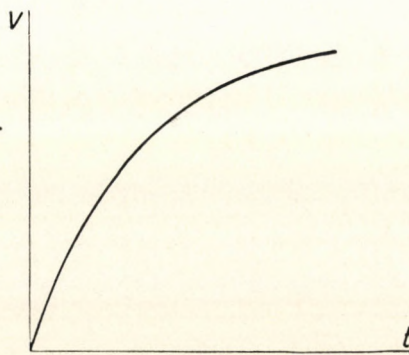


Abb. 2.

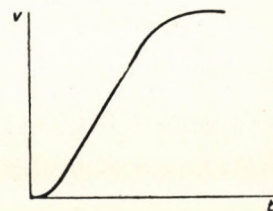


Abb. 3.

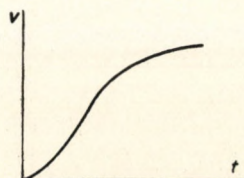


Abb. 4.

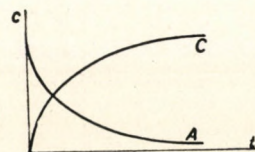


Abb. 5.

$c$  = Konzentration  
 $t$  = Zeit

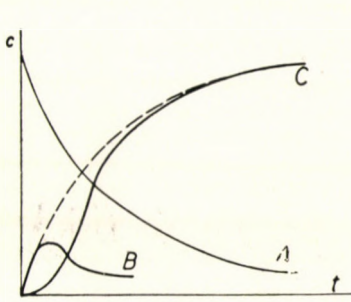


Abb. 6.

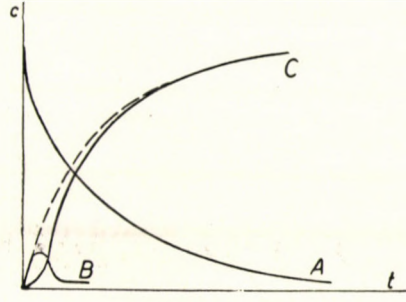


Abb. 7.

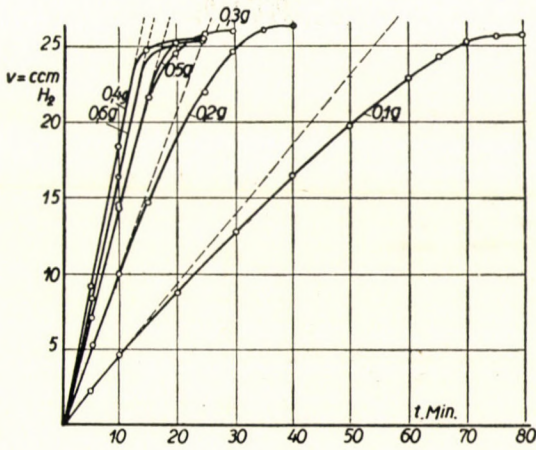


Abb. 8/a

Hydrierung von 1 Millimol Zimtsäure mit 0,1—0,6 g Pd-Tierkohle. (Siehe Tab. I.)  
 $v = H_2$  in cc  $t =$  Zeit in Minuten

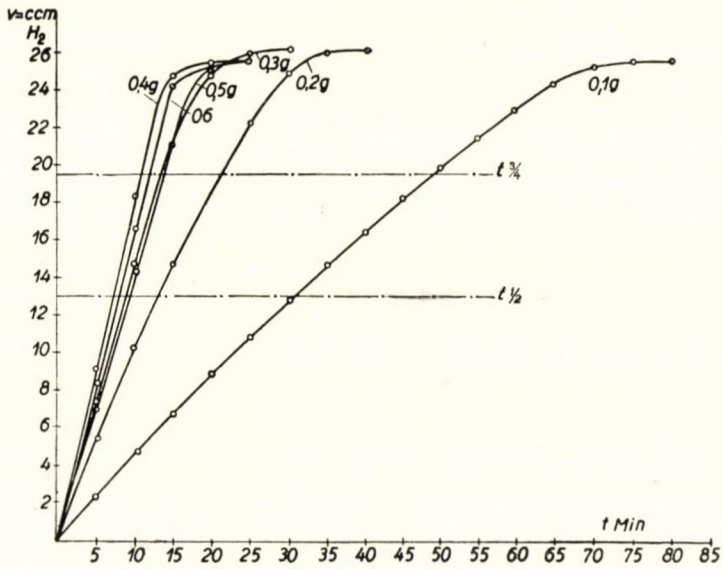


Abb. 8/b (Siehe Tab. I. und X/a)

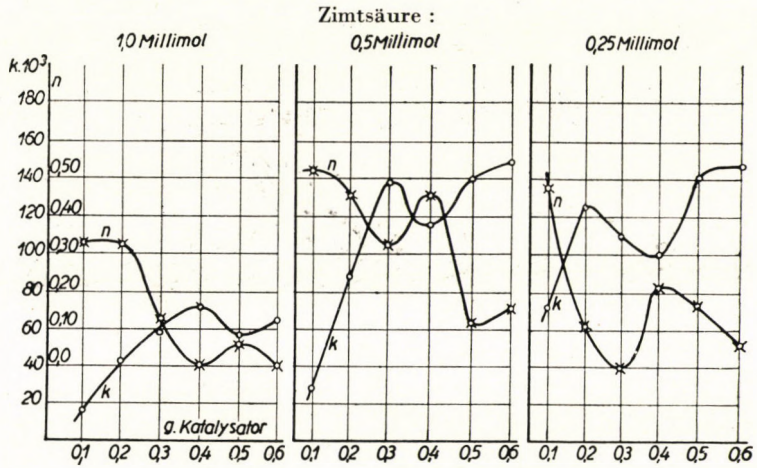


Abb. 9. Änderung der Reaktions-Ordnung und Geschwindigkeitskonstante mit der Menge des Katalysators. (Siehe Tab. X.)

$n$  = Reaktions-Ordnung  
 $k$  = Geschwindigkeitskonstant

Maleinsäure :

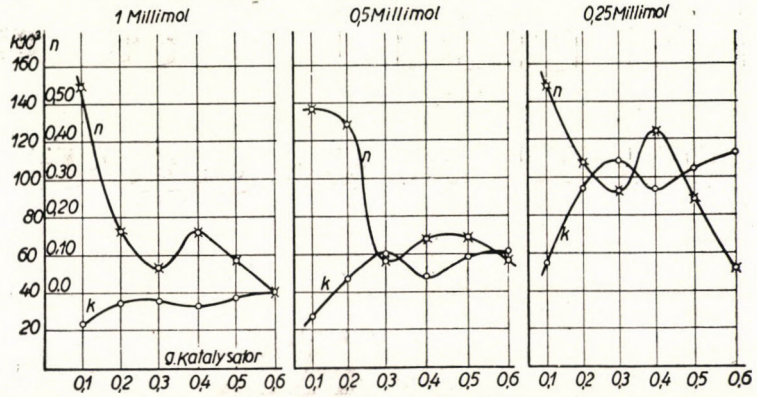


Abb. 10. (Siehe Tab. XI.)

Fumarsäure :

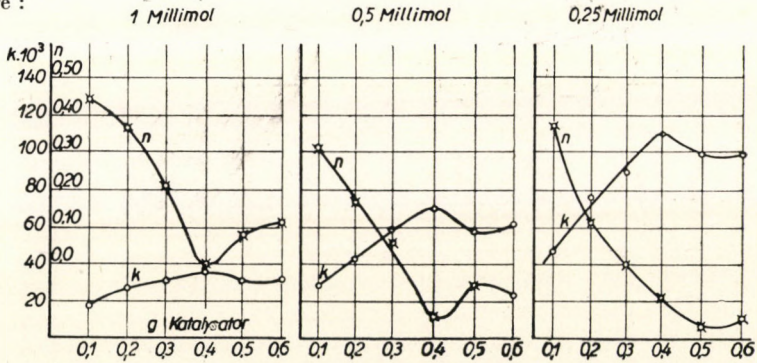


Abb. 11. (Siehe Tab. XII.)

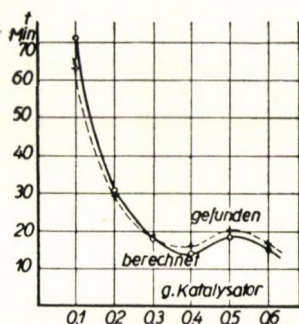


Abb. 12. (Siehe Tab. XIII.)

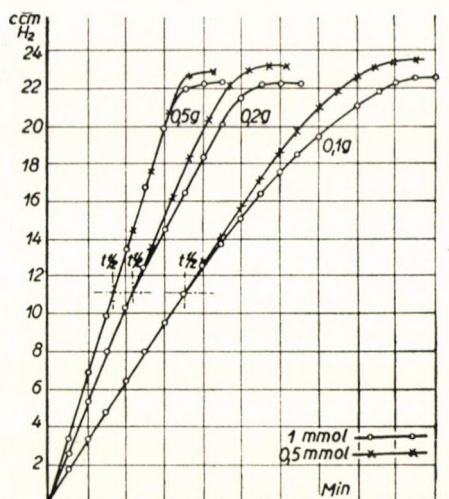


Abb. 13. Fumarsäure. (Siehe Tab. VII. und VIII.)

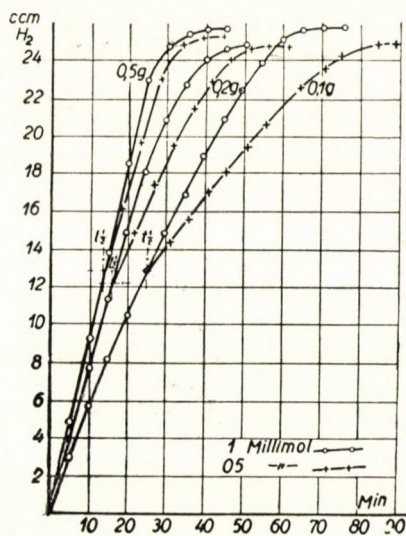


Abb. 14.  
Maleinsäure. (Siehe Tab. IV. und V.)

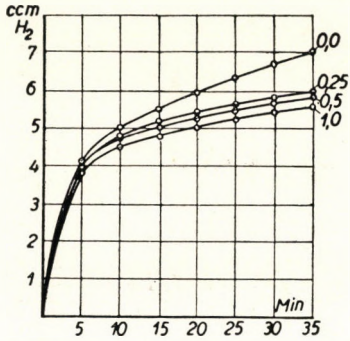


Abb. 15.  
Adsorption des Wasserstoffes auf Pd-Tierkohle, in Gegenwart von Bernsteinsäure. (Siehe Tab. XV.)

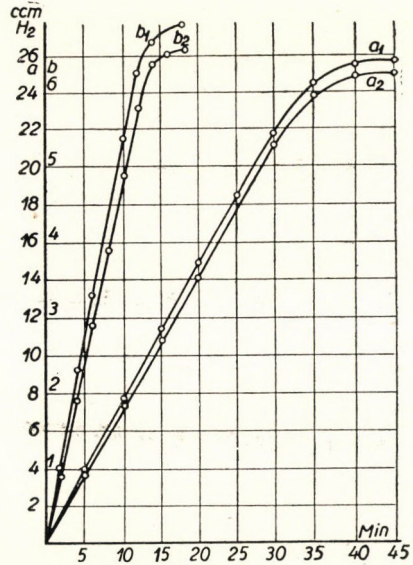


Abb. 16. Die Wirkung von Bernsteinsäure auf die Hydrierung von Fumar- und Maleinsäure.  
 $b_1 = 0,25$  Millimol Maleinsäure, ohne Bernsteinsäure  
 $b_2 = 0,25$  Millimol Maleinsäure, in Gegenwart von 1 Millimol Bernsteinsäure  
 $a_1 = 1,0$  Millimol Fumarsäure, ohne Bernsteinsäure  
 $a_2 = 1,0$  Millimol Fumarsäure, in Gegenwart von 1 Millimol Bernsteinsäure

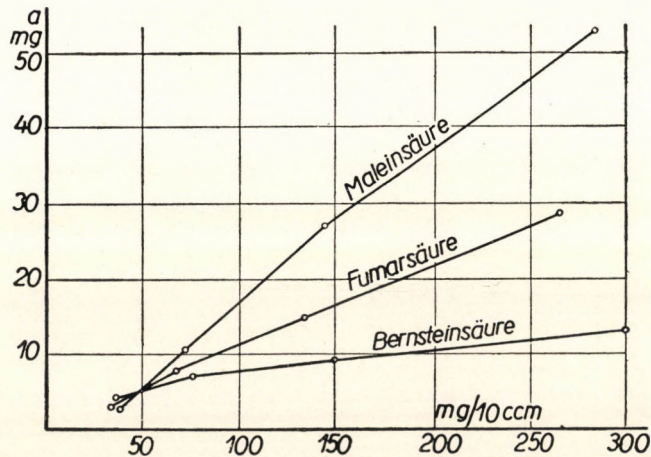


Abb. 17. Adsorption von Malein-, Fumar- und Bernsteinsäuren auf Pd-Tierkohle. Die adsorbierte Menge als Funktion der Konzentration. (Siehe Tab. XVI.)

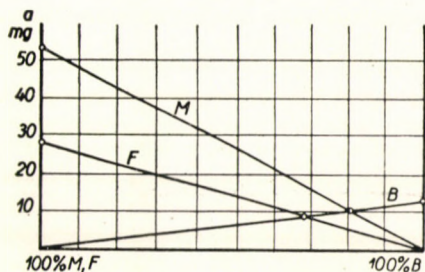


Abb. 18. Veränderung der Adsorption auf Pd-Tierkohle während der Hydrierung.

(Siehe Tab. XVI.)

- M = Maleinsäure
- F = Fumarsäure
- B = Bernsteinsäure

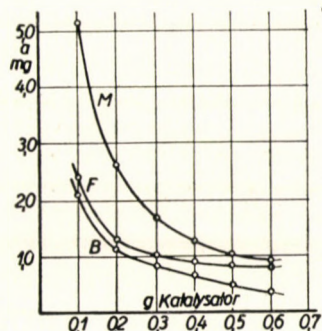


Abb. 19. Adsorption von Malein-, Fumar- und Bernsteinsäuren auf Pd-Tierkohle als Funktion der Katalysatormenge, umgerechnet auf 0,1 g Katalysator. (Siehe Tab. VII.)

Literatur.

1. Jost A. W. : Kinetische Grundlagen der Katalyse. (Schwab : Handbuch der Katalyse, Bd. I. S. 141.)
2. Armstrong E. F. und Hilditch T. P. : Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 96, 137—146. 4/9, 28/3 (1919); 98, 27—40. 1/9, 3/6 (1920); C. 1920. II. 649; 1921. I. 650.
3. Hückel W. : Katalyse mit kolloiden Metallen. 1927, Leipzig.
4. Kailan A. und Hartel F. : Mh. Chem. 70. 329—373 (1937); C. 1938. I. 49.
5. Csűrös Z., Zech K. und Géczy I. : Hung. Acta Chimica I. No. 1. 1—23 (1946).
6. Buzágh A. und Klimes A. : Siehe Klimes A. : Dissertation, Budapest, 1943.

ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРАМИ VI.: О МЕХАНИЗМЕ И КИНЕТИКЕ ГИДРИРОВАНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ ЭТИЛЕ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.

Золтан Чюреш, Иштван Геци и Миклош Кейперт.

(Технологический Институт по органической химии, Политехникума в Будапеште).  
 поступило : II. X. 1948. г.

Резюме :

Мы исследовали механизм и кинетику гидрирования этиле-карбонных кислот, Катализатором служил палладий-животный уголь, веществом — малеиновая кислота, фумаровая кислота и коричная кислота. Разыскивая ответ на вопрос, почему быстрота гидрирования с массой катализатора проходит максимум и минимум, мы нашли с помощью нового метода определения порядка реакции, что, кроме быстроты, изменяется также и порядок реакции, а именно, между нулем и дробью. Это изменение не пропорционально массе катализатора, но показывает также максимум и минимум. Постоянная быстрота максимальна там, где порядок реакции максимально близок нулю. При изменении концентрации вещества оказалось, что попятянные быстроты имеют повышающееся направление, в случае, если концентрация уменьшается. Кроме того, мы показали, что продукт реакции имеет замедлительное влияние на гидрирование и изменяет механизм реакции. Продукт реакции задерживает адсорбцию не только вещества, но и водорода.

Разница быстроты гидрирования малеиновой и фумаровой кислот может быть объяснена разницей их адсорбции.

# ÜBER DEN ZUSAMMENHANG DER HYDRIERUNGSGESCHWINDIGKEIT MIT DER MENGE DES KATALYSATORS

T. ERDEY—GRÚZ und J. SZABÓ

Budapest,  
Universitätsinstitut für physikalische Chemie und Radiologie.

Eingegangen : 16. XI. 1948.

Im allgemeinen ist die Geschwindigkeit katalytischer Reaktionen *ceteris paribus* proportional der Menge des Katalysators. Dies gilt auch bei heterogener Katalyse, falls die aktive Oberfläche proportional der Menge des Katalysators ist und das Substrat einen gleichmäßigen Zugang zu der ganzen Oberfläche der Katalysators hat. Bei den katalytischen Hydrierungen ungesättigter organischer Verbindungen gibt es aber Beobachtungen (1), die Abweichungen von dieser Proportionalität zeigen. Besonders ausführlich haben Z. Csűrös, K. Zech und I. Géczy (2) sowie Z. Csűrös, K. Zech und T. Pfliegel (3) dieses anomale Verhältnis zwischen der Hydrierungsgeschwindigkeit und der Menge des Katalysators untersucht und gefunden, dass mit zunehmender Menge des fein verteilten Katalysators die Geschwindigkeit der Hydrierung zunächst wächst, dann aber abnimmt, um nach Überschreiten eines Minimums wieder zuzunehmen. Isomere Verbindungen haben bei verschiedenen Mengen des Katalysators maximale bzw. minimale Hydrierungsgeschwindigkeit, wodurch selektive Hydrierung ermöglicht wird. Ähnlichen, Maximum und Minimum aufweisenden Verlauf zeigt nach A. Buzágh und Mitarbeiter (4) die Geschwindigkeit der Zersetzung des  $H_2O_2$  bzw. die Umsetzung des Natriumpyrophosphates in Abhängigkeit von der Menge des Katalysators.

Da die bisherigen Versuche keine Aufklärung über die Ursache des Maximum und Minimum aufweisenden merkwürdigen Zusammenhanges zwischen Hydrierungsgeschwindigkeit und Menge des Katalysators vermittelt haben, haben wir diese Frage vom reaktionskinetischen Gesichtspunkte aus näher untersucht. Die Art des genannten Zusammenhanges weist darauf hin, dass die Geschwindigkeit der Hydrierung von zwei oder mehr Faktoren bestimmt wird, die teilweise entgegengesetzte Wirkung haben.

Die Hydrierung eines gelösten Stoffes mittels gasförmigen Wasserstoffes in Gegenwart eines feinverteilten Katalysators ist vom reaktionskinetischen Standpunkte ein ziemlich komplizierter Vorgang, dessen Geschwindigkeit von mehreren Faktoren beeinflusst wird. Es muss nämlich berücksichtigt werden,



dass der Wasserstoff aus der Gasphase durch die Oberfläche der Lösung zum Substrate (zu hydrierendem Stoff) gelangen muss und die Hydrierung nur an der Grenzfläche Katalysator-Lösung mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht. Wird die Lösung gerührt, so dass der Katalysator gleichmässig in derselben verteilt ist, so wird der aus der Gasphase eindiffundierende Wasserstoff auf seinem Wege ins Innere der Lösung teilweise verbraucht, seine Konzentration ist also an der Oberfläche bzw. in verschiedenen Tiefenschichten der Lösung nicht dieselbe. Infolgedessen sind als wichtigste Faktoren, die die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmen, folgende zu nennen :

1. Die Konzentration des Substrates in der Lösung.
2. Die Konzentration des Substrates an der Oberfläche der Lösung.
3. Die Konzentration des Substrates an der Oberfläche des Katalysators (d. h. in der Adsorptionsschicht an der Grenzfläche Katalysator-Lösung).
4. Der Druck des Wasserstoffes in der Gasphase.
5. Die Konzentration des Wasserstoffes an verschiedenen Stellen der Lösung.
6. Die Geschwindigkeit der Diffusion des Wasserstoffes in der Lösung.
7. Die Konzentration des adsorbierten Wasserstoffes an der Oberfläche des Substrates.
8. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion an der Oberfläche des Katalysators.
9. Die Geschwindigkeit der Diffusion des Substrates zur Oberfläche des Katalysators zur Ersetzung der chemisch umgesetzten Menge.
10. Die Adsorption des Reaktionsproduktes an der Oberfläche des Katalysators.
11. Die Geschwindigkeit der Diffusion des Reaktionsproduktes.
12. Die Grösse der Oberfläche der Lösung bzw. das Verhältnis Oberfläche : Volumen der Lösung.
13. Die Verteilung des Katalysators zwischen der Oberfläche und dem Inneren der Lösung.
14. Die Änderung der Oberflächengrösse und Oberflächenstruktur (Aktivität) des Katalysators während der Reaktion.
15. Das elektrokinetische Potential des Katalysators, das u. a. die unter 13 genannte Verteilung beeinflusst.

Diese Faktoren stehen teilweise in einem mehr oder weniger komplizierten Zusammenhang miteinander.

Fremdstoffe in der Lösung können auch einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Hydrierung haben, indem sie durch ihre Adsorption die Konzentration des Substrates bzw. des Wasserstoffes an der Oberfläche des Katalysators verändern, durch ihre Adsorption die Stabilität bzw. Aktivität des Katalysators beeinflussen,

die Löslichkeit des Wasserstoffes in der Lösung verändern,  
die Konzentration des Substrates an der Oberfläche der Lösung verändern,  
das elektrokinetische Potential des Katalysators (und dadurch seine  
Verteilung zwischen Innerem und Oberfläche der Lösung) verändern usw.

Um die Kinetik der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von feinverteiltem Katalysator zu klären, haben wir die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von einigen der genannten Faktoren systematisch untersucht.

### Versuchsordnung und Substanzen

Die Hydrierungsgeschwindigkeit wurde in der von *Zechmeister* und *Cholnoky*(5) angegebenen und von *Csürös*(2) und Mitarbeiter modifizierten Apparatur (Abb. 1) gemessen. Die Reaktion geht im Hydrierungskolben *E* vor sich, in dem die Lösung des Substrates mit dem Katalysator und darüber Wasserstoffgas vorhanden sind.

Die Gasphase ist mit einer wasserstoffgefüllten Bürette *B* verbunden, die den Verbrauch des Wasserstoffes zu messen gestattet. Um den Katalysator gleichmässig in der Lösung zu verteilen, wird letztere durch den Rührer *G* (ein Eisendrahtstück in Glasrohr eingeschmolzen) mittels eines rotierenden Magnetes gerührt.

Zur Ausführung des Versuches wurde zuerst die entsprechende Menge des Katalysators im Glaskelch *K* abgewogen und nach Verbindung des Kelches *K* mit dem Glasstabe *L* quantitativ in den Kolben gebracht. Die Lösung des Substrates wurde in das Vorratgefäß *F* pipettiert. Um eine gleichmässige Verteilung des Katalysators und dessen Sättigung mit Wasserstoff noch vor Beginn der chemischen Reaktion zu sichern, wurde der Katalysator mit einem entsprechenden Volumen Wasser übergossen und gerührt. Gleichzeitig wurde die Apparatur nach entsprechender Stellung der Hähne *A*, *C* und *I* durch *N* evakuiert und nachher mit Wasserstoff von etwa 1 Atm. Druck gefüllt. Um die Flüssigkeiten und den Katalysator möglichst vollständig mit Wasserstoff zu sättigen, wurde das Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff noch dreimal wiederholt. Die Hydrierung wurde durch Öffnen des Hahnes *H* in Gang gesetzt und der verbrauchte Wasserstoff an der Bürette *B* abgelesen. Alle Versuche wurden in einem Thermostat bei  $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$  ausgeführt.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten ( $v$ ) sind in  $\text{cm}^3$  Wasserstoffverbrauch pro Sekunde angegeben. Die Versuche waren unter Verwendung von Katalysator aus einer Charge innerhalb 5% reproduzierbar.

*Der Katalysator.* Als Katalysator wurde Palladium verwendet. Da wir die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des Katalysators

untersuchten, war es nötig, den letzteren mit konstanter Aktivität darzustellen. Als beste Methode, um diese zu erreichen, erwies es sich, das Palladium nach Schmidt (6) an fein verteilten  $BaSO_4$  niederzuschlagen.\*

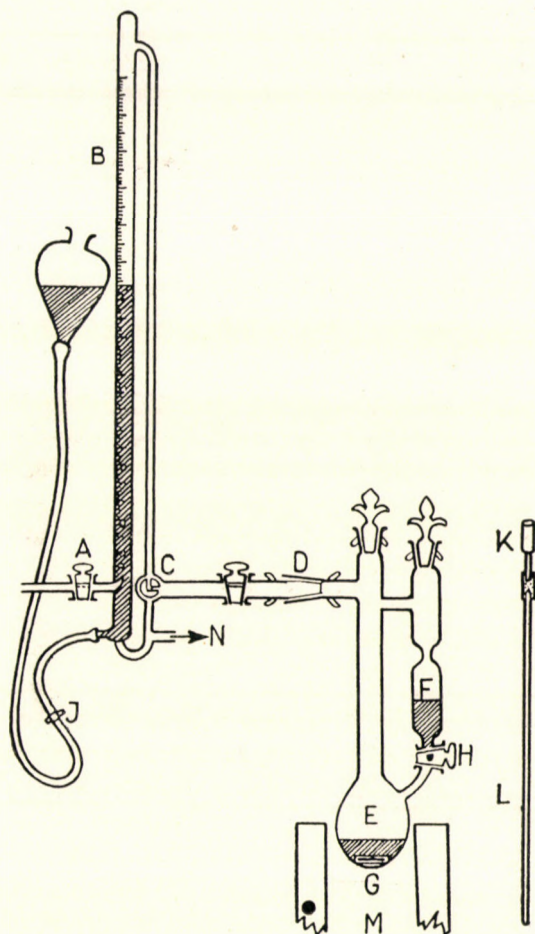


Abb. 1.

\*Zur Darstellung des Katalysators wurde zu einer siedenden Lösung von 7,1 g  $K_2SO_4$  in 400 cm<sup>3</sup> Wasser eine zum Sieden erhitzte Lösung von 10,0 g  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  in 500 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser gewaschen, durch einen Jenaer G4 Glasfilter abfiltriert, getrocknet und in einem Achatmörser fein zerrieben. Von dem so dargestellten  $BaSO_4$  wurden 6,1 g in 120 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert und eine Lösung von 0,7 g  $PdCl_2$  in 30 cm<sup>3</sup> Wasser + 1 cm<sup>3</sup> 10%-iger Salzsäure hinzugegeben. Mit norm. Natronlauge wurde das Gemisch auf pH = 8 eingestellt. Das dadurch gebildete  $Pd(OH)_2$  wird an der Oberfläche des  $BaSO_4$  adsorbiert. Um es zu Palladium zu reduzieren, wurde unter energischem Sieden und Rühren 1 cm<sup>3</sup> 16%-ige Formaldehydlösung hinzugegeben. Der graue Niederschlag wurde durch Dekantieren gründlich gewaschen, durch Glasfilter filtriert, mit heissem Wasser weiter gewaschen und im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet und nachher im Achatmörser fein zerrieben. Der so hergestellte Katalysator enthielt auf 1 g  $BaSO_4$  0,07 g Palladium.

Die katalytische Aktivität des Katalysators nahm anfangs ab, aber nach etwa 3—4 Wochen änderte sie sich nicht mehr merklich. Allerdings war die katalytische Aktivität des Katalysators nicht gut reproduzierbar, die in gleicher Weise hergestellten Katalysatoren zeigten merklich verschiedene Aktivität. Infolgedessen mussten die zu vergleichenden Versuchsserien mit derselben Charge des Katalysators ausgeführt werden.

*Das Substrat.* Als Substrat, dessen Hydrierungsgeschwindigkeit gemessen wurde, dienten teils zimtsaures Natrium, teils Krotonsäure (wegen Materialmangels konnten nicht alle Versuche mit beiden Substanzen ausgeführt werden). Krotonsäure hat den Vorteil, auch in freiem Zustande gut löslich zu sein, was Versuche mit grossen Anfangskonzentrationen erlaubt. Beide Substanzen waren mehrmals umkristalisierte und durch Schmelzpunktsbestimmung kontrollierte Präparate.

Die übrigen Substanzen waren reinste Präparate des Handels.

### Die Versuchsergebnisse

*Allgemeines.* Um die bei der katalytischen Hydrierung mit fein verteiltem Katalysator vorliegenden Verhältnisse zu klären, wurden Versuche in verschiedenen Richtungen ausgeführt. Die Hauptrichtungen waren :

- die Frage der Reaktionsordnung,
- die Rolle des ev. vorhandenen Sauerstoffes,
- die Adsorption des Substrates,
- die Möglichkeit der Vergiftung des Katalysators,
- Einfluss von Fremdstoffen in der Lösung,
- Einfluss der Veränderung der Oberfläche der Lösung und der Verteilung des Katalysators in der Lösung.

*Die Frage der Reaktionsordnung, autokatalytischer Effekt.* Es wurde versucht, ob vielleicht trotz den komplizierten Verhältnissen eine einfache Reaktionsordnung festzustellen sei. Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des zimtsauren Natriums angestellt und aus den beobachteten Geschwindigkeiten die Reaktionsordnung in bekannter Weise berechnet. Es ergaben sich keine konstanten Werte, die scheinbare Reaktionsordnung nimmt in den ersten 20 Minuten etwa von 0,46 bis 0,70 zu. Um die Konzentration des Substrates am Anfang der Reaktion einige Zeit lang konstant zu halten, wurden Versuche mit gesättigter (1,15 norm.) Krotonsäurelösung angestellt, bei der die unter den vorliegenden Bedingungen in der ersten halben Stunde verbrauchte Menge der Krotonsäure zu vernachlässigen ist.

Die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe sind in Tabelle 1. zusammengestellt. Bei diesen und allen übrigen Versuchen wurde, wo nichts anderes bemerkt wird, die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 320 Umdrehungen/Min. gerührt. Da während der ersten halben Stunde nur etwa 9% des Substrates

verbraucht werden, kann dessen Konzentration praktisch konstant betrachtet werden. Wie aus der Tabelle ersichtlich, nimmt die Geschwindigkeit der Hydrierung mit der Zeit zu, und diese Zunahme überschreitet bei weitem die Versuchsfehler. Die Beschleunigung wurde bei allen ähnlichen Versuchen festgestellt, falls die Anfangskonzentration genügend hoch war. Der beschleunigende Effekt ist bei den Versuchen mit kleineren Anfangskonzentrationen auch vorhanden, da aber unter diesen Bedingungen die Konzentration des Substrates schon in der ersten Zeit der Reaktion relativ stärker abnimmt, wird die Reaktion nicht beschleunigt, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt aber langsamer ab, als es der Konzentrationsabnahme entspricht.

Tabelle 1.

0,6 g Katalysator + 10 cm <sup>3</sup> gesättigte Krotonsäure	
Zeit vom Beginn der Reaktion	Wasserstoffverbrauch cm <sup>3</sup> /Min.
10 Min.	0,70
11	0,70
12	0,75
13	0,85
14	0,80
15	0,88
16	0,90
18	0,90
19	1,02
20	1,00
21	1,04
22	1,05
25	1,10
26	1,12
27	1,20
28	1,20
29	1,20
30	1,25
31	1,30

Tabelle 2.

0,6 g Katalysator + cm <sup>3</sup> mit Krotonsäure gesättigte 0.3 norm. Buttersäure	
Zeit vom Beginn der Reaktion	Wasserstoffverbrauch cm <sup>3</sup> /Min.
10 Min.	1,10
13	1,10
14	1,00
15	1,10
16	1,10
17	1,10
18	1,10
19	1,10
20	1,10
21	1,10
22	1,08
24	1,10
25	1,08
27	1,10
28	1,09
30	1,10

Als Ursache des Beschleunigungseffektes kann eine autokatalytische Wirkung des Reaktionsproduktes in Betracht gezogen werden, oder aber ein Katalysatorgift, das in der ursprünglichen Lösung, oder im Katalysator selbst vorhanden ist und während der Reaktion verbraucht wird.

Um das Vorhandensein eines Katalysatorgiftes zu prüfen, verfahren wir folgendermassen:

Es wurden 10 cm<sup>3</sup> gesättigte (1,15 norm.) Krotonsäure mit Hilfe von 0,6 g Katalysator so lange hydriert, bis die Hydrierungsgeschwindigkeit konstant geworden war (wozu etwa 120 n. cm<sup>3</sup> Wasserstoff verbraucht wurden). Wäre die Beschleunigung durch ein Gift verursacht, so wäre anzunehmen, dass es in diesem Zeitpunkt bereits vernichtet ist. Um dies zu prüfen, wurde der Katalysator durch Filtrieren durch ein Jenaer Glasfilter G4 von der Lösung getrennt und einerseits die Lösung mit neuem Katalysator, andererseits eine neue Lösung

mit dem abfiltrierten Katalysator hydriert. In beiden Fällen wurde die anfängliche Beschleunigung beobachtet, ein Beweis dafür, dass sie nicht durch ein Katalysatorgift verursacht ist. Die andere Möglichkeit — autokatalytische Wirkung des Reaktionsproduktes (d. h. der Buttersäure) — wurde dadurch geprüft, dass in der zu hydrierenden Krotonsäurelösung von vornherein Buttersäure gelöst wurde. Wie aus dem Vergleich der Tab. 2 und 1 ersichtlich, wird durch Gegenwart der Buttersäure die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion erhöht, eine Beschleunigung ist aber nicht festzustellen, die Geschwindigkeit

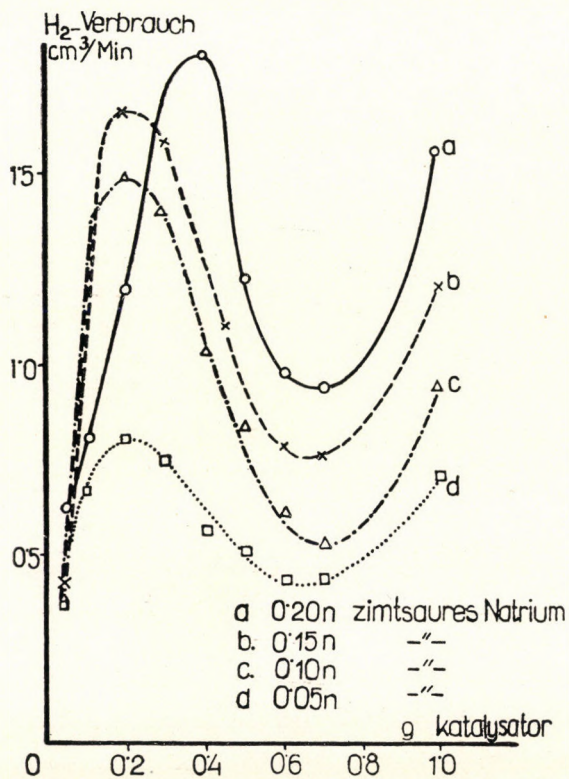


Abb. 2.

der Hydrierung bleibt in der ersten halben Stunde praktisch konstant, entsprechend der praktisch konstanten Konzentration des Substrates. Gibt man statt Buttersäure Essigsäure zu der Lösung, so ist die Geschwindigkeit der Hydrierung in der 10. Minute 1,17 cm<sup>3</sup>/Min, in der 30. Minute 1,42 cm<sup>3</sup>/Min. Essigsäure beschleunigt also ebenfalls die Reaktion, aber in diesem Falle tritt auch die autokatalytische Beschleunigung auf.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Hydrierung der Krotonsäure an Palladium durch die entstandene Buttersäure autokatalytisch beschleunigt wird. Die nähere Untersuchung dieser autokatalytischen Beschleunigung ist im Gange.

Die autokatalytische Beschleunigung der Hydrierung macht es, abgesehen von anderen Komplikationen, verständlich, dass eine einfache Reaktionsordnung nicht festzustellen ist.

Um möglichst vergleichbare Werte zu bekommen, wird in den folgenden Untersuchungen die Reaktionsgeschwindigkeit in der 10. Minute und ausserdem

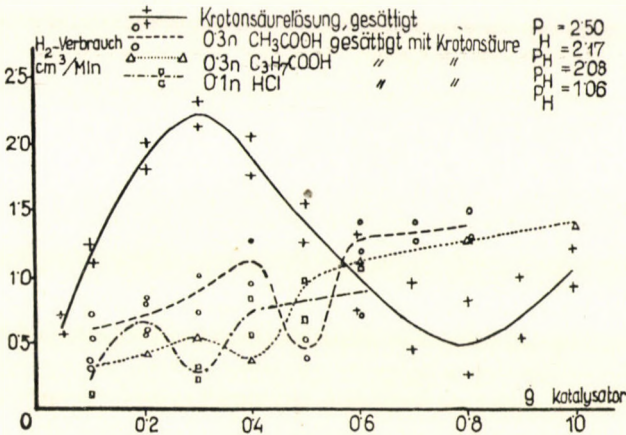


Abb. 3.

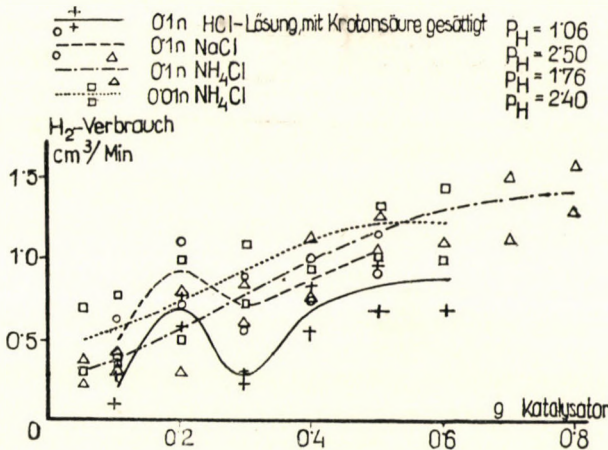


Abb. 4.

meistens die Geschwindigkeit nach Verbrauch von 25 cm<sup>3</sup> Wasserstoff angeben. Dadurch gewinnen wir eine Orientierung auch über die autokatalytische Wirkung unter den verschiedenen Bedingungen.

*Einfluss der Konzentration des Substrates.* Über den Einfluss der Konzentration des Substrates auf die Geschwindigkeit ( $v$ ) der Hydrierung in Abhängigkeit von der Menge ( $m$ ) des Katalysators gibt Abb. 2 Aufklärung, in der auf die

Abszisse die Menge des Katalysators in Gramm, auf die Ordinate die Hydrierungsgeschwindigkeit in  $\text{cm}^3$  verbrauchten Wasserstoffes pro Minute aufgetragen sind. Das Substrat war zimtsaures Natrium von der Konzentration

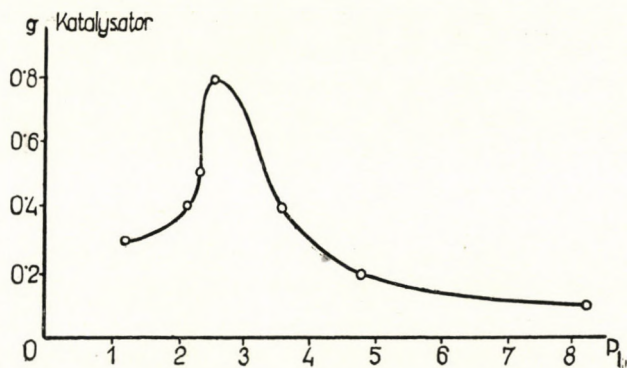


Abb. 5.

0,05—0,20 Mol/Lit. Wie ersichtlich, zeigt die Kurve  $v = f(m)$  in allen Fällen ein Maximum und ein Minimum, dessen Stellen aber mit abnehmender Konzentration des Substrates nach kleineren Mengen des Katalysators verschoben werden.

*Einfluss von Fremdstoffen.* Die Gegenwart von Fremdstoffen in der Lösung verändert die Kurve  $v = f(m)$ , wie aus Abb. 3 und 4 hervorgeht, die Versuche

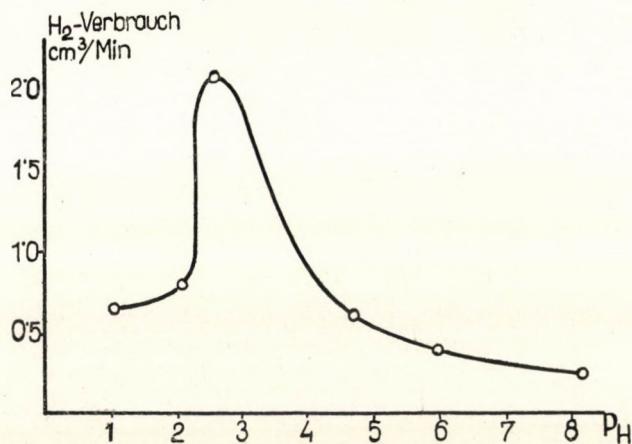


Abb. 6.

mit gesättigter Krotensäurelösung darstellen. Bei diesen und den folgenden Figuren bedeutet bei jeder Kurve die untere Punktreihe die Geschwindigkeit in der 10. Minute, die obere dieselbe nach Verbrauch von 25  $\text{cm}^3$  Wasserstoff.



Eine merkwürdige Wirkung übt  $NH_4Cl$  aus, in dessen Gegenwart die  $v = f(m)$  Kurve weder Maximum noch Minimum aufweist.

Zur Untersuchung des Einflusses des  $p_H$  der Lösung wurden Versuchsreihen mit gesättigter Krotonsäurelösung angestellt, die durch Zusatz von Salzsäure bzw. Natronlauge auf verschiedene  $p_H$  eingestellt waren. Die Kurve  $v = f(m)$  zeigt auch unter diesen Bedingungen ein Maximum und Minimum, deren Stelle und Höhe von dem  $p_H$  der Lösung abhängig ist. Abb. 5 zeigt die Lage des Minimums in Abhängigkeit von  $p_H$  der Lösung, in Abb. 6 sind die Geschwindigkeiten beim Maximum der  $v = f(m)$  Kurven aufgetragen (die Verschiebung der Extremwerte ist beim Minimum, die Änderung der Geschwindigkeit beim Maximum am ausgeprägtesten). Wie ersichtlich, ist in beiden Figuren das  $p_H$  der reinen Krotonsäure ausgezeichnet: bei diesem liegt das Minimum bei der grössten Katalysatormenge, und andererseits ist bei diesem die Geschwindigkeit im Maximum am grössten. Es muss allerdings in Betracht gezogen werden, dass bei diesen Versuchsreihen die Zusammensetzung der Lösung (infolge des Zusatzes von Salzsäure bzw. Natronlauge) nicht konstant war.

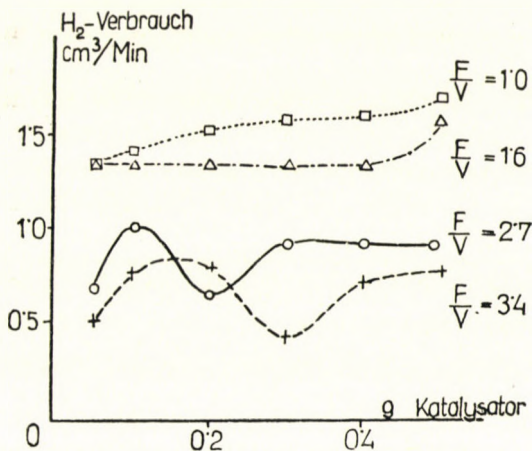


Abb. 7.

Orientierende Versuche über das elektrokinetische Potential ( $\zeta$ ) des Katalysators in Abhängigkeit von der Menge desselben in der Lösung ergaben, dass die Kurve  $\zeta = f(m)$  durch die Gegenwart des  $NH_4Cl$  wesentlich verändert wird. Es ist also anzunehmen, dass die Beeinflussung der Kurve  $v = f(m)$  durch Fremdstoffe, teilweise wenigstens, durch Änderungen des elektrokinetischen Potentials verursacht wird. Eingehendere Versuche über diese Frage sind im Gange.

*Einfluss der Oberflächengrösse der Lösung.* Zur Untersuchung der Frage, inwieweit das Verhältnis der Oberfläche ( $F$ ) der Lösung zum Volumen ( $V$ ) derselben die Form der Kurve  $v = f(m)$  beeinflusst, wurden Versuchsreihen

mit verschiedenen Rührgeschwindigkeiten angestellt. Durch Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit des magnetischen Rührers wird nämlich die Oberfläche der in Rotationsbewegung befindlichen Flüssigkeit verändert. Die

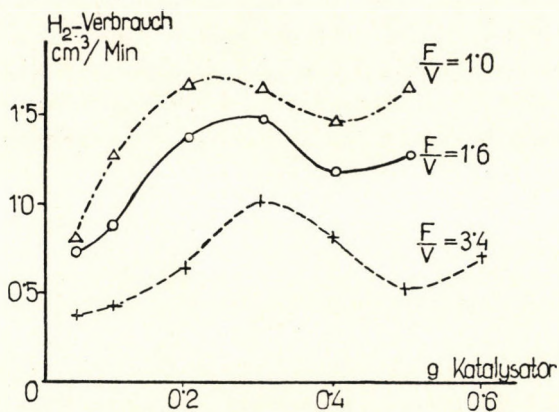


Abb. 8.

Grösse der Oberfläche bei den verschiedenen Rührgeschwindigkeiten bzw. Flüssigkeitsmengen wurde mit einem Kathetometer ausgemessen, wobei statt der trüben Versuchslösung gefärbtes Wasser im Hydrierungskolben gerührt wurde. Abb. 7 zeigt den Einfluss der Änderung des Verhältnisses  $F/V$  auf die Hydrierungsgeschwindigkeit einer 0,133 norm. Lösung von zimtsaurem Natrium, Abb. 8 dasselbe in Gegenwart von  $HN_4Cl$  in einer Konzentration von

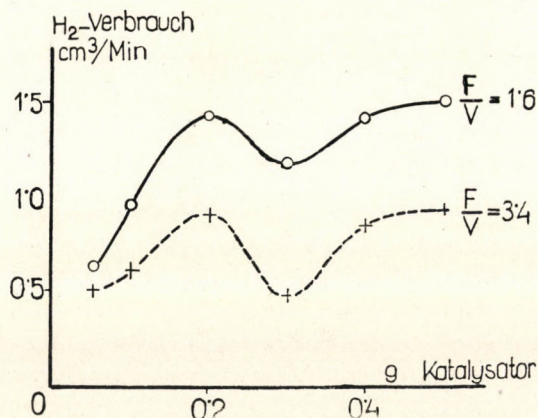


Abb. 9.

0,033 Mol/Lit. und Abb. 9 dasselbe in Gegenwart von Natriumchlorid in Konzentration von 0,033 Mol/Lit. Wie ersichtlich, werden die  $v = f(m)$  Kurven durch Änderung des Verhältnisses  $F/V$  verschoben. Besonders merkwürdig ist die Wirkung in Gegenwart von  $NH_4Cl$ . Ist  $F/V$  relativ gross, so zeigt die Kurve  $v = f(m)$  Maximum und Minimum, ist es aber klein, so verschwinden die Extrem-

werte. Bei entsprechendem Werte des Verhältnisses  $F/V$  wird sogar die Geschwindigkeit der Hydrierung in weitem Intervall unabhängig von der Menge des Katalysators !

Da die wichtige Rolle der Oberflächengrösse aus den letztgenannten Versuchen eindeutig hervorging, wurden Versuchsreihen unter Anwendung einer sehr grossen Oberfläche ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde der Hydrierungskolben durch einen kurzen, dickwandigen Gummischlauch mit den übrigen Teilen des Apparates (Abb. 1) verbunden und in einem Luftthermostat mit

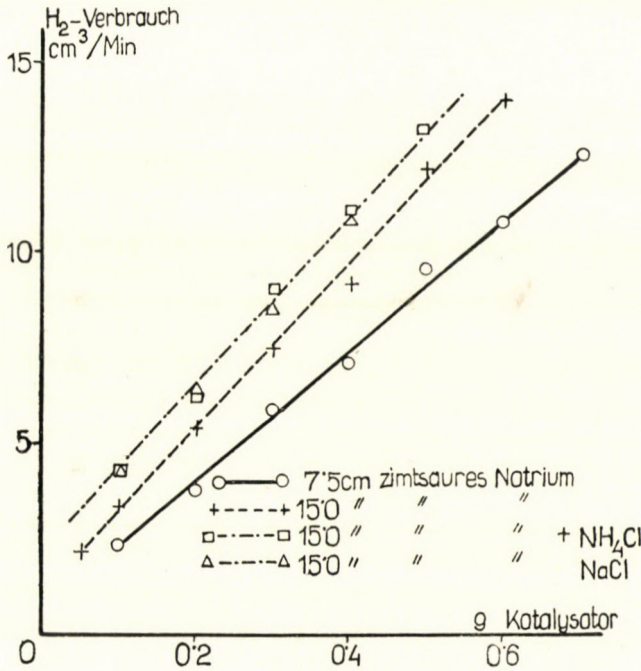


Abb. 10.

Hilfe einer Schüttelmaschine energisch geschüttelt (etwa 600-mal pro Minute). Dadurch wurde die Oberfläche der Lösung sehr bedeutend vergrössert. Die Ergebnisse der unter diesen Verhältnissen ausgeführten Versuche mit zimtsaurem Natrium (0,133 Mol/Lit) allein und in Gegenwart von  $NH_4Cl$  bzw.  $NaCl$  (0,033 Mol/Lit.) sind aus Abb. 10 ersichtlich. Ist also die Oberfläche der Lösung im Verhältnis zum Volumen genügend gross (ist also der grösste Teil des Katalysators in unmittelbarer Nähe der Gasphase), so wächst die Geschwindigkeit der Hydrierung linear mit der Menge des Katalysators. Abweichungen von der Linearität sind also darauf zurückzuführen, dass ein von den experimentellen Bedingungen abhängiger Teil des Katalysators sich nicht in unmittelbarer Nähe der Oberfläche befindet und die katälytische Wirkung dieses Teiles nicht dieselbe ist wie desjenigen in unmittelbarer Nähe der Oberfläche.

### Diskussion der Versuchsergebnisse

Aus den Ergebnissen unserer Versuche ist deutlich zu ersehen, dass der Zusammenhang der Geschwindigkeit der Hydrierung mit der Menge des Katalysators sehr verschieden sein kann, in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen. Ist die Oberfläche der Lösung sehr gross, so ist die Geschwindigkeit proportional der Menge des Katalysators, ist sie dagegen klein, so kann die Funktion  $v = f(m)$  Maximum und Minimum aufweisen, oder kann sogar  $v$  in einem weiten Intervall unabhängig von  $m$  werden, je nach dem Verhältnis der Oberflächengrösse zum Flüssigkeitsvolumen und der Gegenwart von Fremdstoffen. In folgendem sei versucht, die Verhältnisse quantitativ zu erfassen.

Die Hydrierung geht an der Grenzfläche Katalysator/Lösung vor sich, und ihre Geschwindigkeit ist der Konzentration des Wasserstoffes und des Substrates in der Adsorptionsschicht an der Grenzfläche des Katalysators proportional. Diese Konzentrationen sind einerseits von der Geschwindigkeit der Reaktion abhängig, die sie verringert, andererseits durch die Konzentration der Lösung in unmittelbarer Nähe des Katalysators beeinflusst, da die Diffusion aus diesen Schichten die Konzentrationsabnahme auszugleichen und das Adsorptionsgleichgewicht wiederherzustellen trachtet. Als Resultante der chemischen Reaktion und Diffusion bildet sich ein stationärer Zustand an der Oberfläche des Katalysators heraus und dieser bestimmt die Geschwindigkeit der Hydrierung. Wasserstoff und Substrat werden zwar in äquivalenten Mengen verbraucht, da aber die Konzentration des ersteren in der Lösung unter den vorliegenden Versuchsbedingungen viel kleiner als die des Substrates ist, wird die stationäre Geschwindigkeit in erster Reihe durch die Verarmung bzw. Nachlieferung des Wasserstoffes bestimmt.

Die Nachlieferung des Wasserstoffes erfolgt letzten Endes von der Gasphase her. Der gasförmige Wasserstoff löst sich an der Oberfläche der Lösung bis zum Absorptionsgleichgewicht auf. Letzteres kann aber nicht erreicht werden, da ein Teil des in der Oberfläche zur Hydrierung verbraucht wird, ein anderer Teil ins Innere der Lösung diffundiert, um den dort verbrauchten Wasserstoff zu ersetzen. Trotzdem ist an der Oberfläche der Lösung die Konzentration des Wasserstoffes höher als im Innern. Infolge des Rührens befindet sich ein Teil des Katalysators in unmittelbarer Nähe der Oberfläche, und die Konzentration des Wasserstoffes in der Adsorptionsschicht dieses Teiles ist grösser als in derjenigen des im Innern der Lösung befindlichen Teiles, da letzterer mit einer an Wasserstoff verarmten Lösung in Berührung steht. Infolgedessen ist die katalytische Wirkung nicht einheitlich, auch dann nicht, wenn der Katalysator sonst von einheitlicher Beschaffenheit ist: der Katalysator in unmittelbarer Nähe der Oberfläche beschleunigt die Reaktion in grösserer Masse als derjenige im Innern der Lösung. (Ausser dem genannten Effekt können sich natürlich auch

spezifische Einflüsse an der Oberfläche geltend machen.) Im Innern der Lösung ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht konstant, sondern hängt von der Entfernung von der Oberfläche ab, da diese Entfernung von Einfluss auf die Nachlieferung des Wasserstoffes ist. Die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion, aus der Volumenabnahme des mit der Lösung in Berührung befindlichen Wasserstoffes bestimmt, ist die Resultante dieser verschiedenen Geschwindigkeiten.

Eine Vergrößerung der Menge des Katalysators beeinflusst die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion in verschiedener Richtung. Sie vergrößert einerseits (bei konstanter Rührung) die Menge des Katalysators in unmittelbarer Nähe der Flüssigkeitsoberfläche und beschleunigt dadurch die Reaktion (da hier Wasserstoff reichlich zur Verfügung steht). Andererseits wird gleichzeitig die Menge (also auch die katalytisch aktive Oberfläche) des Katalysators auch im Innern der Lösung vergrößert. Dadurch wird natürlich primär auch im Innern der Lösung die Reaktion beschleunigt. Infolge des vergrößerten Wasserstoffverbrauches nimmt aber die Konzentration des Wasserstoffes im Innern der Lösung ab, was mit einer Abnahme der Konzentration in der Adsorptionsschicht und einer Verlangsamung der Reaktion verbunden ist. Die zunehmende Verarmung im Innern der Lösung beschleunigt die Diffusion des Wasserstoffes von der Oberfläche her, was zusammen mit der erhöhten Geschwindigkeit an der Oberfläche eine erhöhte Verarmung und Verlangsamung der Reaktion im Innern nach sich zieht.

Es ist also ersichtlich, dass eine Zunahme der Menge des Katalysators unter den vorliegenden Bedingungen gleichzeitig einen vergrößernden und verkleinernden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausübt. Es hängt von den experimentellen Bedingungen ab, ob die beschleunigenden oder verlangsamenden Faktoren dominieren. Unter den Bedingungen spielen Dispersitätsgrad, Rührgeschwindigkeit, elektrokinetisches Potential und Grösse der Oberfläche wichtige Rollen, von denen es abhängt, welcher Teil des Katalysators sich in unmittelbarer Nähe der Oberfläche befindet.

Die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion ist also von Faktoren abhängig, die durch die Vergrößerung der Menge des Katalysators teilweise in entgegengesetzten Richtungen beeinflusst werden. Dadurch erklärt sich die von den Versuchsbedingungen sehr abhängige Form der Funktion  $v = f(m)$ , die unter vereinfachenden Annahmen auch quantitativ verfolgt werden kann.

Wir wollen annehmen, dass die Hydrierung mit zwei verschiedenen Geschwindigkeiten vor sich geht: 1. an der Berührungsfläche Wasserstoffgas/Lösung/Katalysator (»Reaktion an der Flüssigkeitsoberfläche«); 2. im Innern der Lösung an der Grenzfläche Katalysator/Lösung (»innere Reaktion«). In Wirklichkeit ist die Geschwindigkeit der inneren Reaktion eine Funktion der Entfernung von der Oberfläche der Lösung, der Einfachheit halber wollen wir aber nur mit einer durchschnittlichen inneren Geschwindigkeit rechnen.

Es sei  $n$  die Anzahl der Mol. Wasserstoff, die pro Sekunde durch die Einheit der Oberfläche in die Lösung eintreten. Davon werden  $n_1$  Mol/Sek. in der Oberflächenschicht verbraucht (zur Hydrierung bzw. Adsorption). Die zur Hydrierung pro Sekunde verbrauchte Wasserstoffmenge ist proportional der in unmittelbarer Nähe der Oberfläche der Lösung befindlichen Menge des Katalysators ( $m_f$ ), der Konzentration des Wasserstoffes in der Adsorptionsschicht an der Oberfläche des Katalysators ( $a_{H_2f}$ ) und der Konzentration des Substrates. Da letzteres am Anfang der Reaktion als konstant betrachtet werden kann (falls die Konzentration gross genug ist), ist

$$n_1 = \underline{k} m_f a_{H_2f} \quad (1)$$

( $\underline{k}$ ' und weiter unten  $\underline{k}'$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ , ... sind Konstanten).  $a_{H_2f}$  ist vom Druck des Wasserstoffes in der Gasphase abhängig, und wenn wir annehmen, dass an der Oberfläche des mit der Gasphase unmittelbar in Berührung stehenden Katalysators das Adsorptionsgleichgewicht sich genügend rasch einstellt, so ist beim konstanten Wasserstoffdruck  $a_{H_2f} = \underline{k}'$  und dementsprechend nach (1):

$$n_1 = \underline{k}' k m_f = k_1 m_f \quad (2)$$

Ein anderer Teil des in die Flüssigkeitsoberfläche eintretenden Wasserstoffes diffundiert ins Innere der Lösung ( $n_2$  Mol/Sek.), und ein dritter Teil ( $n_3$  Mol/Sek.) tritt aus der Lösung wieder in die Gasphase zurück. Dieser Teil ist proportional der Konzentration des Wasserstoffes in der Oberflächenschicht der Lösung ( $c_{H_2f}$ ):

$$n_3 = k_2 c_{H_2f} \quad (3)$$

Ändert sich die Konzentration des Wasserstoffes an der Oberfläche der Lösung in der Zeit  $dt$  um  $dc_{H_2f}$ , so ist:

$$K \frac{dc_{H_2f}}{dt} = n - n_1 - n_2 - n_3 = n - k_1 m_f - n_2 - k_2 c_{H_2f} \quad (4)$$

wo  $K$  ein Umrechnungsfaktor ist.

Nach der Einstellung des stationären Zustandes bleibt die Konzentration des Wasserstoffes in der Oberflächenschicht der Lösung konstant ( $c_{H_2st}$ ), d. h. nach (4)

$$n - k_1 m_f - n_2 - k_2 c_{H_2st} = 0$$

woraus

$$c_{H_2st} = \frac{n - k_1 m_f - n_2}{k_2} \quad (5)$$

Die durch  $1 \text{ cm}^2$  ins Innere der Lösung pro Sekunde diffundierende Wasserstoffmenge,  $n_2$ , lässt sich nach dem Fickschen Gesetz berechnen:

$$n_2 = D \frac{dc}{dx} \approx D \frac{c_{H_2st} - c_{H_2b}}{dx} \quad (6)$$

falls  $D$  die Diffusionskonstante und  $c_{H_2b}$  die durchschnittliche Konzentration des Wasserstoffes im Innern der Lösung ist. Berücksichtigt man (5), so wird:

$$n_2 = D \frac{n - k_1 m_f - n_2 - k_2 c_{H_2b}}{k_2 dx}$$

und daraus :

$$n_2 = \frac{\frac{D}{k_2 dx}}{1 + \frac{D}{k_2 dx}} (n - k_1 m_f - k_2 c_{H_2b})$$

Ist die Schichtdicke  $dx$ , in der der Konzentrationsgradient des Wasserstoffes sich ausbildet, konstant, so ist

$$\frac{\frac{D}{k_2 dx}}{1 + \frac{D}{k_2 dx}} = k_3 = \text{konst.}$$

und

$$n_2 = k_3 n - k_1 k_3 m_f - k_2 k_3 c_{H_2b} \tag{7}$$

Zur Berechnung der Geschwindigkeit der inneren Reaktion muss die Konzentration des Wasserstoffes im Innern der Lösung ( $c_{H_2b}$ ) bekannt sein. Die Änderung der Konzentration pro Sekunde im Innern der Lösung wird einerseits durch die Nachlieferung durch Diffusion, andererseits durch den Verbrauch durch die Reaktion bestimmt :

$$K \frac{dc_{H_2b}}{dt} = n_2 - k_4 m_b a_{H_2b} \tag{8}$$

wo  $m_b$  die Menge des Katalysators im Innern der Lösung,  $a_{H_2b}$  die Konzentration des Wasserstoffes in der Adsorptionsschicht des ersteren bedeuten. Das zweite Glied bedeutet bei entsprechendem Werte von  $k_4$  die durch Hydrierung pro Sekunde verbrauchte Wasserstoffmenge. Im stationären Zustand ist die Konzentration des Wasserstoffes in der Lösung konstant, d. h.

$$\frac{dc_{H_2b}}{dt} = 0$$

und nach (7) und (8)

$$k_3 n - k_1 k_3 m_f - k_2 k_3 c_{H_2b} - k_4 m_b a_{H_2b} = 0 \tag{9}$$

Ist die Konzentration des Wasserstoffes im Innern ( $c_{H_2b}$ ) klein, so kann die adsorbierte Menge desselben als proportional seiner Konzentration in der Lösung angesetzt werden, dann ist

$$a_{H_2b} = k_5 c_{H_2b}$$

(Die Annahme, dass die Langmuirsche Adsorptionsisotherme gültig ist, ändert das Endergebnis nicht wesentlich.)

Da unter sonst gleichen Bedingungen die Menge des Katalysators im Innern der Lösung proportional der Gesamtmenge ist

$$m_b = k_6 m \text{ und } m_f = m - m_b = (1 - k_6) m$$

so folgt aus (9)

$$k_3 n - k_1 k_3 (1 - k_6) m - k_2 k_3 c_{H_2b} - k_4 k_5 k_6 c_{H_2b} m = 0$$

$$c_{H_2b} (k_2 k_3 + k_4 k_5 k_6 m) = k_3 n - k_1 k_3 (1 - k_6) m$$

Nennen wir

$$k_2 k_3 = C, \quad k_4 k_5 k_6 = D, \quad k_3 n = A \text{ und } k_1 k_3 (1 - k_6) = B$$

so ist

$$c_{H_2b} = \frac{A - Bm}{C + Dm} \quad (10)$$

Diese Gleichung drückt also die Abhängigkeit der Konzentration des Wasserstoffes im Innern von der Menge des Katalysators aus. Die Form der entsprechenden Kurve hängt von den Werten der Konstanten  $A, B, C, D$  ab (siehe z. B. Abb. 11). Da in erster Annäherung  $a_{H_2b} = k_5 c_{H_2b}$  ist, ändert sich  $a_{H_2b}$  in ähnlicher Weise mit der Menge  $m$  des Katalysators.

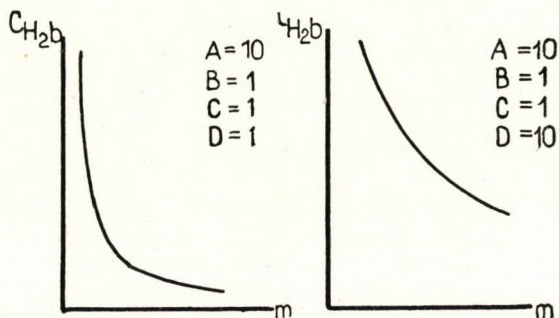


Abb. 11.

Auf Grund dieser Beziehungen kann die Geschwindigkeit der inneren Reaktion, gemessen durch das pro Sekunde verbrauchte Volumen  $[H_2]$  des Wasserstoffes, berechnet werden, da diese proportional der Menge des Katalysators im Innern der Lösung und der Konzentration des Wasserstoffes in dessen Adsorptionsschicht ist :

$$v_b = \frac{d[H_2]_b}{dt} = k_4 m_b a_{H_2b}$$

$$\text{und da } m_b = k_6 m \text{ und } a_{H_2b} = k_5 c_{H_2b}$$

$$\frac{d[H_2]_b}{dt} = k_4 k_5 k_6 m c_{H_2b} = k_7 m c_{H_2b}$$

Wird aus Gleichung (10) der Wert von  $c_{H_2b}$  eingesetzt :

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_7 m \frac{A - Bm}{C + Dm} = \frac{k_7 A m - k_7 B m^2}{C + Dm}$$

setzen wir  $k_7 A = E$  und  $k_7 B = F$  so wird



$$\frac{d[H_2]_b}{dt} = \frac{Em - Fm^2}{C + Dm} = v_b \tag{11}$$

Dies zeigt also die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der inneren Reaktion von der Menge des Katalysators. Einige der Gleichung (11) entsprechende Kurven sind unter Benützung verschiedener Konstanten in Abb. 12 gezeichnet.

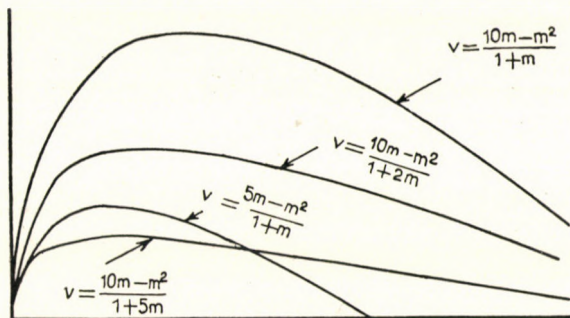


Abb. 12.

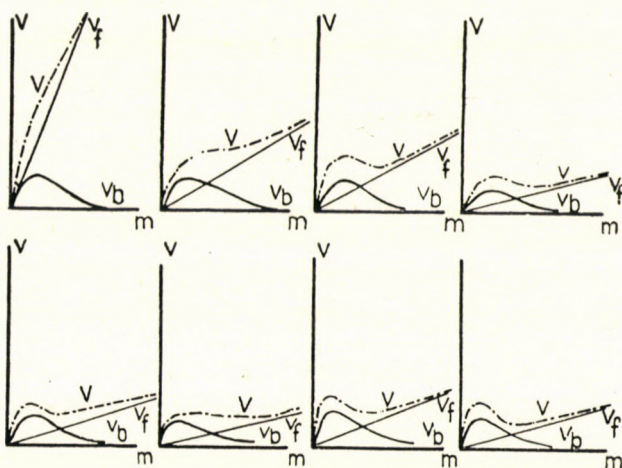


Abb. 13.

Die Geschwindigkeit der Reaktion an der Flüssigkeitsoberfläche ist proportional der Menge  $m_f$  des Katalysators an der Oberfläche der Flüssigkeit, da an der Oberfläche dieses Teiles des Katalysators die Konzentration des Wasserstoffes konstant ist, infolge der unmittelbaren Berührung mit der Gasphase. Ist die Rührgeschwindigkeit konstant, so ist ein konstanter Bruchteil der Gesamtmenge des Katalysators in der Oberflächenschicht der Lösung, infolgedessen ist die Geschwindigkeit der Reaktion an der Flüssigkeitsoberfläche  $v_f$  proportional der Gesamtmenge des Katalysators :

$$\frac{d[H_2]_f}{dt} = v_f = k_8 m \quad (12)$$

Die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion, gemessen durch den Wasserstoffverbrauch pro Sekunde, ist die Summe der beiden Teilreaktionen :

$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = v_b + v_f = \frac{d[H_2]_b}{dt} + \frac{d[H_2]_f}{dt} \quad (13)$$

In der Abb. 13 ist die Funktion  $v = f(m)$  auf Grund von (11), (12) und (13) mit verschiedenen Werten der Konstanten gezeichnet. Wie ersichtlich, haben die berechneten  $v$ -Werte einen ähnlichen Verlauf wie die experimentell gefundenen.

Diese Übereinstimmung macht es sehr wahrscheinlich, dass das oben gezeichnete Bild zutreffend ist. Als streng bewiesen könnte es allerdings nur dann betrachtet werden, wenn alle Konstanten einzeln bestimmt, d. h. alle Einflüsse quantitativ studiert und daraus die resultierende Geschwindigkeit in Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet werden könnten. Versuche in dieser Richtung sind im Gange. Es ist zu hoffen, dass nach Klärung dieser Verhältnisse eine Lenkung der selektiven Hydrierung in Gegenwart mehrerer ungesättigter Verbindungen möglich wird.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Hydrierung der Krotonsäure und Zimtsäure in Gegenwart von fein verteilten Palladium vom reaktionskinetischen Gesichtspunkte aus untersucht.

Die Reaktion wird durch das Hydrierungsprodukt autokatalytisch beschleunigt.

Die Hydrierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Menge des Katalysators zeigt ein Maximum und ein Minimum. Konzentration der Lösung, Gegenwart von fremden Ionen und Veränderung des Verhältnisses zwischen Oberfläche und Volumen der Lösung beeinflussen wesentlich die Form der Geschwindigkeitskurve. Unter entsprechenden Bedingungen verschwindet das Maximum und Minimum, es kann sogar vorkommen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion in weitem Intervall unabhängig von der Menge des Katalysators ist. Ist die Oberfläche der Lösung im Verhältnis zum Volumen sehr gross, so ist die Geschwindigkeit der Hydrierung proportional der Menge des Katalysators.

Die Versuchsergebnisse werden unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Reaktion an der Oberfläche und im Innern der Lösung mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich geht, als eine Folge der verschiedenen Konzentration des Wasserstoffes an verschiedenen Stellen der Lösung erklärt.

#### LITERATUR

1. Vergl. *Salkind J.* : Journ. Russ. Phys. Chem Ges, 45, 1878. (1913); *Paal C.* und *Schwarz A.* : Ber. 48, 994 (1915); *Kailan A.* und *Hardt H. Ch.* : Monatsh. Chem : 58, 307 (1931).
2. *Csűrös Z., Zech K.* und *Géczy I.* : Hung. Acta Chimica, 1, 1 (1946).
3. *Csűrös Z., Zech K.* und *Pfliegel T.* : Hung. Acta Chimica, 1, 24 (1946); vergl. auch *Popper E.* : Dissertation, Budapest, 1946; *Sellő A.* : Dissertation, Budapest, 1946.
4. *Molnár B.* : Dissertation, Budapest, 1936; *Klimes—Szmik A.* : Dissertation, Budapest, 1943; *Buzágh A.* : Magyar Kémikusok Lapja, 2, 269, (1947).
5. *Zechmeister L.* és *Cholnoky L.* : Ber. 61, 1534 (1928).
6. *Schmidt E.* : Ber, 52, 409. (1919).

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СКОРОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ И МАССЫ КАТАЛИЗАТОРА

Т. Эрдей-Груз и Й. Сабо.

Институт физикальной химии и радиологии университета в Будапеште.

Поступило : 16. XI. 1948. г.

### Резюме.

Было исследовано гидрирование кротоновой и коричной кислоты в присутствии разпыленного (коллоидального) палладия, с реакционно-кинетической точки зрения.

Продукт гидрирования автокаталитически способствует ускорению реакции.

Скорость гидрирования показывает максимум и минимум, в зависимости от массы катализатора.

Концентрация раствора, присутствие чужеродных ионов и изменение отношения между поверхностью и объемом раствора существенно влияют на форму кривой скорости. При соответствующих условиях, исчезает максимум и минимум, может даже случиться, что скорость реакции, при широком интервале, будет независима от массы катализатора. Если поверхность раствора по отношению к объему очень велика, то скорость гидрирования пропорциональна массе катализатора.

Приниман во внимание факт, что реакция наступает на поверхности и внутри раствора с неодинаковой скоростью, то результаты опытов объясняются, как следствие различных концентраций водорода в различных местах раствора.

# ACYLDERIVATE DES CYCLOHEXANONOXIMS

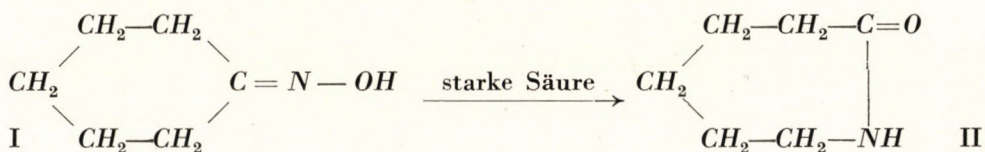
mit besonderer Rücksicht auf die Beckmannsche Umlagerung.\*

ZOLTÁN CSÜRÖS, KONSTANTIN ZECH †, GYULA DELY UND ETEL ZALAY, GEB. SOMODY

(Org.-chem. technologisches Institut der Technischen Hochschule Budapest.)

In einer Arbeit (1) befassten wir uns mit dem schwefelsauren Ester des Cyclohexanonoxims. Ausser diesem sind in der Fachliteratur nur der benzoesaure, der benzolsulfonsaure und der p-toluolsulfonsaure Ester beschrieben. Den benzoesauren Ester (2) stellte *O. Wallach* nach der *Schotten—Baumannschen* Methode dar. Die beiden anderen entstehen laut einem Patent der *Fa. Boehringer* (3) als Zwischenprodukte bei der Darstellung von Tetrazolderivaten. Um zu entscheiden, ob die Ester des Cyclohexanonoxims allgemein darstellbar sind, versuchten wir die Bildungsbedingungen zu klären, unter welchen aus Cyclohexanonoxim mit starken Säuren Ester entstehen.

Bekanntlich erfolgt bei Oximen durch Einwirkung starker Säuren unter bestimmten Verhältnissen eine Umlagerung (4). Nach den Versuchen von *O. Wallach* (5) tritt eine solche Umlagerung auch beim Cyclohexanonoxim auf:



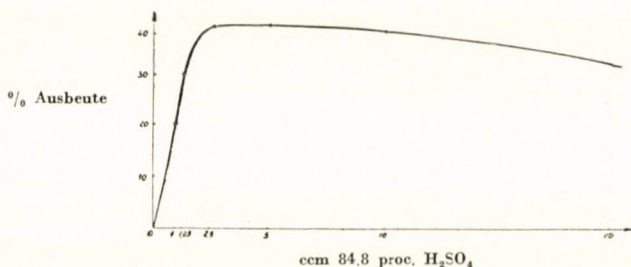
Im ersten Teil unserer Versuchsreihe liessen wir verschiedene Säuren und Säurechloride auf Cyclohexanonoxim einwirken und beobachteten, wann die Beckmannsche Umlagerung erfolgt. Nach den Angaben der Literatur (6) kommt die Umlagerung so zustande, dass die Säure bzw. das Säurechlorid mit dem Cyclohexanonoxim einen Ester bildet und dieser beim Erwärmen in  $\epsilon$ -Aminocapronsäurelactam umgebildet wird. Die Wärme ist nur zum Reaktionsbeginn nötig, da diese exotherme Reaktion — einmal begonnen — in wenigen Augenblicken vollständig verläuft.

Die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Versuche sind in *Tabelle I* wiedergegeben.

Im ersten Versuch haben wir 5 g Cyclohexanonoxim nach *L. Ruzicka* (11) mit 10 cm 84,8-proc. Schwefelsäure (Sp. Gew. 1,783) umgelagert, das Produkt

\* Die Arbeit wurde im Jahre 1944 durchgeführt (*E. Somody*: Dissertation, 1944) und der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 21. April 1947 vorgelegt.

mit Chloroform ausgeschüttelt und die Ausbeute bestimmt. In den folgenden 5 Versuchen (2—6) variierten wir die Menge der zur Umlagerung nötigen Säure und bestimmten so die geringste Säuremenge, mit welcher die Umlagerung noch mit guter Ausbeute erfolgt. Den Zusammenhang zwischen angewandeter Säuremenge und Menge des gebildeten Lactams ist aus der Abbildung ersichtlich.



Umlagerung des Cyclohexanonoxims zu  $\epsilon$ -Leucinlactam mit Schwefelsäure.  
Einfluss der Schwefelsäuremenge auf die Ausbeute bei 5 g Oxim.  
10 ccm 84.8-proc. Säure ist die Menge nach Ruzicka.

Die Abbildung zeigt, dass zur Umlagerung in guter Ausbeute wenigstens 2,5 ccm, d. h. 0,86 Mol Schwefelsäure nötig sind. Bei Anwendung von mehr Säure sinkt die Ausbeute, da der Säureüberschuss das Absondern des Produktes erschwert. Bei den Versuchen 7—11 verwendeten wir die optimale Schwefelsäuremenge (0,86 Mol) in verschiedenen Verdünnungen und bestimmten so die geringste Konzentration, bei welcher die Umlagerung noch erfolgt. Gegenüber einem Patent der *Fa. du Pont de Nemours* (10), laut welchem zur Umlagerung mindestens 75-proc. Schwefelsäure notwendig ist, fanden wir als geringste, jedoch genügende Konzentration 63,36%. In weiteren Versuchen haben wir die Umlagerung mit anderen Säuren versucht. Phosphorsäure bewirkt die Umlagerung glatt und mit guter Ausbeute (Versuch 12). Mit Salzsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfochlorid,  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure erfolgt keine Umlagerung (Versuche 13, 20, 21, 22, 23). Auf Einwirkung von Thionylchlorid ist die Ausbeute der Umlagerung vom Lösungsmittel abhängig (Versuch 17, 18). Dieser Befund ist im Einklang mit der Erfahrung von *Chapman* und *Howis* (6), wonach das Gelingen und die Geschwindigkeit der Umlagerung teilweise von der Natur des Lösungsmittels abhängig sind. Schwefelchlorür, Eisessig, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure und Acetylchlorid bewirken keine Umlagerung, bzw. es treten bei stärkerem Erhitzen Verharzung und Verkohlung auf (Versuche 19, 24, 16, 14, 15, 25).

In weiteren Versuchen stellten wir verschiedene, bisher unbekannte Ester des Cyclohexanonoxims dar und untersuchten deren Eigenschaften. Das Cyclohexanonoxim-acetat und -benzoat erzeugten wir aus Cyclohexanonoxim und Acetyl- bzw. Benzoylchlorid in Chloroformlösung in Gegenwart von Pyridin.

Mit Benzolsulfochlorid versagte diese Methode und es schien, dass die Natriumverbindung des Oxims zweckdienlich sein wird. Es gelang uns, das in der Literatur noch nicht beschriebene Cyclohexanonoxim-Natrium darzustellen und aus diesem die gewünschten Ester des Oxims zu gewinnen. Die Darstellung des Cyclohexanonoxim-Natriums in alkoholischem Medium aus dem Oxim mit metallischem Natrium oder mit Natriumalkoholat gelingt nicht, weil das Oxim entweder zu Cyclohexylamin reduziert wird oder unverändert bleibt. Die Darstellung gelingt aber mit benzolischem Natriumamid, wie dies *Titherley* (12) bei der Darstellung von Natriumsalzen anderer Oxime zeigte. So erzeugtes Cyclohexanonoxim-Natrium liessen wir in kleinem Überschuss mit dem entsprechenden Säurechlorid reagieren.

Die verschiedenen Ester wurden dann in der Hinsicht untersucht, ob mit konzentrierten Säuren eine Umlagerung erfolgt, bzw. welche Veränderung sie bei der Hydrolyse mit verdünnter Säure, Lauge und Wasser erfahren (Tabelle II). Die Ester sind teilweise flüssig, teilweise fest, kristallinisch, aber grösstenteils zersetzliche Verbindungen. Die Di-Esterderivate und Oximsulfonate sind in Vakuum bei Eisschrank-Temperatur auch nur einige Wochen beständig. Die Identifizierung der Ester wurde mit der Bestimmung des Molekulargewichtes nach *Rast*, Mikro-Stickstoffbestimmung nach *Dumas*, Mikro-Schwefelbestimmung nach *Carius* und Esterzahlbestimmung durch alkalische Hydrolyse durchgeführt.

Zur alkalischen Hydrolyse benutzten wir gewöhnlich  $n/10$  alkoholisches Kali und schüttelten nach der Neutralisation das Produkt mit Chloroform aus. Zur Hydrolyse aromatischer sulfonsaurer Ester des Oxims verwendeten wir aber wässrige Lauge, da in alkoholischer Lösung unter Bildung von Zwischenprodukten sofort eine Umlagerung erfolgt. Aus Estern, welche bei alkalischer Hydrolyse zur Umlagerung neigen, entstand das Lactam, aus solchen, welche nicht zur Umlagerung neigen, erhielten wir das Oxim.

Die saure Hydrolyse wurde immer mit 5 proz. Salzsäure durchgeführt, und zwar — von der Zersetzbarkeit der Ester abhängig — entweder bei Siedehitze oder bei Raumtemperatur, in einigen Fällen sogar unter Eiskühlung. Die Ergebnisse stimmen mit denen der alkalischen Hydrolyse überein. (Zur sauren Hydrolyse verwendeten wir darum wässrige Salzsäure, weil durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure das Cyclohexanonoxim selbst eine Spaltung erleidet, diese aber in wässriger Lösung erst nach längerer Zeit erfolgt.)

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse teilen wir die erzeugten Cyclohexanonoxim-Ester in vier Gruppen:

a) Oximester, aus welchen bei der Hydrolyse das Oxim und die entsprechende Säure rückgebildet wird (Tab. II, Versuch 1—2). Hierher gehören das Cyclohexanonoxim-Acetat und -iso-Valerianat.

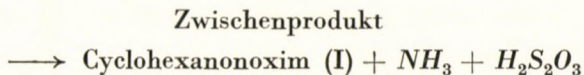
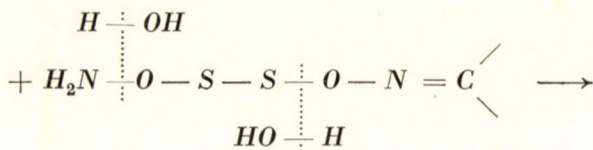
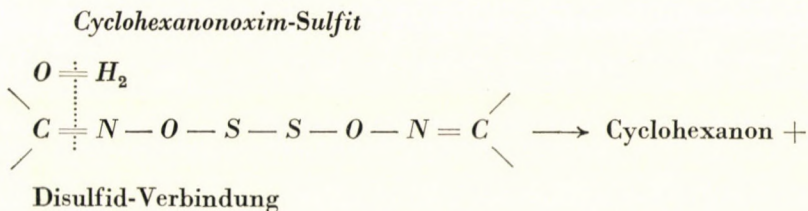
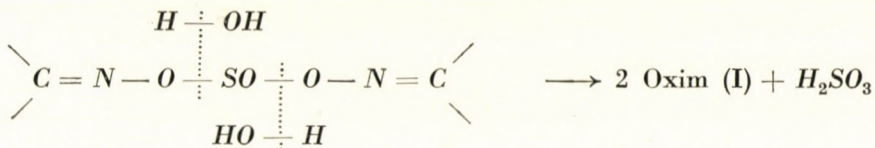
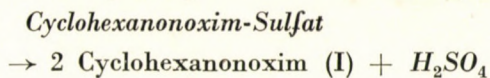
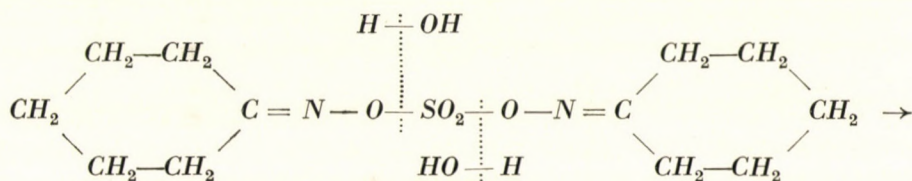
b) Mit zweiwertigen Säuren gebildete Ester des Cyclohexanonoxims (Versuche 3—6): Cyclohexanonoxim-Oxalat, -Sulfat, bzw. -Sulfit und eine

Disulfid-Verbindung, Diese verhalten sich den Estern einwertiger Säuren ähnlich, geben also bei der Hydrolyse das Oxim.

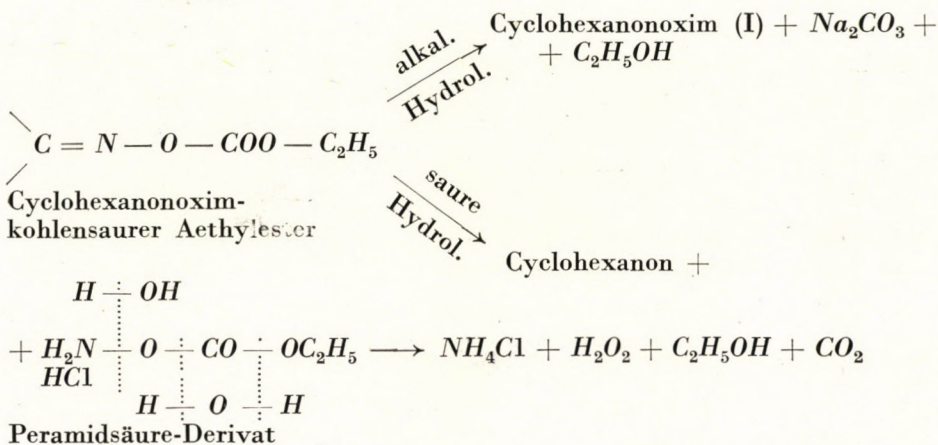
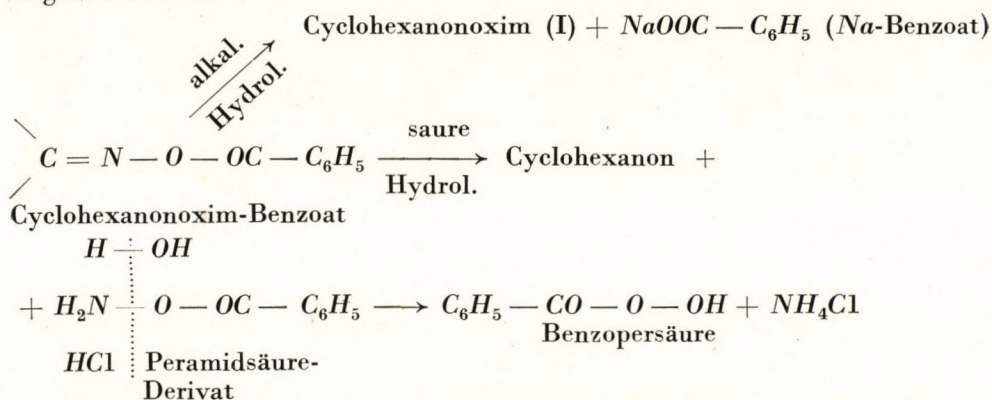
c) Oximester, deren Hydrolyse in saurem Medium zu Persäure oder Wasserstoffsüberoxid führt (Versuche 7, 8).

d) Oximester, welche in der Wärme oder bei der Hydrolyse eine Beckmannsche Umlagerung erleiden (Versuche 9—14).

Bei den Versuchen 4—6, welche zur Gruppe b) gehören, liessen wir Sulfurylchlorid, Thionylchlorid und Schwefelchlorür auf Cyclohexanonoxim-Natrium einwirken und versuchten die Umlagerung der erhaltenen Produkte, um so zu entscheiden, ob die  $=SO_2$ ,  $=SO$ , bzw.  $-S-S-$  Gruppen die Umlagerung hervorrufen. Es ergab sich, dass die Umlagerung bei diesen Di-oximestern weder bei der Hydrolyse, noch durch Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln (Acetylendichlorid) zustande kommt, teilweise als Folge des Nicht-elektrolytcharakters obiger Gruppen. Bei der Hydrolyse entstehen aus obigen Verbindungen folgende Produkte:



Zur dritten (c) Gruppe gehört der benzoesaure und äthylkohlenaure Ester des Cyclohexanonoxims. Den Verlauf der Hydrolyse veranschaulichen folgende Formeln :



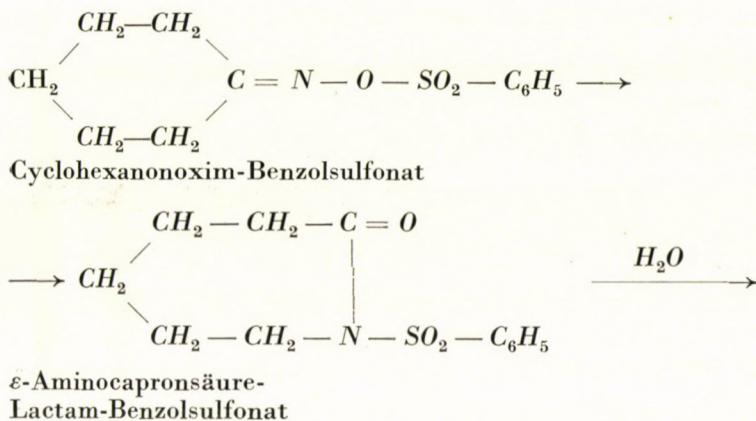
In saurem Medium entstehen also Cyclohexanon und ein Peramidsäurederivat, welches sich im Falle des Benzoesäureesters zu Benzopersäure, im Falle des äthylkarbonsauren Esters zu Wasserstoffperoxyd zersetzt. Die Persäure bzw. das Wasserstoffperoxyd kann man nach *Sommer*, *Schultz* und *Nassau* (8) jodometrisch bestimmen. Genannte Forscher erhielten aus verschiedenen Oximen mit Sulfoperamidsäure in kalium-hydroxydischen Medium sulfonsaure Kaliumsalze. Diese Salze hatten eine der Sulfoperamidsäure ähnliche Eigenschaft, nämlich aus Jodwasserstoff Jod auszuschleiden. Es gelang so, den »aktiven Sauerstoff«, besonders in ketoximsulfonsauren Salzen quantitativ zu bestimmen. Durch Anwendung dieser Methode bestimmten wir den »aktiven Sauerstoff« in beiden erwähnten Verbindungen (siehe Tabelle II). Aus diesem Verhalten folgt, dass bei der Hydrolyse diejenigen Cyclohexanonoxim-Ester Persäure bzw. Wasserstoffperoxyd liefern, in denen der Säurerest des Esters zur Persäurebildung neigt.

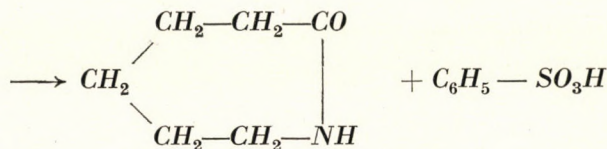


Zur vierten (d) Gruppe gehören die mit verschiedenen Sulfosäuren gebildeten Ester des Cyclohexanonoxims, deren Darstellung anfangs sehr schwierig war, da die gebildeten Ester erhitzt oder durch Einwirkung von Wasser die entsprechende Sulfosäure wieder freigegeben und  $\epsilon$ -Aminocaprinsäurelactam (II) bilden. Eben wegen dieses Umstandes konnte der benzolsulfosaure Ester des Cyclohexanonoxims aus dem Oxim mittels Benzolsulfochlorid nicht dargestellt werden. Die Darstellung gelingt nur wenn Benzolsulfochlorid in benzolischem Medium auf Cyclohexanonoxim-Natrium einwirkt. Das gebildete Produkt erleidet auch von selbst, noch leichter durch Erwärmen eine Umlagerung. Die Umlagerung der verschiedenen Sulfonate (Benzol-, Toluol-, Naphtalin-sulfonsaure-Ester) erfolgt bei verschiedenen Temperaturen und dementsprechend ist auch die Geschwindigkeit der Umlagerung verschieden. Am heftigsten erfolgt die Umlagerung des Benzolsulfonats, dessen verbleibender Rest eine verkohlte klebrige Masse ist. Beim Naphtalinsulfonat ist der Rest ein gelbbraunes Öl, beim Toluolsulfonat (o- und p-) eine blassgelbe Flüssigkeit. Die Abnahme der Farbe deutet auf langsamere Umlagerung und geringere Verkohlung hin. Die Versuche beweisen also, dass der Austausch des Benzolringes mit einem Naphtalinring die Geschwindigkeit der Umlagerung verringert. Noch eher scheint dies der Fall zu sein, wenn der Benzolring eine Methylgruppe in o- oder p-Stellung enthält.

Diese Umwandlung der Cyclohexanonoxim-Sulfonate verläuft nicht nur in HO-haltigen Lösungsmitteln, sondern auch bei längerem Stehen in benzolischer Lösung, ja sogar im Eisschrank. Diese Reaktion ist wahrscheinlich eine Folge von Wasserspuren, denn in Gegenwart von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bleibt die benzolische Lösung im Eisschrank mehrere Wochen unverändert.

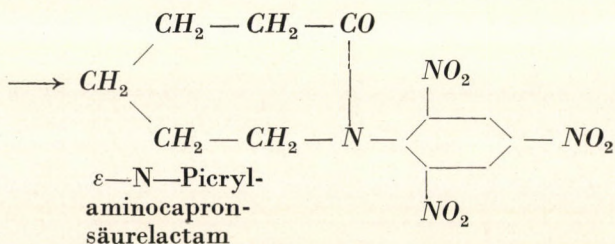
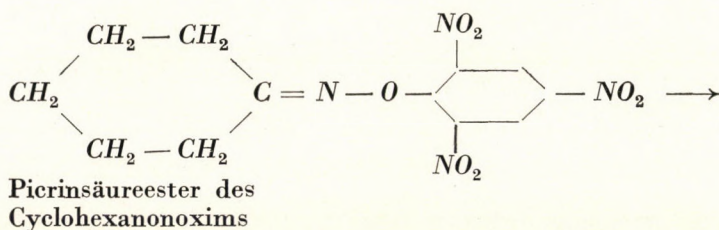
Bei der Umlagerung des Cyclohexanonoxim-Sulfonats bildet sich  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure-Lactam-Benzolsulfonat. Es ist sehr unbeständig und wegen seines raschen Zerfalls nicht isolierbar. Die Umlagerung erfolgt in wässriger (oder alkoholischer) Lösung nach folgendem Schema :





In benzolischer Lösung geht die Umwandlung anders und die gebildeten Produkte sind Lactam, Lactamharz, Hexilensäurenitril und Picolin, wie dies in einer Arbeit über die Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit Phosphor-pentoxyd *O. Wallach* feststellte (9). Aus diesem Grunde haben wir die Nebenprodukte bei der Umlagerung in Benzol nur nachgewiesen, uns aber nicht ausführlicher mit ihnen befasst.

Im Versuch 13 (Tabelle II) stellten wir aus Cyclohexanonoxim-Natrium und Pikrinsäurechlorid den pikrinsäuren Ester des Oxims dar. Das Produkt ist, abweichend von den bisher besprochenen Estern, unlöslich in Benzol. Aus Aceton umkristallisiert, schmilzt es bei  $83^\circ$ ; die Schmelze erleidet bei  $104^\circ$  eine Umlagerung und erstarrt. Es entsteht so N-Picryl-Lactam; dieses schmilzt bei  $175^\circ$  und zerfällt, wenn es über  $250^\circ$  erhitzt wird. Das Cyclohexanonoxim-pikrinsäureester erleidet — gegenüber den Cyclohexanonoxim-Sulfonaten — bei Zimmertemperatur in Lösung keine Umlagerung. Ebenso erfolgt keine Umlagerung bei den verschiedenen Hydrolysen. Um die Umlagerung des aus Aceton umkristallisierten Cyclohexanonoxim zu erreichen, ist ein mindestens 5 Stunden langes Kochen in Aethyldichlorid-Lösung notwendig. Die Reaktion verläuft wie folgt:



Das Produkt der Umlagerung, das N-Picryl-Lactam kann man leicht isolieren. Die Pikrinsäure bleibt also nach der Umlagerung am Lactam, gegenüber der Benzolsulfosäure, welche aus dem Lactamsulfonat sofort abspaltet.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Umsetzung des Cyclohexanonoxims mit verschiedenen Säuren und Säurederivaten.*

## a) Ohne Lösungsmittel.

5 g Cyclohexanonoxim wurden in einem 150 ccm Kolben mit Säuren verschiedener Konzentration und Menge über freier Flamme bis zum Eintreten der heftigen Reaktion vorsichtig erhitzt. Die Lösung kochte plötzlich auf und färbte sich bräunlich. Dann wurde die Lösung unter Kühlung mit einer Kältemischung mit 30-proc. Natronlauge alkalisch gemacht, wobei peinlichst darauf zu achten war, dass die Temperatur  $+10^{\circ}$  nicht überschreite. Das ausgeschiedene Natriumsulfat wurde abfiltriert, mit Eiswasser einigemal gewaschen, das Filtrat 7-mal mit je 5 ccm Chloroform ausgeschüttelt und nach Verflüchtigung des Chloroforms der Rest einer Vakuumdestillation unterworfen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle I unter 1—13 und 20—25 angeführt.

## b) Mit Lösungsmittel.

Wir lösten 5 g Cyclohexanonoxim in 50 ccm absol. Lösungsmittel (Chloroform, Acetylendichlorid oder Benzol) und versetzten die eisgekühlte Lösung mit den Reagenzien. Nach Ablauf der Reaktion warfen wir Eisstückchen in die Lösung zur Zersetzung der überschüssigen Reaktionskomponente, schüttelten öfter mit Wasser aus, machten die wässrige Lösung alkalisch, extrahierten sie mit Chloroform und destillierten nach dessen Verflüchtigung den Rest. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle I unter 14—19 angeführt.

## Cyclohexanonoxim Ester

*Cyclohexanonoxim-acetat*

11,3 g (0,1 Mol) Cyclohexanonoxim und 11,8 g (0,1 Mol + 50%) absol. Pyridin lösten wir in 15 ccm absol. Chloroform und liessen unter Rühren und Kühlen ein Gemisch von 11,7 g (0,1 Mol + 50%) Acetylchlorid und 15 ccm absol. Chloroform dazutropfen. Die Mischung wurde bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion mit Wasser ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung mit  $CaCl_2$  getrocknet, filtriert und im Vakuum bei  $40^{\circ}$  eingedampft. Die verbleibende Flüssigkeit destillierten wir im Vakuum, Sdp.  $130^{\circ}/20$  mm. Ausbeute 14 g (90,3% d. Th.).

$C_8H_{13}O_2N$  (155,0).

Ber. N : 9,03, Mol. Gew.: 155,0

Gef. N : 9,05 Mol. Gew.: 152,1 (Rast).

*Alkalische Hydrolyse* : — Die Einwage wurde in n/10 KOH 20 Min. lang gekocht, dann abgekühlt und gegen Phenolphthalein mit n/10 Schwefelsäure titriert.

0,1506 g ; Ber. 9,72, Gef. 9,79 ccm n/10 alkohol. KOH.

Die erhaltene Lösung schüttelten wir 5-mal mit je 5 ccm Chloroform aus und unterwarfen sie einer Mikrovakuumdestillation. Ausbeute 0,0988 g Cyclohexanonoxim (90% d. Th.).

*Säure-Hydrolyse* : — 0,001 Mol Cyclohexanonoxim-Acetat erhitzen wir unter Rückflusskühlung eine Stunde mit 10 ccm 5 proc. Salzsäure. Nach dem Erkalten wurde die Lösung neutralisiert, mit Chloroform ausgeschüttelt und das Produkt im Vakuum abdestilliert. Die Menge des erhaltenen Cyclohexanonoxims entspricht einer Ausbeute von 87,7%. Aus Ligroin umkristallisiert Schmp. 88°; Misch-Schmp. 88°.

*Hydrolyse mit Wasser* : — 0,0013 Mol Cyclohexanonoxim-Acetat kochten wir unter Rückfluss eine Stunde mit 15 ccm Wasser. Nach Neutralisation der frei gewordenen Säure schüttelten wir mit Chloroform aus und destillierten im Vakuum. Erhalten 0,1338 g Cyclohexanonoxim (90,8% d. Th.).

#### *Cyclohexanonoxim-Natrium.*

Wir lösten 1,4 g (0,01 Mol + 10%) Cyclohexanonoxim in wenig absol. Benzol und tropften diese Lösung bei gutem Rühren zur Suspension von 0,4 g (0,01 Mol) Natriumamid in 5 ccm absol. Benzol. Nach Abschluss der Reaktion kochten wir, um dieselbe zu vervollständigen, die Mischung am Wasserbade unter Rückfluss 10—15 Minuten. Wir filtrierten die warme Mischung, wuschen mehrmals mit absol. Benzol und trockneten das Produkt im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd. (Es muss rasch gearbeitet werden, da die Substanz schon durch Spuren von Feuchtigkeit zersetzt wird.) Das erhaltene Oxim-Natrium ist ein weisses Pulver. Ausbeute 1,35 g (100% d. Th.).

$C_6H_8ONNa$  (133,0) Ber. Na : 17,3; Gef. Na : 17,1% (Sulfat-Asche).

#### *Cyclohexanonoxim-iso-Valerianat.*

Unter ständigen Rühren und Kühlen liessen wir zur Suspension von 1,5 g (0,01 Mol + 10%) Cyclohexanonoxim-Natrium und 10 ccm absol. Benzol eine Lösung von 1,21 g (0,01 Mol) Iso-Valeriansäurechlorid in 10 ccm absol. Benzol zutropfen. Das ausgeschiedene Natriumchlorid und überschüssige Oxim-Natrium wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen, die Benzollösung im Vakuum bei 40° eingetrocknet und der Rest im Vakuum destilliert. Erhalten 1,9 g einer blassgelben, beim Stehen rot werdenden Flüssigkeit mit aromatischen Geruch. Ausbeute 96,4% d. Th.

$C_{11}H_{20}O_2N$  (198,0) Ber. N.: 7,1; Gef. N : 7,09%.

Die Substanz lieferte nach alkoholisch-alkalischer, wässrig-saurer bzw. wässriger Hydrolyse (durchgeführt wie beim vorigen Versuch) Cyclohexanonoxim in einer Ausbeute von 91—94,5% d. Th.

*Cyclohexanonoxim-Oxalat.*

Die Darstellung erfolgte ähnlich dem vorigem Versuch aus 2,8 g (0,02 Mol +10%) Cyclohexanonoxim-Natrium mit 1,3 g (0,01 Mol) Oxalylchlorid. Das Produkt ist eine schwachgelbe Flüssigkeit, die sich im Vakuum bei 100° zersetzt, ohne zu destillieren. Ausbeute 2,1 g (96,4% d. Th.).

$C_{14}H_{20}O_4N_2$  (280,3) Ber. N : 9,99 ; Gef. N : 10,05%.

Die alkoholisch-alkalische, wässrig-saure und wässrige Hydrolyse führte stets zu Cyclohexanonoxim in über 90-proc. Ausbeute.

*Cyclohexanonoxim-Sulfat.*

Aus 2,8 g (0,02 Mol. +10%) Oximnatrium und 1,3 g (0,01 Mol) Sulfurylchlorid, wie vorher. Das Produkt ist ein blassgrünes Öl, welches nach kurzem Stehen, nadelförmige Kristalle bildend, erstarrt. Ausbeute 2,7 g (94,1% d. Th.) Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 68°. An der Luft tritt nach längerem Stehen Zersetzung ein, indem Oxim frei wird. Beim Lösen in Wasser oder Alkohol zersetzt sich die Verbindung, ebenso im Vakuum bei 80°. Bei den Hydrolysen entsteht Cyclohexanonoxim in 88—90-proc. Ausbeute.

$C_{12}H_{20}O_4N_2S$  (288,36) Ber. N : 9,71, S : 11,11,

Gef. N : 9,72, S : 11,10.

*Cyclohexanonoxim-Sulfit.*

Aus 2,8 g (0,02 Mol. +10%) Oximnatrium und 1,2 g (0,01 Mol) Thionylchlorid. Rotes Öl, welches in einigen Stunden, rote Nadeln bildend, erstarrt. Ausbeute 2,6 g (95,6% d. Th.). Aus Aceton orange-gelbe Nadeln, Schmp. 71°. Im Wasser, an der Luft, im Vakuum bei 80° tritt Zersetzung ein. Bei den Hydrolysen wird mit 85-proc. Ausbeute Cyclohexanonoxim gebildet.

$C_{12}H_{20}O_3N_2S$  (272,3) Ber. N : 10,28, S : 11,17,

Gef. N : 10,34, S : 11,79.

*Disulfid aus Cyclohexanonoxim.*

Aus 2,8 g (0,02 Mol +10%) Oximnatrium mit 1,3 g (0,01 Mol) Schwefelchlorür. Das Produkt, ein orangefarbiges Öl, erstarrt nach kurzer Zeit kristallinisch. Menge 2,7 g (93,7% d. Th.). Aus Aceton goldgelbe Kristalle vom Schmp. 62°. An der Luft tritt sehr rasch Zersetzung ein, ebenso im Vakuum bei 100°. Die Hydrolysen gaben kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch zweier Stoffe, aus welchen wir annähernd gleiche Mengen Cyclohexanonoxim und Cyclohexanon absondern konnten.

$C_{12}H_{20}O_2N_2S_2$  (288,4) Ber. N : 9,71, S : 22,23,  
Gef. N : 9,65, S : 22,23.

*Cyclohexanonoxim-Benzoat.*

Aus 1,1 g (0,01 Mol) Cyclohexanonoxim, 1,1 g (0,01 Mol + 50%) absol. Pyridin und 2,1 g (0,01 Mol + 50%) Benzoylchlorid, wie beim Azetat. Ausbeute 1,9 g kristallinisches Produkt, 91,2% d. Th. Aus Alkohol mit Wasser blassgelbe Kristalle vom Schmp. 58°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Erwärmt bei 177° tritt Zersetzung ein. Das Produkt liefert bei alkoholisch-alkalischer und wässriger Hydrolyse Cyclohexanonoxim in 90—92-proc. Ausbeute, bei der wässrig-sauren Hydrolyse entsteht beinahe quantitativ Cyclohexanon.

$C_{13}H_{15}O_2N$  (217,26) Ber. N : 6,45,  
Gef. N : 6,45, Mol. Gew.: 207,5 (Rast).

*Cyclohexanonoxim-carbonsaures Aethylester.*

Aus 1,5 g (0,01 Mol + 10%) Oximnatrium und 1 g (0,01 Mol) chlorkohlensaurem Aethylester. Blassgelbe Flüssigkeit mit angenehmem, esterartigem Geruch; Ausbeute 1,68 g (90,8% d. Th.). Im Vakuum bei 140° — unter teilweiser Zersetzung — destillierbar. Das Produkt liefert bei alkoholisch-alkalischer und wässriger Hydrolyse in 90—92-proc. Ausbeute Cyclohexanonoxim, bei wässrig-saurer Hydrolyse in 91-proc. Ausbeute Cyclohexanon.

$C_9H_{15}O_3-N$  (185,2) Ber. N : 7,56, Gef. N : 7,57.

*Cyclohexanonoxim-Benzolsulfonat.*

Aus 1,5 g (0,01 Mol + 10%) Oximnatrium und 1,7 g (0,01 Mol) Benzolsulfochlorid. Nach Verflüchtigung des Benzols blieb ein weisser Kristallbrei zurück, der niedrig schmolz. Ausbeute 2,5 g (beinahe quantitativ). Die Verbindung ist aus Benzol bei starker Kühlung kristallisierbar, Schmp. 16°. Die Kristalle zerfließen bei Zimmertemperatur und nach kurzer Zeit erfolgt ohne äusseren Einfluss die Umlagerung mit explosionsartiger Geschwindigkeit. In wässriger, alkoholischer, sogar in benzolischer Lösung vollzieht sich die Umlagerung auch, mit verschiedener Geschwindigkeit, Wärme und Wasserspuren wirken beschleunigend. In benzolischer Lösung mit wasserfreiem Na-Sulfat im Eisschrank bleibt die Verbindung mehrere Wochen unverändert. Bei den Hydrolysen liefert das Produkt stets  $\epsilon$ -Aminocapronsäure-Lactam in 75—79-proc. Ausbeute.

$C_{12}H_{15}O_3NS$  (253,3) Ber. N : 5,53, Gef. N : 5,61.

*Cyclohexanonoxim- $\beta$ -Naphtalinsulfonat.*

Aus 1,5 g (0,01 Mol +10%) Oximnatrium und 2,2 g (0,01 Mol)  $\beta$ -Naphtalinsulfochlorid. Weiße Kristalle, Ausbeute 2,9 g (95,7% d. Th.). Umkristallisation bei starker Kühlung aus Benzol oder aus benzolischer Lösung nach Zusatz von Ligroin. Schmp. 51°. Auf 53° erwärmt, erfolgt heftige Umlagerung; diese vollzieht sich auch bei Zimmertemperatur, ja sogar in Lösungen, aber viel weniger heftig. Bei den verschiedenen Hydrolysen entsteht in 77,5—80 proc. Ausbeute stets  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure-Lactam.

$C_{16}H_{17}O_3NS$  (303,3) Ber. N: 4,51, Gef. N: 4,62.

*Cyclohexanonoxim-p-Toluolsulfonat.*

Aus 1,5 g (0,01 Mol +10%) Oximnatrium und 1,9 g (0,01 Mol) p-Toluolsulfochlorid. 2,6 g (97,3% d. Th.) weiße nadelige Kristalle. Die Verbindung kann aus Benzol bei starker Kühlung kristallisiert werden, fällt aber auch aus benzolischer Lösung durch Ligroin aus. Schmp. 66°; auf 80° erhitzt erfolgt Umlagerung; diese tritt auch bei Zimmertemperatur oder in Lösungsmitteln ein, jedoch mit viel geringerer Heftigkeit. Bei den verschiedenen Hydrolysen entsteht in 77—79 proc. Ausbeute  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure-Lactam.

$C_{13}H_{17}O_3NS$  (267,3) Ber. N: 5,24, Gef. N: 5,22.

*Cyclohexanonoxim-o-Toluolsulfonat.*

1,5 g Oximnatrium und 1,9 g o-Toluolsulfochlorid. Blassgelbe Flüssigkeit; erleidet bei 120° eine Umlagerung, ebenso im Vakuum. Die Umlagerung erfolgt auch bei Zimmertemperatur, jedoch langsam. Bei den Hydrolysen erhielten wir immer  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure-Lactam in 76—79 proc. Ausbeute.

Ber. N: 5,24, Gef. N: 5,25.

*Picrinsäureester des Cyclohexanonoxims.*

Aus 1,5 g (0,01 Mol +10%) Oximnatrium und 2,4 g (0,01 Mol) Pikrylchlorid. Ausbeute 3,1 g (95,6% d. Th.). In Benzol unlösliches gelbes Produkt, aus Aceton umkristallisiert Schmp. 83°. Wird das geschmolzene Oximpikrat weiter erhitzt, so bildet sich bei 104° ein Laktampikrat und die Schmelze erstarrt wieder. Bei den Hydrolysen erhielten wir immer Cyclohexanonoxim.

$C_{12}H_{12}O_7N_4$  (324,2) Ber. N: 17,28, Gef. N: 17,33.

*Umlagerung in das N-Picryl-Lactam:* — 0,01 Mol Cyclohexanonoxim-Picrinsäureester in 25 ccm Aethylendichlorid gelöst, kochten wir 5 Stunden lang, verflüchtigten das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisierten den Rest aus Chloroform oder Alkohol. Lichtgelbe Kristalle, Schmp. 175°. Über 230° erhitzt, tritt Verpuffung ein.

$C_{12}H_{12}O_7N_4$  (324,2) Ber. N: 17,28, Gef. N: 17,32, Mol. Gew.: 326 (Rast).

Tabelle I.

Nummer	Zur Umlagerung verwendete Säure	ccm oder g	Bemerkung	Umlagerungsprodukt	Ausbeute		Auf 1 Mol. Oxim fallende	
					g	% d. Th.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O Mol
1.*	Ruzickasche H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 ccm	—	Laktam	2,0	40,0	3,44	3,8
2.	«	20 «	—	Laktam	1,7	34,0	6,88	7,6
3.	«	5 «	—	Laktam	2,1	42,0	1,72	1,9
4.	«	2,5 «	—	Laktam	2,1	42,0	0,86	0,95
5.	«	1,25 «	Verkohlung	Laktam	1,6	32,0	0,43	0,47
6.	«	1 «	«	Oxim + Laktam	1,1	22,0	0,34	0,3
7.	2,5 ccm Ruzickasche Säure + 1 ccm H <sub>2</sub> O	3,5 «	einige Minuten kochen	Laktam	2,1	42,0	0,86	2,2
8.	2,5 ccm + 1,5 ccm H <sub>2</sub> O	4 «	1 Minute kochen	Laktam	2,1	42,0	0,86	2,8
9.	2,5 ccm + 2 ccm H <sub>2</sub> O	4,5 «	einige Min. kochen	Oxim	4,8	96,0	0,86	3,5
10.	2,5 ccm + 2,5 ccm H <sub>2</sub> O	5 «	«	Oxim	4,8	96,0	0,86	4,1
11.	1,2 ccm + 0,7 ccm H <sub>2</sub> O	1,7 «	«	verkohlt	—	—	0,34	1,25
12.	89 proz. Phosphorsäure	10 «	—	Laktam	2,3	46,0	—	—
13.	Konz. HCl	10 «	kochen	Oxim	4,8	96,0	—	—
14.	Chlorsulfonsäure	10 «	in CHCl <sub>3</sub> , unter Eiskühlung	Oxim	4,4	88,0	—	—
15.	«	5 «	in Azetylendichlorid, Eiskühlung	Oxim	4,4	88,0	—	—
16.	Sulfurylchlorid	5 «	in CHCl <sub>3</sub> , Eiskühlung	Flüssigkeit von stechendem Geruch	4,6	—	—	—
17.	Thionylchlorid	10 «	in absol. Benzol, Eiskühlung	Laktam + Oxim	4,3	86,0	—	—
18.	«	5 «	in CHCl <sub>3</sub> , Eiskühlung	Laktam	2,6	52,0	—	—
19.	Schwefelchlorür	5 «	«	verharzt	—	—	—	—
20.	Benzolsulfonsäure	10 g	—	Oxim	3,7	74,0	—	—
21.	p-Toluolsulfonsäure	5 g + 1 ccm H <sub>2</sub> O	—	Oxim	3,8	76,0	—	—
22.	p-Toluolsulfochlorid	5 g	schwaches Erwärmen	verharzt	—	—	—	—
23.	β-Naphtalinsulfosäure	5 g	—	Oxim	3,8	76,0	—	—
24.	Eisessig	5 ccm	—	Oxim	4,5	90,0	—	—
25.	Azetylchlorid	5 «	—	verkohlt, zersetzt	—	—	—	—

\* Der Versuch wird nach Ruzicka mit 84,8 proz. Schwefelsäure durchgeführt.



Tabelle II.

Gruppe	Nummer	Verbindung	Stickstoff (mikro Dumas) ber. gef.		Schmp.	Sdp. oder Spaltung	Reinheit aus Esterzahl	Aktiver Sauerstoff	Bemerkungen	Alkalisch-alkoholische Hydrolyse		Saure-wässrige Hydrolyse		Hydrolyse mit Wasser	
			Produkt	Ausb. %						Produkt	Ausb. %	Produkt	Ausb. %		
a	1	Cyclohexanon-oxim-Acetat	9,03	9,05	Flüssig- keit	130°/20 mm	100,7	0,0	—	Oxim	90,0	Oxim	87,75	Oxim	90,81
	2	Cyclohexanon-oxim-iso-Valerianat	7,10	7,09	«	146°/20 mm	99,4	0,0	—	Oxim	92,97	Oxim	94,64	Oxim	90,74
b	3	Dicyclohexanon-oxim-Oxalat	9,99	10,05	«	100°, Vak. Spaltung	100,0	0,0	—	Oxim	89,65	Oxim	91,99	Oxim	90,80
	4	Dicyclohexanon-oxim-Sulfat	9,71	9,72	68°	80°, «	100,05	0,0	—	Oxim	89,92	Oxim	88,72	Oxim	89,34
	5	Dicyclohexanon-oxim-Sulfit	10,28	10,34	71°	80°, «	99,67	0,0	—	Oxim	83,03	Oxim	84,89	Oxim	85,69
	6	Disulfid aus Cyclohexanon-oxim	9,71	9,65	62°	100°, «	99,82	0,0	—	Oxim + Cyclohex.	49,21 46,41	Oxim + Cyclohex.	45,61 48,28	Oxim + Cyclohex.	46,49 48,08
c	7	Cyclohexanon-oxim-Benzoat	6,45	6,45	58°	170°, «	97,83	79,32	—	Oxim	91,82	Cyclohexanon	99,72	Oxim	89,98
	8	Cyclohexanon-oxim-carbonsaures Aethyl-ester	7,56	7,57	Flüss.	140°/20 mm teilw. Zers.	99,93	80,34	—	Oxim	89,32	Cyclohexanon	91,30	Oxim	91,31

Tabelle II. (Fortsetzung).

Gruppe	Nummer	Verbindung	Stickstoff		Schmp.	Sdp. oder Spaltung	Reinheit aus Esterzahl	Aktiver Sauerstoff	Bemerkungen	Alkalisch-alkoholische Hydrolyse		Saure-wässrige Hydrolyse		Hydrolyse mit Wasser	
			ber.	gef.						Produkt	Ausb. %	Produkt	Ausb. %	Produkt	Ausb. %
d	9	Cyclohexanonoxim-Benzolsulfonat	5,53	5,61	16°	bei 24° Umlagerung	99,87	18,20	Bei der alkohol. Hydrolyse Nebenprod. : Picolin und ungesättigtes Nitril	Laktam*	77,87	Laktam	75,22	Laktam	79,64
	10	Cyclohexanonoxim-β-Naphthalinsulfonat	4,51	4,62	51°	bei 53° Umlagerung	99,95	21,33	Lagert sich bei Zimmertemp. von selbst um	Laktam*	78,36	Laktam	77,62	Laktam	79,95
	11	Cyclohexanonoxim-p-Toluolsulfonat	5,24	5,22	66°	bei 80° Umlagerung	99,93	23,92	«	Laktam*	78,94	Laktam	76,85	Laktam	78,76
	12	Cyclohexanonoxim-o-Toluolsulfonat	5,24	5,25	Flüss.	bei 120° Umlagerung	100,01	17,13	«	Laktam*	77,30	Laktam	76,58	Laktam	78,87
	13	Cyclohexanonoxim-Pikrinsäure-Ester	17,28	17,32	83°	bei 104° Umlagerung	100,0	0,0	Die Umlagerung erfolgt nur durch Erwärmen	Oxim	87,95	Oxim	88,0	Oxim	89,22
	14	ε-N-Picrylaminocapronsäures Lactam	17,28	17,32	175°	verpufft ober 230°	99,93	14,27	—	Laktam	78,90	Laktam	76,81	Laktam	78,38

\* = Bei den mit \* bezeichneten Versuchen wurde die alkalische Hydrolyse nicht mit alkoholischem, sondern mit wässrigem Alkali durchgeführt.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die durch Einwirkung verschiedener Säuren und Säurechloride erfolgende Beckmannsche Umlagerung des Zyklohexanonoxims studiert.

Gegenüber den Literaturangaben (10,11) wurde festgestellt, dass das Umlagerungsprodukt schon durch Anwendung von 0,86 Molen Schwefelsäure auf ein Mol Oxim in guter Ausbeute gewonnen werden kann, weiterhin, dass die erforderliche Mindestkonzentration der Schwefelsäure nicht 75%, sondern 63,3% beträgt.

Es wurde festgestellt, dass zur Umlagerung des Oxims ausser den in der Literatur angegebenen Reagenzien ( $P_2O_5$ ,  $PCl_3$ ) auch Phosphorsäure mit gutem Erfolg anwendbar ist. Thionylchlorid bewirkt ebenfalls eine Umlagerung, doch hängt hier der Grad der Umlagerung vom Lösungsmittel ab.

Durch Einwirkung verschiedener Säurechloride auf Cyclohexanonoxim-Natrium konnten bisher unbekannte Ester des Cyclohexanonoxims dargestellt werden. Die erhaltenen Ester lassen sich auf Grund ihrer Eigenschaften in folgende vier Gruppen teilen:

a) Zur ersten Gruppe gehören diejenigen Oxim-Ester, welche bei der Hydrolyse das Oxim zurückliefern.

b) Die zweite Gruppe bilden Oxim-Ester der zweiwertigen Säuren; diese verhalten sich — abgesehen von Disulfid-Verbindung — bei der Hydrolyse den Oxim-Estern der ersten Gruppe ähnlich.

c) Die Oxim-Ester der dritten Gruppe liefern als Hydrolysenprodukt Cyclohexanon und Persäure bzw. Wasserstoffperoxyd.

d) Zur vierten Gruppe gehören die zur Beckmannschen Umlagerung neigenden Oxim-Ester.

## LITERATUR

1. Csürös Z., Zech K. u. Zech S., geb. Binder: Acta Chimica Hungarica I, 83—93 (1951)
2. Wallach O.: Annalen 332, 342 (1904).
3. Boehringer C. H.: E. P. 309, 949; Chem. Zbl. 1930. I. 287.
4. Beckmann E.: Ber. 19, 988 (1886); 20, 1507, 2580 (1887).
5. Wallach O.: Annalen 278, 302 (1893); Chem. Zbl. 1894. I. 1031.
6. Chapmann A. W. u. Howis C. C.: Journ. Chem. Soc., London 136, 806 (1933); 137, 1550 (1934); 138, 1223 (1935); 139, 448 (1936).
7. Wallach O.: Annalen 324, 281 (1902); s. auch Baeyer A.: Annalen 278, 103 (1893).
8. Sommer F., Schulz O. F. u. Nassau M.: Z. anorg. allg. Chem. 147, 142 (1925); Chem. Zbl. 1925. II. 1942.
9. Wallach O.: Annalen 309, 3 (1899); Chem. Zbl. 1899. II. 946.
10. Du Pont de Nemours: It. P. 377, 237; Chem. Zbl. 1942. I. 2197.
11. Ruzicka L.: Helv. Acta Chim. IV, 477 (1921); Chem. Zbl. 1921. III. 659.
12. Titherley J.: Journ. Chem. Soc., London 71, 461 (1897).

## АЦИЛДЕРИВАТЫ ЦИКЛО-ГЕКСАНООКСИМОВ

З. Чюреш, К. Цех, Д. Дели, Э. Залаи, ур. Шомоди.

Технологический Институт по органической химии, Политехникум в Будапеште.

(Материал лекции, прочитанной в Венгерской Академии Наук 21-го апреля 1947-го года.)

## РЕЗЮМЕ

Предметом исследования было взято Беккмановое преобразование, которое можно наблюдать при действии разных кислот и хлорных кислот на циклогексанооксим. В противоречии с литературными данными (10, 11) можно наблюдать, что преобразование с обильным выходом происходит уже под действием 0,86 моля серной кислоты и хороший выход получается при уменьшении концентрации серной кислоты с 75%-ов на 63,4%. Кроме приведенных в литературе химических веществ ( $P_2O_5$ ;  $PCl_3$ ) преобразование хорошо идет и с фосфорной кислотой. Хлористый тионил также действует, но степень действия зависит от растворителя.

Из циклогексанола натрия мы при помощи разных хлорных кислот изготовили много до сего времени не известных оксимовых эфиров. По своим свойствам эти эфиры подразделяются на четыре группы, а именно:

а) такие сложные оксимовые эфиры, которые при гидролизе дают оксим (циклогексаноацетат и изовалерианат);

б) сложные эфиры двухвалентных кислот, при гидролизе которых получается также оксим, за исключением одного производного дисульфида, (дициклогексаноноксалат, — сульфат, — сульфит, дисульфит.) Из последнего при гидролизе, за исключением оксимона, образуется также и циклогексанон,

в) такие сложные циклогексанон эфиры, которые при гидролизе дают циклогексанон и надкислоту или перекись водорода (бензоат циклогексаноноксима и углекислый этиловый эфир);

г) сложные эфиры оксима способные преобразоваться по Беккману (бензосульфонат циклогексаноноксима сульфонат нафталина, пикрат, сульфонат *p*- и *o*-толуола).

# ÜBER DAS SCHWEFELSAURE ESTERSALZ DES CYCLOHEXANONOXIMS

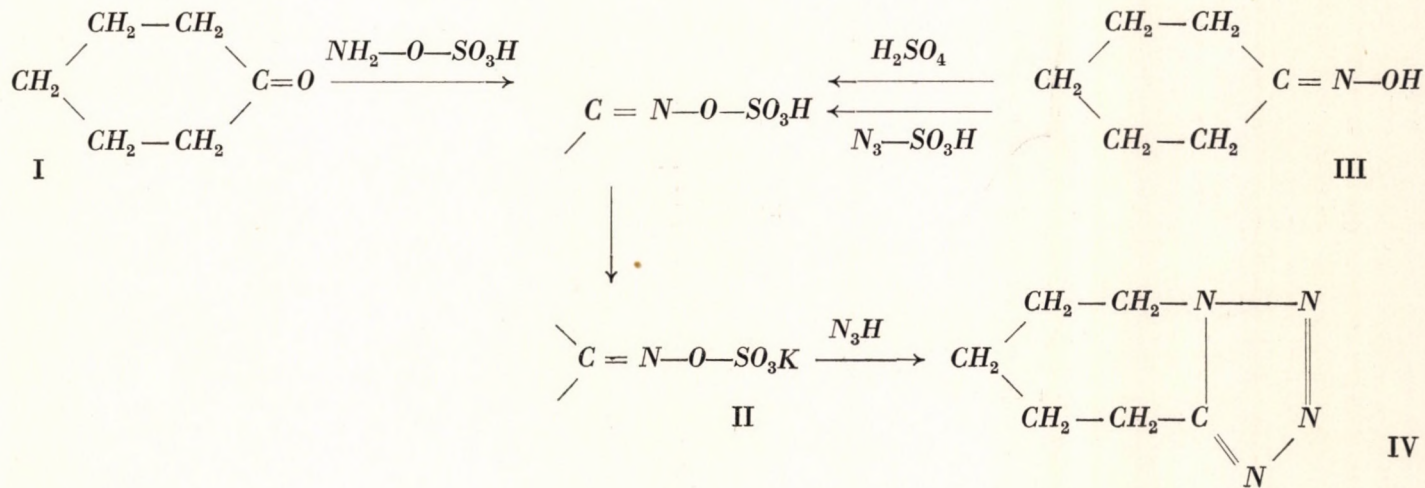
ZOLTÁN CSÜRÖS, KONSTANTIN ZECH † UND SÁRA ZECH, GEB. BINDER,\*  
(Org.-chem. technologisches Institut der Technischen Hochschule Budapest.)

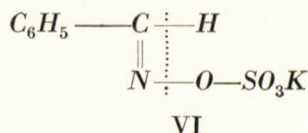
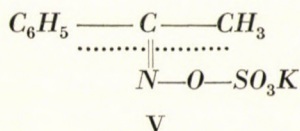
Nach Patenten der *Knoll A. G.* (1) lassen sich saure Schwefelsäureester hydrocyclischer Ketoxime durch Behandlung mit Stickstoffwasserstoffsäure in Tetrazolderivate überführen. Die sauren Schwefelsäureester werden aus Ketoximen durch bekannte Veresterungsmethoden oder auch aus den Ketonen mit Sulfoperamidsäure (2) hergestellt. Die an sich unbeständigen freien sauren Ester bilden recht stabile Alkalisalze und das Kaliumsalz des sauren Schwefelsäureesters des Cyclohexanonoxims der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_4NSK$  kann mit gutem Erfolg zur Herstellung des Pentamethylentetrazols (IV) benützt werden.

Es ist nun bekannt, dass Cyclohexanonoxim (III) selbst oder das daraus durch Umlagerung entstehende  $\epsilon$ -Aminocapronsäurelactam (VII) nicht imstande ist, mit Stickstoffwasserstoffsäure Pentamethylentetrazol zu bilden, und es erscheint daher berechtigt anzunehmen, dass den obigen sauren Schwefelsäureestern in dem Pentamethylentetrazol-Verfahren eine besondere reaktionsmechanische Rolle zukommt. Die Wahrscheinlichkeit dieser Vermutung wird anscheinend besonders verstärkt durch die Beobachtung (3), dass aus der Reaktion, bei der freies Cyclohexanonoxim mit Hilfe von Azidosulfosäure in einem Schritt zu IV umgesetzt wird, ein Zwischenprodukt als Kaliumsalz ebenfalls von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_4NSK$  isoliert werden kann.

Die Formulierung des Salzes als die eines Cyclohexanonoxim-Schwefelsäureester-Kaliums (II) kann jedoch nicht als sicher angesehen werden. Das Salz ist gegen Alkalien recht empfindlich und spaltet, mit Mineralsäuren hydrolysiert, nicht Sulfoperamidsäure ab, was daran leicht zu erkennen ist, dass aus zuge-setzter Kaliumjodidlösung kein oder nur ganz wenig Jod abgeschieden wird. Nach *Sommer, Schulz und Nassau* (5) sind die Salze der sauren Schwefelsäureester der Ketoxime gegen Alkalien beständig und geben bei der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren Sulfoperamidsäure frei (V). Dagegen sollen die entsprechenden, ebenfalls alkalibeständigen Aldoxim-Schwefelsäureestersalze bei der Hydrolyse keine Sulfoperamidsäure, sondern — angeblich unter Nitrilbildung (VI) — nur Schwefelsäure, bzw. Kaliumhydrosulfat abspalten.

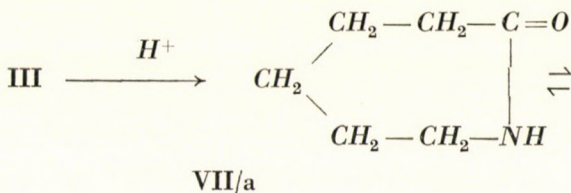
\* Die Arbeit wurde im Jahre 1943 durchgeführt und der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 21. April 1947 vorgelegt.

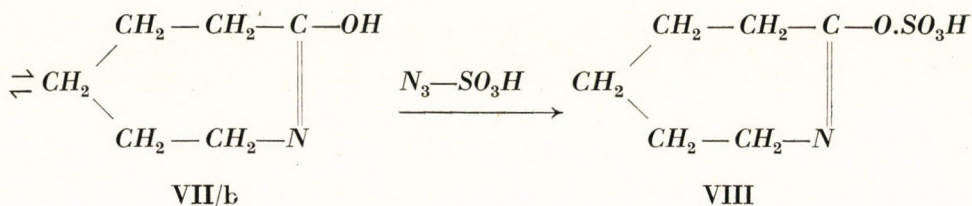




Da hiernach die Eigenschaften des von uns untersuchten Salzes jenen der Aldoximschwefelsäureestersalze näherzustehen schienen, haben wir zunächst die Hydrolyse des Benzaldoxim-Schwefelsäureestersalzes untersucht. Es liess sich feststellen, dass in dem Ansatz aktiver Sauerstoff zwar nachweisbar ist, jedoch in einer Menge, die — selbst nach zehntägiger Reaktionsdauer — weit hinter der für die Abspaltung von einem Mol Sulfoperamidsäure berechneten zurückbleibt. Benzonitril liess sich in dem Ansatz jedoch nicht nachweisen. Der Ätherextrakt enthält nur stickstoff-freies Material, ein Zeichen, dass bei der Hydrolyse wahrscheinlich Benzaldoxim entsteht, welches dann weiter zu Benzaldehyd zerfiel. War nun wirklich die primär erfolgende Spaltung der *N*-*O* Bindung in VI der Grund dafür, dass Benzaldoxim-Schwefelsäureester-Kalium bei der Hydrolyse keine Sulfoperamidsäure liefert, so konnte angenommen werden, dass durch ähnliche Hydrolyse des von uns untersuchten Salzes, wenn dieses wirklich ein Cyclohexanonoxim-Schwefelsäureestersalz sein sollte, vielleicht Cyclohexanonoxim entstehen würde. Letzteres sollte kraft seiner Fähigkeit, die Fehlingsche Lösung zu reduzieren, leicht nachweisbar sein. Die Ansätze zeigten nach der Hydrolyse kaum 10% des erwarteten Reduktionswertes, dafür aber erhielten wir beim Ausschütteln mit Äther oder Chloroform ein kristallisierbares, stickstoffhaltiges Produkt, welches sogleich als  $\varepsilon$ -Aminocapronsäurelactam (VII) erkannt wurde. Das geringe Jodausscheidungsvermögen der Hydrolysate des untersuchten Salzes erklärt sich somit durch Bildung des obigen Lactams, die es nicht gestattet, den Schwefelsäurerest mitsamt dem Stickstoff abzuspalten.

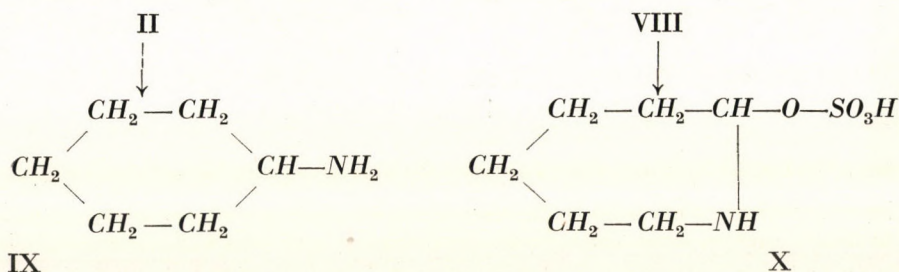
Es ist nun bekannt, dass Cyclohexanonoxim in Gegenwart von Mineralsäuren eine Beckmannsche Umlagerung zu  $\varepsilon$ -Leucinlactam (VII) erleidet (6). Zu einer solchen Umlagerung ergab die Herstellung des untersuchten Salzes aus Cyclohexanonoxim mit Azidosulfonsäure bereits eine Möglichkeit (4). Das Schwefelsäureestersalz könnte demnach auch ein Derivat (VIII) des Umlagerungsprodukts sein :





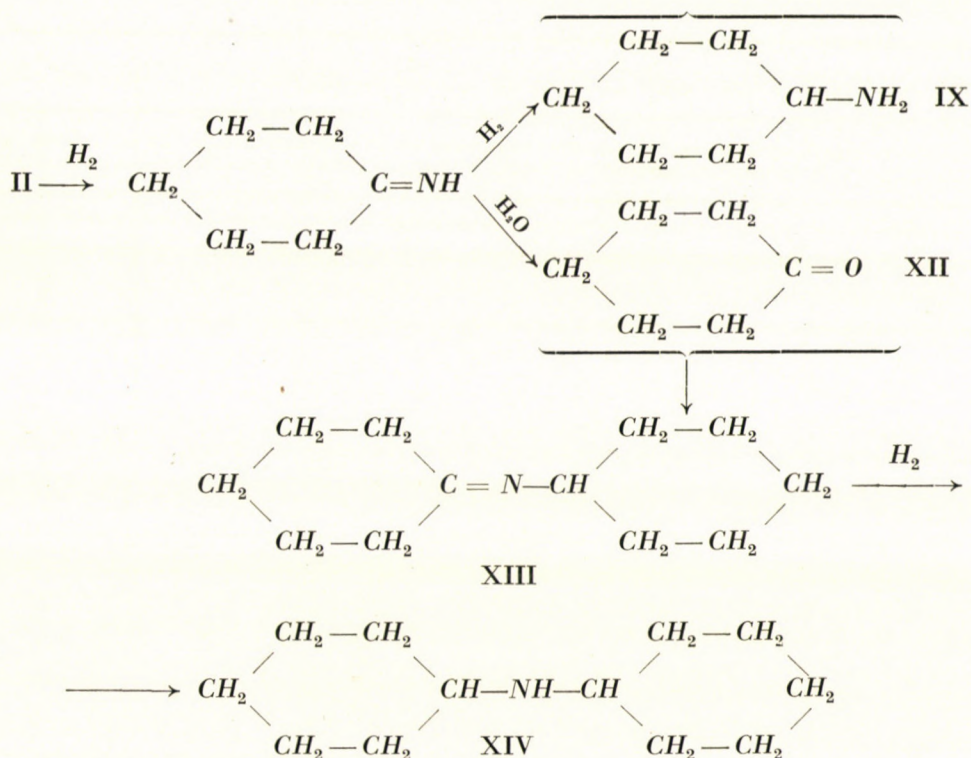
Um die Entstehung eines sicherlich nach II gebauten Cyclohexanonoxim-Schwefelsäureestersalzes zu gewährleisten, versuchten wir die Gewinnung des Salzes unter Ausschaltung einer möglichen Umlagerung III→VII zu bewerkstelligen. Zu diesem Zweck haben wir Cyclohexanonoxim in Gegenwart der äquivalenten Menge Alkali — nach Angaben der *Knoll A. G.* (1) — mit Sulfo-peramidsäure umgesetzt. Die Ausbeute erreichte in diesem Fall kaum 8% d. Th., doch liess sie sich durch Ersatz des Alkalis gegen Alkalihydrocarbonat bis auf 50% steigern. Zu unserer Überraschung erwies sich das in dieser Weise gewonnene Salz durchaus identisch mit dem aus Cyclohexanonoxim und Azidoschwefelsäure bereiteten Produkt.

Die Wahl zwischen den beiden Strukturmöglichkeiten II und VIII wurde durch katalytische Hydrierung des Salzes getroffen. Oxime lassen sich bekanntlich leicht bis zu den entsprechenden Aminen hydrieren. Auch bei der Hydrierung des Schwefelsäureestersalzes des Acetphenonoxims (V) konnten wir ohne jede Schwierigkeit ein Amingemisch erhalten, welches das erwartete primäre und das entsprechende sekundäre Amin in einem Verhältnis 1 : 9 enthielt. Das von uns untersuchte Schwefelsäureestersalz sollte demnach bei der Hydrierung entweder das Amin (IX) oder aber 2-Aza-cycloheptanol-Schwefelsäureester-Kalium (X) ergeben.



Bei der Hydrierung nahm das Schwefelsäureestersalz zwei Mol Wasserstoff, und zwar das erste Mol mit erheblich höherer Geschwindigkeit, auf. Das Produkt war ein Amingemisch, aus welchem mit Hilfe der Hinsbergschen Benzolsulfochlorid-Methode 84% desselben als Dicyclohexylamin (XIV) erkannt und isoliert wurde. Letzteres scheint also aus einem nach II gebauten Schwefelsäureestersalz hervorzugehen. Die überwiegende Bildung von sekundärem Amin erhält in der folgenden Reaktionsfolge eine zwanglose Deutung :





Die von *Kindler* (7) empfohlene Abänderung der Hydrierungsmethode zur Erzielung einer günstigeren Ausbeute an primärem Amin — durch Zurückdrängen der Hydrolyse des intermediären Imins zur Oxoverbindung — führte hier nicht zum Ziel, obwohl sich diese Art der Hydrierung bei dem Acetophenonoxim-Schwefelsäureestersalz auch nach unseren Erfahrungen sehr gut bewährt.

Das untersuchte Schwefelsäureestersalz ist also nach unseren Befunden nach II gebaut und leitet sich unmittelbar von Cyclohexanonoxim, im Sinne III → II ab, ohne jedwede Umlagerung des ersteren. Die für ein Ketoxim-Schwefelsäureestersalz unerwartete Empfindlichkeit gegen Alkalien findet ihre Erklärung darin, dass dieses nicht nur von Säuren, sondern — wie wir finden — auch von Alkalien unter Abspaltung von Kaliumbisulfat bzw. Kaliumsulfat und anschließender Umlagerung in VII umgewandelt wird.

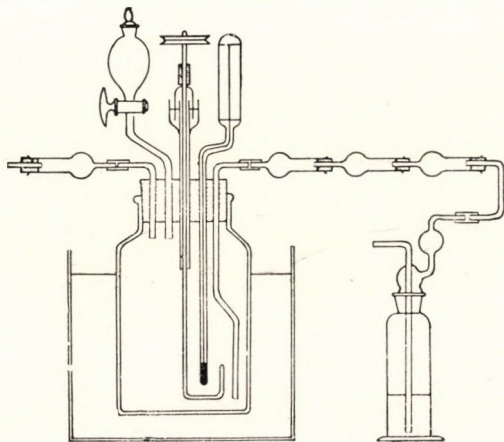
Es wird somit erklärlich, warum Cyclohexanonoxim oder ε-Leucinlactam mit Stickstoffwasserstoffsäure kein IV zu bilden imstande ist und diese Eigenschaft anscheinend allein dem Schwefelsäureestersalz zuzukommen scheint. Die Reaktion der ersteren bis zu Pentamethylentetrazol wird von dem beim Umsatz entstehenden Wasser verhindert. Im Falle des Schwefelsäureestersalzes ist dies nicht der Fall, denn dort spaltet sich in der Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure anstelle von Wasser Kaliumhydrosulfat ab. Es ergab sich

daher von selbst, den Umsatz des Cyclohexanonoxims und des  $\epsilon$ -Leucinlactams mit Stickstoffwasserstoffsäure auch in Gegenwart von wasserbindenden Mitteln (Phosphorpenoxyd, Phosphoroxchlorid, Phosphortrichlorid, Sulfurylchlorid, Zinkchlorid u. a. m.) zu untersuchen. Wie zu erwarten war, entsteht in diesen Fällen auch aus dem sonst nicht reagierenden Oxim und Lactam Pentamethylen-tetrazol, wenn auch in wechselnden Ausbeuten.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

### *Cyclohexanonoxim-Schwefelsäureester-Kalium (II)*

a) *Aus Cyclohexanonoxim mit Azidosulfonsäure*<sup>3</sup>: Die Reaktion wurde in dem abgebildeten Apparat (siehe Abb.) ausgeführt. Einer Lösung von 47 g Chlorsulfonsäure in 63 ccm absol. Chloroform wurden unter Kühlung 260 ccm 2,34-n in Chloroform gelöste Stickstoffwasserstoffsäure in 15 Minuten derart



eingetropt, dass die Temperatur  $+10^\circ$  nicht übersteigen soll. 10. Min. nach beendetem Eintropfen wurde scharf getrocknete Luft in starkem Strome durchgesaugt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur auch weiterhin unter  $+10^\circ$  bleibe. Nach etwa 90 Min. Durchlüften zeigte die unter der Chloroformschicht angesammelte Azidosulfonsäure keine Chloridreaktion. Jetzt wurden, ebenfalls unterhalb  $+10^\circ$ , 90 g (1 Mol + 100%) Cyclohexanonoxim, in 150 ccm absol. Chloroform gelöst, zugetropft und das Reaktionsgemisch innerhalb 30 Min. bis auf  $45^\circ$  erwärmt. Diese Temperatur wurde nun 3 Stdn. lang beibehalten. Die anfangs klare blaue Lösung verfärbt und trübt sich während dieser Zeit. Das wieder auf  $+10^\circ$  gekühlte Gemisch wird bei dieser Temperatur zunächst mit 150 g Baryumcarbonat versetzt, dann werden langsam 350 ccm Wasser zugetropft. Nach Zugabe des Wassers liess man die Temperatur bis auf  $+15^\circ$  ansteigen und nach Aufhören der Gasentwicklung wurde das Gemisch centrifugiert. Die abgehobene wässrige Schicht — vereinigt mit dem in derselben Weise erhaltenen Waschwasser des Niederschlags — wird mit 300 ccm gesättigter

Kaliumsulfat-Lösung vermischt. Der Niederschlag wurde durch Centrifugieren entfernt und die erhaltene klare Lösung unter vermindertem Druck, bei 40° Badtemperatur, eingedampft. Der pulverige Rückstand wurde dann mit 150 ccm 96-proc. Alkohol ausgezogen und die warme alkoholische Lösung in angewärmter Röhre centrifugiert. Die klare Lösung wird dann abgehoben und mit Eis gekühlt, während das Schleudergut noch 2-mal mit je 50 ccm in obiger Weise wieder ausgezogen wird. Aus dem ersten Auszug kristallisieren 21,4, aus den beiden letzteren zusammen 2,6 g (insgesamt 26% d. Th.) des Schwefelsäureestersalzes.

$C_6H_{10}O_4NSK$  (231.305) Ber. N : 6,06, S : 13,87, K : 16,92,

Gef. N : 6,21, S : 13,64, K : 16,84.

b) Aus Cyclohexanon mit Sulfoperamidsäure : 11,3 g (0,1 Mol) Sulfoperamidsäure wurden in 23 g Eis gelöst und in einer Kältemischung gekühlt. Nun werden 9,8 g (0,1 Mol) Cyclohexanon und soviel konz. Kaliumhydrocarbonat-Lösung unter starkem Rühren zugetropft, dass das Gemisch eben neutral reagiere. Das Rühren wird kurze Zeit fortgesetzt, dann wird der entstandene Brei im Vakuum völlig ausgetrocknet und schliesslich mit Alkohol mehrmals ausgezogen. Aus den Auszügen kristallisiert das Produkt in farblosen Nadelchen. Ausbeute 11,6 g (50% d. Th.).

#### Saure Hydrolyse :

a) 0,231 g II wurden in 10 ccm 0,1-n Salzsäure gelöst und die Lösung 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde 5-mal mit je 3 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden eingedampft und der Rückstand sublimiert. Schmp. 64°, nach Umkristallisieren aus Ligroin 68°. Schmp. des Gemisches mit authentischem  $\epsilon$ -Leucinlactam (VII) : 68°. Ausbeute 97 mg (86,5% d. Th.).

b) Der gleiche Ansatz wurde mit 10 ccm 12,5-proc. Kaliumjodidlösung drei Tage bei Zimmertemperatur in zugeschmolzenem Röhrchen aufbewahrt, nachher geöffnet und in ein Becherglas gespült. Die Titrierung mit 0,1-n Thio-sulfatlösung ergab nur 1,75% der berechneten Menge an ausgeschiedenem Jod.

c) 102,2 mg II (entsprechend 50 mg Cyclohexanonoxim) wurden mit verschiedenen Säuremengen hydrolysiert, die Lösung dann neutralisiert, auf 20,0 ccm aufgefüllt und das Reduktionsvermögen nach dem Bertrandschen Verfahren ermittelt. Verbrauchte wurde 1,1 ccm 0,1-n  $KMnO_4$ . 50 mg Cyclohexanonoxim verbrauchten im Parallelversuch : 9,0 ccm 0,1-n  $KMnO_4$ .

Alkalische Hydrolyse : 0,231 g II wurden in 1 ccm Wasser gelöst und bei Wasserbadtemperatur gegen Phenolphthalein mit 0,1-n Natronlauge titriert. Verbrauch : 9,6 ccm. Die Lösung wurde, wie oben, mit Chloroform wiederholt ausgezogen und aus dem Auszug durch Eindampfen und anschliessende Sublimierung 0,1012 g  $\epsilon$ -Leucinlactam (VII) vom Schmp. und Misch-Schmp. 68° isoliert.

*Benzaldoximschwefelsäureester-Kalium (VI).*

Es wurden nach der Vorschrift von *Sommer, Schulz und Nassau* (5) 5 g in 20 ccm eiskaltem Wasser gelöste Sulfoperamidsäure unter gutem Rühren mit einem Gemisch von 4,7 g Benzaldehyd und einer eiskalten Lösung von 2,5 g Kaliumhydroxyd und 10 ccm Wasser vermischt (Aussenkühlung). Nach 10—15 Min. wurde der Kristallbrei abgesaugt, 3-mal mit je 5 ccm eiskaltem Wasser, 2-mal mit je 5 ccm Benzol gewaschen. Das Produkt (7,8 g; 74% d. Th.) wurde im Vakuumexsikkator über Kalk und Paraffin getrocknet.

*Saure Hydrolyse*: 0,3552 g VI wurde mit 20 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (1 : 5) versetzt, dann 10 ccm einer 12,5-proc. Kaliumjodidlösung zugegeben und 10 Tage lang in zugeschmolzener Fiole stehengelassen. Das ausgeschiedene Jod verbrauchte 7,3 ccm 0,1-n Thiosulfat (23,4% der berechneten 29,7 ccm). Die titrierte Lösung wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der Auszug wurde mit einer konc. Kaliumcarbonatlösung ausgewaschen. Letztere ergab nach Ansäuern und Ausschütteln mit Äther kein Ätherlösliches, mithin war Benzoesäure nicht vorhanden. Die mit Kaliumcarbonatlösung gewaschene ätherische Lösung ergab beim Eindampfen 0,1317 g Rückstand (84% der erwarteten Menge), der stickstoff-frei war und als Benzaldehyd identifiziert wurde.

*Acetophenonoximschwefelsäureester-Kalium (V).*

Es wurden nach Angaben (5) 5,6 g (0,05 Mol) Sulfoperamidsäure unter Rühren und Kühlen in 20 ccm Eiswasser gelöst, dann mit einer eiskalten Lösung von 6 g Acetophenon und 2,8 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser versetzt. Der Kristallbrei wurde nach 10—15 Min. abgesaugt und nach Waschen mit eiskaltem Wasser im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausb. 9,2 g (72%).

Die *saure Hydrolyse* wurde, wie oben bei VI beschrieben, ausgeführt. Die Jodausscheidung erreichte bereits nach 20 Stdn 96% den pro Mol berechneten Wert.

*Hydrierungsvorversuche.*

*Acetophenonoxim*: 0,4805 g Acetophenonoxim in 20 ccm Alkohol wurden in Gegenwart von 0,2 g — in 20 ccm Alkohol suspendierter und aushydrierter — Palladium-Knochenkohle hydriert. Es wurde 194 ccm (25°, 755 mm) Wasserstoff absorbiert (berechnet für die Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff: 179,5 ccm). In derselben Weise wurden weitere 3,4 g des Acetophenons hydriert, dann die vereinigten Filtrate mit Weinsäure angesäuert und eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Kaliumhydroxyd alkalisiert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der Auszüge erhielten wir 2,7 gr (99,6%) an *a*-Phenyläthylamin.

*Acetophenonoxim-Schwefelsäureester-Kalium*: 0,5 g des in 40 ccm Wasser gelösten Kaliumsalzes nehmen in Gegenwart von 0,2 g aushydrierter Palladium-Knochenkohle 107 ccm (24°, 734 mm) Wasserstoff auf (ber. 99,5 ccm). Nach dem

Hydrieren von 3,05 g Salz wurde das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und aus der 250 ccm betragenden Lösung 100 ccm abdestilliert. Das Destillat enthielt 0,625 g Methylphenylcarbinol, welches durch Ausschütteln mit Äther isoliert wurde. Die im Kolben zurückbleibende Lösung ergab nach Alkalisieren und Abdestillieren von abermals 100 ccm 0,25 g  $\alpha$ -Phenyläthylamin, welches ebenfalls durch Ausschütteln mit Äther isoliert wurde.

Obiger Versuch wurde auch in der *Kindlerschen* Modifikation (7) ausgeführt. Die Lösung von 2,1 g Salz wurde sehr langsam dem Katalysator (1 g Palladium-Knochenkohle) zugetropft. Wasserstoffaufnahme: 440 ccm ( $24^{\circ}$ , 734 mm), ber. 419 ccm. Das Filtrat wurde wie oben aufgearbeitet. Erhalten diesmal 0,18 g Carbinol und 0,8 g Amingemisch. Zu 0,1574 g des letzteren wurden 7,4 ccm 12-proc. Kalilauge gegeben, dann 0,46 g Benzolsulfochlorid zugetropft. Das Gemisch wurde 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, nach Abkühlung mit Chloroform ausgeschüttelt und aus der Chloroform-Lösung das primäre Amin durch Schütteln mit Lauge entfernt. Die mit Wasser gewaschene Lösung wurde nun eingedampft, wobei 0,2265 g des kristallinen Benzolsulfoderivats des sekundären Amins zurückblieben, entsprechend 0,1397 g  $\alpha$ -Phenyläthylamin. Aus der Waschlauge des Chloroformauszugs wurden nach Ansäuern 0,0333 g des Benzolsulfoderivats des primären Amins (entsprechend 0,0155 g freiem Amin) durch Ausschütteln mit Chloroform isoliert.

*Benzaldoximschwefelsäureester-Kalium*: 2,39 g (0,01 Mol) des Salzes VI in 100 ccm Wasser nehmen in Gegenwart von 0,5 g aushydrierter Palladium-Knochenkohle 550 ccm ( $24^{\circ}$ , 730 mm) Wasserstoff auf (ber. 508 ccm). Das Filtrat wird mit 2 g Weinsäure angesäuert und 3-mal mit je 10 ccm Äther ausgezogen. Der getrocknete Auszug hinterliess beim Eindampfen 0,7 g Benzylalkohol. Der ausgeätherten Lösung wurde Kaliumhydroxyd zugesetzt. Die Ausätherung ergab 0,3 g Benzylamin.

*Cyclohexanonoxim*: 1,13 g (0,01 Mol) in 100 ccm Wasser gelöstes Oxim nimmt in Gegenwart von 0,5 g Palladium-Knochenkohle 495 ccm ( $24^{\circ}$ , 740 mm) Wasserstoff auf (ber. 501 ccm). Die Lösung wird nach Zusatz von 2 g Weinsäure ausgeäthert (in dem ätherischen Auszug wurde 0,1 g nicht näher untersuchte Substanz vorgefunden), dann alkalisiert und wiederum mit Äther ausgezogen. Der Auszug hinterliess beim Eindampfen 0,8 g einer Mischung von Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin.

#### *Hydrierung des Cyclohexanonoxim-Schwefelsäureester-Kaliums.*

a) 2,31 g (0,01 Mol) II in 100 ccm Wasser nehmen in Gegenwart von 0,5 g aushydrierter Palladium-Knochenkohle 565 ccm ( $24^{\circ}$ , 727 mm) Wasserstoff auf (ber. 510 ccm). Das erste Mol wurde rasch, das zweite erst in mehreren Stunden absorbiert. Aufarbeitung wie oben beim Cyclohexanonoxim beschrieben. Aus der weinsauren Lösung wurde ein Rückstand von 0,35 g, aus der alkalischen 0,64 g eines Amingemisches erhalten.

b) Versuch wie unter a), nur wurde — nach *Kindlers* Angaben — die Lösung des Salzes II tropfenweise der Katalysatorsuspension zugeführt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 0,3 g Rückstand aus der weinsauren Lösung und 0,6 g aus der alkalischen erhalten. Also keine Verschiebung des Carbinol: Amin-Verhältnisses wie oben im Falle VI.

*Salzsaures Dicyclohexylamin*: Aus 57,3 mg (aus der alkalischen Lösung gewonnenen) Amins mit einigen Tropfen konc. Salzsäure: 58 mg einer farblosen, kristallinen Substanz.

$C_{12}H_{23}N \cdot HCl$ ; Ber. N: 6,43, Mol.-Gew.: 217,779,  
Gef. N: 6,42, Mol.-Gew.: 218 (aus d. Cl-Gehalt).

*Benzolsulfo-Dicyclohexylamin*: Zu 452,7 mg des obigen Amingemisches wurden 4,2 ccm 12-proc. Kaliumhydroxydlösung, dann 0,88 g (0,005 Mol) Benzolsulfochlorid zugefügt. Das 15 Min. am Wasserbad erhitzte Gemisch wurde mit 20 ccm Chloroform ausgelöst und die Lösung 3-mal mit je 10 ccm n-Natronlauge und 3-mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen. Beim Verdampfen des Chloroforms blieb 676,4 mg eines Rückstands zurück, entsprechend 411,6 mg (84%) Dicyclohexylamin (XIV).

$C_{18}H_{28}O_2NS$  (322,475) Ber. N: 4,35,  
Gef. N: 4,10.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde die Struktur des aus Cyclohexanonoxim und Azidosulfonsäure oder aus Cyclohexanon und Sulfoperamidsäure herstellbaren Schwefelsäureestersalzes untersucht. Es liess sich zeigen, dass dieses ein Cyclohexanonoxim-Schwefelsäureestersalz (II) und nicht ein Derivat des  $\epsilon$ -Aminocapronsäurelactams (VIII) ist. Die Wahl zwischen den beiden Möglichkeiten wurde durch Hydrierung des Salzes getroffen, wobei Cyclohexylamin und, in weit grösserer Menge, Dicyclohexylamin entstehen.

Die für ein Ketoxim-Schwefelsäureestersalz unerwartete Alkaliempfindlichkeit des Salzes erklärt sich damit, dass das Salz nicht nur von Mineralsäuren, sondern — wie wir finden — auch von Alkalien unter Umlagerung gespalten wird. Die Spaltprodukte sind:  $\epsilon$ -Leucinlactam (VII) und Kaliumhydrosulfat. Der Schwefelsäurerest wird also in diesem Falle nicht, wie bei der Ketoxim-Schwefelsäureestersalzen üblich, als Salz der Sulfoperamidsäure, sondern — unter Zurücklassen des Stickstoffs — als das der Schwefelsäure abgespalten.

#### LITERATUR

1. Knoll A. G.: DRP 538, 981; C. 1932. I. 1297; FP 645, 265; C. 1929. I. 2587. Vgl.: DRP 540, 409; C. 1932. I. 1297; EP 285, 080; C. 1929. II. 488.
2. Knoll A. G. (*Schmidt K. F.* und *Metzger H.*): DRP 574, 943; C. 1933. I. 4040.
3. *Chinoin A. G.*: Ung. Pat. 114,061; C. 1936. II. 1246.
4. *Schmidt K. F.*: Ber. 57, 704 (1924).
5. *Sommer F.*, *Schulz O. F.* und *Nassau M.*: Z. anorg. allg. Chem. 147, 142 (1925); C. 1925. II. 1942.
6. *Wallach O.*: Ann. 311, 171 (1900); Organic Syntheses 17, 60 (1937); C. 1938. I. 1357; DRP 686, 902; C. 1940. I. 2540; It. P. 377, 237; C. 1942. I. 2197; USP 2, 249, 177 (FP 871, 031); C. 1942. II. 955.
7. *Kindler K.*: Arch. Pharm. 269, 74 (1931).

## О СЕРНО-КИСЛОЙ СОЛИ КИСЛОГО ЭФИРА ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМА

З. Чюреш, К. Цех и Ш. Цех, Ур. Биндер

Технологический Институт по органической химии при политехникуме в Будапеште

(Материал лекции, прочитанной в Венгерской Академии Наук  
21-го апреля 1947-го года)

## РЕЗЮМЕ:

Из циклогексаноноксима с азидосульфоновой кислотой, или из циклогексаноно с сульфопирамидоновой кислотой, можно приготовить эфир серной кислоты, который в виде калиевой соли выделили и структуру исследовали. Мы показали, что циклогексанон-оксимовый эфир серно-кислая соль получается, а не Е-амино копроновой кислоты лактам-овое соединение. Доказательством этого было то, что калиевая соль гидрированием образовывала циклогексиламин и много большее количество дициклогексиламина. Соль к щелочам оказывается чувствительна, в то время как кетоксимовый эфир серно-кислая соль этим не обладает. Причину этому удалось подтвердить тем, что соль не только минеральными кислотами, но и щелочами разрушаются с изменением строения.

Продукты такого разрушения получаются: Е-леуцин лакто соединение и калий гидросульфат. Сернокислотная часть в случае кетоксимового эфира серно-кислой соли не образуется разрывом как обыкновенно сульфоперамидовой кислоты, а разрывы получаются по другому. Азот так-же в циклогексаноновой части остаётся, а продуктом гидролиза образуются сульфаты.

# COMPARATIVE EXAMINATION OF THE CONTACT SURFACE AND ACTIVITY OF THREE DEHYDROGENATION CATALYSTS

J. VARGA, GY. RABÓ AND P. STEINGASZNER

(Institute of chemical technology, University of Technical Sciences, Budapest)

Received: Feb. 23. 1950

Several scientists have already investigated the promoting effect of chromium and molybdenum oxides in aromatization reactions, but their findings gave no satisfactory reply to the question how the effect of different catalyzing agents (chromium oxide, molybdenum oxide, tungsten oxide) can be compared with each other concerning their activity in producing aromatic compounds.

As a result of our research in measuring contact surfaces we arrived at the conclusion that even the activity values (e. g. toluene producing capacities) of catalysts of identical chromium, molybdenum and tungsten oxide concentration give no true picture of the promoting effect of the catalysts.

In order to obtain comparative values we prepared three types of catalysts on  $\gamma$ -alumina with increasing concentration of *Mo*-, *Cr*- and *W*-oxides, and established through aromatization carried out under identical conditions the optimum concentration of the catalyzing oxides on the carrier, beyond which increasing concentration does not result in increase of toluene producing capacity. We consider the maximum catalyst oxide concentration, beyond which it is no more worth while to increase the concentration on the carrier to be the »saturation« state of the catalyst. The maximal chromium, molybdenum and tungsten oxide quantity may cover the carrier in a monomolecular layer or settle on it in spots. In the latter case the active surface must decrease in greater proportion as the catalyzing oxides will obstruct a part of the pores of the carrier. In these cases it is of no avail to increase the quantity i. e. concentration of the catalyzing oxides on the carrier, the increase of concentration will not bring about a proportional increase in activity.

In the course of our investigations we wanted to find out whether the diminution of the active surface of *Cr*, *Mo* and *W* oxide catalysts is only due to the surface unevenness of the carrier or it is also influenced by the chemical character of the catalyst.

## *Preparation of catalysts*

As catalyst carrier we used a self-made aluminum oxide the surface area of which was 232 m<sup>2</sup>/g. In order to obtain uniform mixing we prepared each catalyst as follows: the carrier was ground until it became a grit of flour fineness.



The grit was kneaded with the aqueous solution of the catalyst compound for an hour, then dried and shaped to 6 mm cubes. The cubes were heated for 6 hours at 500° C, and the *Mo*-, *Cr*-, *W*-compounds were reduced in a current of  $H_2$  to  $MoO_3$ ,  $Cr_2O_3$  and  $WO_3$ , respectively.

Our chromium oxide catalysts contained  $Cr_2O_3$  in different concentrations; the chromic acid used for making them was in analytical purity. Ammonium molybdate of analytical purity was used to prepare molybdena-alumina catalysts; the tungsten oxide — alumina catalysts were made with ammonium tungstate of analytical purity.

#### *Test of catalyst activity*

Catalytic activities for aromatization reactions were determined at atmospheric pressure. The catalyst was placed in a 5 cm I. D. and 30 cm long reactor tube, made from *V2A*-steel. The bottom half of the reactor served as a preheater. Heating was accomplished by means of an electric resistance heating coil, divided into three parts and controlled manually. Temperature measurements were made by means of three iron-constantan thermocouples with a Leeds and Northrup pyrometer. The thermocouples were placed in an axial thermowell. Temperature was held constant within  $\pm 2$  degrees Centigrade. As raw material we used the 95—115° C boiling fraction of an intermediate base crude oil, composed as follows:

aromatics .....	14,0 %	by weight
naphthenes .....	47,0 %	« «
paraffins .....	39,0 %	« «

This feed was charged into the reactor at 0,25 liquid hourly space velocity (literfeed /liter catalyst space /hour). The aromatic content of the liquid product was calculated from the specific dispersion, according to Kurz, Mills Martin (1). The gaseous products were measured by means of a gas flow-meter and collected in a gasholder.

Activity is expressed in relation to the percentage by weight of the resulting aromatics, in such a manner that we considered as unit the quantity of aromatic compounds produced by the molybdenum catalyst No. 3. (see Table IV.). From the quantity of the aromatic hydrocarbons found in the liquid product we always subtracted the original aromatic hydrocarbon content of the raw material.

#### *Surface examination of the catalysts*

For examining the surface we used a gas adsorption apparatus working according to the Brunauer (2) principle. In order to eliminate temperature fluctuations, we placed the apparatus into a thermostat provided with a 0,1° C automatic temperature regulator. For each test we placed about 1 g of the catalyst into the measuring vessel of the apparatus. As measuring gas we used

oxygen and nitrogen, each at a temperature corresponding to its own atmospheric boiling point. Low-temperature adsorption isotherms were measured at pressures of 0 to 500 mm *Hg* absolute. Surface area calculations were made on the basis of the Brunauer—Emmett—Teller equation (2).

#### *Analysis of results*

First we determined at which chromium, molybdenum or tungsten oxide concentrations our catalysts reached their saturation. The relation between the concentration and the activity value of molybdenum oxide and chromium oxide catalysts has already been determined by Stokes and Russel (3), and by Selwood and Eischens (4). Stokes and Russel have shown that it is not worth while to increase the concentration of molybdenum oxide beyond 1,18 millimole/g aluminium oxide. Selwood and Eischens say that chromium oxide will produce the greatest quantity of aromatic compounds at a concentration of 0,76 millimole per g of catalyst. Concerning tungsten oxide Rabó (5) found that its most favourable concentration is 0,76 millimole per g of catalyst. We found that our results agreed well with those of Russel and Stokes, and of Eischens and Selwood, respectively.

On measuring the surface area of our catalysts described above we found that, in spite of the identical concentration of the various catalysts on carriers made in the same way, their surface areas were still different (Fig. 1., 2. and 3., Table I.).

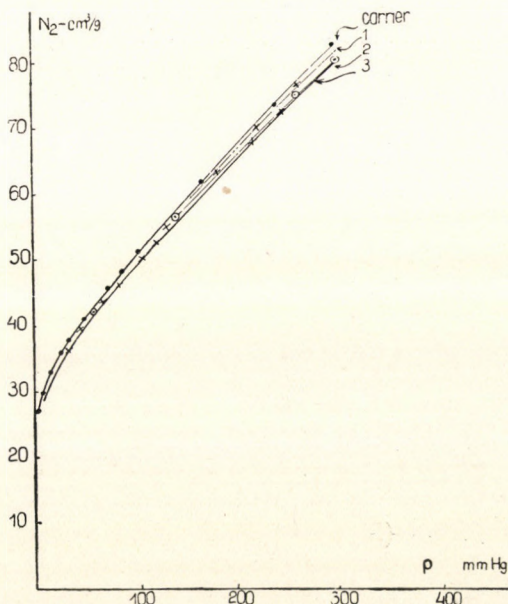


Fig. 1.

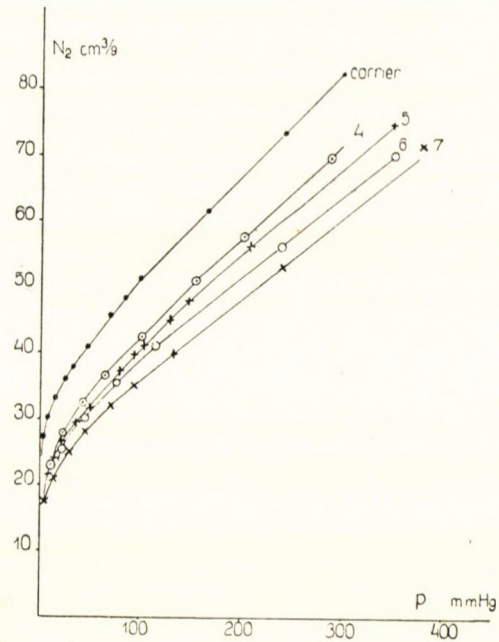


Fig. 2.

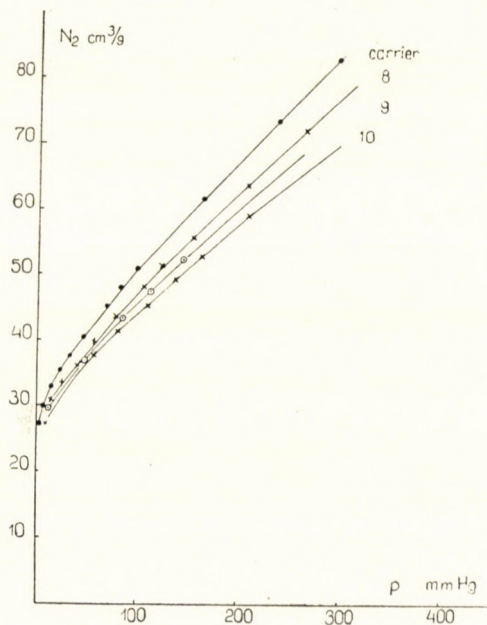


Fig. 3.

**Table I.**  
Calculated *B* points\* and surfaces

No.		Catalyzing oxide conc. mole $\times 10^{-3}$ /g. catalyst.	B point* $N_2$ -cm <sup>3</sup> /g	Surface area m <sup>2</sup> /g
	$\gamma$ Alumina Carrier	—	53,2	232,5
1	MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,271	52,5	229,3
2		0,631	51,3	224,0
3		0,973	50,8	221,8
4	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0987	48,1	210,0
5		0,243	44,5	194,3
6		0,487	42,3	185,0
7		0,868	40,3	176,0
8	WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,177	49,6	216,5
9		0,496	48,2	206,0
10		0,767	46,1	202,0

\*B point = the gas quantity in normal cm<sup>3</sup> covering the surface of 1 g catalyst in a monomolecular layer.

Knowing the surface covered by one molecule of each of the three oxides and expressed in Å<sup>2</sup> (Table III.) we were able to determine by calculation that if the catalyst molecules cover the carrier in a monomolecular layer, then at saturation concentration the surface occupied by catalyst molecules will be only 40 to 50% of the carrier surface (Table II.).

**Table II.**  
SURFACE REQUIREMENTS IN % OF CATALYST OXIDES ON 1 g OF CATALYST.

No.		Percentage by weight of metallic oxide/g catalyst %	Surface requirement of the catalyzing oxides m <sup>2</sup> /g catalyst	Surface requirement of catalyzing oxides %**
1	MoO <sub>3</sub>	3,9	27,80	12,45
2		9,1	65,00	30,75
3		14,0	103,00	51,60
4	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	9,56	4,17
5		3,7	23,60	10,54
6		7,4	47,25	21,95
7		13,2	84,10	41,70
8	WO <sub>3</sub>	4,1	18,50	9,30
9		11,5	51,40	25,00
10		17,80	79,70	41,70

\*\* The maximum surface coverable by the catalyst oxide divided by the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 g catalyst, multiplied by 100.

The surface measurements indicate that the catalyst surface area will vary with every metallic oxide in a manner differing from each other (Fig. 4.). According to Stokes and Russel, a larger  $Al_2O_3$  surface area is always required for molybdenum oxide catalysts with maximal activity than that calculated from the molybdenum oxide quantity. Eischens and Selwood (4, 6, 7) motivate the surface-diminishing effect of chromium oxide by saying that the catalyst oxide

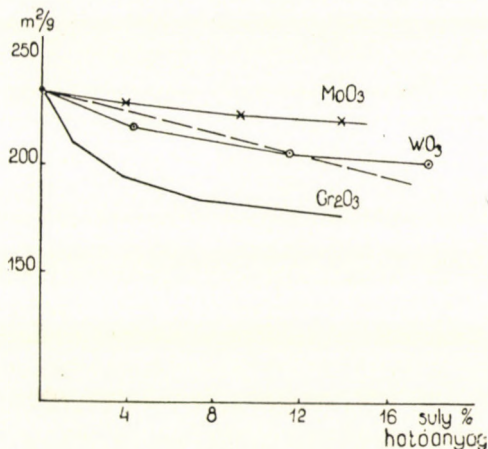


Fig. 4.

will cover the surface of the carrier not in a monomolecular layer but in crystal aggregates. Selwood supposes further that the surface decrease is caused by the crystal aggregates obstructing the narrow pores of the carrier. It cannot be established either from the researches carried out by Stokes and Russel, or from those carried out by Selwood, whether the formation of crystal aggregates depends on the way in which the catalyst is made or on the chemical character of the catalyzing oxides. It can, however, be inferred that if the molecules of the two gases, — i. e. oxygen and nitrogen — used for measuring the surfaces were able to penetrate into the pores, then the similar size ammonium molybdate, chromic-acid and ammonium tungstate molecules should also have been able to penetrate (Table III.), insofar they do not form complex molecules (8).

Table III. (8)

Molecule		$q_M$ occupied surface $\text{\AA}^2$
MoO <sub>3</sub>	<i>a</i>	17,05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>a</i>	16,07
WO <sub>3</sub>	<i>a</i>	17,22
O <sub>2</sub>	<i>b</i>	14,10 / at — 183° C
N <sub>2</sub>	<i>b</i>	16,20 / at — 195,8° C

a)

$$\eta_M = 1,21 \left( \frac{M}{\sigma N_A} \right)^{2/3} \quad (8)$$

 $M$  = molecular weight $\sigma$  = density of solid $N_A$  = Avogadro number =  $6,025 \times 10^{23}$ 

b) Data for  $N_2$  and  $O_2$  were taken from Brunauer and Emmett J. A. Ch. Soc. 59. p. 1553 (1937).

Comparative tests effected with the three types of saturated catalyst enabled us to deduce from the decrease in the surface area of the catalysts the size of the surface covered by the oxides. Molybdenum oxide, even in its saturation concentration, hardly reduces the surface of the carrier (see graph No. 1.) while chromium oxide — as Selwood also states, will cause an increasingly greater surface diminution, the more we increase its concentration. It will cause an even greater reduction than molybdenum oxide in saturation concentration.

In view of the fact that the molecular size of the three metallic oxides is almost identical, it seems certain — and this is confirmed by the results of the surface area measurements too — that molybdenum and tungsten oxide cover the surface of the carrier more uniformly than chromium oxide. Since the diminution of the active surface of the chromium oxide catalysts is a consequence of the formation of large crystal aggregates, it is probable that molybdenum and tungsten oxide will approach the monomolecular arrangement on the carrier surface. In this case it is obvious that the three metallic oxides settle differently on the carrier not only on account of its fine pore distribution being uneven, but also on account of their different chemical character.

The various catalysts saturated in the same manner promoted the formation of aromatic hydrocarbons in the following order (Table IV.) 1.  $MoO_3$ ; 2.  $Cr_2O_3$ ; 3.  $WO_3$ .

Table IV.

No		Concentration mole $\times 10^{-3}$ /g cat.	Surface area $m^2/g$	Activity
1	$MoO_3/Al_2O_3$	0,271	229,3	—
2		0,631	224,0	—
3		0,973	221,8	1,00
4	$Cr_2O_3/Al_2O_3$	0,099	210,0	—
5		0,243	194,33	0,43
6		0,487	185,00	—
7		0,868	176,00	0,74
8	$WO_3/Al_2O_3$	0,177	216,5	0,22
9		0,496	206,0	—
10		0,767	202,0	0,68

Comparing the results of surface area measurements of the saturated catalysts with the activity values obtained in the course of the aromatization reaction, we are bound to arrive at the conclusion that when determining the aromatic producing capacity of the various oxides, we must relate the activity values to the size of the active surface. Accordingly the activities of the identically made and identically saturated three different catalyst types related to the surface area is not identical with the activity values of the preparations measured in the course of the aromatization reaction. (Table V.)

Table V.

	(Activity/active surface) × 1000
MoO <sub>3</sub>	4,50
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,20
WO <sub>3</sub>	3,37

In Table IV. the last column shows toluene producing activity values of the different catalysts related to the preparation saturated with molybdenum oxide as unit. The data show that Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst having saturation concentration will produce by 26% (1,00—0,74 = 0,26) and tungsten oxide by 32% less aromatic hydrocarbon than saturated molybdena-alumina catalyst. If, however, we relate these values to the active surface (Table V.), it results that the reaction promoting effect of chromium oxide is altogether by 6,5% smaller than that of Mo-oxide, while that of WO<sub>3</sub> is smaller by 25%.

Accordingly, the promoting effect of different catalysts, having the same activities at atmospheric pressure is the same, when they settle on the carrier in the same way.

The curves of Fig. 4. show that initial increasing of the concentration of the active oxides on the same carrier decreases the surface of the catalyst to a greater extent than the further increase of concentration. This situation is most striking in the case of chromium oxide and appears least with *molybdenum* oxide. Accordingly, chromium oxide settles on a smaller fraction of the carrier surface and in the course of the further increase of its concentration it (further) accumulates on spots and lumps.

The dotted line of the graph (Fig. 4.) shows the surface area of the carrier quantity in 1 g of catalyst. The graph indicates as if Mo-oxide would increase and chromium oxide decrease the surface area of carrier present in the catalyst preparation, i. e. while chromium oxide has an effect to obstruct pores and decrease surface, molybdenum oxide seems to settle in a surface increasing manner.

## LITERATURE

1. *Kurz, Mills, Martin* : Ing. Eng. Chem. Anal. Ed. 1947. p. 175.
2. *Brunauer* : Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I. (Oxford University Press. 1943.)
3. *Stokes, Russel* : Ind. Eng. Chem. 37, 356 (1945).
4. *Eischens, Selwood* : Journ. of Am. Chem. Soc. 70, 2271 (1948).
5. *Rabó* : Aromatizing the heptane fraction of Lipe mineral oil with a tungstic acid catalyst. Budapest, Technical University. 1949.
6. *Eischens, Selwood* : J. Am. Chem. Soc. 69, 2698 (1947).
7. *Eischens, Selwood* : Ibid. 69, 1590 (1947).
8. *Schwab* : Handbuch der Katalyse : IV. Band P. 191. Springer Verlag, Wien 1943.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВНОСТИ И КОНТАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ У ТРЕХ ДЕГИДРОГЕНИЗИРУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Й. Варга, Д. Рабо, П. Штейнгаснер

Институт химической технологии, Политехникум в Будапеште

Поступило : 23. II. 1950.

## Резюме :

Авторы своими опытами старались установить, как относятся друг к другу с точки зрения активности катализаторы из окиси хрома, молибдена и вольфрама нанесенные на окись алюминия. По этому из каждого активного металла были изготовлены катализаторы с растущей концентрацией окиси взятого металла и установили концентрацию максимальной активности, так называемую «насыщенность». Ее величина для разных активных металлов различна. На тождественной окиси алюминия при концентрациях насыщенности получили катализаторы с уменьшающимися поверхностями соответственно: окись молибдена, хрома и вольфрама. Авторы изучали действие катализаторов на выход ароматических веществ при соответствующих реакциях, причем полученные величины активности отнесли на единицу поверхности катализатора. Величины, полученные таким образом характеризуют активатор. Согласно опытам активность окиси хрома на 6,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-а, окись вольфрама на 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> меньше активности окиси молибдена.



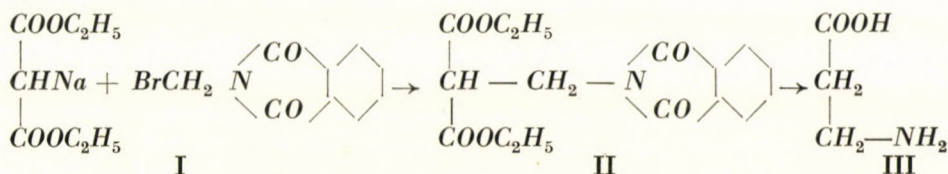
# ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СИНТЕЗУ $\beta$ -АЛАНИНА

Элемер Винклер и Янош Сабо

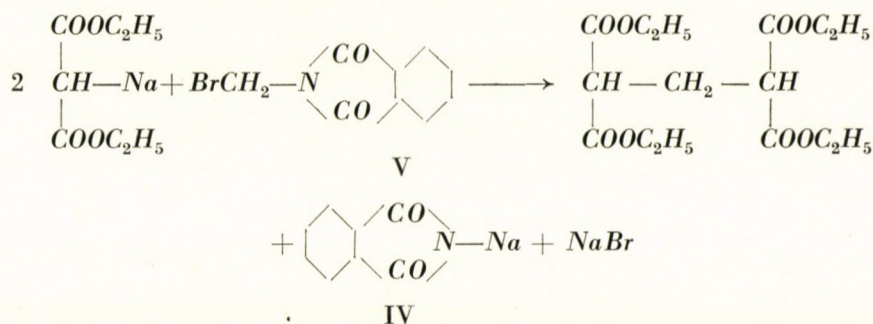
Сообщение химико фармацевтического института университета гор. Сегед

Поступило : 2. III. 1950.

Принимая во внимание, что очень редко использовались для синтезов (I) бромфталимид, мы поставили себе целью разработать новый синтез (III)  $\beta$ -аланина с применением реакции между малонов — этиловым — эфиром натрия и бромфталимидом. Синтез должен был бы проходить по следующей схеме.



Однако после обработки в бензоловой среде, реагирующей массы соляной — кислотой, на место (II) в фталимидо — метилмалоновэтилового эфира были выделены : (IV) фталимид, бромистый натрий и (V) метилэндималоновэтиловый эфир.



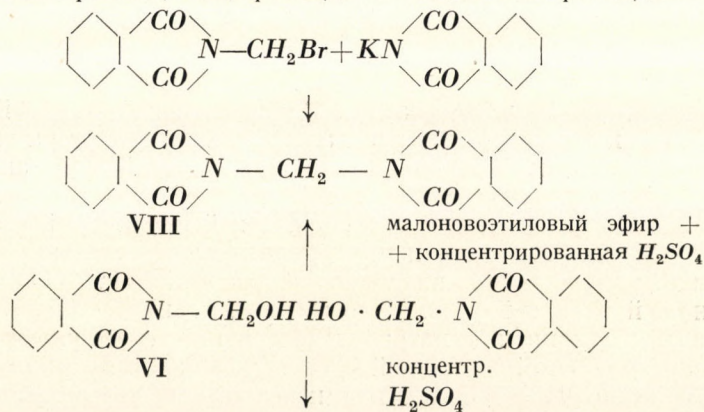
Идентичность фталимида была подтверждена его свойством и его анализом. Идентичность метилэндималоновэтилового эфира также неоспорима, так как удельный вес, точка кипения, горький вкус, анализ — соответствуют продукту, полученному синтезом Гутцейтом и Дресселем. (1) Идентичность потреждается также и молекулярной рефракцией соединения. По имеющимся у нас литературным сведениям, еще не удалось разъяснить образование продуктов от аналогичного типа реакции.

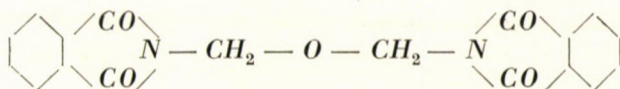
С нашей реакцией можно связать наблюдения. Г. В. Пухер и Т. Р. Джонсон. (2) По их мнению натрацетоксусной кислоты или же  $\gamma$  — диэтокс — эфир ацетоксусный — натрий с бромфталимидом превращается в фталимид — натрий и в безазотное, неочищающееся, при дистилляции раз-

лагающееся масло. Считаем возможным, что последние являются также соответствующими метиленовыми соединениями или же продуктами дальнейших преобразований.

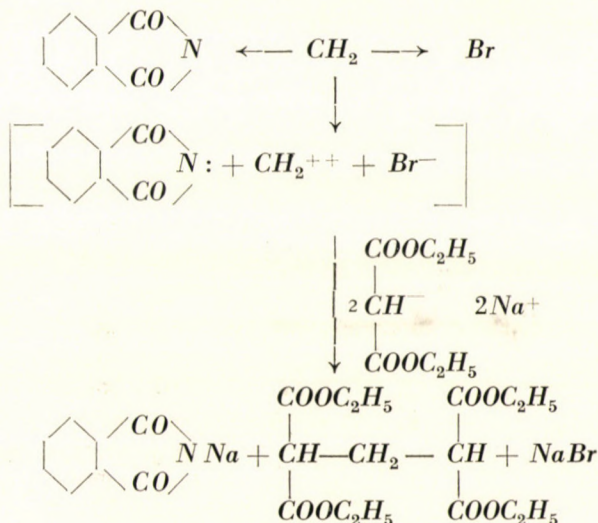
Мы предположили, что наша реакция аналогична с опытом Ш. Р. Бук.(3) По опыту получается, что при конденсации с концентрированной серной кислотой, (VI) оксиметильфталымидом и диэтилового эфира малоновой кислоты образуется продукт плавящийся при 224—226°C, у которого содержание N-равно 9,51%. Бук свое соединение далее не исследовал и в его сообщении нет никаких данных о структуре соединения. Между тем автором опубликованные свойства полученного соединения соответствовали свойствам фталымидом полученного нами.

Можно было ожидать что обе реакции будут аналогичны, а по этому мы повтарили опыт Бука. Все данные Бука соответствовали полученным нами результатам, но, однако, соединение считаемое фталымидом дало депрессию точки плавления. Бук так-же предполагал, что соединение не является фталымидом, так как он упоминает, что в холодной натриевой щелочи нерастворимо. Далее предположили, что могла произойти реакция Черняка(4) или же что N-фталевый имид оксиметила в присутствии концентрированной серной кислоты преобразовался в (VII) дифталеимидометилловый эфир. Однако при сравнении дифтальимидометилового эфира с препаратом полученным по рецепту Бука в обоих случаях была получена депрессия точки плавления. Но ввиду того, что среди фталымидов (VIII) метан дифтальимидевый(5) по точке плавления и содержанию-N соответствовал продукту Бука, то мы, для сравнения изготовили продукт путем реакции фталымидом бромметила и фталымидом — калия. Все свойства приготовленного соединения соответствовали свойствам продукта Бука. Во время реакции Бука в присутствии относительно большого количества малоновозтилового эфира и при деситвии концентрированной серной кислоты во время выделения формальдегида и воды N — оксиметильфталымидом преобразовался в дифтальимидометан. При проведении реакции малоновозтилового эфира большей частью не измененным удалось получить обратно. Присутствие формальдегида находящегося в форме параформальдегида, который при разбавлении водой издает сильный формалиновый запах, установили реакцией Матес.(6) Тот вопрос, что в какой форме включается в реакцию, малоновозтилового эфира, будет разрешен нашими дальнейшими опытами. Согласно вышеприведенным фактам, наша реакция не аналогична реакции Бука.

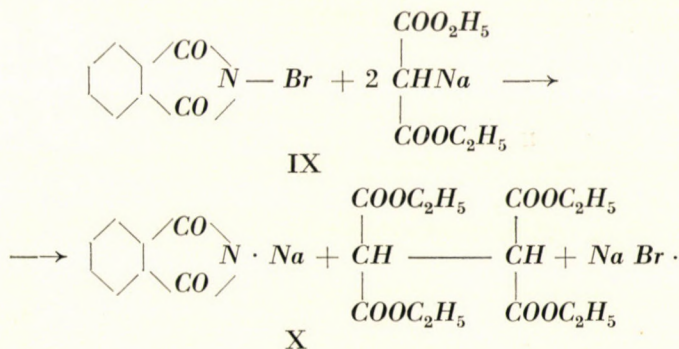




Неправильность протекания реакции  $N$  ( $\omega$  — бром — алкил) — фталъимида гомологических рядов связано только с метиленовым соединением, а реакция ( $\beta$  — бром — этил) — фталъимид и эфир малоновой кислоты — натрий(7) уже нормальна. Причину этой неправильности можем искать в противоположной поляризации атомов брома и азота, которая при высших гомологах, из-за изолирующего действия метиленового ряда, уменьшается.



Аналогичную реакцию указывает опыт Шейбера и Ф. Хауна.(9) Эти авторы путем реакции (IX)  $N$  — бром — фталъимид и малоновый эфир кислоты —  $\text{Na}$  в присутствии фталъимида —  $\text{Na}$  выделили (X) дималоновый эфир.



Эта аналогия только кажущаяся, так как соединение IX содержит «положительный» атом брома, и который по всей вероятности бромует одну молекулу малоновэтилового эфира —  $\text{Na}$  — я, при образовании фталъимида  $\text{Na}$  — я, а броммалновый эфир в свою очередь реагирует с другой молекулой малоновэтиловым эфиром  $\text{Na}$  — я, во время образования X —

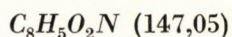
соединения. Участвующее в нашей реакции соединение — I «положительных» атомов брома не содержит, так как с тиоспиртами(10) превращается в сульфиды, а не в дисульфиды(11). А это исключает то, чтобы мы считали бы нашу реакцию аналогичной с процессом протекающим у Шрейбера и Хауна.

### ОПЫТНАЯ ЧАСТЬ.

Частично при участии Лайоша Лехотаи.

(Точки плавления не исправлены.)

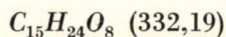
Образование фталимида и метилена дималонного эфира. В 100 мл абс. бензола растворяем 19,2 гр. (0,06 М) свежеприготовленного дистиллата малоновоэтилового эфира, впрессываем в раствор 2,7 гр. (0,06 М) натриевой проволоки, и после окончания выделения  $H_2$  (5 час.), прибавляем небольшими порциями подогретый раствор 14,4 гр (0,03 М) свежеприготовленного, перекристаллизованного фталимида бромметила(2) в 150 мл абс. бензоле. После 2-х часового отстаивания, кипятим в течении 1-го часа в колбе с обратным охлаждением. По охлаждению, к раствору прибавляем воды и, подкислив соляной кислотой, дистиллируем с водяным паром. Остаток, который содержит кристаллы фталимида и маслянистый метилен дималонный эфир всего в объеме 600 мл. экстрагируем по частям с помощью четыреххлористого углерода. Кристаллы отфильтровываем, а оставшуюся часть с четыреххлористым углеродом, после его отделения, высушиваем хлоридом кальция. К раствору прибавляем кристаллы фталевого имида и в течении 2-х дней оставляем стоять в холодильном шкафу, после чего на два часа ставим на нашатырную холодильную смесь. Выделившийся фталевый имид отфильтровываем. Общее количество добытого вещества равняется 7,3 гр. Для анализа кристаллизовали из толуола. Точка плавления 224,5—225° С.



Расчитано : С 65,31; Н 3,43%

Найдено : С 65,75; Н 3,47%

Отфильтрованный от фталевого имида раствор четыреххлористого углерода дистиллируем от растворителя и остаток (10 гр.), путем шестикратной вакуумной дистилляции, очищаем для производства анализа. Точка кипения : 172—174° С  $a_2$  : 1,116  $\eta_D^{20}$  = 1,4380. Рефракция молекулы :  $R_M$  = 78,086 расчитанный, найденный  $R_M$  = 78,134.



Расчитано : С 54,18, Н 7,28%

Найдено : С 54,01, Н 7,49%

### Модифицированный опыт Бука. (3)

7 мл. эфира малоновой кислоты и 7,8 гр. оксиметилфталимида растворяем в 25 мл. концентрированной серной кислоты, и после двух дней стояния, раствор выливаем на лед. Смесь выделяем бензолом и высушиваем хлоридом кальция. После отделения дистилляцией растворителя, от оставшегося остатка отфильтровываем кристаллы, и промываем с небольшим количеством спирта (4 гр.). Маслянистую часть (6 мл.) трижды дистиллируем.

Точка кипения =  $192^{\circ}\text{C}$ , следовательно является малоноэтиловым эфиром. Кристаллы выкристаллизовали из этанола, далее из ледяной уксусной кислоты, и еще два раза из этанола, и наконец из толуола. Точка плавления —  $221$ — $223^{\circ}\text{C}$ . Оставшуюся, без запаха, подкисленную серной кислотой, водяную вытяжку, полученную после бензоловой экстракции реагирующей массы вылетой на лед, дестилируем. Дестиллат, имеющий резкий запах формальдегида, и остаток с сернокислым гваяколовым реактивом Матхеса(б) дают красную окраску.

#### М е т а н д и ф т а л е и м и д о в ы й. (VIII).

7 гр. (0,03 М) бромметилфталимида и 9,2 гр. (0,05 М) калиевого фталмида реагируют в 100 мл. толуола в виде суспензии, таким образом что реагирующую массу доводим до кипения в течении двух часов, а затем кипятим с обратным охлаждением. Растворитель дестилируем с водяным паром, отфильтровываем кристаллы, промываем 2н натриевой щелочью, водой; высушиваем, и наконец кристаллизуем методом Бука. Точка плавления =  $221$ — $223^{\circ}\text{C}$ .

За проведение анализов выражаем свою благодарность супруге Др. Дъезе Брукнер и Др. Маргите Ковач — Ошколаш.

#### Л и т е р а т у р а .

1. *Gutzeit und Dressel*: Berichte d. Deutschen chem. Ges. 21, 2334 (1888).
2. *G. W. Pucher and T. R. Johnson*: Journ. Amer. chem. Soc. 44, 817 (1922).
3. *S. R. Buc*: Journ. chem. Soc. 69, 256 (1947).
4. *J. Tscherniac*: D. R. P. 134.980 C. 1902 II. 1164.
5. *A. Neumann*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, 1002 (1890).
6. *H. Mathes*: Pharm. Ztg. 71, 1508 (1926).
7. *S. Gabriel*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 40, 2647 (1907).
8. *J. R. Johnson*: Organic Chemistry, Gilman. New-York 1945 No. 1843.
9. *J. Scheiber und F. Haun*: Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 47, 3335 (1914).
10. *W. Schneider*: C. 1912, 889.
11. *R. Connor*, Organic Chemistry, Gilman. New-York 1945 No. 854.

#### ATTEMPTED SYNTHESIS OF $\beta$ -ALANINE AN ANOMALOUS REACTION OF N-(BROMOMETHYL)-PHTALIMIDE

E. Vinkler and J. Szabó

(Institute of Pharmaceutical Chemistry of the University Szeged)

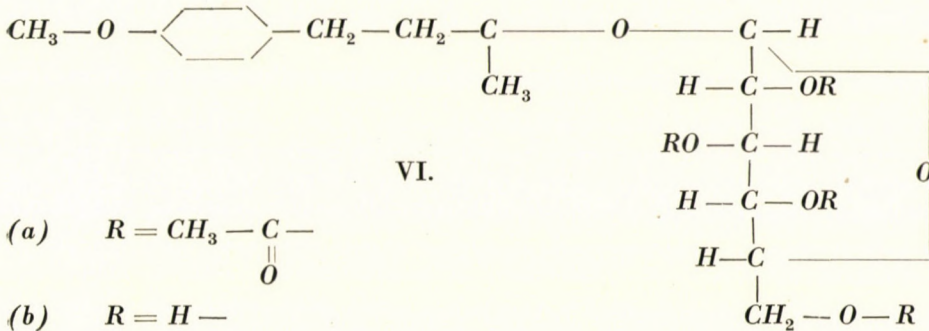
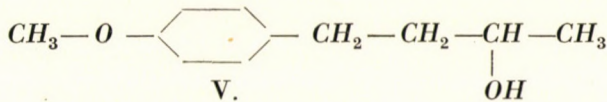
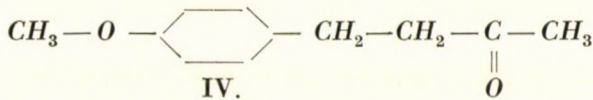
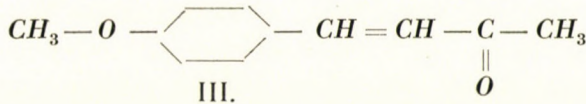
Received: 2. III. 1950.

N-(bromomethyl)-phthalimide(I) and sodium malonic ester yields instead of phthalimido-methyl malonic ester (II) sodium phthalimide (IV) methylene dimalonic ester (V) and sodium bromide. The reaction of *S. R. Buc* [J. Amer. Chem. Soc., (69, 256, 1947.)] can not be connected with this reaction because — as our experiments show — concentrated sulphuric acid converts the N-(hydroxymethyl)- phthalimide (VI) in the presence of malonic ester into diphtalimido methane (VIII) and formaldehyde.



Wir kondensierten in 1-proz. alkalischer Lösung Anisaldehyd mit Aceton (2) zu *Anisalaceton* (III). In Gegenwart von Palladiumkohle wurde durch die Doppelbindung leicht Wasserstoff addiert, unter Bildung von *Homoanisylaceton* (IV). Die Reduktion der Ketogruppe zum sekundären Alkohol: *p*-Methoxyphenyl-butan-(3)-ol, (V) erfolgte mit Hilfe von Natrium in Gegenwart von absol. Alkohol (3).

Durch Benützung der Quecksilberacetatmethode stellten wir mit diesem Aglykon und Acetobromglucose ein Tetraacetylglucosid [VI (a)] dar.

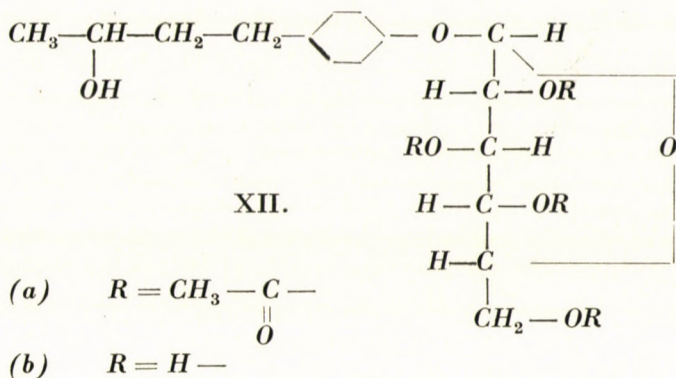


Durch Verseifung mit Barytwasser erhielten wir ein *Methyl-betulosid* [VI (b)] mit dem racemischen Aglykon.

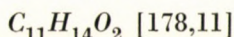
Jetzt folgten Versuche, bei denen als Aglykon das freie *d, l*-Betuligenol benützt wurde. Um dieses Aglykon zu erhalten, kondensierten wir *p*-Oxybenzaldehyd mit Aceton in Gegenwart von Alkali, wobei wir *p*-Oxybenzalaceton gewannen. Dieses erscheint je nach den Bedingungen in *cis*- oder *trans*-Modifikation (Formel VII und VIII), die leicht ineinander unwandelbar sind.



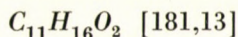




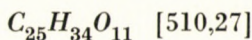
## Beschreibung der Versuche\*

*Homoanisylaceton.* (IV.)


1,78 g Anisalaceton werden in 50 ccm Alkohol gelöst und in Gegenwart von Palladiumkohle hydriert. Die Reduktion ist in 12 Minuten beendet. Aufgenommen 246 ccm Wasserstoff [t = 18°, p = 756 mm], ber. 240 ccm. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft, dann der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Erhalten 1,7 g [95,6 Proz. d. Th.]. Sdp. 156° bei 16 mm; Literaturangabe<sup>(4)</sup> 154° bei 14,5 mm. Das Oxim kristallisiert aus heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 77°; Literaturangabe<sup>(4)</sup> 79—79,5° korr.

*p-Methoxy-phenyl-butan-(3)-ol.* (V.)


3 g Homoanisylaceton werden in 30 ccm absol. Alkohol gelöst und durch den Rückflusskühler rasch 3 g metallisches Natrium in kleinen Stückchen hinzugegeben. Nach dem Auflösen des Metalls wird die noch warme Lösung mit Kohlensäure gesättigt, mit wenig Wasser verdünnt, der Alkohol unter vermindertem Druck verdampft, das ausgeschiedene Öl dreimal mit 30 ccm Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten Benzolextrakte mit Natriumsulfat getrocknet, das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand ebenfalls unter vermindertem Druck destilliert. Erhalten 2 g (75 Proz. d. Th.) Sdp. 163° bei 23 mm und 156° bei 13 mm; Literaturangabe (4): 158° bei 14 mm.

*Tetraacetyl-(1)-p-methoxy-phenyl-butan-(3)-ol-glucosid-(3)* [VI (a)]


\* Bei Ausführung der Versuche erfreuten wir uns der wirksamen Hilfe des Herrn Dr. László Boskovitz, wofür wir ihm hiemit bestens danken.

1,5 g *p*-Methoxy-phenyl-butan-(3)-ol [1 Mol], 3,41 g Acetobromglucose [1 Mol] und 1,32 g Quecksilberacetat ( $\frac{1}{2}$  Mol) werden mit 30 ccm Benzol über-gossen und unter Chlorcalciumverschluss 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Benzollösung bis zur Entfernung der Quecksilbersalze mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet, das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand noch zweimal in Alkohol aufgenommen und eingedampft. Der Rückstand (3,9 g) wird aus der 10fachen Menge 75 proz. wässerigen Methylalkohols dreimal umkristallisiert. Erhalten 1,1 g [26 Proz. d. Th.] Kristalle vom Schmp. 108—109°.

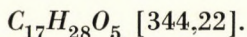
$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+ 0,50 \times 5}{0,0724} = + 34,5^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

$C_{25}H_{34}O_{11}$  [510,27]. Ber.  $CH_3O$ : 6,0; Gef.  $CH_3O$ : 5,9.

Reduktion nach Bertrand vor der Hydrolyse: 0.

Nach 2,5stündiger Hydrolyse mit 5 proz. Salzsäure: Einwage 0,0697 g: 7,52 ccm  $n/10 KMnO_4$ ; ber. 7,70 ccm.

*p*-Methoxy-phenyl-butan-(3)-ol-glucosid. Methyl-betulosid. [VI (b)]



1,0 g obiger Tetraacetylverbindung wird mit 120 ccm Barytwasser auf der Maschine geschüttelt, wobei langsam, nach mehreren Tagen völlige Lösung erfolgt. Die gelbstichige Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt, das Filtrat — nach dem Waschen des Bariumcarbonatniederschlags mit Alkohol — unter vermindertem Druck — zur Trockne verdampft und der Rückstand aus wenig heissem Wasser umgelöst. Langsam (rasch nach Impfen) erfolgt eine Kristallisation des freien Glucosids in Form von farblosen Prismen. Nach nochmaligen Umlösen erhalten: 0,3 g [45 Proz. d. Th.] Schmp. 102—103°.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{21} = \frac{- 0,18 \times 5}{0,0528} = - 17,1^{\circ} \text{ in 96 prozentigem Alkohol.}$$

$C_{17}H_{26}O_7$  [342,21.] Ber.  $CH_3O$ : 9,05; Gef.  $CH_3O$ : 8,9.

Reduktionsvermögen nach Bertrand: Vor der Hydrolyse 0.

0,0814 g nach 2,5 stündiger Hydrolyse mit 2,5 prozentiger Salzsäure: 13,25 ccm  $n/10 KMnO_4$ ; ber. 13,60 ccm  $n/10 KMnO_4$ .

2 g der Tetraacetylverbindung werden mit 20 ccm 5 prozentiger Salzsäure 2,5 Stunden gekocht, das Aglykon mit Benzol ausgeschüttelt, das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und optisch geprüft. Drehung nicht vorhanden.

*Gegenseitige Umwandlung der beiden isomeren p-Oxy-benzalacetone.* (VII., VIII.)

4,8 g *p*-Oxy-benzaldehyd werden in 18 ccm Aceton gelöst, 14 ccm 12-proz. Natronlauge hinzugegeben und 24 Stunden geschüttelt, wobei die aus-

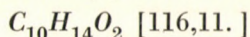
geschiedene Substanz sich zu einer orangegelben Masse zusammenballt. Sie wird in Wasser gelöst und unter Eiskühlung stark angesäuert. Zunächst scheidet sich ein Öl aus, das nach 24 Stunden im Eisschrank erstarrt. Nach dem Absaugen wird es aus heissem Wasser umkristallisiert. Gelbe Prismen; 4,5 g (69 Proz. d. Th.) Schmp. 102—103°.

Wird die alkalische Lösung nicht stark angesäuert, sondern vorsichtig mit 5 Proz. Salzsäure auf  $p_H = 6$  eingestellt, erhielt man 5,6 g ebenfalls gelber Nadeln vom Schmp. 112—113°.

2,0 g der niedrighschmelzenden Form werden in 15 ccm 12 Proz. Natronlauge gelöst und mit 5 Proz. Salzsäure zu  $p_H = 6$  angesäuert. Erhalten 1,8 g (90 Proz. d. Th.) Nadeln vom Schmp. 112—113°.

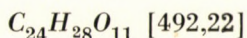
2,0 g der höherschmelzenden Form werden in 15 ccm 12 Proz. Natronlauge gelöst und mit 10 Proz. Salzsäure stark angesäuert. Erhalten 1,3 g (65 Proz. d. Th.) Nadeln vom Schmp. 102—103°.

*p-Oxy-phenyl-butan-(3)-ol. d,l-Betuligenol (X.)*



3 g obiger Verbindung werden in 30 ccm Alkohol gelöst und durch den Rückflusskühler rasch 3 g Natrium in kleinen Stückchen hin zugegeben. Nachdem das Natrium gelöst ist, wird die Lösung mit Kohlensäure noch warm gesättigt, dann Wasser hinzugegeben, unter vermindertem Druck der Alkohol entfernt, die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert, dann ausgeäthert, die Ätherlösung eingedampft und der Rückstand aus 10 ccm Benzol umgelöst. 1,95 g (65 Proz. d. Th.) Kristalle vom Schmelzpkt 70—71°. Literaturangabe: (4) Schmp. 68—69° und 81,5°. Die Benzoylverbindung entsteht bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 59—60°. Literaturangabe: (4) Schmp. 59°.

*Tetraacetyl-p-oxy-benzalazeton-p-glucosid. (XI).*



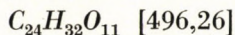
1,4 g Kaliumhydroxyd [2,5 Mol.] werden in 11,5 ccm Wasser gelöst, dann 4,1 g [2,5 Mol.] p-Oxy-benzalaceton hin zugegeben. Man löst 4,11 g [1 Mol.] Acetobromglucose in 45 ccm Aceton, giesst die beiden Lösungen zusammen und schüttelt sie 24 Stunden, dann bewahrt man sie 2 Tage bei Zimmertemperatur. Die Farbe der Lösung, die anfangs rotbraun war, wird dabei hellgelb. Das Reaktionsgemisch wird in 500 ccm Wasser gegossen und dreimal mit je 40 ccm Benzol extrahiert, die Benzollösung zuerst mit 2 n. Natronlauge, dann mit Wasser gründlich ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck eingedampft, schliesslich der Rückstand noch zweimal mit Alkohol abgedampft. Der Rückstand wird aus 50 ccm Alkohol umgelöst. Gelbstichige Prismen vom Schmp. 163—164°; 1,8 g (37 Proz. d. Th.). Die

Ausbeute ist unabhängig davon, ob die nieder- oder die hochschmelzende Form des p-Oxy-benzal-acetons verarbeitet wird.

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-0,26 \times 5}{0,0630} = -20,6^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Reduktionsvermögen nach Bertrand: 0,0874 g werden mit 2,5proz. Salzsäure 2,5 Stunden hydrolysiert; n/10  $KMnO_4$ -Verbrauch 9,9 ccm; ber.: 10,2 ccm.

*Tetraacetyl-p-oxy-phenyl-butan(3)-ol-p-glucosid. Tetraacetyl-isobetulosid. (XII.) (a)*



4,9 g Tetraacetyl-p-oxy-benzalaceton-p-glucosid werden in 45 ccm Benzol gelöst und in Gegenwart von Palladiumkohle hydriert. In den ersten 7 Minuten werden 230 ccm Wasserstoff fixiert, nach weiteren 33 Minuten nochmals dieselbe Menge. In 40 Min. also werden insgesamt 460 ccm Wasserstoff (756 mm, 18°C) aufgenommen; berechnete Wasserstoffmenge 456 ccm insgesamt bei  $t = 18^\circ$  und  $p = 756$  mm). Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus 50 ccm heissem Alkohol kristallisiert. Farblose, zu Büscheln vereinigte Nadelchen; 2,6 g (53 Proz. d. Th.) Schmp. 116—117°.

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-0,21 \times 5}{0,0634} = -16,6 \text{ in Chloroform.}$$

Reduktionsvermögen nach Bertrand: Vor der Hydrolyse 0. Nach 2,5-stündiger Hydrolyse mit 2,5proz. Salzsäure verbrauchten 0,0516 g.: 6,15 ccm n/10  $KMnO_4$  (ber. 5,92 ccm).

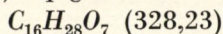
*Drehung des Aglykons*: 1 g der Verbindung wird mit 1proz. Salzsäure 2,5 Stunden gekocht, nach dem Erkalten ausgeäthert, die Ätherlösung verdampft und das Öl (0,25 g) in Gegenwart von Pyridin benzoiliert. Die *Benzoylverbindung* kristallisiert aus 90proz. Alkohol. Erhalten 0,22 g (40 Proz. d. Th.) Schmp. 68—69° (Literatur: (4) 68—69°).

$$[\alpha]_D^{18} \text{ in Alkohol} = -0,28 \times 5/0,1368 = -10,25^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} \text{ in Chloroform} = -0,39 \times 5/0,0828 = -23,60^\circ$$

$$\text{Literaturangabe (4): } [\alpha]_D^{18} \text{ in Alkohol} = -12,8^\circ$$

*p-Oxy-phenyl-butan(3)-ol-p-glucosid. Isobetulosid (XII.) (b).*



0,5 g der Tetraacetylverbindung werden mit 60 ccm Barytwasser eine Woche lang geschüttelt, dann Kohlensäure in die klare Lösung geleitet, das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus 2 ccm heissem Wasser umgelöst. 0,13 (g/40 Proz. d. Th.) Kriställchen vom Schmp. 142°.

$$[\alpha]_D^{25^\circ} = \frac{-0,28 \times 5}{0,0512} = -27,4^\circ \text{ in 96proz. Alkohol.}$$

Reduktionsvermögen nach Bertrand. Vor der Hydrolyse keine Reduktion. 0,0702 g verbrauchten nach 2,5-stündiger Hydrolyse mit 2,5proz. Salzsäure : 4,32 ccm n/10  $KMnO_4$  (ber. 4,45 ccm).

### СИНТЕЗ ИЗОБЕТУЛОЗИДА

Геца Земплен и Реже Ботнар

(Институт по органической химии политехникума в Будапеште)

Поступило : 6. III. 1950.

#### Резюме

А. Соса (A. Sosa) в 1933 году из коры белой березы (*Betula alba* L. *Betula verrucosa* Ehrh.) выделил новый глюкозид, который он назвал «бетулозидом». Он определил, что у этого нового глюкозида сахарная часть является *d*-глюкоза, алюконом является одним из фенолалкоголей, *p*-оксифенил-бутан-(3)-ол, и это вещество он назвал «бетулигенолом». Далее он определил, что алюкон имеет форму сдвигающуюся влево в новом естественном глюкозиде, а спектроскопически нашел, что сахар присоединяется к алкольному гидроксиду алюкона и что глюкозидное соединение является соединением —  $\beta$ .

Авторы, из 12 возможных структурных и пространственных изомеров глюкозидов, которые могут быть построены из вышеуказанных двух компонентов, поставили себе целью некоторые из них изготовить синтетически.

Для целей модельных опытов изготовили метил-бетулигенол, *p*-метоксифенил-бутан-(3)-ол (V) из анизалацетона (III) через гомоанизил-ацетон (IV) путем каталитической редукции, и натрийалкогольной редукции. Полученный рацемметилбетулигенол был связан в тетраацетилглюкозид (VI. а) ртутно-ацетатным методом с применением ацетобром-глюкозы, которая, используя баритовую воду, была в дальнейшем преобразована в кристаллический *p*-метоксифенил-бутан-(3)-ол-глюкозид (VI. б).

После этого был изготовлен рацем *d*, 1-бетулигенол : *p*-окси-бензалдегид и ацетон был конденсирован в щелочной среде, и получили *p*-окси-бензол-ацетон, у которого обе модификации (цис и транс) были изготовлены, и, далее, указанные вещества могли быть взаимно преобразованы одно и другое (VII и VIII).

Редукция  $H_2$  + костяно угольным — палладием любого *p*-окси-бензал-ацетона дает *p*-окси-бензил-ацетон (IX), а из этого натриево + алкогольной редукцией получается *d*, 1-бетулигенол. Этот аглюкон не удалось связать с ацетобром-глюкозой.

Успешным оказался следующий путь : *p*-окси-бензалацетон связать с ацетобром-глюкозой в ацетоно щелочной среде, и получили тетраацетил-*p*-окси-бензал-ацетон-*p*-глюкозид (XI). Этот тетраацетилглюкозид в присутствии костяно-угольного палладиама был обработан водородом в тот момент, когда и двойное соединение и карбонильная-группа также редуцировались, и таким образом получили кристаллизованный тетра ацетил-*p*-оксифенил-бутан-(3)-ол-*p*-глюкозид (XII. а). Это ацетиловое производное, омыленное баритовой водой, дает также кристаллический *p*-окси-фенил-бутан-(3)-ол-*p*-глюкозид (XII. б.), и этот синтетический глюкозид авторами был назван «изобетулозид»-ом. Этот синтетический глюкозид отличается от естественного бетулозида только лишь в том, что сахар (глюкоза) соединен с аглюконом не алкольного гидроксила, а с аглюконом фенольного гидроксила, но соответствует ему в том, что по большей вероятности является соединением глюкозида —  $\beta$ , так как вообще щелочно-ацетонным методом получается выше-сказанное вещество и далее, что в синтетическом глюкозиде аглюкон является не рацем-модификацией, а формой способной быть повернутой влево, или же иначе то же самое, что можно найти и в естественном глюкозиде.

1. Sosa A. : Compt. rend. Acad. Sci. 196, 1827 (1933); Chem. Zentralblatt 1935 I. 1555; Rev. Acad. Sci. Madrid 31, 81 (1934) Paris, Lab. de Physique Vegetale; Chem. Zentralblatt 1935 II. 3244, Arch. Museum Histoire Natur. (6) 12, 341 (1935); Annal. de Chimie (II) 14, 5 (1940); Chem. Zentralblatt 1942 I. 2781.

2. Einhorn A. u. Grabfield I. P. : Liebigs Annalen 243, 363 (1887—1888).

3. Klages A. u. Allendorff P. : Ber. 31, 1003 (1898).

4. Sosa A. : Ann. Chimie (11) 14, 5—120 (1940); C. 1942. I. 2781.

KATALYTISCHE STUDIEN  
IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE.  
I. ÜBER DIE SILBERKATALYSE BEI DER REDUKTION  
VON NITRATEN DURCH FERROHYDROXYD

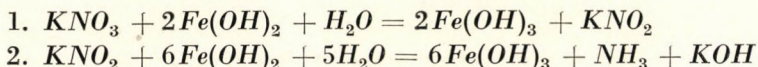
ZOLTÁN G. SZABÓ UND LAJOS BARTHA

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Szeged

Eingegangen : 9. III. 1950.

Es ist allgemein bekannt, dass die Reduktion der Nitrate durch Ferrosalze nicht nur in saurerer, sondern auch in alkalischer Lösung stattfindet. *Cotte* und *Kahane* (1) haben gezeigt, dass dieser Vorgang durch Silbersulfat stark beschleunigt wird und auch die Grenze der Alkalikonzentration, bei der sich die Reduktion noch abspielt, in Anwesenheit von Silbersalz erheblich herabgesetzt werden kann.

Unsere Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung dieser katalytischen Reaktion. Die Reduktion, die zu Ammoniak führt, kann in die folgenden zwei Schritte aufgeteilt werden :



Der Vorgang 2. spielt sich auch ohne Katalyse rasch und leicht ab. Die Reaktion 1. ist dagegen langsam und benötigt eine hohe Alkalikonzentration. Die Silberkatalyse greift an dieser Stelle ein.

Die Ausführung unserer Messungen geschah nicht auf die übliche, auch von *Cotte* und *Kahane* verfolgte, Art der Ammoniakdestillation, sondern durch die Zurücktitration des nicht verbrauchten Ferrosalzes. Dieser Weg ermöglichte uns die Ausarbeitung einer sehr einfachen und genauen Nitratbestimmung (2).

Unsere Versuchsmethodik war die Folgende :

Die Lösung, die 2—20 mg  $NO_3$  enthält, wird in einen 200 ccm fassenden Stehkolben ausgemessen, dann 10 ccm 30%-ige Natronlauge und so viel Wasser hinzugefügt werden, dass das Gesamtvolumen der Lösung 90 ccm beträgt. Um den absorbierten Sauerstoff zu verjagen, kocht man zuerst die Lösung 5—6 Minuten lang und pipettiert danach zu der im Sieden gehaltenen Flüssigkeit 10 ccm Silberdiamminulfatlösung und 10 ccm 19%-ige Ferroammonsulfatlösung; wobei sich schwarzes Ferroferrihydroxyd niederschlägt. Nach der Beendigung der Reduktion, das in 5 bis 15 Minuten erfolgt, werden 40 ccm 30%-ige Schwefelsäure sorgfältig in den Kolben getropft, wodurch der Niederschlag aufgelöst wird. In der klaren, durchsichtigen, von Ferrisalzen blass gelblich-grün gefärbten Lösung wird das nicht oxydierte Ferro-Ion nach Erkalten,

mit 0,1 normalem Permanganat zurücktitriert. Die Differenz zwischen dem Permanganatverbrauch, dieses und eines Blindversuches gibt die zur Reduktion des Nitrates nötige Menge Ferrosalz an.

Die Wirkung des Katalysators, d. h. die quantitative Reduktion des Nitrates hängt von der Alkalikonzentration, sowie von der Menge des angewandten Katalysators ab. Unterhalb einer Alkalikonzentration von 2,5% spielt sich die Reaktion nicht quantitativ ab. Bei grösserer Natriumhydroxyd-konzentration, als dieser Grenzwert, ist die Reduktion vollständig und eine weitere Erhöhung des Alkaligehaltes ist auf die Reaktion ohne Einfluss.

Die Katalysatorenlösung wurde aus gesättigter Silbersulfatlösung durch Hinzufügung vom Ammoniak hergestellt. Die systematische Änderung der verwendeten Katalysatorenmenge zeigte, dass das Reaktionsgemisch — um eine vollständige Reduktion zu erreichen — wenigstens 3,5 mg Silber enthalten muss (2). Natürlich muss man auch für lebhaftes Sieden und eine entsprechende Reaktionsdauer sorgen.

Der Verlauf der Katalyse wurde in Anwesenheit von verschiedenen fremden Ionen untersucht. Es wurde gefunden, dass von den Kationen,  $Cd^{2+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $U^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$ , von den Anionen  $Cl^{-}$ ,  $Br^{-}$ ,  $ClO^{-}$ ,  $BrO^{-}$ ,  $ClO_3^{-}$ ,  $BrO_3^{-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $BO_2^{-}$ ,  $F^{-}$ ,  $CH_3COO^{-}$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $ClO_4^{-}$ ,  $PO_4^{3-}$  keinen Einfluss auf den Verlauf der Katalyse ausüben.

Die andere Gruppe von Ionen,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $CN^{-}$ ,  $SCN^{-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ , stören die Katalyse in einer Weise, dass die Bestimmung des Nitrats ganz unmöglich wird.

Bei der Ausführung der Reaktion in Gegenwart der genannten Ionen scheidet sich nach dem Ansäuern des Reaktionsgemisches kolloidales Ferrihydroxyd aus, welches sich auch nach langem Sieden nicht vollständig auflöst und die Lösung trübe bleibt. Von dem eingeführten Nitrat wurde nur ein kleiner Teil reduziert. Dagegen war der Permanganat-Verbrauch von Blindversuchen mit und ohne das störende Ion derselbe. Diese Tatsache weist deutlich auf die katalysatorvergiftende Wirkung von diesen Ionen hin.

Die Ursache der Hemmung der Katalyse kann in der Bildung des kolloidalen Ferrihydroxyds gesucht werden. Dies kann — nach mehreren Autoren — bei der Oxydation von Ferrosalzen unter verschiedensten experimentellen Bedingungen entstehen. Als Ursache der Hemmung der Katalyse kann angenommen werden, dass das Kolloid mit dem Silberoxyd unter Bildung von Silberferrit reagiert, wie dies auch von Krause und Lewandowski (3) gefunden wurde. Die Reaktion spielt sich schon in der Kälte ab, wird jedoch ausserordentlich stark beschleunigt, wenn die Mischung in alkalischer Lösung gekocht wird. Das Mass der vergiftenden Wirkung von diesen Ionen ist recht verschieden. Das Chrom schien am grössten vergiftend zu wirken. Diese Wirkung ist eine Funktion der Konzentration, wie es aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle I.

Einwage NO <sub>3</sub> mg	Einwage fremdes Ion mg	Verbrauch 0,1N KMnO <sub>4</sub> Lösung ml	Gefunden NO <sub>3</sub> mg	%
Blindversuch	0	45,22	—	—
«	1,12 Sb <sup>5+</sup>	45,25	—	—
16,144	1,12 «	33,16	9,356	57,95
	0,84 «	28,18	13,215	81,86
	0,7 «	26,40	14,595	90,41
	0,56 «	24,53	16,045	99,38
	0,42 «	24,44	16,114	99,82
	0,28 «	24,45	16,107	99,77
	0,14 «	24,44	16,114	99,82
Blindversuch	0	43,06	—	—
«	7,0 Hg <sup>2+</sup>	42,50	—	—
«	1,0 «	42,95	—	—
16,144	7,0 «	38,38	3,628	22,47
	6,0 «	34,11	6,937	42,97
	5,0 «	32,97	7,821	48,44
	4,0 «	26,34	12,960	80,28
	3,0 «	23,30	15,310	94,87
	2,0 «	22,30	16,091	99,67
	1,0 «	22,29	16,099	99,72
Blindversuch	0	48,55	—	—
«	2,1 Bi <sup>3+</sup>	48,57	—	—
16,144	2,1 «	37,40	8,642	53,53
	1,4 «	30,53	13,967	86,52
	1,05 «	29,39	14,859	91,99
	0,7 «	27,99	15,936	98,71
	0,49 «	27,78	16,099	99,72
	0,35 «	27,76	16,114	99,82
	0,21 «	27,78	16,099	99,72
Blindversuch	0	48,80	—	—
«	2,0 Pb <sup>2+</sup>	48,82	—	—
16,144	2,0 «	42,05	5,232	32,41
	1,0 «	31,38	13,502	83,64
	0,5 «	28,39	15,820	97,99
	0,4 «	28,06	16,076	99,58
	0,3 «	28,03	16,099	99,72
Blindversuch	0	42,75	—	—
«	4,0 Cr <sup>3+</sup>	42,81	—	—
16,144	4,0 «	30,20	9,790	60,64
	3,0 «	24,75	15,564	96,41
	2,0 «	22,53	15,735	97,47
	1,0 «	22,50	15,758	97,61
	0,5 «	22,17	16,014	99,19

Bei den Ionen  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $CN^-$  erschwert der gebildete, tiefblaue Niederschlag die Beobachtung des Vorhandenseins des kolloidalen Ferrihydroxyds. Trotzdem können wir annehmen, dass die Hemmung der Katalyse auch in diesem Falle durch das Ferrihydroxyd hervorgerufen wird. Die Silbersalze dieser Ionen, ausgenommen das Ferrocyanid, sind in Ammoniumhydroxyd löslich. Man kann also nicht behaupten, dass diese Ionen die Katalyse durch das Niederschlagen des Silbers hemmen, höchstens nur in Falle des Ferrocyanids.



Aber die Katalyse verläuft ungestört auch in Anwesenheit von Bromid, dessen Silbersalz im Ammoniumhydroxyd nur sehr wenig löslich ist. Andererseits besteht die Möglichkeit der Bildung vom kolloidalem Ferrihydroxyd, wie es auch in der Literatur erwähnt wird. *G. Grube* (4) hat über die Bildung dieses Ferrihydroxyds bei der alkalischen Zersetzung des Kaliumferricyanids berichtet; *C. Zimmermann* (5) hat Ferrirhodanid mit Alkalikarbonat gekocht und Ferrihydroxyd-Gel hergestellt.

Merkwürdigerweise übt das Arsen nur in seiner dreiwertigen Form eine vergiftende Wirkung aus, wenn dadurch kolloidales Ferrihydroxyd gebildet wird. Sein fünfwertiges Ion stört überhaupt nicht. Eben deshalb, wenn nur sehr kleine Menge von *As* (III) zugegen sind, wird weder die Katalyse, noch die Nitratbestimmung beeinflusst, weil das überschüssige Silber das Arsenit zu Arsenat oxydiert und so die störende Wirkung ausschaltet. Die Oxydation des Arsenits induziert die Oxydation des Ferro-Eisens in alkalischem Medium besonders stark und ermöglicht damit die Bildung des Kolloidalen-Ferrihydroxyds (6).

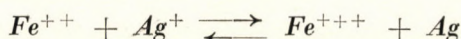
In Anwesenheit von  $J^-$ ,  $JO^-$ ,  $JO_3^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  wird unlösliches Silberjodid, oder Silbersulfid niedergeschlagen und die katalytische Tätigkeit des Silbers tritt stark zurück. Die hemmende Wirkung besteht auch dann noch, wenn die molare Konzentration des Silber-Ions drei bis viermal grösser als die des störenden Ions ist, wenn also stöchiometrisch viel mehr Silber übrig bleibt, als zur Ausführung der Katalyse nötig ist. Die hemmende Wirkung kann ihre Ursache darin haben, dass der Niederschlag das Überschüssige Silber-Ion adsorbiert und so aus der Katalyse ausschliesst.

Tabelle II.

Einwage NO <sub>3</sub> mg	Einwage Fremdes Ion mg	Ag <sub>mol</sub> Fremdes-Ion <sub>mol</sub>	Verbrauch 0,1N KMnO <sub>4</sub> Lösung ml	Gefunden NO <sub>3</sub>	
				mg	%
Blindversuch 14,687	12,7 J <sup>-</sup>	1,06	42,06	—	—
	12,7 «	1,06	40,73	1,031	7,20
	7,6 «	1,77	39,26	2,170	14,80
	3,8 «	3,54	37,45	3,574	24,32
Blindversuch « 16,687	0 S <sup>2-</sup>	—	41,50	—	—
	1,0 «	—	41,52	—	—
	1,0 «	1,7	40,58	0,488	3,32
	0,75 «	2,55	38,45	2,372	16,15
	0,5 «	3,4	29,32	9,448	64,33

### Mechanismus der Katalyse.

Unsere Beobachtungen erlauben einige Worte auch über den Mechanismus der Katalyse zu sagen. Vor allen, müssen wir uns mit der Reaktion zwischen den Ferro- und Silber-Ionen beschäftigen. Zahlreiche Forscher haben den Verlauf dieses Processes im sauren und neutralen Medium untersucht. Das Ferrosalz reduziert das Silber-Ion zu metallischen Silber. Der Vorgang ist nicht vollständig, er führt zum Gleichgewicht :



Die Reaktion ist in saurerer Lösung nach links, in alkalischer nach rechts verschoben. Unter unseren Versuchsbedingungen ist hauptsächlich metallisches Silber anwesend. Dies kann auch rechnerisch ermittelt werden: Das Redoxy-Potential des Systems  $Ag = Ag^+ + \varepsilon$  kann folgend ausgedrückt werden:

$$E_1 = E_{o_1} + 0,058 \log \frac{[Ag^+]}{[Ag]};$$

und für die Reaktion:  $Fe^{++} = Fe^{+++} + \varepsilon$  setzen wir

$$E_2 = E_{o_2} + 0,058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

In Falle des Gleichgewichts besteht die Gleichung:

$$0,80 + 0,058 \log \frac{[Ag^+]}{[Ag]} = 0,75 + 0,058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

$$0,058 \left\{ \log \frac{[Ag^+]}{[Ag]} - \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} \right\} = -0,05$$

$$\log \frac{[Ag^+][Fe^{++}]}{[Ag][Fe^{+++}]} = \frac{0,05}{0,058} \quad \frac{[Ag^+]}{[Ag]} = 10^{-\frac{0,05}{0,058}} \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

Die Konzentrationen von  $[Fe^{++}]$  und  $[Fe^{+++}]$  können aus den Löslichkeitsprodukten berechnet werden:

$$[Fe^{+++}][OH^-]^3 = L_1$$

$$[Fe^{++}][OH^-]^2 = L_2$$

$$[OH^-] = 3 [Fe^{+++}]$$

$$[OH^-] = 2 [Fe^{++}]$$

$$[Fe^{+++}] \left( 3 [Fe^{+++}] \right)^3 = L_1$$

$$[Fe^{++}] \left( 2 [Fe^{++}] \right)^2 = L_2$$

$$27 [Fe^{+++}]^4 = L_1$$

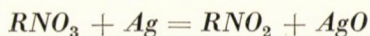
$$4 [Fe^{++}]^3 = L_2$$

$$[Fe^{+++}] = \sqrt[4]{\frac{L_1}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,1 \cdot 10^{-36}}{27}} \quad [Fe^{++}] = \sqrt[3]{\frac{L_2}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,64 \cdot 10^{-14}}{4}}$$

$$\frac{[Ag^+]}{[Ag]} = 10^{-\frac{0,05}{0,058}} \cdot \frac{\sqrt[4]{408 \cdot 10^{-32}}}{\sqrt[3]{41 \cdot 10^{-12}}}; \quad 10^{-\frac{0,05}{0,058}} \approx 10^{-1};$$

$$\frac{[Ag^+]}{[Ag]} = 10^{-1} \cdot 10^{-4,36} = 10^{-5,36} \quad \frac{[Ag^+]}{[Ag]} = 4,32 \cdot 10^{-6}$$

Man sieht, dass das Gleichgewicht in alkalischer Lösung tatsächlich nach rechts verschoben ist. Diese Betrachtung macht den folgenden Mechanismus wahrscheinlich, nach dem das ausgeschiedene metallische Silber das Nitrat zu Nitrit reduziert :



indem sich das sonst gutbekannte Silberperoxyd bildet. Man könnte jedoch auch daran denken, dass die Silber-Ionen die wirksamen Katalysatoren sind. Das Silber-Ion ist in Form von  $[Ag(H_3N)_2]^+$  anwesend, weil Ammoniak in der Lösung während der Katalyse ständig zugegen ist. Die Versuchsergebnisse sprechen doch mehr für die erste, als für die zweite Auffassung. Eines dieser, für die Richtigkeit der ersten Auffassung sprechender Versuchsergebnisse wurde erhalten, als wir — anstatt der Silberdiamminulfatlösung — festes Silberoxyd in die Reaktionsmischung einführten. Die Reaktion des Ferrohydroxyds mit dem Silberkomplex ist ein spontan momentaner Vorgang, denn das Gemisch schwärzt sich nach dem Hinzufügen des Ferroammonsulfats sofort und gleichzeitig scheidet sich auch metallisches Silber aus. Derselbe Versuch mit Silberoxyd verläuft ganz anders. Nach Hinzufügen des Ferroammonsulfats scheidet sich grünes Ferrohydroxyd ab, das mit dem Silberoxyd erst nach 3—4 Minuten reagiert und es bildet sich zu gleicher Zeit auch metallisches Silber. Die Reduktion des Nitrates konnte auch nicht früher begonnen sein, denn das äussere, sichtbare Merkmal dieses Vorganges ist ebenso die Schwärzung des Niederschlages : die Oxydation des Ferrohydroxyds zu Ferroferrihydroxyd. Wenn die Katalyse nicht durch metallisches Silber, sondern durch das Silberoxyd in Gang gesetzt wäre, hätte die Reduktion gleich nach dem Hinzufügen des Ferroammonsulfats beginnen können und eine kleinere Nitratmenge wäre während den 3—4 Minuten quantitativ reduziert worden.

Einen noch mehr entscheidenden Beweis für die Silberkatalyse bietet die Reaktion in Anwesenheit von *As*(III)-, *Mn*(II)-, insbesondere von *Sn*(II)-Salzen. Infolge der stark reduzierenden Wirkung dieser Salze in alkalischem Medium wandelt sich das Silber schon vor der Hinzufügung des Ferroammonsulfats in den metallischen Zustand um. Obwohl man annehmen könnte, dass dieses metallische Silber mit den anwesenden Ferriionen reagiert — entsprechend der Gleichung  $Fe^{3+} + Ag \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ag^+$  — und die Möglichkeit einer nichtmetallischen Silberkatalyse auch bestehen kann, spielt sich aber in Anwesenheit von genügend vielem *Sn*(II)-Salz der folgende Vorgang ab:  $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$  und es kann praktisch kein Ferri Eisen zugegen sein. (Diese Reduktion geht unter der Wirkung von  $As^{3+}$  und  $Mn^{2+}$  nicht vor sich.) Dieser Umstand schliesst das Auftreten des soeben erwähnten Vorganges zwischen Ferri Eisen und metallischem Silber aus. Es ist also das gesamte Silber, welches infolge der reduzierenden Wirkung des *Sn*(II) gebildet wurde, schon vor der Hinzugabe des Ferroammonsulfats in metallischem Zustand und bleibt auch so. Die Tatsache, dass die Anwesenheit von beliebig vielen *Sn*(II)-Salz die Katalyse nicht stört, beweist

dass das Silber seine katalytische Wirkung in metallischen Zustand ausübt. Dieses metallische Silber befindet sich als ein sehr fein verteiltes Kolloid in der Lösung, dessen Peptisation durch die Lauge begünstigt wird. Die katalytische Wirksamkeit ist zu einer bestimmten Teilchengröße gebunden, die besonders günstig ist, wenn die Ausscheidung des metallischen Silbers aus einer homogenen Phase geschieht. Wenn das Katalysatorsilber nicht aus homogener Lösung des Amminkomplexes, sondern aus Silbersulfat bzw. Silberoxyd gebildet wird, verzögert sich der Reduktionsvorgang und es ist nicht vollständig. Das freiwillige Wachstum der Silberteilchen verringert die katalytische Wirksamkeit. Deshalb ist es unerlässlich, dass die Reduktion des Nitrats mit der Bildung des Silbersols gleichzeitig beginnt. Bei einigen Versuchen wurde das Nitrat zuletzt in die Lösung, die schon alle anderen nötigen Substanzen enthielt, hinzugefügt. Die Reduktion ging nur sehr langsam vor sich und war nie vollständig. In diesem Falle koagulierte das Silbersol in der Masse, dass es schon keine katalytische Wirksamkeit mehr ausüben konnte. Die Anwesenheit des Nitrats, seine spontan auftretende Reduktion, wirkt dem Wachstum der Teilchengrößen des Silbers entgegen.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurden die Vorbedingungen der durch Silber katalysierten Reduktion des Nitrats mittels Ferrohydroxyds untersucht und festgestellt, dass sich kolloidales Ferrihydroxyd in Anwesenheit von störenden Ionen bildet. Dieses kolloidale Ferrihydroxyd vergiftet die Silberkatalyse durch Bildung von Silberferrit, so dass es keine katalytische Wirkung mehr ausüben kann.

Die Sulfid- und Jodid-Ionen vergiften die Katalyse, indem der ausgeschiedene Silberniederschlag die Silber-Ionen adsorbiert.

Der Mechanismus der Katalyse geht über metallisches Silber, das sich aus homogener Lösung kolloidal ausscheidet und mit dem Nitrat sofort reagiert. Über eine bestimmte Teilchengröße katalysiert das Silbersol nicht mehr.

#### SUMMARY.

The conditions of the reduction of nitrates by means of ferrous hydroxide catalysed by silver were investigated and it was established that in presence of interfering ions colloidal ferric hydroxide was formed. This substance poisons the catalysis through formation of silver ferrite which cannot exert any catalytic effect.

Sulfide and iodide ions poison also the process by adsorbing silver ions on the surface of the silver precipitate.

The mechanism of the catalysis takes place over metallic silver originating colloiddally from a homogeneous solution and reacting at once with the nitrate. Above a definite particle-size the silver sol does not catalyze any further.

#### LITERATUR.

1. Cotte J. und Kahane E. Bull. soc. chim. 1946. 542—4.
2. Szabó Z. G. und Bartha L., Magyar Kémiai Folyóirat 56, 81 (1950)
3. Krause A. und Lewandowski A. Z., anorg. allg. Ch. 239 305 (1938).
4. Grube G. Z., Elektroch. 20 340 (1914).
5. Zimmermann C., Lieb. Ann. 199 11. (1879).
6. Wieland A. und Franke W., Lieb. Ann. 464 178 (1928).

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

З. Г. Сабо и Л. Барта.

Институт по неорганической и аналитической химии, университета в Сегед

Поступило : 9. III. 1950.

## РЕЗЮМЕ :

Катализ редукции гидрокиси железа, азотнокислым серебром не состоит, ввиду образования препятствующего иона. Этот ион получается при образовании коллоидной гидрокиси железа, которая при образовании железо-серебряной соли реагирует с катализатором, так что он не может производить свое каталитическое действие.

Сульфидные и нодные ионы также препятствуют катализу, так как выделяющиеся осадки серебра адсорбируют ионы серебра.

Катализ происходит через металлическое серебро, которое выделяется из гомогенного раствора и реагирует с нитратом.

Сверх определенной величины маленькой частицы, серебряный золь не в состоянии производить каталитическое действие.

# EIN NEUES VERFAHREN ZUR MASSANALYTISCHEN BESTIMMUNG DES THEOPHYLLINS UND THEO- BROMINS MIT DIKALIUMMERKURITETRARHODANID

DÉNES KÖSZEGI UND ÉVA SALGÓ

(Institut für pharmazeutische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen: 22. III. 1950.

Wie wir bereits in einer früheren Abhandlung: »Das Dikaliummerkuritetrarhodanid als Alkaloid- und Aminreagens und seine praktischen Anwendungen« (1) festgestellt haben, reagieren auch die Purinbasen mit Dikaliummerkuritetrarhodanid. Da sie mit dem genannten Reagens in Wasser und im Reagensüberschuss unlösliche Niederschläge bilden, schienen sie auch quantitativ bestimmbar zu sein.

Auf Grund weiterer Versuche gelang es uns auch ein neues massanalytisches Verfahren für die Bestimmung von Theobromin und Theophyllin auszuarbeiten.

Die praktische Bedeutung des Verfahrens besteht darin, dass das Theophyllin mit Dikaliummerkuritetrarhodanid auch in Gegenwart von Koffein bestimmbar ist, weil Koffein jene Purinbase ist, die mit dem Reagens keinen Niederschlag bildet. Da die Teeblätter bekanntlich neben Koffein auch Theophyllin enthalten, scheint unser Verfahren zur Bestimmung des Theophyllingehaltes der Teeblätter geeignet zu sein.

Die massanalytische Bestimmung des Theophyllins wurde schon auf mehrfachem Wege versucht. Im Jahre 1927 veröffentlichte die schwedische »Analysmetoder« ein argentometrisches Verfahren, bei dem das Theophyllin aus einer schwach salpetersauren Lösung mit einer 0,1 n  $AgNO_3$ -Lsg. als Silber-salz gefällt und das überschüssige Silber im Filtrat mit einer Rhodanlösung titriert wird. Das Verfahren ergibt keine einwandfreien Resultate. Wahrscheinlich wirkt die anwesende Salpetersäure etwas lösend auf das Silbertheophyllin ein.

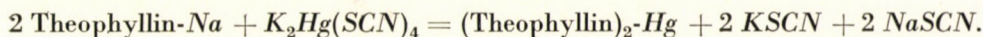
Die jodometrische Methode von *Emery* (2) und *Spencer* zeitigt auch keine befriedigenden Ergebnisse, wie dies schon *Schulek* (3) und *Rózsa* in ihrer gemeinsamen Arbeit bewiesen haben. Das erwähnte Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass Theophyllin in essigsaurer und salzsaurer Lösung mit einer überschüssigen 0,1 n  $J_2$ -Lsg. im Wasser unlösliches Theophyllinperjodid bildet. Im Filtrat des letzteren wird der Jodüberschuss bestimmt. Die Methode wurde auch von uns nachgeprüft, wobei wir Differenzen von 4–5% zwischen Einwagen und gefundenen Werten feststellen konnten.

*Boie* (4) bestimmt das Theobromin azidimetrisch. Er gründet seine Methode auf der Bildung des in Wasser schwer löslichen Theobromin-Silbersalzes, wobei die äquivalente Menge Säure frei wird. Diese letztere wird mit karbonatfreier Lauge gegen Phenolrot titriert. Das Verfahren ergibt tadellose Resultate, versagt aber in Gegenwart schwacher Säuren und Basen.

*Schulek und Rózsa* wandten Boies Methode zur massanalytischen Bestimmung des Theophyllins an. Da aber das Verfahren — wie schon erwähnt — in Gegenwart schwacher Basen (Aethylendiamin) keine guten Ergebnisse zeitigt, erfolgte die Bestimmung erst nach Abtrennung des Theophyllins. Nach *Winkler's* (5) Verfahren wurde das Theophyllinäthylendiamin mit 30%-iger Natronlauge durch Erhitzen bis zum Sieden in das Theophyllinnatrium übergeführt. Die in starken Laugen unlösliche Verbindung wurde filtriert, mit 15%-iger Natriumlauge gewaschen, in heissem Wasser gelöst, durch Schwefelsäure zerlegt und das Theophyllin nach erfolgter Neutralisation nach *Boie* bestimmt.

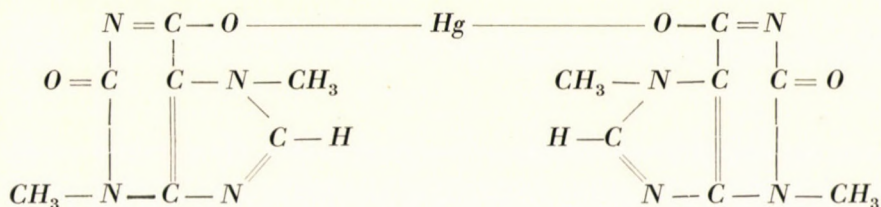
*Schulek und Rózsa* bestimmten das Theophyllin in Gegenwart von Natriumacetat. Ihre Ergebnisse sind in den Tabellen I und II angeführt.

Zur massanalytischen Bestimmung des Theobromins und des Theophyllins verwendeten wir eine 0,05 n Lsg. von Dikaliummerkuritetrarhodanids. Diese Komplexverbindung fällt nämlich die beiden Purinbasen als wasserunlösliche Quecksilbersalze aus, unter Freilegung der äquivalenten Menge an Rhodan :



Damit das Wesen des Verfahrens verständlich wird, muss man die interessante Eigenschaft des Dikaliummerkuritetrarhodanids kennen, dass nämlich nur die beiden an Kalium gebundenen Rhodangruppen (also die Hälfte des Gesamtrhodangehaltes) titrierbar sind. Der Gesamtrhodangehalt wird erst nach alkalischer Zerlegung der Verbindung im Filtrat des Quecksilberoxyds erfasst.

Wie wir sowohl qualitativ wie quantitativ bewiesen haben, bilden die Purinbasen mit dem Reagens Quecksilbersalz, das im Falle des Theobromins folgende Konstitution aufweist :



Wenn also das Dikaliummerkuritetrarhodanid mit Theophyllinnatrium oder Theobrominnatrium in eine Reaktion eingeht, zeigt sich genau derselbe

Vorgang wie bei der alkalischen Zerlegung des Komplexes. Der nicht titrierbare Anteil des Rhodans wird also freigelegt und kann als äquivalente Menge der zu bestimmenden Purinbase titriert werden.

Unser Verfahren gründet sich also auf der argentometrischen Bestimmung der durch die Purinbasen freigelegten, äquivalenten Rhodangruppen.

Die Bereitung der 0,05 n Komplexsalzlösung wurde in unserer ersten Abhandlung bereits angegeben. Es muss aber nochmals betont werden, dass Theophyllin und Theobromin mit Dikaliummerkuritetrahydrovanadat nicht als freie Basen, sondern nur als Natriumverbindungen reagieren. Vor ihrer Bestimmung sind sie also in ihre Natriumverbindungen überzuführen.

Zur massanalytischen Bestimmung werden etwa 0,20 g (zweckmässig 0,1980 g) im 100 ml Masskölbchen mit 3—4 ml Wasser vermischt und in Gegenwart von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung unter Erwärmen solange mit karbonatfreier Lauge versetzt, bis sich alles gelöst und die Flüssigkeit eine blassrosa Farbe angenommen hat. Der schwach alkalischen Lösung, die das Theophyllin schon als Natriumverbindung enthält, wird die 0,05 n Komplexsalzlösung im Überschuss (30 ml) tropfenweise zugesetzt. Wenn die Lösung farblos wird, ist noch etwas 0,1 n Natronlauge bis zum Auftreten der kaum bemerkbaren Rötung zuzusetzen. Die Flüssigkeit wird dann 20 Minuten lang vorsichtig gekocht, da nach Eigenerfahrungen die weissen Kristallnadeln des Quecksilbertheophyllins erst nach etwa 20 Minuten Kochdauer quantitativ und gut filtrierbar gefällt werden. Die abgekühlte und zur Marke aufgefüllte Flüssigkeit wird nach gehörigem Durchschütteln filtriert. 50 ml des Filtrats werden dann mit der Pipette in das Titriergefäß eingeführt. Dieser Anteil enthält einerseits die Hälfte des ursprünglich titrierbaren Rhodans, andererseits die Hälfte des dem Theophyllin entsprechenden Rhodans. Man setzt jetzt 0,05 n  $AgNO_3$ -Lsg im Überschuss (30 ml) zu und titriert den Silberüberschuss nach Ansäuern mit 10%-iger Salpetersäure in Gegenwart von Eisenammoniumsulfat mit einer 0,05 n  $KSCN$ -Lsg. zurück.

Die obenangegebenen Substanzmengen bzw. Raumteile der Masslösungen sind auf Grund der folgenden Beziehungen bemessen:

Mol.-bzw. Äquivalentgewicht :	1981 g = 1000 ml n. Lsg.
	19,8 g = 1000 ml 0,1 n. Lsg.
	9,905 g = 1000 ml 0,05 n. Lsg.
	0,00990 g = 1 ml 0,05 n. Lsg.

Laut der berechneten Mengen soll also durch 0,1980 g reinen Theophyllins soviel Rhodan freigesetzt werden, als 20 ml einer 0,05 n Komplexsalzlösung äquivalent ist, und dieser Betrag würde gemeinsam mit der ursprünglich titrierbaren Rhodanmenge 50 ml einer 0,05 n  $AgNO_3$ -Lsg. verbrauchen. Wenn man also zu 50 ml des Filtrats (die auf diese Weise 25 einer ml 0,05 n  $AgNO_3$ -Lsg. entsprechen) 30 ml der 0,05 n  $AgNO_3$ -Lsg. gibt, so ist die Silberlösung im Überschuss verwendet worden.



Die in der Einwage vorhandenen Mengen an Theophyllin bzw. Theobromin in g (X) ergibt die folgende Berechnung:

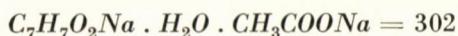
$X = (a-b) 2 \cdot c \cdot 0.0099$ , worin »a« die zur Hälfte des Filtrats gegebenen ml der 0,05 n  $AgNO_3$ -Lsg.; »b« die dem Silberüberschuss entsprechenden ml der 0,05 n  $KSCN$ -Lsg. und »c« die verwendeten ml der 0,05 n Dikaliummerkuri-tetrarhodanid-Lsg. bedeuten.

Die Ergebnisse unserer Theophyllin- bzw. Theobrominbestimmungen zeigt Tabelle III.

Auch in Gegenwart von Koffein erhielten wir für das Theophyllin gute Ergebnisse. (Tabelle III.)

Die quantitative Bestimmung des Theophyllins wurde auch in Gegenwart von Natriumacetat versucht.

Für diesen Zweck diente uns das »Teocin-Natrium-Natriumacetat« von Bayer. Das Präparat ist von der Fabrik Bayer unter der Bezeichnung »Teocin-natriumaceticum« in Verkehr gebracht worden. Seine molekulare Zusammensetzung ist nach Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Chemie:



Der berechnete Theophyllingehalt ist: 65,56%.

Der durch uns gefundene Theophyllingehalt des Präparats ergab sich als Mittel zweier Bestimmungen zu 58,70%. (Tabelle III, No 10 und 11.)

Dieser Unterwert lässt sich durch den Wassergehalt des Präparats erklären. Der berechnete Wassergehalt der formelgerechten Substanz beträgt 5,96%. Der Wassergehalt der von uns verwendeten recht alten Substanz wurde durch Trocknen (bei 105° bis zur Gewichtskonstanz) bestimmt und mit 16,16% gefunden. Der Wassergehalt war also um 10,20% höher als der berechnete. Wenn man mit Rücksicht auf den gefundenen Wassergehalt den Theophyllingehalt der Substanz berechnet, so ergibt sich der letztere mit 58,82%. Dies ist ein Wert, der mit dem berechneten Theophyllingehalt der formelgerechten Substanz am besten übereinstimmt. Zur Entscheidung der Frage, ob die Bestimmung des Theophyllins durch das anwesende Natriumacetat beeinflusst wird, wurden 0,1980 g Theophyllin auch nach Hingabe von 0,136 g kristallisiertem Natriumacetats (1 Mol. Theophyllin: 1 Mol. Natriumacetat) bestimmt. (Tabelle III, N. 6.) Das Titrationsergebnis war genau dasselbe wie bei reinen Theophyllinlösungen. Das anwesende Natriumacetat beeinflusst also die Genauigkeit der Bestimmung nicht.

Die bei reinem Theophyllin gefundenen, über 100% liegenden Werte lassen sich durch den Wasserverlust des Präparats erklären. 1 g Mol. (198) des reinen Theophyllins enthält nämlich 1 g Mol., also 9,09% Wasser. Bei vollständigem Wasserverlust erhöht sich das Ergebnis der Wertbestimmung auf 110,00%. Ein Wasserverlust von 9,09% bewirkt in der prozentischen Auswertung der Bestimmung eine Erhöhung von 10,00%. Der Wassergehalt der

untersuchten Substanz wurde mit 5,96% gefunden. Für diesen Wasserverlust von 3,13% lässt sich also der entsprechende Theophyllingehalt mit 103,44% berechnen. Dieser letztere Wert und die gefundenen Werte 103,00 und 103,30% stimmen gut überein.

## I. (SCHULEK UND RÓZSA)

Nr.	Theophyllin als untersuchte Substanz	Theophyllin %
1.	»	99,33
2.	»	99,25
3.	»	100,99

## II. (SCHULEK UND RÓZSA)

Nr.	Theophyllin Natr. Azetat als untersuchte Substanz	Theophyllin %
1.	«	55,55
2.	«	55,50
3.	«	55,26

## III. (KŐSZEGI UND SALGÓ)

Nr.	Einwage g	Verbrauchte 0,05 n KSCN-Lag. ml.	Gefundener %-Gehalt	Berechneter %-Gehalt	In Differenz %
1.	Theobromin 0,1800	5,007	99,93	100,00 *	— 0,07
2.	Theobromin 0,1800	5,056	99,50	100,00	— 0,50
3.	Theobromin 0,1800	5,056	99,50	100,00	— 0,50
4.	Theophyll. 0,1980	4,700	103,00	103,44	— 0,44
5.	Theophyll. 0,1980	4,67	103,30	103,44	— 0,14
6.	Theophyll. 0,1980 + 0,136 g Na Azetat	4,67	103,30	103,44	— 0,14
7.	Theophyllin + Koffein 1 : 1 0,1980	9,85	51,50	51,72	— 0,22
8.	Theophyllin + Koffein 1 : 1 0,1980	9,80	52,00	51,72	— 0,28
9.	Theophyllin + Koffein 1 : 1 0,1980	9,85	51,50	51,72	— 0,22
10.	Teocin Na. azetat Bayer 0,1980	9,13	58,70	58,82	— 0,12
11.	Teocin Na. azet. Bayer. 0,1980	9,13	58,70	58,82	— 0,12

\* Bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz.

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Komplexsalz Dikaliummerkuritetrahydrovanid ( $K_2Hg(SCN)_4$ ) ist nur die Hälfte des ganzen Rhodans, also die an Kalium gebundenen zwei Rhodangruppen titrierbar. Wenn man aber das Reagens mit Alkalilauge zersetzt, wird auch das zum Hg (II) gebundene Rhodan frei.

Unsere Methode beruht also auf dem Prinzip, dass zwischen Purinbasen und  $K_2Hg(SCN)_4$  ein Hg-Salz entsteht, wobei in äquivalenter Menge, ähnlich wie bei der Reaktion mit Alkalilauge, SCN frei und messbar wird.

Beide Purinbasen reagieren nur in der Form ihrer Natriumsalze, sie müssen also zuerst in die Natriumverbindung umgewandelt und nachher mit dem Überschuss des 0,05 n Reagens behandelt werden, wobei ein gut filtrierbares Hg-Salz entsteht und in dem Filtrat das freigesetzte SCN zurückgemessen wird.

## LITERATUR

1. Magyar Kémikusok Lapja, 11, 661 (1949).
2. C. 1924 LV. 2540.
3. Industr. Eng. Chem. 10, 605 (1918).
4. Magyar Gyógyszerésztud. Társ. Ért. 17, 345 (1941).
5. Pharmazeutische Zeitung 75, 968 (1930).
6. Pharm. Zentralhalle 65, 557 (1924).

## НОВЫЙ СПОСОБ

ПРИ МАССОВЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯХ ТЕОФИЛЛИНА  
И ТЕОБРОМИНА ПРИ ПОМОЩИ ДИКАЛИЕВОТУТНОТЕТРАРОДАНИДА  
(двух-калиево-четырёх-раданистая ртуть)

Д. Кесеги и Е. Шалго.

химико-фармацевтической институт Университета гор. Сегед.

Поступило: 22. III. 1950.

## Резюме.

Метод основан на принципе взаимодействия между пуриновым основанием и  $K_2Hg(SCN)_4$  и при этом возникает Hg соль, а в эквивалентном количестве освобождается SCN, подобно тому как при реакции с едкими щелочами, таким образом освобожденная SCN, измеряется. Оба пуриновые основания, реагируют только в форме своих натриевых солей.

Ввиду этого для определения пуриновое основание должно сперва быть превращено в соответствующее соединение натрия, а затем подвергается действию 0,05 N раствора реактива  $K_2Hg(SCN)_4$  причем возникает хорошо отфильтровываемая Hg соль, а в фильтрате измеряется соответствующее количество освобожденного SCN.

# CONFIGURATION OF DIASTEREOISOMERIC 2-AMINO CYCLOHEXANOLS AND A SUGGESTED MECHANISM FOR ACYL MIGRATION $N \rightarrow O$ .

GÁBOR FODOR AND J. KISS.

(Institute of organic Chemistry of the University of Szeged).

Received 6. IV. 1950.

In a recent communication (1) the separation of several arylaliphatic diastereoisomeric amino alcohols was reported, use being made of the difference in the behavior of the acylated derivatives towards alcoholic hydrogen chloride. This difference appears to be due to restricted rotation (2), which is also supported by model calculations (3). According to current opinion, neighboring groups can preferably participate in such reactions through formation of cyclic intermediates (4, 5).

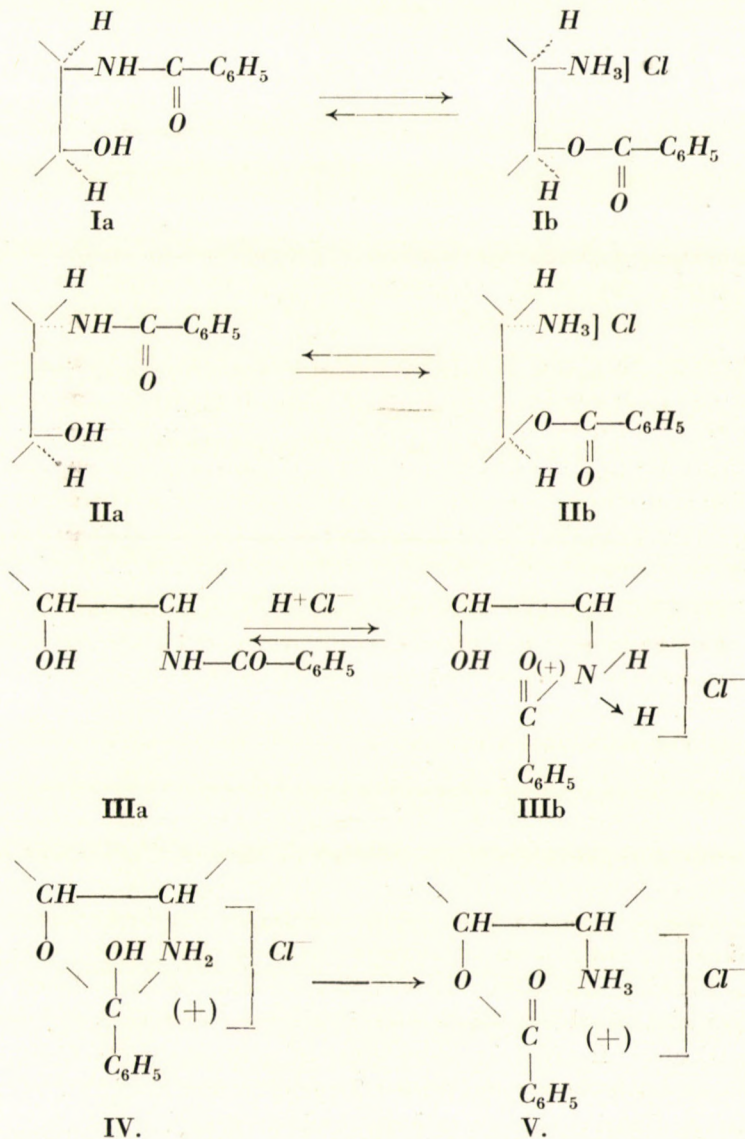
Bretschneider and co-workers (6) came recently to the same conclusions on different experimental results in the ephedrine series, and are also of the opinion that in the ephedrines the *OH* and *NH* groups are probably in *trans*, in  *$\psi$* -ephedrines in *cis* positions, respectively. Similarly to our results concerning the acyl migration reaction, Pollak and Curtin (7) have recently observed marked stereospecificity in the diazotation reactions of some diastereoisomeric amino alcohols.

We extended our investigations to derivatives of diastereoisomeric alicyclic amino alcohols, expecting that occurrence of a similar stereospecificity in acyl migration reaction would supply information regarding the *cis* or *trans* position of the acylamido and the hydroxyl group relative to each other. We started with acylated 2-amino-cyclohexanols (19) which appeared to be all the more desirable as no acyl migration is known in this series (8).

Also, the configuration of 2-amino-cyclohexanols was not yet brought (9) into genetic correlation with 1,2-cyclohexanediols of known configuration (10). Recently, however, (11) Mac Casland and co-workers found that 2-benzamido-cyclohexanol, m. p.  $174^{\circ}$  behaves in tosylation and subsequent detosylation analogously to *trans*-acetyl-cyclohexanediol-1,2 (12) and suggested — at variance with earlier considerations (13) — *trans* configuration for this amide, and a *cis* configuration for the diastereoisomeric (II/a) amide, m. p.  $189^{\circ}$ .

We tried to approach the problem from a new angle. In our experiments the *cis* and the *trans* forms of 2-benzamido cyclohexanol was treated with absolute alcoholic hydrogen chloride at room temperature under strictly iden-

tical conditions. *Cis*, amide (I/a), m. p. 189°, gave on action of 2 moles *HCl*, *dl-cis*-O-benzoyl-2-amino-cyclohexanol-hydrochloride, m. p. 228° (I/b) in a 9% yield, along with 90% of unchanged Ia. Its diastereoisomer IIa furnished *trans*-*dl*-O-benzoyl-amino-cyclohexanol hydrochloride (IIb), m. p. 274°, to a very small extent only, the bulk being unchanged material. Increasing the excess of *HCl* first to 10 and subsequently to 35 moles, *cis* benzamide was converted with a 32, resp. 50% yield into Ib, whereas IIa furnished as a maximum 4.4% of aminoester hydrochloride IIb.



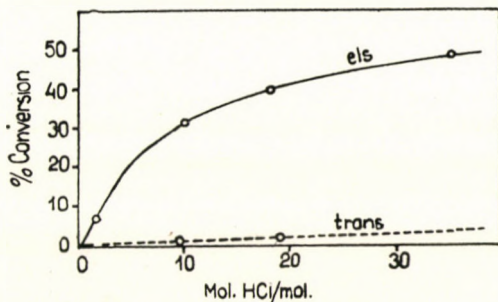
By working in a sealed tube at 100° C for 2 hours, 2 moles of *HCl* were able to convert both acylamides into the corresponding *O*-acyl derivative, giving a yield of 48–50%.

We interpret these results as follows: Acyl shift *N* → *O* occurs in two steps: First step, formation of an unstable *N*-acylamidhydrochloride (IIIb) which is easily formed in non-polaric solvents, as e. g. benzene (14), while suffering decomposition or rearrangement in polaric solvents or by heating. In alcohol, therefore, the equilibrium between amide (IIIa) and amide salt (IIIb) is shifted towards the former; an excess of hydrogen chloride shifts it towards the latter. Second step: rearrangement into *O*-acylamide salt (IV), the rate of which is determined by the distance of the rearranging groups. This mechanism is different from that proposed by *Welsh* (20). He assumes fixing of the proton at the polarised carbonyl oxygen, while we are convinced of the primary formation of a carbonamide salt, i. e. coordinative fixing of the proton by the unshared electrons of the *N*-atom. Since, at room temperature, using the same amount of *HCl*, the conversion of Ia into Ib is 9–10 times higher than that of IIa into IIb, we suggest for the former *cis* and for the latter *trans* configuration. This seems to be in complete agreement with the postulation made by *Mac Casland* et al, on quite a different line of approach.

At 100° C, however, no marked difference was observed in the ratio of Ia and IIb; this is evidently the result of the well known flexibility (15) of the cyclohexane ring which is greater at higher temperatures. The shift of the ring carbon atoms shortens the distance between substituents in *trans* position, consequently, increased rotation allows an approach to that extent which is required for the formation of a cyclic intermediate, increasing temperature being known to accelerate such transitions (16). In order to explain the rearrangement of the *trans* compound with retention of configuration, (21) it may be considered that in the chair form of the cyclohexane ring in *trans* 2-amino-cyclohexanol, there are six equatorial positions, three North and three South polar positions. The equatorial positions are closer together than any two *cis* positions (one of which must be equatorial and one polar). Our results suggest that in our *trans* compounds the functional groups are located respectively in North and South polar positions in the normal state, and that reaction takes place only after a shift of the ring brings them into adjacent equatorial positions. Under the circumstances, studies of the *N* → *O* shift undertaken at several temperatures, which will be carried out in our laboratory, might be expected to yield information of great interest as to the activation energy of the rearrangement.

The varying distance of the substituents may explain also the occurrence of an incomplete acyl migration, even in the case of the *cis* form, which is at variance with our findings in other series of compounds (2). Owing to similar steric reasons both the *cis* and *trans* 1,2-cyclohexanediols failed to increase the conductivity of boric acid and to form cyclic acetals (17).

However, the marked difference between the rates of  $N \rightarrow O$  acyl migration of the stereoisomeric 2-benzamido-cyclohexanols at room temperature can in our opinion be regarded as evidence for their steric structure. Acyl migration can consequently be useful in the determination of the *cis* or *trans* configuration of diastereoisomeric alicyclic amino alcohols (18). The investigations shall now be extended also to alicyclic amino alcohols possessing a »rigid« ring system, e. g. 2-amino-cyclopentanols, in order to investigate the boundaries and possible limitations of our method for the determination of configuration.



Our recent investigations on acyl migration  $O \rightarrow N$  in the same series of compounds strongly suggest a new mechanism also for  $O \rightarrow N$  acyl shifts (19).

## EXPERIMENTAL

### *o*-Acetylamino-cyclohexanol.

Forty grams of crystallized *o*-acetylamino-phenol are suspended in 400 ml of ethanol and then introduced with 50 g of wet Raney nickel into a shaking autoclave of 500 c.c. volume. After having been evacuated, the autoclave is filled with hydrogen (70–80 atmospheres) and heated for 30–50 minutes to 180° and continuously shaken during the procedure. The substance consumes the theoretical amount of hydrogen in about 60 minutes. Subsequently the mixture is allowed to stand for further two hours at the aforementioned temperature and pressure. The catalyst is filtered and the solution evaporated in vacuo at 35–40° C. The residue is a colorless mixture of crystals and of a syrup which was subsequently boiled with 100 ml. of pure acetone for a few minutes. After cooling the glistening crystals are filtered by suction, yield 18 g, m. p. 142–144°.

The acetylamino cyclohexanol prepared in this manner is refluxed with 400 c.c. 18 per cent hydrochloric acid for 2 hours; then the solution is evaporated and diluted with water to 300 c.c. and finally benzoylated under Schotten Baumann conditions to furnish 17,2 g dl-*cis*-2-benzamido cyclohexanol, m. p. 182°.

*dl-trans-2-benzamido cyclohexanol* was obtained by ammonolysis of 2-chloro-cyclohexanol followed by Schotten Baumann benzoylation of the resulting amino alcohol (11).

*Acyl Migration N → O. General Procedure.*

The *N*-benzoyl derivative was dissolved at 25–30° C in absolute alcohol, then alcoholic 5*N* hydrogen chloride was added, the mixture was allowed to stand at 20° for five days. Finally, the solvent and excess hydrogen chloride were evaporated at 20° C under diminished pressure to dryness and the residue taken up in 10–15-fold volumes of water. Thus the converted product (O-benzoylamine-hydrochloride) was dissolved, whereas the unchanged amide remained undissolved. The latter was filtered off, weighed, and identified. The filtrate was cautiously evaporated to dryness and the residual hydrochloride weighed and identified by m. p. and analyses. Sometimes it was extracted with benzene in order to remove the last traces of the unchanged *N*-acyl derivative.

Working at 100° C, the content of the tube was worked up as follows. After cooling to –1° C, the separated crystals were filtered off. These consisted in the case of the *cis* derivative of unchanged *N*-acylamide, in the case of the *trans* derivative, however, of O-benzoyl-2-amino-cyclohexanol hydrochloride, m. p. 274°. In both cases the alcohol was then evaporated and the residual *cis* O-benzoyl derivative, or the unchanged *trans-N*-benzamide, respectively, was purified as described above. The experimental results are given in detail in Table I.

*dl-cis-O-benzoyl-2-amino-cyclohexanol hydrochloride*, Ib, was obtained by benzoyl shift from Ia. It is easily soluble in water and in alcohol but could be recrystallized from alcohol-ether, affording colorless needles, m. p. 228°.

Table I.

amide	g	mole	abs. alc. cc.	abs. alc. 5 <i>N</i> -HCl cc.	HCl mole	mole HCl per mole amide	C°	time hrs	unchanged N-benzoyl		O-benzoyl HCl	
									g	%	g	%
<i>cis</i>	2,5	0,0114	15	5	0,025	2,18	20	120	1,92	86	0,283	8,8
<i>trans</i>	2,5	0,0114	15	5	0,025	2,18	20	120	2,45	98	0,005	0,2
<i>cis</i>	1,25	0,0057	8,5	11,5	0,057	10	20	120	0,82	65,5	0,48	32,8
<i>trans</i>	1,25	0,0057	8,5	11,5	0,057	10	20	120	1,18	94,4	0,428	3
<i>cis</i>	1,25	0,0057	—	40	0,200	36	20	120	0,57	45,6	0,72	49,5
<i>trans</i>	1,25	0,057	—	40	0,200	36	20	120	1,17	93,5	0,065	4,4
<i>cis</i>	2,5	0,0114	8,7	5	0,025	2,18	100	2	1,26	46	1,32	45
<i>trans</i>	7,3	0,033	24	14,6	0,073	2,18	100	2	3,15	43	4,22	49

Anal. Calcd. for  $C_{13}H_{18}O_2NCl$ : C, 61,0; H, 7,1. Found: C, 61,4; H, 7,0  
*dl trans O-benzoyl-2-amino-cyclohexanol hydrochloride* Iib was prepared by



benzoyl shift from the corresponding *N*-benzoyl derivative. It is easily soluble in water and in hot alcohol, slightly in cold alcohol. Needles, m. p. 274°.

Anal. Calcd. for  $C_{13}H_{18}O_2NCl$ : C, 61,0; H, 7,1. Found: C, 61,1; H, 7,2.

*Acknowledgement.* This work was supported by the Hungarian Scientific Council.

The authors are indebted to Dr Margaret Kovács Oskolás for the micro-analyses.

#### SUMMARY.

1. 2-benzamido cyclohexanol, m. p. 189° could be converted in a 9 to 10 times greater extent under strictly identical conditions on the action of alcoholic hydrogen chloride into the corresponding *O*-benzoyl-amino alcohol hydrochloride, than its diastereoisomer, m. p. 174°; the former is consequently considered to have *cis*-, the latter *trans*-configuration. This is at variance with earlier, but in accordance with recent suppositions obtained by a quite different line of approach.

2. The greater the excess of hydrogen chloride employed was, the higher was the extent of conversion reached. The difference of the rates of conversion between the diastereoisomers remained, however, of the same high order.

3. At 100° C., owing to the flexibility of the cyclohexane ring, both diastereoisomeric amides showed the same extent of conversion.

4. The reverse acyl migration O → N has been recently proved by the authors to occur via a cyclic ortho-acid derivative (19).

#### LITERATURE.

1. Fodor and Kiss, *Nature*, 163, 287 (1949).
2. Fodor, Bruckner, Kiss and Óhegyi, *J. Org. Chem.*, 14, 312 (1949).
3. Still unpublished results of Prof. A. Kiss, Institute of General and Physical Chemistry of the University of Szeged.
4. Bell, *J. Chem. Soc.* 2966 (1931).
5. Phillips and Baltzly, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 200 (1947).
6. Bretschneider, Biemann, Koller and Sachsenmeyer, *Monatsh.* 81, 44 (1950).
7. Pollak and Curtin, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 961 (1950).
8. Raiford and Mortensen, *J. Amer. Chem. Soc.* 50, 1201 (1928).
9. The plan of this work was outlined before a Meeting of Hungarian Chemists at Szeged, 12th Dec., 1948., an abstract of this lecture appeared in *Acta Chem. Phys. Univ. Szeged*, 2, 227 (1949).
10. Wilson and Read, *J. Chem. Soc.*, 1270 (1935).
11. Mac Casland, Clark and Carter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 638 (1949).
12. Winstein et al, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2796 (1942).
13. a) *E. P.* 454.042 (1936), b) *Beilstein*, 4th Ed. Vol. 13, 348.
14. Welsh, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 128 (1947).
15. Hüchel, *Theoretische Grundlagen d. Organischen Chemie*, 3rd Ed. 74.
16. Bier, *Experientia*, 2, 82 (1946).
17. Gilman, *Organic Chemistry*, 2nd Ed., 109.
18. A preliminary report on this problem appeared already, see Fodor and Kiss, *Nature*, 164, 917 (1949).
19. Fodor and Kiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 3495 (1950).
20. Welsh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 3500 (1949).
21. After our paper had been submitted for publication, Johnson and Schubert's communication, reporting their experiments with respect to the ring closure of 2-benzoyl-amino-cyclohexanol, was published in the May 1950 issue of the *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 2187. Referring to our experiments, they carried out the isomerisation of *trans* benzoyl-amino-cyclohexanol with hydrochloric acid into the corresponding *O*-benzoyl derivative, confirming our observation that also in the case of the *trans* compound the migration of the acyl radical occurs with retention of the configuration, although according to the assumption of Welsh published

in October 1949 (20) concerning this mechanism the acyl migration of *trans* acylamido alcohols must take place according to the so-called inversion — (I) — mechanism. In a private letter addressed to one of the authors (June 1950) Welsh, referring to our experiences relating to amino-cyclo-hexanol, shares our opinion, also advocated in the present article, that carbon atoms, in relation to each other, occur in the cyclohexane structure, enabling already with the transfer of a minimum amount of energy, e. g. on the action of heat, the conversion of the *trans*-N-acylamides into the O-acyl derivatives with retention of configuration.

## КОНФИГУРАЦИЯ ДИАСТЕРОИЗОМЕРНЫХ 2-АМИНО-ЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ И МЕХАНИЗМ АЦИЛЕВОЙ МИГРАЦИИ $N \rightarrow O$

Г. Фодор и И. Киш.

Институт по органической химии Университета гор. Сегед

Поступило : 6. IV. 1950.

1. Продолжая прежние опыты, мы исследовали отношение диастереоизомерных 2 бензо-амидо-циклогексанола к спиртовому раствору соляной кислоты.

Мы нашли, что изомер с точкой плавления  $189^{\circ} \text{C}$ , превращается при комнатной температуре в соответствующий аминогидрохлоридовый эфир, и гораздо быстрее, чем бензамидовое соединение, с точкой плавления  $174^{\circ} \text{C}$ .

Так как условием для миграции является пространственная близость групп, а мигрирующие бензоильные соединения повидимому имеют пространственную близость, что видно на основании результатов исследования, из этого мы заключили что соединение плавящееся при температуре  $189^{\circ} \text{C}$  есть производным «*cis*» а с точкой плавления  $174^{\circ} \text{C}$  является «*trans*» дериватом.

2. Миграция бензоильных соединений зависит в высокой степени от избытка соляной кислоты. Эту зависимость мы изобразили на графике. Это объясняется тем обстоятельством, что первым условием для ацилевой миграции  $N \rightarrow O$  является образование не устойчивой соли кислотного амида, тогда как второе условие, является изомерное превращение этого соединения. Увеличение излишка соляной кислоты, содействует возникновению первого условия, также в случае тождественного второго условия т. е. в случае тождественного расстояния между группами, участвующими в переустройстве.

3. При опытах произведенных при температуре  $100^{\circ} \text{C}$ . скорости модификаций «*cis*» и «*trans*» оказались совершенно равными. Тот факт объясняется предположением что вследствие передачи тепловой энергии, и в зависимости от эластичности циклогексанного строения, возможно, что в случае положения «*trans*» кислотного амида, участвующие в реакции заместители, быть может, оказываются в положении «*mesotrans*», причем группы достигают взаимного расстояния, нужного для появления ацилевой миграции.

4. Опираясь на эти опыты, стоит кажется, произвести ряд систематических опытов по ациловой миграции  $N \rightarrow O$  при различных температурах, т. как, такие эксперименты дадут вероятно, ценные указания относительно энергии активирования этого процесса.

5. В одной из наших публикаций (19), появившейся недавно в другом месте, мы доказали относительно механизма ацилевой миграции  $O \rightarrow N$ , что в согласии с нашим более ранним предположением (17 июня 1948) и со схожими взглядами других авторов, опубликованных позднее (20-го), промежуточный продукт такой миграции является производным кольцеобразного амида орто-карбоновой кислоты.

# A COMPARATIVE STUDY OF THE PROMOTERS OF DEHYDROGENATION CATALYSTS.

J. VARGA, GY. RABÓ AND A. ZALAI

(Institute of chemical technology, University of Technical Sciences, Budapest)

Received 7. IV. 1950.

During the past decades many catalysts of many kinds of composition have been used for the dehydrogenation and cyclization of hydrocarbons. Nearly all of them consist of a carrier ensuring a large surface, and of the actual active material finely divided on the former. No dehydrogenation or cyclizing activity is produced by the carriers themselves, or only to a small extent. They are to give on their large surface a uniform distribution of the active catalytic material, thereby increasing the activity of the preparation. The active surface of the supporter may be covered either by a monomolecular layer of the catalytic material, or by its rugged crystals or crystal aggregates. If there is a crystalline arrangement, the micro crystals of the effective material may be built into the crystals of the carrier, provided such inbuilding is allowed by the crystalline structure of the supporter.

Among the catalyst preparations described in the literature, there are many which contain some substance of small concentration (from below 1 per cent to a few per cent.) additional to the carrier and to the actual catalytic material; the efficiency of the process furthered by the catalyst is considerably increased by the presence of these additional substances. The effect of these accessory substances, called promoters, has been investigated by many authors. According to *Ipatieff* (1) the activity-increasing effect of the promoters may be the result of several causes. They may increase the surface of the carrier by influencing the development of its crystal structure, multiply the number of the active centers and thereby increase the rate of reaction. (This latter effect, also, is connected with the influence of the promoters on the development of crystals, as by the simultaneous crystallization with the promoters (possibly by the development of mixed crystals) the chemisorption equilibrium of the reacting hydrocarbon molecules is changed, and thereby, the rate of reaction increased.) In case of certain promoters it is not even the main reaction, but the side reactions are affected.

It has been ascertained by several investigators that the metal oxide catalysts always contain an oxide or metal molecule possessing a valency different from the average. These differences in the active material make the suggestion possible that the promoter effect may also be produced by a single metal

oxide catalyst, for, apart from the metal oxide and metal molecules present as the main bulk, also those of different valency may play a considerable part in developing the active centers.

About promoters which are present in the iron catalysts used in the synthesis of ammonia, it was stated by *Brunauer* (2) that the development of the iron crystals is influenced by the alumina, and also the surface area of the catalyst is greatly affected (even to a multiple of the original). He claims that the potassium oxide promoter prevents the deterioration of the catalyst, by inhibiting the formation of metalimide and amide groups.

According to *Russel* and *Taylor* the surface of a nickel catalyst may be increased by a thoria promoter as much as by 20 to 40 per cent, and the chemisorption equilibrium in the reaction of carbon *monoxide* and hydrogen to give methane is changed so far that the activity of the catalyst for producing methane is increased to nine times of the original figure.

In many experiments of *Ipatieff*, catalysts having a very small concentration of one of their active materials in comparison to the other were employed, and he observed that the former components produce their optimum activity only when being present in a definite proportion. This optimum composition of the active substances of the catalyst was called by him the *eucoactic* composition.

These investigations indicate that the promoter-effect may be of various trends. When studying the properties and efficiency of a promoter, also the proportion of the components of the catalyst, and, on the other hand, the effect of the promoter on the compounds taking part in the reaction has to be investigated. Because of their small sizes, the molecules or micro-crystals arranged on the active centers of the catalysts usually cannot be made visible even by the magnifying of an electron microscope, and the investigation of their structure and behaviour has to be accomplished by X-ray diffraction, by measuring the magnetic susceptibility, by electron diffraction, or by following the way in which the reaction takes place i. e., by some physico-chemical method the carrying-out of which will in any case require much time.

In our experiments described in this paper, the effect of some promoters used in the dehydrogenation and cyclization of hydrocarbons had to be investigated.

Our aim was not only to compare the changes of activity brought about by the different promoters, but also to ascertain the extent of change of the surface area of the catalyst caused by the different promoters, the catalyst preparation being always identical in other respects.

On the basis of the data of our investigations published in previous papers, it may be supposed that the changes of surface area caused by the promoters are insignificant in those cases only, when the development of the crystalline structure of the carrier is not influenced by them.

To indicate the influence which promoters exercise on the reaction, an expression obtained by the analyses of the reaction products is used, representing the proportion number between the main reaction of aromatization and the cracking process, the latter appearing in the form of the side reaction.

Several kinds of data are used in the literature for characterizing the efficiency of an aromatization catalyst. By some authors the efficiency is expressed by the lower or higher temperature or space velocity where the same amount of aromatic compounds is produced by the catalyst, others judge its quality according to the volume of gaseous products liberated or by the  $H_2$ -content of the latter. None of these characteristics indicates sufficiently well the suitability of a catalyst.

Our investigations lead to the conclusion that the value of a catalyst is more expediently characterized by the proportion number chosen by us.

When choosing the proportion number, we started on the basis of the fact that the formation of toluene by the conversion of either heptane or methyl cyclohexane is almost exempt from loss of weight in the liquid products. Theoretically, if the aromatization proceeds to an extent of 100 per cent, a feed, consisting of 50 per cent *n*-heptane and 50 per cent methyl cyclohexane, yields 92,3 per cent by weight of toluene, in which case the loss of weight of 7,7 per cent is hydrogen. However, none of the catalysts used are able to produce the toluene in this theoretical amount, and all of them catalyse also the cracking reactions, the effect being dependent on the temperature, on the space velocity and on the quality of the catalyst. As the production of toluene both from heptane and methyl cyclohexane is connected with a loss of weight of 0,076 per cent per 1 per cent by weight of toluene obtained, i. e. with a negligible one, the amount of gaseous products liberated in the reaction is characteristic mainly of the cracking reactions. Thus, in the production of toluene, the loss of weight brought about by the formation of carbon and gaseous products calculated per one per cent of toluene obtained, gives a proportion number which is characteristic of the selectivity of the catalyst, i. e., how far it will repress the cracking reactions.

The aromatizing effect of each catalyst was studied at various temperatures, the space velocity having been kept constant, and by plotting the above mentioned data in a coordinate system, curves of different formes were obtained which characterized the behaviour of the catalyst.

If the amount of aromatics produced, expressed in percent by weight, is indicated by  $A$ , and the proportion number of the loss in the form of carbon and gas per one part of toluene is designated by  $K$ , in our investigations so far four types of curves were obtained, some of which show a sharply, others a slightly bending arc, i. e., each of them has a minimum in relation to the value of  $K$ ; the better the abscissa is approached by this minimum, the more the cracking reaction is repressed by the catalyst.

On Figure 1 are shown the curves of type *a* and *b*, on Figure 2 the types *c* and *d*.

To the minimum value of the curves *a* as well as to that of the curves *b* belongs the production of different amounts of aromatic compounds. The greater the amount of aromatics coinciding with the minimum value of the curve, the stronger is the activity of the catalyst to further the main reaction, i. e., the dehydrogenation. The form of the curve being similar to an arc, the longer the radius of that arc, the less sensitive is the catalyst to the variation of the temperature and of the space velocity of the dehydrogenation reaction. The catalyst characterized by the curve *a* is much more sensitive to these changes than *b*, on the other hand, the latter can repress the cracking reactions more powerfully than catalyst *a*. When using catalyst *b*, the content of aromatics in

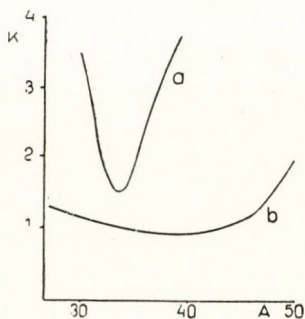


Fig. 1.

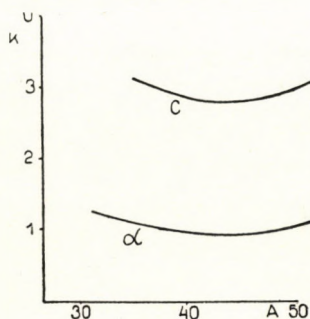


Fig. 2.

the reaction product may vary as much as by 10 to 15 per cent, without being necessarily followed by any considerable change in the relation of the main and side reactions (the dehydrogenation and the cracking process, respectively).

Curves characterizing the catalysts of type *c* and *d* (Fig. 2.) are all bent in an arc of long radius; the main difference between the two is that the value of *K* for catalyst *c* is 2,8, for *d* 0,9, which means that the latter hardly gives any possibility for cracking reactions, whereas the former does so extensively. Of the two catalysts, *c* is the more sensitive to changes in temperature or space velocity.

On the basis of the use of the proportion number described above, the aromatics-producing efficiency of 10 different catalysts was determined at various temperatures near to each other. All catalysts were added to an alumina carrier, always prepared in the same way, having an active surface area of 232 m<sup>2</sup> per gram. The carrier was ground to give a powder, and the active substances were added to the powder in a solution of equal volume; the catalyst solutions and the powder were kneaded during an hour to give a paste. All catalyst preparations were dried at the same temperature and for the same period of time, then heated and reduced in a stream of hydrogen.

The catalysts used in our experiments were of the following compositions :

- (1) Alumina with a small percentage of  $Cr_2O_3$
- (2) Alumina with a moderate percentage of  $Cr_2O_3$
- (3) Alumina with an optimum percentage of  $Cr_2O_3$
- (4) Catalyst (3), activated with a small amount of potassium oxide
- (5) Catalyst (3), activated with the optimum amount of potassium oxide
- (6) Catalyst (3), activated with a slightly greater quantity of potassium oxide than the optimum.
- (7) Catalyst (3), activated with the oxides of potassium and cerium.
- (8) Catalyst (3), activated with thorium oxide.
- (9) Catalyst (3), activated with the oxides of potassium and thorium.
- (10) A catalyst containing molybdenum oxide.

Table I.

Composition of Catalysts, Expressed in Molar Proportions of the Metals.

Catalyst No.	Metals contained in the catalysts					
	Al	Cr	K	Ce	Th	Mo
1.	1	0,01	—	—	—	—
2.	1	0,0255	—	—	—	—
3.	1	0,102	—	—	—	—
4.	1	0,102	0,00607	—	—	—
5.	1	0,102	0,011	—	—	—
6.	1	0,102	0,0165	—	—	—
7.	1	0,102	0,011	0,00187	—	—
8.	1	0,102	—	—	0,0007	—
9.	1	0,102	0,011	—	0,0007	—
10.	1	—	—	—	—	0,028

The experiments were carried out with a gasoline fraction, boiling at 95 to 120° C, which contained 14 per cent by weight of aromatics, 39 per cent of paraffinic and 47 per cent of naphthenic hydrocarbons.

The value of the proportion number  $K$  was calculated in the following way :

$$K = \frac{\text{loss in form of gas and carbon in per cent by weight}}{\text{amount of aromatics produced in per cent by weight}}$$

Example :

The aromatised reaction product obtained i. e., the liquid recovery is 80 per cent. The loss by production of gas and coke is 20 per cent.

The content of aromatics in the aromatized product is 40 per cent. Aromatic hydrocarbons calculated on the basis of the amount of gasoline used is

$\frac{40 \times 80}{100} = 32$  per cent by weight. As 14 per cent of aromatics was originally contained by the stock material, the real amount of aromatic compounds produced is 32 minus 14 = 18 per cent, thus the proportion number will be:

$$K = \frac{20}{18} = 1,1$$

The results of the experiments are shown in Figures 3 to 12.

- Catalyst No. 1.* The efficiency of the catalyst to produce aromatic compounds is low, the optimal value being 29 per cent. The value of  $K$  is high, indicating an extensive cracking process. The preparation is highly sensitive to variations of temperature and of space velocity.  
 $K = 1,75$   
 $A = 29$  per cent
- Catalyst No. 2.* The efficiency of the catalyst for producing aromatics was hardly improved by increasing the proportion of the chromium sesquioxide, but the cracking processes became suppressed. The form of the curve is similar to that of catalyst No. 1.  
 $K = 1,1$   
 $A = 30$  per cent
- Catalyst No. 3.* By the optimal proportion of chromium oxide the rate of the dehydrogenation reaction was greatly increased and cracking was repressed. The catalyst is of an average sensitivity to changes in temperature and space velocity.  
 $K = 0,65$   
 $A = 37,3$  per cent
- Catalyst No. 4.* A low proportion of potassium oxide gives small if any change in the effect of the catalyst.  
 $K = 0,85$   
 $A = 36$  per cent
- Catalyst No. 5.* The cracking reactions are slightly repressed by the optimal proportion of potassium oxide and the aromatizing effect is improved. The catalyst is of low sensitivity to variations of temperature and to space velocity.  
 $K = 0,80$   
 $A = 40$  per cent
- Catalyst No. 6.* The proportion of potassium oxide being further increased, though cracking reactions are repressed, no better yield of aromatics is obtained at the same time. The catalyst remained sensitive to variations of temperature and of space velocity.  
 $K = 0,5$   
 $A = 35$  per cent
- Catalyst No. 7.* On the joint addition of the oxides of potassium and cerium, the effect produced is an increase in the yield of aromatics in comparison with the case of the addition of an optimal proportion of potassium oxide (No. 5). To variations of temperature and of space velocity this catalyst also is of low sensitivity.  
 $K = 0,7$   
 $A = 45$  per cent



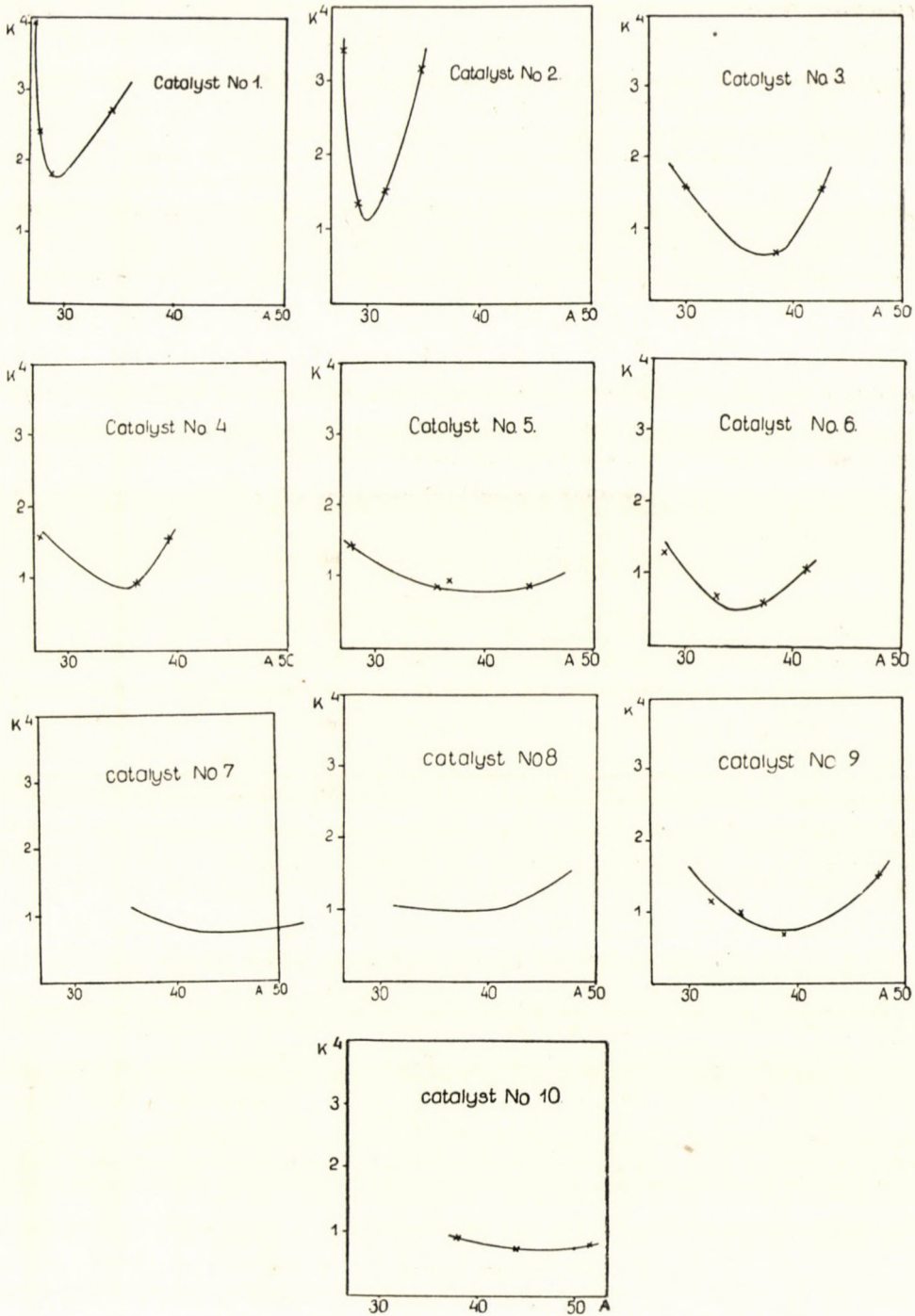


Fig. 3—12.

*Catalyst No. 8.* $K = 0,95$  $A = 37$  per cent

By a thorium oxide promoter the cracking processes are not repressed in such a degree as by the potassium oxide of optimal proportion (catalyst No. 5) and the activity for producing aromatics is not sufficient, either. The catalyst is not very sensitive to changes in temperature and space velocity.

*Catalyst No. 9.* $K = 0,7$  $A = 39$  per cent

By the joint addition of the oxides of thorium and potassium a better result is obtained than by using thorium oxide alone. The catalyst is easily affected by variations of temperature and of space velocity; the  $K-A$  curve is similar to that of catalyst No. 6.

*Catalyst No. 10.* $K = 0,7$  $A = 48$  per cent

Besides a forceful repressing of the cracking reactions, the highest yield of aromatic hydrocarbons is obtained by this catalyst which is not sensitive to variations of temperature and of space velocity.

## SUMMARY

1. By an amount of chromium oxide, deposited on an alumina supporter, up to an optimal proportion, the selectivity (indicated by a decrease in the extent of cracking reactions) and the efficiency of the production of aromatics (mainly toluene) is increased. Catalysts containing chromium oxide are sensitive to variations of temperature or of space velocity.

2. On addition of the optimal proportion of potassium oxide to catalysts containing chromium oxide, the activity for the production of aromatics is somewhat increased and the catalysts are rendered less sensitive to variations in temperature and space velocity. Though cracking reactions could be repressed by employing potassium oxide in proportions higher than the optimal, the catalysts containing  $Cr_2O_3$  are altered thereby, so as to become easily affected by variations in temperature or space velocity, and, at the same time, also the effectiveness for the production of aromatics is decreased.

3. The effect of potassium oxide is increased by cerium oxide in respect of both selectivity and the production of aromatics.

4. Concerning the yield of aromatics and the selectivity, the effect produced by a thorium oxide promoter is not equally favorable like that of the potassium oxide. However, catalysts containing chromium oxide become more stabilized against influences brought about by alterations of temperature or space velocity.

5. Among the catalyst preparations listed above, the one containing molybdenum oxide has proved to be the best.

In the course of our experiments surface area measurements were also carried out; by the data obtained, it is suggested, that by the promoters of the aromatization catalysts no considerable change of the active surface is brought about, consequently the cause of their effects may be sought in increasing the number of the active centers or in changing the adsorption equilibrium. Most probably, in the aromatization of gasoline fractions their effect results from a combination of these two factors.

## LITERATURE

<sup>1</sup> *Ipatieff Science* 91, 605 (1940)

<sup>2</sup> *Brunauer, J. A. Ch. Soc.* 59, 350 (1937).

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОМОТОРОВ ДЕГИДРОГЕНИЗИРУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

И. Варга, Д. Рабо, А.Залаи

Институт химической технологии, Политехникум в Будапеште

Поступило: 7. IV. 1950.

### Р е з ю м е:

Авторы исследовали изменение действия хромо-алюминиевых катализаторов в присутствии таких промоторов и смеси промоторов, как окись калия, церия, тория. Процессом для изучения действия этих катализаторов служили ароматические вещества, кипящие от 95°—120° и содержащие толуол бензиновых фракций венгерских минеральных масел.

Для наглядного сравнения действия отдельных препаратов, действие катализаторов при изменениях температуры характеризуют такими кривыми, которые изображают соотношение между количествами образованного толуола, и количествами газов рассчитанными на 1 вес <sup>0</sup>/<sub>0</sub> образованного толуола. Кривые отчетливо показывают, как промоторы отесняют реакции крекинга, т. е. насколько облегчают образование ароматических углеводородов. Кривые указывают и на то, насколько катализаторы чувствительны или нет к изменению температуры и скорости пропускания.

С точки зрения выхода ароматических продуктов в какой степени температура — чувствительны катализаторы, или как влияют изменения поверхностной скорости на увеличение или уменьшение чувствительности, наилучшие результаты получились без промоторов на алюминицево-молибденовых катализаторах. Хромо-алюминиевые катализаторы оказались равноценными молибденовым катализаторам, лишь с промоторами, т. е. с добавкой окиси калия или церия. Измерениями поверхностей установлено, что давлением промоторов не увеличивает катализаторской поверхности производящей ароматические углеводы.

# DATA ON THE ARRANGEMENT OF THE ACTIVE CENTERS OF CHROMIA-ALUMINA CATALYSTS

J. VARGA, GY. RABÓ, P. STEINGASZNER

(Institute of chemical technology, University of Technical Sciences, Budapest)

Received : 7. IV. 1950.

It was established by *Selwood* (1) and his collaborators, that the surface area of chromia-alumina catalysts diminishes in a great extent with the increase of the chromium oxide content. This diminution of the surface area was attributed to the arrangement of the molecules of the catalytic material on the surface of the carrier. According to their hypothesis, the catalytic material is distributed on the surface in piles.

We stated in a previous paper (2), that the monomolecular or clusterlike arrangement of the catalytic material depends on the chemical character of the catalyst solution and also on that of its carrier.

In our experiments described in the present paper it was our intention to furnish experimental proof for our theory emphasized in the former paper.

We also tried to establish the number of molecules in the piles.

The experiments were carried out with catalysts containing chromium oxide and molybdenum oxide on an aluminum oxide supporter. The catalysts used in our preceding studies were made from chromic acid solution diluted 1 : 4 at a temperature of 50° C.

It is well known, that in concentrated solutions, chromic acid forms readily complex compounds consisting of 2 to 4, or more molecules of chromic acid. Therefore if we use chromic acid for preparing chromia catalysts, the possibility exists originally of molecules accumulating on the surface of the carrier in the form of piles. The situation may be different if an alkaline solution of ammonium chromate is used and accordingly two types of chromia catalysts were prepared for the purpose of our experiments. The one was made with solutions of chromic acid the other with solutions of ammonium chromate, on an aluminium oxide supporter prepared in the same way in all cases. The catalysts were dried, ignited and reduced under identical conditions and the surface area of each was measured.

According to our hypothesis, if the chromium oxide settles from both solutions in the form of piles on the surface of the carrier, the over-all surface, which decreases with increasing concentrations of chromium oxide, should be the same and does not depend on whether the chromium compound will be brought on the surface of the supporter in the form of chromic acid or ammonium chromate. Our expectation was justified by the surface measurements. The first

and second diagrams of figure 1 show that the decreases of surface areas are in good agreement. On the basis of this fact we had to conclude, that the chromia piles are formed on the active surface independently of the compound by which the catalytic material was brought to the supporter. The clusters could be formed during the drying, the ignition or the subsequent reduction.

In order to obtain information on the size of the chromia piles we employed an indirect method. The basis of this method was the observation made during

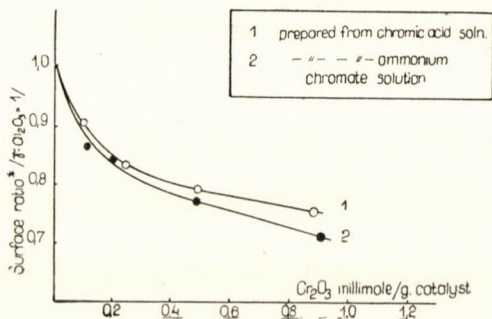


Fig. 1.

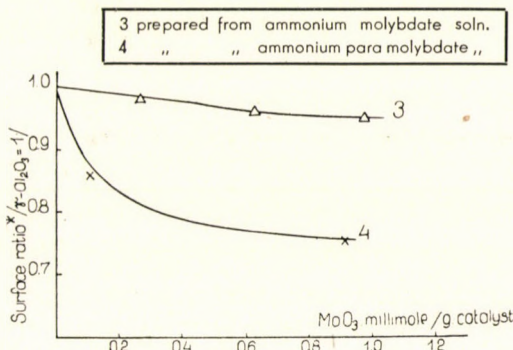


Fig. 2.

$$\text{Surface ratio} = \frac{\text{surface area of 1 g of catalyst}}{\text{surface area of 1 g of } \gamma\text{-alumina carrier}}$$

the measurement of the surface area of molybdenum oxide catalysts, which were brought on the surface of the supporter from solutions of ammonium molybdate of different concentrations. According to the third diagram of figure 2, the increase of the molybdenum oxide concentration is connected with a slight decrease of the surface area. From this fact it may be concluded, that the molecules of molybdenum oxide cover the surface of the supporter in a layer of uniform thickness and no piles are formed.

In further experiments we tried to bring the molybdenum oxide on the surface of the supporter in the form of a compound which contained obviously

a greater number of molybdenum atoms. Ammonium-para-molybdate solutions  $[(NH_4)_6 Mo_7 O_{24}]$  were used for preparing catalysts of different concentrations and, as proved by the 4<sup>th</sup> diagram of figure 2, the molecules of molybdenum oxide developed after ignition caused an essentially greater decrease of the surface area of the supporter, than those developed from ammonium molybdate solutions by drying and ignition (3<sup>rd</sup> diagram of fig. 1.).

The surface-decreasing effect of molybdenum oxide molecules developed from ammonium-para-molybdate shows a surprising similarity with that of chromia piles, developed from solutions of chromic acid. The two diagrams nearly coincide (Diagram 1, fig. 1. and diagram 4, fig. 2.). On the basis of this similarity, we are bound to conclude that the number of molybdenum oxide molecules developed by drying and ignition from ammonium-para-molybdate is equal or nearly equal to the number of molecules which form each of the piles of chromia catalysts.

As the dimensions of the two types of molecules are nearly identical, the number of the molecules gathering in the chromia piles will be determined by the number of molybdenum oxide molecules resulting from the ions of the para-molybdate solution.

#### LITERATURE

1. Selwood, Eischens : J. Am. Chem. Soc. 70, 2271 (1948).
2. Varga, Rabó, Steingaszner : Acta Chimica Hungarica. 1, 137-145 (1951)

#### ДАННЫЕ О РАСПОЛОЖЕНИИ АКТИВНЫХ МЕСТ ХРОМООКИСЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ

И. ВАРГА, Д. РАБО, П. ШТЕЙНГАСЗНЕР

Институт химической технологии, Политехникум в Будапеште

Поступило: 7. IV. 1950.

#### Резюме:

Авторы исходили из установления Шельвуда, согласно которому хромовый катализатор располагается на носителях неравномерно комками, состоящими из нескольких молекул. Поэтому при изготовлении хромового катализатора, окись хрома, из двух различных соединений хрома, именно: из растворов  $H_2CrO_4$  и  $(NH_4)_2CrO_4$  из постепенно увеличивающихся концентраций. Из данных измерений поверхности отдельных образцов было установлено, что поверхность высушенных, накаливаемых и восстановленных хромовых катализаторов, нанесенных на носитель, одинаково уменьшается с ростом концентрации окиси хрома, независимо от того, что из  $H_2CrO_4$  или из  $NH_4_2CrO_4$ . Подобные исследования производили с растворами молибдата аммония и растворами парамолибдата. Окись молибдена, полученная из молибдата аммония не производила заметное уменьшение поверхности носителя. Однако окись молибдена из растворов пара-молибдата вызвала точно такое же уменьшение поверхности, как окись хрома из хромовой кислоты. Согласно вышеуказанным фактам авторы сделали вывод, что число молекул окиси молибдена полученной накаливанием парамолибдата, тождественно числу молекул окиси хрома, при неравномерном расположении комками, хромовых катализаторов.

# A NEW SYNTHESIS OF ADRENALINE AND OF RELATED COMPOUNDS. PART II.

USE OF HYDROXYARYL-GLYOXAL BISULFITES

Gábor Fodor, Dénes Beke and Ödön Kovács

Institute of organic Chemistry of the University of Szeged and Laboratory of United Pharmaceutical Works Budapest.

Received 14. IV. 1950.

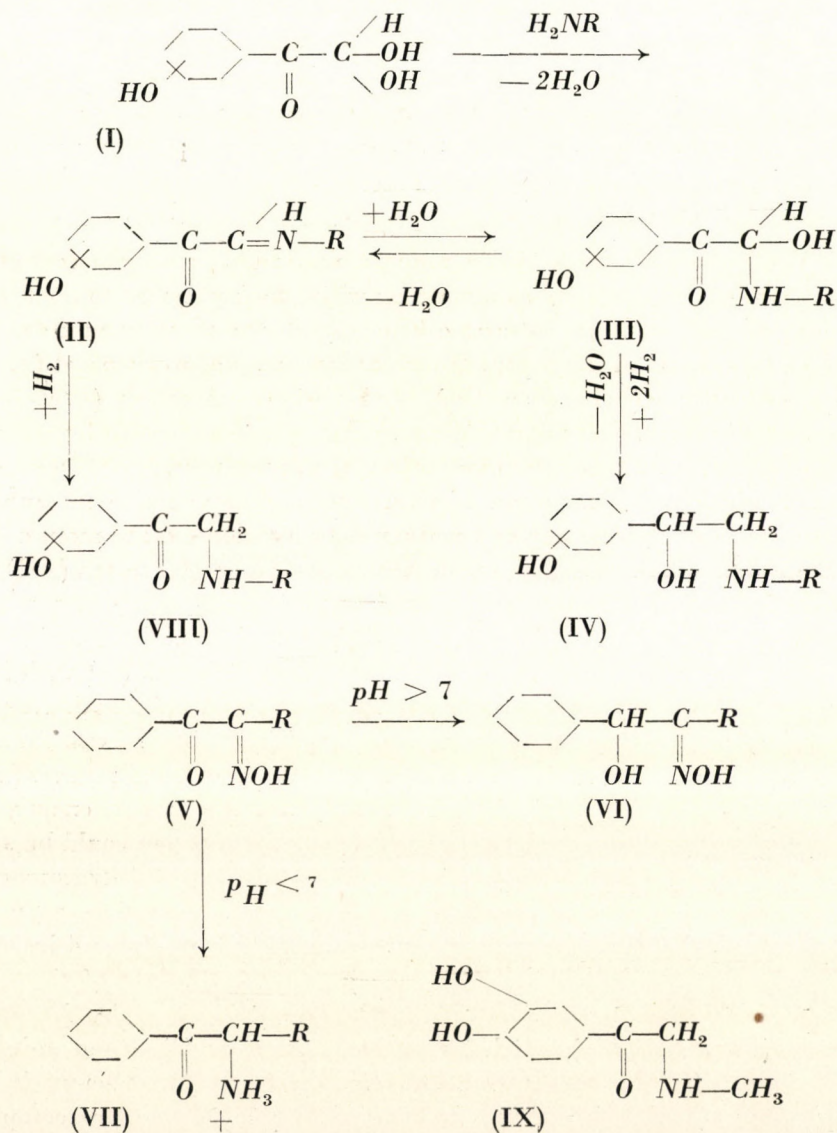
A new, general method has been developed for the preparation of adrenaline-like compounds by means of reductive condensation of hydroxy-aryl-glyoxals with alkylamines (1).

If in a hydrogen atmosphere and in the presence of a fairly large excess of the catalyst the keto-aldehyde solution was added dropwise to the alkylamine solution, the reductive condensation which took place led to the formation in high yields of alkylamino-1-aryl-ethanols (IV), the reaction mixture having absorbed two moles of hydrogen. Thus the synthesis of p-sympatol (IVa,  $R = CH_3$ ), o-sympatol (IVb,  $R = CH_3$ ), and that of aleudrine (IVc,  $R = Pr'$ ) has been carried out. Following this it was thought of interest to investigate the sequel of the absorption of the two molecules of hydrogen.

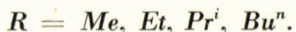
According to *Hartung* et al. (2) the reduction in an alkaline medium of the oximino ketones (V) leads to the corresponding hydroxy-ketone monoxime (VI) whereas in an *acid* medium the salt of the amino-ketone is formed (VII). Based upon this analogy the reduction of the alkylimino-ketone ought to have, at the first step, produced, in our case, the alkylimide of a hydroxyketone. We undertook therefore the condensation of 4-hydroxy-phenyl-glyoxal (Ia) with methylamine, and with butylamine, and the condensation of 3,4-dihydroxy-phenyl-glyoxal (Ic) with methylamine, and with iso-propylamine. It was found that using the apparatus described in connection with our original process and provided that the rate of addition of the aryl-glyoxal corresponds exactly to the rate of absorption of one molecule of hydrogen, the reaction could be arrested at the stage of the intermediate product. Condensation of 4-hydroxy-phenyl-glyoxal with methylamine produces p-hydroxy- $\omega$ -methylamino-acetophenone (VIIIa,  $R = Me$ ) and condensation with n-butylamine produces 4-hydroxy- $\omega$ -butylamino-acetophenone (VIIIa,  $R = Bu^n$ ). The significance of the latter is due to the fact that in the course of further reduction it yields N-butyl-nor-sympatol (IVa,  $R = Bu^n$ ) which lowers blood-pressure (4). From m-hydroxy-phenyl-glyoxal (Id) and methylamine or ethylamine m-hydroxy- $\omega$ -methylamino acetophenone (VIIIId,  $R = Me$ ), and m-hydroxy- $\omega$ -ethylamino-acetophenone

(VIII d,  $R = Et$ ), respectively were formed through the interaction of one mole of hydrogen. The latter reaction was used to prepare *m*-sympatol (IV d,  $R = Me$ ) and *N*-ethyl-nor-*m*-sympatol (IV d,  $R = Et$ ). Both these compounds show effects of regulating blood circulation (3, 4).

3,4-dihydroxy-phenylglyoxal with methylamine yielded adrenalone (IX) and this, having been reduced, gave adrenaline, whereas the reduction of 3,4-dihydroxy-phenylglyoxal and isopropylamine together gave 3,4-dihydroxy-*o*-isopropylamino-acetophenone (IX, but  $Pr^i$  instead of  $Me$ ).





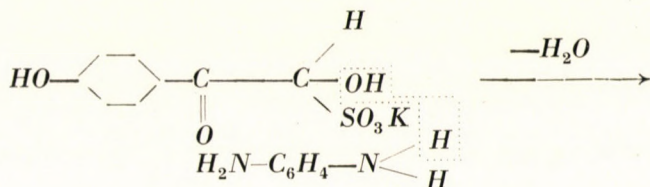


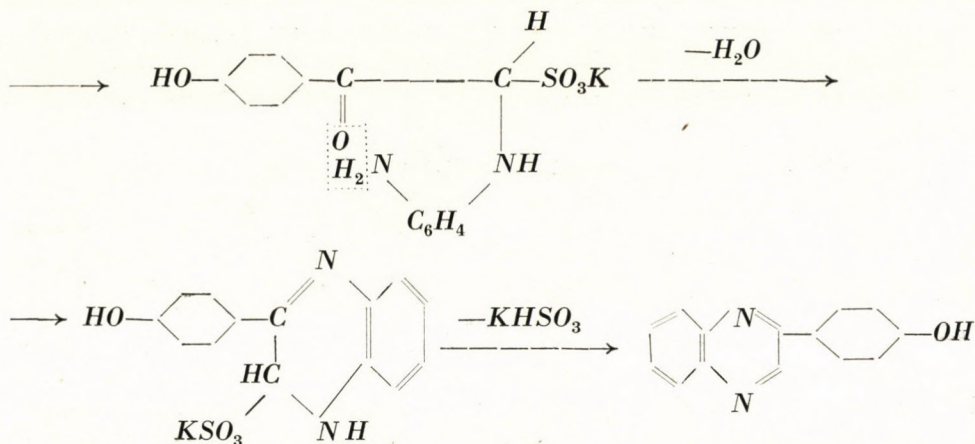
Thus it was possible to demonstrate that it is the  $C = N$  double bond of alkimino-ketones which is the first to be saturated when hydrogenated under conditions as maintained in our experiments, and also in alkaline media.

The potassium-bisulfite adducts of the hydroxy-aryl-glyoxals (*Xa* and *Xd*) form well-developed crystals, therefore they promised to be suitable for the isolation as well as for the purification of the oxoaldehydes. These adducts, however, strongly resisted attempts at their decomposition both by means of acids and alkalis and the most brutal ways had to be employed to recover the oxo-aldehydes from these hydroxy-aryl-glyoxal-bisulfite compounds, which difficulty rendered this method of purification impracticable.

The  $\beta$ -oxo- $\alpha$ -hydroxy-alkylsulfonic acids formed from the  $\alpha$ -oxo-aldehydes are, owing to the oxo-group already present in the molecule, fairly stable compounds. In contrast therewith the  $\alpha$ -hydroxy-alkylsulfonic acids formed from simple mono-oxo-compounds are rather unstable. Consequently we supposed that after selective reduction of the oxo-group in  $\beta$ -position, no mesomeric effects will be active any longer in the  $\alpha, \beta$ -dihydroxy-alkylsulfonic acid thus resulting, and that therefore the  $\alpha, \beta$ -dihydroxy-alkylsulfonic acid will cleave readily, giving the corresponding hydroxy-aldehyde, which in turn is a suitable product for the reductive condensation to an amino-alcohol. However, when we acted upon this idea, experimental procedures failed to give the results expected.

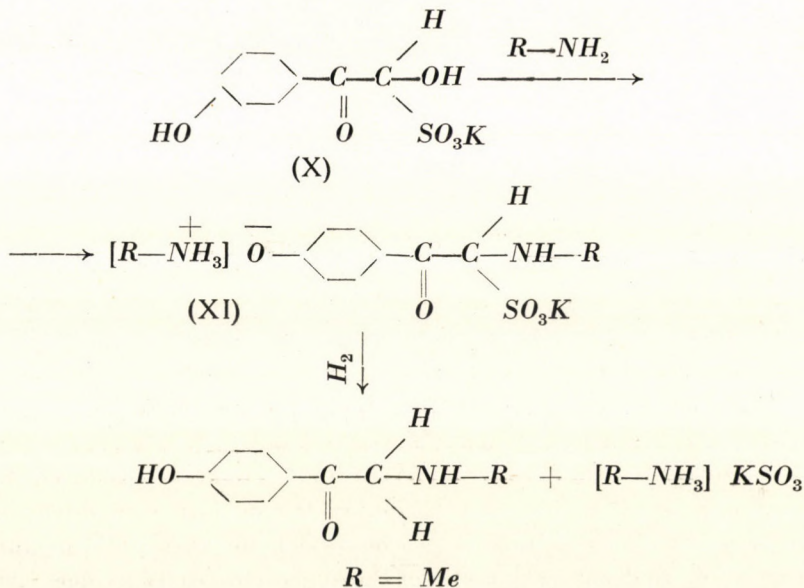
After this we investigated the behaviour of the potassium salt of this sulfonic acid towards amines. The compound, insoluble in water, will dissolve on addition of two moles of aqueous methylamine. Upon addition of alcohol to this solution the potassium-salt of 2-p-hydroxy-phenyl-2-oxo-1-methylamino-ethane-1-sulfonic acid (XI) separated in the form of crystals. Thus the  $\alpha$ -hydroxy group was replaced by the methylamino radical. These  $\alpha$ -amino-sulfonic acid derivatives are similar to the intermediate compounds (cf. 6.) formed in the course of the Bucherer reaction (5).





The behaviour of the potassium-salt of the oxo-sulfonic acid when brought together with *o*-phenylenediamine is quite different. In this case 2-(4'-hydroxyphenyl)-quinoxaline (XII) will be formed (1). Hence the bisulfite-adduct will react differently with 1,2-diamines. In the first phase possibly dehydration occurs, a dihydro-quinoxaline-sulfonic-acid salt being formed, and owing to its tendency to assume an aromatic structure this phase is followed by the splitting off of the sulfonic acid group.

From the potassium salt of 2-(4'-hydroxyphenyl)-2-oxo-1-methylaminoethane-sulfonic acid (XI) 4-hydroxy-*o*-methylamino-acetophenone (VIIIa,  $R = \text{Me}$ ) was prepared in good yields by catalytic hydrogenation with Raney-nickel and the addition of one mole of hydrogen.



The presence of sulfurous acid (sulfur dioxide) in the solution could be demonstrated. Analyses have shown that 65—70 per cent. of the sulfur contents of the  $SO_3K$ -group could be found in the form of  $SO_2$  in the solution at the end of the reduction.

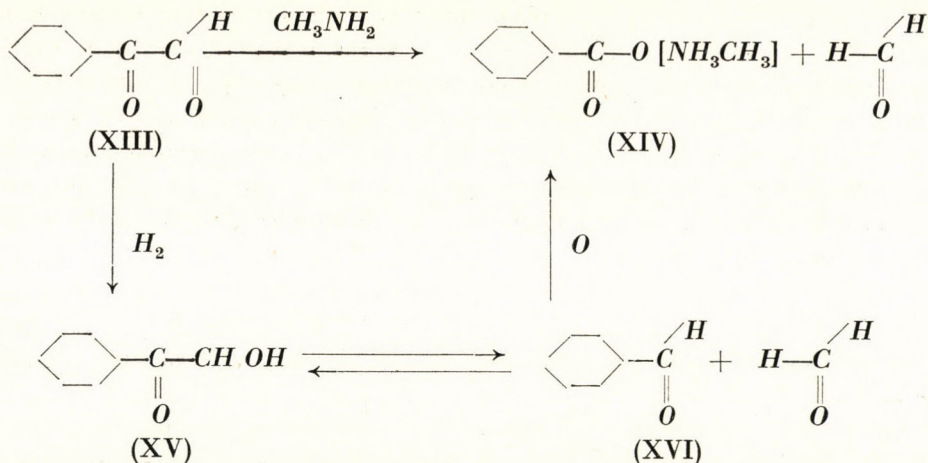
This reaction is an example of a hydrogenolysis in the course of which the sulfonic acid anion dissociates into alkyl- and sulfite-radicals. Fixing one mole of hydrogen, the former is converted into an alkyl-amino-ketone, the sulfite radical being converted into hydrosulfite at the same time.

A search of existing literature did not reveal any mention of the hydrogenolysis of alkylamino-sulfonic acids. The assumption that the sulfonic acid anion is split off by hydrolysis can be discarded, because the bisulfite compound proved to be stable even in a substantial excess of sodium hydroxyde. Beside its theoretical interest, the investigation of this matter had that practical advantage that it opened up for the course of our subsequent work the way leading to the direct use, in syntheses, of the bisulfite-compounds forming well-defined crystals instead of the use of aryl-glyoxals which proved rather difficult to handle. It may be noted at this point that it is not necessary to separate the salt of the methylamino-sulfonic acid since the bisulfite adduct itself can be condensed and reduced in one step, to an alkyl-amino ketone.

Similarly, the potassium salt of 1-(*m*-hydroxyphenyl)-2-oxo-ethane-1-sulfonic acid was prepared and subsequently reduced together with methylamine to *m*-hydroxy- $\omega$ -methylamino-acetophenone (VIII<sub>d</sub>,  $R=Me$ ). With ethylamine the same sulfonic acid salt gave the corresponding ethylamino-ketone (VIII<sub>d</sub>,  $R=Et$ ). *N*-ethyl-nor-sympatol (IV<sub>d</sub>) was built up from the latter.

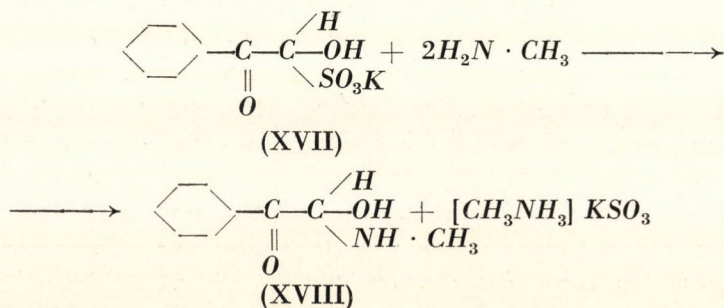
In our previous paper (1) we pointed out already that phenylglyoxal and *p*-methoxy-phenylglyoxal could not be condensed with methylamine under the reductive conditions of our experiments. These two compounds were reduced to 1-phenyl-ethanediol-1,2 and *p*-methoxy-phenyl-ethanediol-1,2, respectively. In the course of our present investigations we carried out some experiments concerning hydrogenation, but this time phenylglyoxal was added at a higher rate. After one mole of hydrogen had been consumed, it was not possible to separate  $\omega$ -methylamino-acetophenone, or its derivatives, from the rather heterogeneous reaction mixture. Being left to itself, and after the lapse of a considerable length of time, out of this mixture a fairly large amount of a crystalline substance was formed which proved to be benzoic acid. Its formation might be explained on the one hand by assuming the phenylglyoxal to split into benzoic acid and formaldehyde when exposed to alkalies, in a manner similar to chloral; on the other hand one might assume the ketol produced by the reduction to form an equilibrium with benzaldehyde and formaldehyde, the first component of which system, i. e. benzaldehyde turns by dismutation into benzoic acid. To decide which one of the suggested reactions does actually

take place, viz. the formation of (XIV) from (XIII) directly or through (XV) as intermediates, further experiments will have to be carried out.



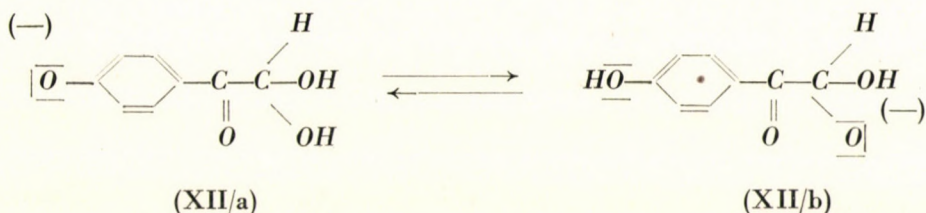
It seemed appropriate to investigate whether instead of the labile phenylglyoxal its more stable bisulfite compound (XVII) could not be brought to reaction with methylamine, and then whether the reduction of the potassium salt of the methylamino-sulfonic acid might not be feasible.

However, the potassium bisulfite adduct of phenylglyoxal reacted spontaneously when brought together with a concentrated aqueous solution of methylamine and, against our expectations, instead of the potassium salt of methylaminosulfonic acid a product was formed which contained nitrogen but *no* sulfur and as likely as not was an amorphous azomethine or one of its secondary decomposition products. In this case methylamine must have replaced the sulfonic acid group in the molecule. But the reduction of this product did not lead to the expected amino-ketone either. The same negative result awaited our experiments when the reductive condensation of phenylglyoxal-potassium-bisulfite with methylamine in alcoholic solution was attempted.



The difference in stability shown by the phenyl- and hydroxyphenylglyoxals, on the one hand, and their bisulfite compounds on the other is quite

surprising. As an explanation of this it might be suggested that the prototropic change of hydroxy-aryl-glyoxal-hydrate — phenolate anions (XIIa and XIIb) favours the primary fixing of methylamine and potassium bisulfite, respectively, for which no possibility is given in the case of unsubstituted phenyl derivatives. Moreover it was to be expected that in the p- and o-hydroxy-derivatives a quinonoid mesomeric anion will be present, but here again the behaviour of m-hydroxy-phenylglyoxal, quinonoid structures of which are improbable, does not differ perceptibly in this respect from the behaviour of p- and o-hydroxy-derivatives, though no doubt its bisulfite derivative is less stable than the corresponding p-hydroxy-derivative.



### EXPERIMENTAL

*4-Hydroxy- $\omega$ -methylamino acetophenone.* The reductions were all carried out in a three-necked round-bottomed flask equipped with a mechanical stirrer with groundglass shift and operated at 400—500 r. p. m., with a dropping funnel, and with a gas inlet tube. The flask was immersed in a water bath kept at 45° C.

15 g of Raney-Nickel in 200 ml. of ethanol were saturated with hydrogen, then 3,7 g (0,12% mole) of methylamine in 80 ml. of ethanol were introduced. 17,7 g (0,1 mole) 4-hydroxy-phenylglyoxal hydrate are dissolved in some ethanol and this solution is filled up to 215 ml. The yellow substance obtained is introduced through the calibrated funnel at such a rate that the amount of the added substance should be in proportion to the consumption of 1 mole of hydrogen. After the hydrogenation is complete the catalyst is filtered off and 15,12 g (0,12 mole) crystalline oxalic acid are added to the solution. After having been allowed to stand for a few hours, the crystals are filtered off. Weight 20,6 g, m. p. 166° C. The crystals are treated with hydrogen chloride dissolved in absolute ethanol and converted into the hydrochloride. The yield is 15,3 g of p-hydroxy- $\omega$ -methylamino-acetophenone-hydrochloride, m. p. 235 C°. On recrystallisation from water the m. p. rises to 238—239° C (7).

*4-Hydroxy- $\omega$ -ethylamino acetophenone.* The procedure is the same as the one described above, only 5,4 g (0,12 mole) of ethylamine were used as amine instead of methylamine. On the action of 15,12 g (0,12 mole) of crystalline oxalic acid 21,9 g of oxalate separated. Being treated with absolute ethanolic hydrogen chloride (28 per cent.) 14,8 g of 4-hydroxy- $\omega$ -ethylamino acetophenone hydrochloride are obtained, m. p. 221° C.

*Anal.* Calcd. for  $C_{10}H_{13}O_2N \cdot HCl$ : C, 55,66; H, 6,08; N, 6,50; Found: C, 55,45; H, 6,28; N, 6,25.

*4-Hydroxy- $\omega$ -n-butylamino acetophenone.* The aforementioned experiments were repeated with the modification that 8,76 g (0,12 mole) of n-butylamine were employed. On the action of 15,12 g (0,12 mole) of crystalline oxalic acid 25,1 g of pink-coloured oxalate separate from the filtrate. M. p. 212° C. The substance is dissolved in 40 ml. of 2,5 N potassium hydroxide and saturated with carbon dioxide, as a result whereof whitecoloured hydroxy- $\omega$ -n-butylamino acetophenone separates. Weight 16,3 g, m. p. 119—120° C. This is dissolved in 80 ml. of hydrochloric acid and crystallized, yield 17,6 g of hydrochloride, m. p. 225—226° C. If this is repeatedly re-crystallized from water, the m. p. rises to 231° C.

*Anal.* Calcd. for  $C_{12}H_{17}O_2N \cdot HCl$ : C, 59,11; H, 7,48; N, 5,75. Found: C, 59,02; H, 7,30; N, 5,68.

*4-Hydroxy- $\omega$ -isopropylamino-acetophenone.* The procedure is exactly the same as the one described before, only 7,08 g (0,12 mole) of isopropylamine are employed as the amine component. On the action of 15,12 g of crystalline oxalic acid 24 g of oxalate separate, m. p. 184° C. This substance is dissolved in 130 ml. of 2,5 N potassium hydroxide and saturated with carbondioxide. Yield, 17,4 g. of pink-coloured 4-hydroxy- $\omega$ -isopropylamino-acetophenone, m. p. 120—121° C. Crystallised from aqueous hydrochloric acid it yields 17,4 g of the hydrochloride m. p. 248—249° C.

*Anal.* Calcd. for  $C_{11}H_{15}O_2N \cdot HCl$ : C, 57,49; H, 6,58; N, 6,10. Found: C, 57,22; H, 6,50; N, 6,10.

*3-Hydroxy- $\omega$ -methylamino-acetophenone.* 10 g of Raney-nickel are saturated with hydrogen in ethanol (96 per cent.) and then a solution of 1,85 g (0,06 mole) methylamine in 40 ml. of ethanol is introduced. An alcoholic stock solution (1) containing 40 ml. (0,05 mole) m-hydroxy-phenylglyoxal is filled up to 110 ml. with ethanol and is introduced in the usual manner into the hydrogenation vessel. After the completion of the hydrogenation the catalyst is filtered and the filtrate evaporated to one third at 40° C, in vacuo. Then the oxalate of the amino-ketone formed is precipitated with 9,5 g (0,075 mole) of crystalline oxalic acid. Weight 8,1 g. Dissolved in 48 ml. 2N. potassium hydroxide and saturated with carbon-dioxide it yields 4,5 g yellow coloured 3-hydroxy- $\omega$ -methylamino-acetophenone, m. p. 128° C. On conversion into hydrochloride with absolute alcoholic hydrogen chloride (35 per cent.) and on crystallization from water a substance melting at 234° C is obtained.

*3-Hydroxy- $\omega$ -ethylamino-acetophenone.* Applying the same procedure as before we took 2,7 g (0,06 mole) of ethylamine and obtained 7,9 g of amino-ketone hydrogen oxalate, m p. 193—195° C. This is dissolved in 45 ml. 2N.

potassium hydroxide and saturated with carbon-dioxide. Yield 4,35 g drab-coloured 3-hydroxy- $\omega$ -ethylamino-acetophenone, m. p. 203—205° C. Crystallized from 12 ml. 2*N.* hydrochloric acid, its hydrochloric acid salt (m. p. 212° C) is obtained. Recrystallized from water the melting point rises to 221—222° C.

*Anal.* Calcd. for  $C_{10}H_{13}O_2N \cdot HCl$ : C, 55,66; H, 6,08; N, 6,50. Found: C, 55,45; H, 6,20; N, 6,44.

*3-Hydroxy- $\omega$ -isopropylamino-acetophenone.* The procedure is exactly the same as the one described before, employing 3,54 g (0,06 mole) of isopropylamine. Yield 6,4 g aminoketone hydrogen oxalate. This is converted with absolute ethanolic hydrogen chloride (28 per cent.) into 4,05 g of 3-hydroxy- $\omega$ -isopropylamino-aceto-phenone hydrochloride, m. p. 226—227° C.

*Anal.* Calcd. for  $C_{11}H_{15}O_2N \cdot HCl$ : C, 57,49; H, 6,58; N, 6,10. Found: C, 57,88; H, 6,72; N, 5,95.

*3,4-Dihydroxy- $\omega$ -methylamino-acetophenone.* 1,5 g of *Pd*-charcoal (14 per cent. *Pd*) are saturated with hydrogen in 200 ml. of ethanol. Then 1,86 g (0,06 mole) of methylamine are added 80 ml. of ethanol. A stock solution (1) containing 109 ml. (0,05 mole) of 3,4-dihydroxy-phenylglyoxal is filled up with ethanol to 210 ml. and introduced in the usual manner into the hydrogenation apparatus.

On the completion of the hydrogenation the reaction mixture is neutralized with 5*N.* absolute alcoholic hydrogen chloride and then, after filtering off the catalyst, the filtrate is evaporated nearly to dryness, in a hydrogen stream on a water bath, the temperature of which should not exceed 30° C. The residue is dissolved in 30 ml. of water and after purification saturated with gaseous hydrogen chloride. 3,4-dihydroxy- $\omega$ -methylamino acetophenone hydrochloride separates in yellow crystals, 0,8 g, m. p. 241° C (8).

*3,4-Dihydroxy- $\omega$ -isopropylamino-acetophenone.* We proceeded in the same manner as described above, the only difference being that instead of methylamine 3,55 g (0,06 mole) isopropylamine were introduced into the hydrogenation apparatus. On completion of the hydrogenation, the solution filtered off from the catalyst is immediately neutralised with 5*N.* ethanolic sulphuric acid and evaporated nearly to dryness in vacuo. This operation is then repeated with 3  $\times$  30 ml. of absolute ethanol. The residue being allowed to stand in absolute ethanol, the neutral sulphuric acid salt of 3,4-dihydroxy- $\omega$ -isopropylamino acetophenone is obtained, 7,1 g, m. p. 243° C (9).

In the same manner, in about the same yield, the desired substance can also be obtained from 3,4-dibenzoyloxy-phenylglyoxal (1).

*The application of aryl-glyoxal-bisulfites for reductive condensation.*

*Potassium-2(4-hydroxyphenyl)-2-oxo-1-hydroxy-ethan-sulfonate.*

a) 17,7 g (0,1 mole) of 4-hydroxy-phenyl-glyoxal hydrate (m. p. 111° C)

are dissolved in 720 ml. of water. 22,2 g (0,1 mole) of potassium-meta-bisulfite are added and after the dissolving of the substance the  $p_H$  is set by means of concentrated hydrochloric acid to 5. On being allowed to stand for 24 hours a yellowish white crystalline precipitate (26,5 g) separates.

b) 24,15 g (0,1 mole) of pure 4-hydroxy-phenyl-trichloromethylcarbinol are boiled in 720 ml. of water for 20 hours. with reflux condenser, in the presence of 15 g of coarse marble fragments (0,15 mole  $CaCO_3$ ). When the boiling is completed, the mixture is allowed to stand for a day, then filtered and finally 22,2 g (0,1 mole) of potassium meta-bisulfite are added. On standing for 24 hours greenish-white crystals separate. Weight 26,6 g.

c) To an aqueous solution of 4-hydroxy-phenylglyoxal prepared in the manner described (1), 44,4 g (0,2 mole) of potassium-meta-bisulfite are, after treatment with charcoal, added and the  $p_H$  is adjusted to 5 with conc. hydrochloric acid. After being allowed to stand for 24 hours red-coloured crystals separate (with some Se impurities). It is crystallised from water in the presence of 10 per cent. potassium meta-bisulfite. Weight 42,2 g. The bisulfite adduct obtained by all the three ways and treated with ortho-phenylene diamine yielded 2-(4'-hydroxy-phenyl)-quinoxaline when proceeding as follows: 5,4 g (0,02 mole) of 4-hydroxy-phenylglyoxal potassium bisulfite are dissolved in 65 ml. of water and then 2,38 g (0,022 mole) of ortho-phenylene diamine are added. The mixture is kept gently boiling for 15 minutes, during which time the formation of substantial quantities of sulfur dioxide can be observed. After standing for one day, the mixture is filtered, the residue (m. p.  $206^\circ C$ ) amounting to 4,40 g. Calcd. 4,44 g. Recrystallized from dilute methanol 3,4 g of 2-(4'-hydroxy-phenyl)-quinoxaline are obtained in crystals constituting white stabs, m. p.  $204^\circ C$ .

The 4-hydroxy-phenylglyoxal potassium bisulfite is very stable and cannot be decomposed by mineral acids, organic acids, caustic soda, alkali carbonate, or hydrocarbonate. Although on treatment for a longer while with the aforementioned reactants the bisulfite adduct undergoes partial decomposition, the sensitive ketoaldehyde decolorizes and cannot be isolated in a pure condition. Its solution in sodium hydroxide being treated with  $CO_2$  yields the unchanged starting material quantitatively. Its alkaline solution acidified gradually also yields the unchanged starting material. The potassium, or, as the case may be, sodium phenolates of the 4-hydroxy-phenylglyoxal potassium bisulfite adduct could also be prepared from an alkaline solution through precipitation with ethanol. These compounds are also very stable.

*3-Hydroxy-phenylglyoxal potassium bisulfite.* The aqueous solution of 3-hydroxy-phenylglyoxal (obtained by oxidation of 3-hydroxy-acetophenone with selenium dioxide) is evaporated after suitable purification to 35 ml. Then 22,2 g (0,1 mole) of potassium-meta-bisulfite dissolved in 70 ml. of warm water



are added and the  $p_H$  of the solution is set to 5. After having been allowed to stand for one month, crystals, containing red selenium as impurities, separate. Weight 16,4 g. On the basis of tests made with ortho-phenylen diamine the substance obtained in this manner contains 44,7 per cent. of 3-hydroxy-phenylglyoxal potassium bisulfite. Crystallized from 32 ml. of water and allowed to stand for one day, 5,6 g of drabcoloured fine crystals are obtained. On the basis of the test described above this means a yield of 96 per cent.

*Potassium 2-(4'-hydroxy-phenyl)-2-oxo-1-methylamino-ethane sulfonate.* 27 g (0,1 mole) of 4-hydroxy-phenylglyoxal potassium bisulfite are dissolved in 36 ml. of a solution containing 18,6 per cent. of methylamine and when this is completely dissolved 194 ml. of ethanol (84 per cent.) are added. After a few minutes yellow crystals in the form of stabs appear. These are filtered next day and washed with 20 ml. of methylamine solution containing ethanol. Weight 21,2 g, 75 per cent.

*Anal.* Calcd. for  $C_9H_{10}O_5NSK$ : N, 4,94; S, 11,31; K, 13,8. Found: N, 4,48; S, 10,9; K, 14,4.

*Potassium-2-(4'hydroxy-phenyl)-2-oxo-1-phenylamino-ethane sulfonate.* 27 g (0,1 mole) of 4-hydroxy-phenylglyoxal potassium bisulfite and 10,2 g (0,11 mole) aniline just distilled are boiled in 150 ml. of water under a reflux condenser for about 30 minutes. This mixture is when still hot filtered with charcoal. The next day well-developed white crystals separate. Weight 20 g, m. p. 239—241° C with decomposition. From the mother liquor it was possible to obtain a further quantity of 10,3 g of this substance after evaporation. Total weight 30,0 g. Yield 88 per cent.

*Anal.* Calcd. for:  $C_{14}H_{12}O_5NSK$ : N, 4,05; S, 9,29; K, 11,32. Found: N, 4,06; S, 8,95; K, 10,88.

*The reduction of potassium 2-(4'-hydroxy-phenyl)-2-oxo-1-methylamino-ethane sulfonate.* 25 g of Raney-nickel catalyst are saturated with hydrogen in 300 ml. of ethanol of 84 per cent. 28,4 g (0,1 mole) potassium 2-(4-hydroxy-phenyl)-2-oxo-1-methylamino ethane are dissolved in 140 ml. water and filled up to 215 ml. with 84 per cent. ethanol. The reduction is carried out in the same manner as described above and after the completion of the hydrogenation 11,5 g of phosphoric acid (87 per cent.) are added to the solution obtained after filtering off the catalyst. The next day the crystals which separated are filtered off. Weight 24,2 g. The substance is dissolved in 120 ml. of water, treated with charcoal and then the  $p_H$  is set to 9,5 with a 28 per cent. solution of ammonia. Pink-coloured crystals separate. Weight 10,7 g, m. p. 146° C. Judging from the melting point of the mixture, this substance is identical with the 4-hydroxy-phenyl- $\omega$ -methylamino acetophenone obtained in the previous experiment.

*The reductive condensation of 4-hydroxy-phenylglyoxal potassium bisulfite to keton-amine without isolation of the intermediate.*

*Reductive condensation with methylamine.* 17 g of Raney-nickel are saturated with hydrogen in 310 ml. of 84 per cent. ethanol. 27 g (0,1 mole) of 4-hydroxy-phenylglyoxal potassium bisulfite are admixed, whilst cooled with ice, to 110 ml. of water. To this solution 7,75 g (0,25 mole) methylamine is added in form of a 40 per cent. solution. This again is filled up to 215 ml. with 84 per cent. ethanol, and introduced through a calibrated dropping funnel to the catalyst which is kept in great excess so that the amount of the introduced substance should be proportional to the rate of consumption of one mole of hydrogen. After it has taken up the necessary amount of hydrogen the solution is filtered from the catalyst and 36 g of 87 per cent. pure phosphoric acid are added. After having been allowed to stand for one day yellow coloured crystal plates are obtained. Weight 27,1 g. The substance is dissolved in 240 ml. of water, treated with charcoal and alkalized with a 28 per cent. solution of ammonia ( $p_H$  9,5). The 4-hydroxy- $\omega$ -methylamino-acetophenone forms pink-coloured crystals. Weight 11,7 g, m. p. 147° C. Judging from the mixture melting point it is identical with the substance obtained by reductive condensation with methylamine, from 4-hydroxy-phenylglyoxal-hydrate.

After filtering off the catalyst, in the reaction mixture itself only 63,3 per cent. of the total sulphur content was found, as  $SO_2$ . The unrecovered part of the sulphur originally introduced into the reaction was found in the catalyst, the greater part in the form of sulfite and the smaller part as sulfide.

*Reductive condensation with N-butylamine.* The procedure is the same as described above, the only difference being, that 18,25 g (0,21 mole) of butylamine are used. After the consumption of the necessary amount of hydrogen the solution is filtered from the catalyst and 48,5 g (0,385 mole) of crystalline oxalic acid are added. The next day the separated crystals are filtered; weight 40,2 g. The substance is dissolved in 300 ml. of 2N. KOH and saturated with carbon dioxide. After washing with a small amount of water it yields 4-hydroxy- $\omega$ -n-butylamino-acetophenone in minute white crystals; 17,5 g, m. p. 119—120° C. Hydrochloride m. p. 231° C. Judging from the mixture m. p. it is identical with the substance obtained by reductive condensation of 4-hydroxy-phenylglyoxal hydrate with N-butylamine.

Reductive condensation experiments in the presence of ethylamine and isopropylamine were carried out in a manner completely analogous to those mentioned before. In both cases 4-hydroxy- $\omega$ -ethyl-amino-acetophenone hydrochloride, or 4-hydroxy- $\omega$ -isopropylamino-acetophenone hydrochloride, respectively, were obtained in good yield, which, as shown by the mixed m. p. was identical with the ketoamine hydrochloride prepared from 4-hydroxy-phenylglyoxal hydrate.

*Phenylglyoxal potassium bisulfite.* 32,4 g (0,2 mol) of phenylglyoxal hydrate are added to 66,6 g (0,3 mole) potassium-metabisulfite dissolved in 250 ml. of lukewarm water. The  $p_H$  of the solution was brought to 4 with concentrated hydrochloric acid. After cooling fine, white crystals are obtained, weight 32,5 g, m. p. 159° C.

*Anal.* Calcd. for :  $C_8H_7O_5SK$  : S, 12,61 ; K, 15,37. Found : S, 12,47 ; K, 14,98.

*Condensation with methylamine.* 6,35 g ; (0,025 mole) of phenylglyoxal potassium bisulfite are dissolved in 25 ml. of water and 1,55 g (0,05 mole) methylamine, in the form of a 32 per cent. aqueous solution, are added. At a short time a milky turbidity can be observed, later the separated substance solidifies as a yellow mass. The substance obtained in this way is ground under water and thus thoroughly washed. On the basis of its qualitative analysis it contains a fairly large amount of nitrogen and traces of sulphur as well.

*Experiments attempting the reductive condensation of phenylglyoxal.* 10 g of Raney-nickel are saturated in 100 ml. of ethanol with hydrogen, at room temperature, in a 1000 ml. hydrogenation apparatus. 3,7 g (0,12 mole) phenylglyoxal hydrate are dissolved in 215 ml. of ethanol and introduced into the apparatus, care being taken that the amount of the introduced substance should be proportional to the rapid consumption of one mole of hydrogen. When the reaction is completed the dark-brown solution filtered from the catalyst is neutralized with conc. hydrobromic acid, whereupon the brown colour of the solution changes into green, deepening after standing for some minutes. The neutralized solution is evaporated at low temperature and reduced pressure and subsequently dissolved in water and extracted with benzene. The aqueous layer is purified and evaporated to dryness, yellow crystals (10,8 g) being obtained which proved to be methylamine hydrobromide. The benzene layer is dried and allowed to stand at room temperature in an open flask. After the evaporation of the benzene the brown oil on the bottom of the vessel crystallizes slowly taking one month and a half for this crystallization. Weight 13,6 g. Recrystallized from water 6,5 g of a white crystalline substance were obtained, m. p. 121° C. Undepressed by benzoic acid.

#### SUMMARY

1. The reductive condensation of the hydroxy-arylglyoxals with alkylamines into hydroxy-aryl-alkylamino-alcohols takes place via the aminoketones.

2. The bisulfite adducts of the hydroxy-aryl-glyoxals resist both acids and alkalies, but alkyl-amines convert them into  $\alpha$ -alkyl-amino- $\beta$ -oxosulfonic acid salts.

3. Exposed to the action of 1,2-diamines the  $\beta$ -oxo- $\alpha$ -hydroxy-sulfonic acid salts are converted to quinoxaline derivatives. Dihydroquinoxaline-sulfonic acids are probably the intermediates which, following the splitting off of the sulfonic-acid radical, form aromatic compounds.

4. The  $\alpha$ -alkyl-amino- $\beta$ -oxo-hydroxyaryl-ethane-sulfonic acid salts were converted by means of hydrogenolysis into alkylamino-ketones.

The *potassium bisulfite adducts* of the hydroxy-aryl-glyoxals can be directly utilized for the practical synthesis of alkylamino-ketones and by this route for that of important vasoconstrictor and vasodilator substances, e. g. p-, m-sympatol, adrenaline, aleudrine, N-isopropyl-nor-sympatol, N-ethyl-nor-m-sympatol, N-butyl-nor-sympatol.

5. The potassium bisulfite adducts of the aryl-glyoxals *not containing* any phenolhydroxy-groups can be condensed through the influence of alkylamines, *and the splitting off of the sulfonic acid radical*, to give *azomethines*.

6. A theoretical interpretation of experimental results has been attempted.

#### LITERATURE

1. Fodor and Kovács : J. Am. Chem. Soc. 71, 1045 (1949).
2. Hartung and Munch : J. Am. Chem. Soc. 51, 2262 (1929).
3. Legerlotz : German Patent No. 522.790.
4. Duesberg : Deutsche Mediz. Wochenschrift 17, 529. (1949).
5. Organic Reactions Vol. I., p. 106. (1947).
6. Raschig : Ber. 59, 859 (1926).
7. Stolz und Hallensleben : Chem. Zentr. 102, II. 1056.
8. Stolz : German Patent No. 152.814.
9. Boehringer : Swiss Patent No. 214.499.

### НОВЫЙ СИНТЕЗ АДРЕНАЛИНА И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ЧАСТЬ II.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИ-АРИЛО-ГЛИОКСАЛЬ БИСУЛЬФИТОВ.

Габор Фодор, Денеш Беке и Евгений Ковач.

(Институт по органической химии, университета в Сегед и исследовательская лаборатория объединенного фармацевтического завода в Будапеште)

Поступило : 14. IV. 1950

#### РЕЗЮМЕ :

1. Редукцирующая конденсация окси-арило-глиоксаля с алкилами в окси-арило-алкиламино-алкоголи возникает проходя через аминокетоны.

2. Бисульфитные соединения окси-арилоглиоксалов реагируют как с кислотам так и с щелочами, но алкиломины превращают их в  $\alpha$  — алкило-амино —  $\beta$  — оксосульфокислые соли.

3. Выше упомянутые сульфитные соединения 1.2-диаминов вероятно через ди-гидрохиноксалино-сульфокислоты кондензируются в производные хиноксалина.

4. Вышеупомянутые  $\alpha$  — алкило-амино-сульфо-кислые соли превращаются в алькилоамино-кетоны посредством гидрогенолиза.

Калие-бисульфитные соединения окси-ариле-глиоксалеов могут быть непосредственно применены для практического синтеза алкил-амино-кетонов т. е. для синтеза важных лечебных средств, увеличивающих, или уменьшающих давление крови (напр. пара и мета-симпатоль, адреналин, алеудрин, N — изопропил-нор-симпатоль, N — этил-нор-мета-симпатоль).

5. Калие-бисульфитные соединения ариль-глиоксалеов не содержащие фенольно-гидроксильных групп могут быть превращены посредством алкиламинов не в алкиламино-сульфо-кислые соли, а отщеплением калие-алкильамонийного сульфата, в азоментин.

6. Мы стремились объяснить все наши наблюдения на основе теории органической химии.

# COMPOUNDS OF RUBBER AND RESORCINOL-FORMALDEHYDE RESIN

Z. BRUCKNER AND G. SCHAY

(Research Laboratory of the Hungarian Rubber Industry Budapest)

Received: April 6, 1950.

In the course of technical experiments with combinations of rubber and resins of the phenol-formaldehyde type we observed a marked improvement of certain properties when the compounds contained suitable activating admixtures. We got the impression that definite chemical compound formation must occur between rubber and resin. Though we are aware that this idea is by no means a new one, to our best knowledge it could not be ascertained hitherto without doubt. So we set us the task to isolate a body which could be identified as such a chemical compound. After several trials we reached the following conclusive results.

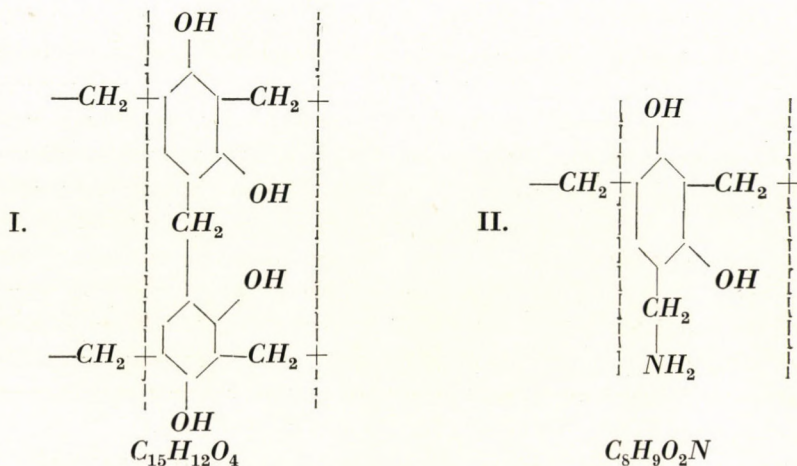
i) We prepared mixture *HRT*\* (see Table) on a laboratory mill. Part of it in form of a leaf about 1 cm thick was stored for a week in air at 65° C. Its Mooney-viscosity of 54 remained unchanged, the viscosity of its 1% solution in benzene increased by 15% only. 10 grams of the aged mixture were dissolved in 1 litre of benzene. The solution has a reddish-violet colour, characteristic of an alkaline resorcinol-formaldehyde resin possessing a low degree of condensation. We ascertained this identity by spectrophotometric comparison of the absorption curve with that of the alcoholic solution of such a resin prepared from formaldehyde and resorcinol. It is remarkable in itself that the latter resin could not be dissolved in benzene to the extent of producing by far the same intensity of colour as the aged mixture *HRT*. This fact too points to the conclusion that chemical compound formation between rubber and resin is taking place.

Not the whole aged material could be dissolved, however: there remained a residue of flocky appearance. After two days rest this residue was separated by centrifuging, then thoroughly purified by mixing and decanting four times with new portions of pure benzene in order to remove all soluble matter, and finally dried in a vacuum exsiccator till constant weight (0,71 g) was reached. Examined under the microscope the material proved to consist of amorphous, cavernous globules of rust-brown colour, but intermixed with transparent colourless crystals. As the latter were presumably crystals of hexamethylenetetramine and/or M. B. T., we purified the material further by mixing and decanting it several times with pure water. After drying in vacuo till constant

\* »HRT« indicates the ingredients used: *hexa*, resorcinol, thiazole.

weight (this time 0,2 g only) was reached we obtained a material of quite homogeneous appearance under the microscope. It is definitely elastic, i. e. behaving as though it contained rubber. It is easily soluble, however, in alcohol with the characteristic violet colour of the resorcinol-formaldehyde resin mentioned above. Heated for two hours to  $105^\circ$  (loss of weight 3%) it gets markedly more rigid and insoluble in alcohol, without doubt as a result of progressive condensation. The elementary composition may be seen in the first column of the Table

It is evident from the composition that some of the nitrogen of the hexamethylenetetramine had entered into the resin. In order to explain the composition we have to assume the following resinous units :



Whilst the ratio  $C : H$  in these units is 15,1 and 10,6 respectively against 9,7 in our material, it is clear that the latter is too rich in  $H$  to be simply a resorcinol resin. In view of its elastic properties one has to assume that the component richer in  $H$  is rubber. The  $C : H$  ratio of the rubber (isoprene) unit is 7,5 only. It appears, however, that these three components alone are insufficient to explain the composition found and in order to account for the  $O$ -balance we had to assume that there remained in the material some water which did not escape during two hours of drying at  $105^\circ$ . This seems a reasonable assumption, especially in view of the fact that water must be liberated in a molecular state in the above mentioned condensation process occurring during the drying.

The elementary compositions of the four assumed components and that of the material furnish four independent equations for the unknown relative amounts of the four components. Accordingly, these latter are readily calculable. The resulting percentages are listed at the bottom of the Table. It is quite conclusive that it is impossible to account for the elementary composition with omission of the rubber component. On the other hand, the mode of preparation, the physical properties and the behaviour towards solvents exclude the possibility of a simple

physical mixture of rubber and resin. A calculation of the molal ratio of isoprene to resorcinol units gives almost exactly 1 : 2.

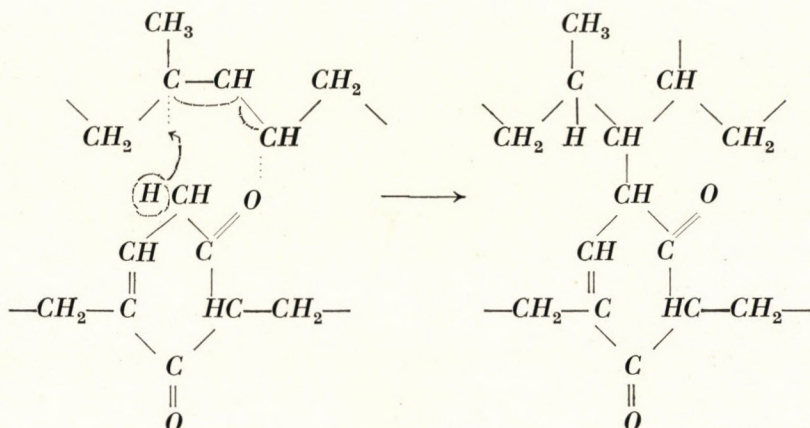
ii) On the basis of our assumption that some activation of the rubber chains is needed to promote the compound-formation and that this activation may be due in our case to the M. B. T., we tried to raise the temperature to normal vulcanizing conditions. Direct heating of mixture *HRT* to about 140° resulted, however, in an excessive oxidative deterioration of the rubber. So we dissolved 2 g of the unaged mixture in 100 ml xylene and let this solution boil for four hours with reflux cooler. The solution became yellow and some solid material of light yellow colour segregated. This was centrifuged and thoroughly purified first with benzene, then with water, and, being insoluble in alcohol, with the latter too. After drying at 105° we obtained 0,06 g of a brownish material with little but nevertheless definitely rubberlike elasticity. It seems to be homogeneous, of spongy appearance under the microscope. The elementary composition is listed in the second column of the Table. The increased percentage of *H* and diminished percentage of *O* point towards a higher rubber content than in the previous case. A calculation on the same assumptions as before gives the relative amounts of the four components as listed in the Table. The great shift of the composition in favour of the rubber component bears out our hypothesis that activation of the rubber molecule promotes the compound formation between rubber and the resorcinol-resin. This result is the more remarkable because we obtained it in dilute solution where the segregation of a purely mechanical solid mixture of rubber and resin is out of question. The ratio of isoprene to resorcinol units is now reversed, i. e. about 2 : 1.

iii) The product obtained at the boiling point of xylene (140°) being a highly condensed one with little elasticity, we repeated our aging experiment at 65° omitting, however, this time the M. B. T. (mixture *HR*, see the Table.) In all other respects the procedure was the same as under *i*). The colour of the benzene solution was the same reddish-violet. From 10 g aged mixture we obtained this time 0,8 g purified substance, dried at low temperature (45°). This product is deep brown, of spongy appearance under the microscope, easily soluble in alcohol. It is much softer and more elastic than the previous ones. The elementary composition and the calculated relative amounts of the assumed four components are listed in the third column of the Table. The ratio of isoprene to resorcinol units is now about 1 : 1. This product, when heated for two hours at 105°, loses about 4% water, becomes insoluble in alcohol and loses much of its softness and elasticity, evidently in consequence of progressing condensation.

The fact that the highest percentage of rubber has been found with mixture *HRT* at 140° proves the correctness of our theory concerning the activating action of M. B. T. On the other hand, a comparison of the products derived from mixtures *HRT* and *HR* at 65° shows that M. B. T. is activating the formation of the resorcinol resin too. This latter point is not surprising in view of the fact

that hexamethylenetetramine and M. B. T. activate each other mutually, as is well known from vulcanization technique.

In view of all these results there cannot be any doubt as to chemical bond formation between rubber and the resorcinol resin. There remains, however, the question as to the nature of the reaction producing this bond. Some years ago *van der Meer*(1) has postulated a condensation reaction between phenolic dialcohols and rubber, leading to a sort of vulcanization, but he did not mention resin formation. A mechanism similar in principle may be conceived in our case too, but such a mechanism could not explain the activating effect of M. B. T. and other similar agents which give analogous results. By now it is well known, however, that the oxidation of rubber proceeds by a free radical mechanism, the attack beginning on the  $\alpha$ -methylene group(2). There is no doubt that this radical formation is the process which is promoted by M. B. T. So we devised a reaction scheme based on this free radical mechanism as follows :



The resorcinol has been pictured in its tautomeric form with two carbonyl-O-atoms and reactive H-atoms in the ring, this form being generally believed to be responsible for the condensation reaction with formaldehyde, especially in alkaline environment (the latter being maintained, in our case, by the hexamethylenetetramine). On the other hand, the free valency on the  $\alpha$ -methylene C-atom of the isoprene unit gives rise to allylic resonance with the neighbouring double bond and thus facilitates the addition reaction depicted in our scheme. This scheme is consequently based on the assumption that both partners have to be activated in order that the addition may take place smoothly : the resorcinol unit is being activated by the parallel process of condensation to resin, while the activation of the isoprene unit may be due to the oxidation process forming intermediary free radicals. The preparation of the mixtures on the mill provides in itself sufficient oxygen to produce the necessary amount of free



radicals, which amount may be increased, however, by such activating agents as M. B. T.

### SUMMARY

Mixtures of rubber, resorcinol and hexamethylenetetramine, some with further addition of mercaptobenzthiazole, were heated for several days in substance at 65° C, or for some hours in 2% xylene solution at 140° C. In each case small amounts of homogeneous, elastic solid products could be isolated, containing rubber and resorcinol-resin in varying relative amounts depending on the circumstances. It could be proved that in these products the two components are bonded chemically. It is assumed that this bond formation occurs by an addition reaction to the double bond of an isoprene unit activated by the  $\alpha$ -methylenic oxidation mechanism of rubber proceeding through free radicals.

Table

M i x t u r e		HRT	HR
Formulation	Smoked sheets .....	1000	1000
	Resorcinol .....	155	155
	Hexamethylenetetramine .....	66	66
	Mercaptobenzthiazole (M. B. T.) .....	50	—

T r e a t m e n t		7 days 65° C	4 hours in xylene 140° C	7 days 65° C
Elementary comp.	C % .....	66,5	73,4	67,3
	H % .....	6,9	8,8	8,1
	N % .....	3,5	3,5	4,4
	O % (difference) .....	23,1	14,3	20,2

Calculated comp.	Rubber (isoprene) % .....	18,0	47,8	32,1
	Resin unit I % .....	37,8	10,3	12,4
	Resin unit II % .....	37,8	37,8	47,5
	Water % .....	6,4	4,1	8,0

### LITERATURE

1. S. van der Meer, Med. Kunststoffeninst. Rubber-Stichting, Delft, (1944), No 47 — 48.
2. Farmer and Sundralingam, J. Chem. Soc., (1942), 121. — See especially Bolland and ten Have, Trans. Faraday Soc., 45, 93. (1949)

### СОЕДИНЕНИЯ РЕЗИНЫ И РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДА

З. БРУКНЕР и Г. ШАЙ

Центральная исследовательская лаборатория резиновой промышленности в Будапеште

Поступило: 6. IV. 1950.

### Резюме:

Смесь, состоящая из резины, резорцина и гексаметилентетрамина — к которой в некоторых случаях добавлялся меркапто-бензтиазол — в течении нескольких суток выдерживалась без растворителя при 65° C, или в течении нескольких часов нагревалась в 2%-ом растворе ксилола при 140° C. В результате удалось изолировать немного однородного, твердого, эластичного продукта, в котором — в зависимости от условий опыта — было различное количество резины и резорцина. Было доказано, что в полученном продукте между двумя вышеуказанными компонентами имеется химическая связь. Автор предполагает, что химическая связь осуществляется путем реакции присоединения на месте двойной связи изопреной части. Изопренную часть активизирует  $\alpha$ -метиленовый окислительный механизм резины, происходящий за счет свободных радикалов.

# INVESTIGATIONS ON CATALYSTS. VII\*: THE ROLE OF THE HYDROGEN PRESSURE IN THE KINETICS AND MECHANISM OF CATALYTIC HYDROGENATIONS

ZOLTÁN CSÜRÖS, ISTVÁN GÉCZY AND TAMÁS NÓGRÁDI

(Org. chem. technological Institute of the University of technical Sciences, Budapest)

Received : 29. IV. 1950.

Our investigations carried out during the last years have thrown light upon some aspects of the kinetics and mechanism of catalytic hydrogenations. We first examined the effect of varying amounts of catalyst on the course of hydrogenation of double and triple aliphatic bonds. It has been shown, that the variation of the amount of the catalyst modifies not only the time of reaction, but the order and rate-constant too. These latter plotted against the amount of catalyst gave curves with characteristic maxima and minima (1, 2). It could also be proved, that in case of small catalyst quantities, the order of reaction differs from zero and the process can only be described with reactions of fractional order (3).

Investigating the role of the concentration of substrate it appeared, that on hydrogenating decreasing quantities the maximum value of the rate-constant curve shifted toward smaller catalyst quantities.

The effect of hydrogen pressure has been investigated by *Kailan* and *Kohlberger* (4) who wanted to check the results of *Thomas* (5). According to *Thomas*, the rate of hydrogenation of trioleine with *Ni*-catalyst is proportional to the 1,5th power of the pressure. This would mean, that more than one molecule of hydrogen takes part in the reaction. In contrary to this *Kailan* and *Kohlberger* put forward another hypothesis. In their opinion all the reactive hydrogen is present in atomic form. But on this basis the number of *H*-atoms involved in the reaction would not be three but six ; this can be imagined only by supposing a free radical mechanism.

According to *Kailan* and *Kohlberger* it is more probable, that the reaction occurs in three steps, according to the hydrogenation of each double bond. In this case the reaction rate should be proportional to the first power of the hydrogen pressure.

On reproducing the experiments it has been proved, that *Thomas* was right so far, as the reaction rate is really proportional to the 1,5th power of the hydrogen pressure between 760 and 1160 mm Hg ; but only to the first power if the pressure is between 360 and 760 mm and that it is independent from the

\* See Part VI, Z. Csűrös, I. Géczy and M. Keipert : Acta Chimica Hungarica 1, 22—45 (1951).

number of double bonds in the molecule. *Kailan* and *Kohlberger* could not account for the different behaviour.

The hydrogenation curves often differ from the linear course. This difference has already been observed by *Armstrong* and *Hilditch* (6). The phenomenon has been investigated experimentally by *Csűrös*, *Géczy* and *Keipert* (3) with the conclusion that accumulation of the product of the reaction is responsible for the deviation from linearity. The adsorption of the product weakens the adsorption of the unsaturated compound, particularly in the case of small amounts of catalyst, when the number of available active centres is small. Of course, the rate of reaction decreases with decreasing concentration of the adsorption layer, the time curves are declining, the reaction does not proceed according to zeroth order, but a fractional order may be calculated. It could be proved experimentally, that if reaction product is added previously to the system, the reaction is retarded, but to a different extent in the case of the *cis*- and *trans*-isomers, respectively.

Investigations on the effect of solvents were neglected too. The observations on the effect of substrate concentration have partly thrown light upon this problem, but detailed experiments were not carried out. It was observed by *Csűrös*, *Géczy* and *Szabó* (8) during hydrogenation of sunflower oil at various temperatures (120—160°), that the perceivable maximum disappeared at low temperatures and gave place to a monotonic function. *Csűrös*, *Géczy* and Mrs. *Lengyel*, née *Faragó* (9) found at the observation of catalytic oxydations, that the maximum-minimum curve, observable in the presence of a solvent, disappeared, if the experiments were carried out »in substantia« and changed into a monotonous function.

The reaction mechanism could not be uniformly explained in view of the contradictory experimental results. The discussion between *Kailan*—*Kohlberger* and *Thomas* is very characteristic of the situation; they could not even decide whether two or more atoms of hydrogen are taking part in the reaction. Later, free radical mechanism was supposed by several authors. *Bancroft* (10) and *Schmidt* (11) assumed ionic reaction types. *Neunhoffer* and *Pelz* (12) gave a more detailed reaction scheme. It is well known, that quinone cannot be hydrogenated to hydroquinone with *Pd* and hydrogen in acidic media, only with *CO*, by which nascent hydrogen is generated through water-gas reaction (in presence of water). Irreversible redox-systems could not be hydrogenated in this manner. On the basis of these facts, the authors developed the following hypothesis:

The active hydrogen is in atomic state. It additionates in this form to the unsaturated compound (acceptor), which forms a free radical. This reacts with a molecule of hydrogen. One atom of the molecule additionates after scission to the free radical and completes the saturation. The other atom additionates on another molecule of the acceptor, starting a new reaction chain.

However, it was not yet possible to prove this hypothesis experimentally.

#### *Our own investigations*

The purpose of our investigations was :

1. To examine the kinetics and — as far as possible — the mechanism of the catalytic hydrogenation reaction of double bonds with respect to the hydrogen pressure.

2. To investigate the retarding effect of the reaction product under the conditions employed.

3. To interpret the maximum-minimum curve

a) by varying systematically the concentration of the substrate ;

b) by hydrogenations without solvents.

The order and rate-constant of the reaction were calculated according to the method developed by *Csűrös, Géczy and Keipert* (3). The experiments were carried out in the following manner: In an apparatus of constant volume (see experimental part) the drop of the hydrogen pressure was measured in presence of a known quantity of substrate. The half and threequarter times were observed, which formed the basis of our calculations. We used as substrates maleic and fumaric acids and octene-2, because all the reaction kinetic data referring to the substrates — with exception of the latter — were already available. A catalyst of the same quality was always used which contained 5% *Pd* on *BaSO<sub>4</sub>*. The hydrogenations were carried out at room temperature (20—22 C°).

First of all we intended to determine the over-all order of reaction. For this purpose a substrate dissolved in ethanol and an aequivalent quantity of hydrogen were enclosed in the apparatus. At the end of the reaction neither hydrogen nor substrate should remain over. When the pressure of hydrogen dropped to one-quarter of the original value, we ended the experiment, observing the three-quarter time of hydrogenation.

As shown in figure 1., the order of reaction as a function of the amount of catalyst varies as expected, according to a maximum-minimum curve. In the case of the maleic acid the rate-constant curves are not the reflected images of the order of reaction curves (as they were in experiments concerning the action of substrates), but are nearly parallel with them. The numerical values of order change mainly between 1 and 1,6 and are greater than 1, with the exception of small amounts of catalyst (0,1 g), where we found values of less than 1 (e. g. 0,369).

After this the reaction order with respect to hydrogen was investigated. In this instance we applied the following method, well known in reaction kinetics: the quantity of one of the components (in this case of the substrate to be hydrogenated) was kept very high, compared to the other; so we could measure the order with respect to hydrogen. In view of the given volume of our apparatus

and of the amount of the solution of substrate, we could keep in solution 6,7 moles of maleic acid equivalent to 1 mol of hydrogen. This excess seemed to be sufficient, as the concentration of the substrate did not vary to an appreciable extent during the reaction. As a result we obtained a maximum-minimum curve in this case too (Fig. 2.). But if we compare the reaction order curves of the 1 and 6,7 molal hydrogenations, it may be noticed, that the minimum values were moved toward greater catalyst quantities and the numerical values became greater.

These results made it desirable to increase further the concentration of the substrate. As the solution was already saturated and the increasing of the volume would have falsified the possibility of comparing the results, an indirect method was employed. We did not increase the concentration of the substrate, but diminished the concentration of hydrogen so, that we began the hydrogenations at 380 mm *Hg*, observing the half and three-quarter times in this case too. Thus we succeeded in attaining a relative quantity of maleic acid of 13,4 mol, referred to hydrogen, because compared with the 6,7 molal experiment the pressure of hydrogen was here onehalf of that employed the previously.

The experimental difficulties make it impossible to measure the minima of reaction orders and rate constants. We succeeded, however, in measuring satisfactorily the data of the maximum of the curve ; these show extreme values to a certain extent, but are just therefore more illustrative.

The reaction became — in accordance with expectations — much slower and the order increased to 1,933. If we draw the comparable results of the 1, 6,7 and 13,4 molal hydrogenations together (Fig 3.), we can notice that the order tends toward 2, which value should be reached at about 17 mol relative concentration, if we use extrapolation ; the rate constant decreases with the increasing relative concentration of the substrate to be hydrogenated.

We tried to explain these phenomena by the adsorption of the reaction product. Our hypothesis was as follows :

On the surface of a given catalyst the adsorption layer is saturated with the substrate, as the reaction order — relative to the latter — is zero (3). The reaction can only proceed, if hydrogen is present in the adsorption layer, but the hydrogen is displaced from the adsorption layer more or less by the adsorption of the reaction product. The unsaturated compound (substrate) will be pushed out too, although not to such a great extent. Of course the decreasing of the concentration of any reaction component involves the change of mechanism and of reaction order too.

The specific adsorption of hydrogen as a function of the quantity of catalyst gives — according to *Csűrös* and *Popper* (13) — a maximum-minimum curve. This defines the whole character of the reaction, purely as a result of the change of adsorptive relations, which involves the change of the order, according to the preceding discussion.

The retarding effect of the reaction product is, of course, proportional to its relative concentration. But it is only at a relative concentration of 80% that the adsorption of the succinic acid is stronger than the adsorption of maleic acid (3). This concentration cannot even be approached by the experiments with 6,7 and 13,4 moles of substrate, because the maximal relative concentration of succinic acid can only be 11,2% at the 6,7 mol-ic experiment. Under these circumstances only 0,75 out of the 6,7 moles change during the measured  $\frac{3}{4}$  hydrogenation time, which corresponds to 11,2%.

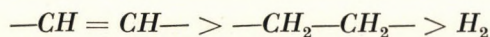
Therefore, if we suppress the retarding effect of succinic acid by means of decreasing its relative concentration to this extent, it will stop retarding the normal adsorption of hydrogen too. Accordingly, the relations will reflect the truth, the measurements will not be »masked« by any apparent effects. The values of order reach their real values, or at least approach them. It is evident, that the increase of the substrate concentration decreases the retarding effect of the product to a great extent.

The proof of this hypothesis can only be that succinic acid added to the system before the hydrogenation has to decrease the order of reaction. The experiments were carried out and our supposition was completely justified. As shown in Fig. 4., 10% of succinic acid decreases the order of reaction by 0,021, 20% by 0,2. Because of the necessity of constant volume we could not keep more succinic acid in solution beside the substrate to be hydrogenated. The quantity of the latter was 6,7 moles, that of the catalyst was the same in both cases.

On the basis of literary data and our own investigations we are trying to summarise theoretically the mechanism and kinetics of the hydrogenation of ethylenic double bonds by means of noble metal catalysts.

By paying attention to the retarding effect of the end product, the order of reaction tends towards 2, its minimal value being — with the exception of extremely small amounts of catalyst — on the average 1,5.

It is evident from the experiments that the adsorption intensity of the three components taking part in the reaction, must be in the following order :

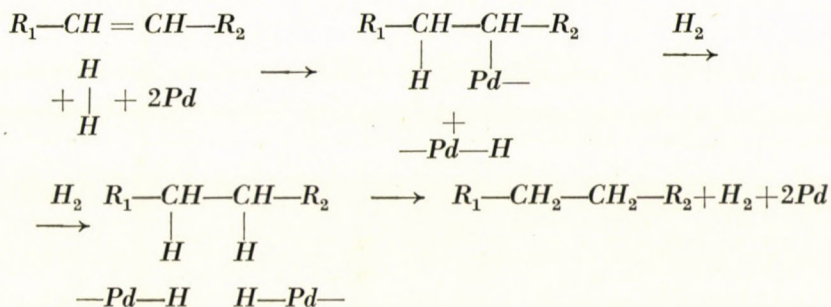


The experiments decided the dispute between *Thomas* and *Kailan* and *Kohlberger*, in favour of *Thomas*. The reaction rate is proportional to at least the 1,5th power of the concentration, that is, of the pressure not only between 760 and 1160 mm Hg, but under 760 mm Hg too. That means therefore, that at least 1,5 moles of hydrogen must participate in the reaction; in this case the free radical theory of *Neunhoeffer* and *Pelz* (12) may be accepted. If we take into calculation the extreme case of two moles of hydrogen, the phenomenon may even then be explained by the free radical theory. But we have to pay attention

to the theory of *Armstrong* and *Hilditch* too (7), according to which also the double bond will be activated and weakened on the surface of the catalyst.

Accordingly, we may explain the mechanism of the process of the supposed trimolecular reaction in the case of  $n = 2$ , as follows :

A molecule of hydrogen additionates to the double bond and dissociates at the same time. In this way a short-lived radical arises. Immediately after this, another molecule of hydrogen »additionates« to the free radical whereby the saturation is completed and a new hydrogen atom becomes free. Probably the two hydrogen atoms recombine, or remain on the surface of the catalyst. The scheme of the process is as follows :



The kinetic measurements render this theory very probable. However, it could be entirely proved only, if the activation energy of the reaction and the recombination of the hydrogen atoms could be measured, which could not be performed in the liquid phase.

Most probably the reaction proceeds not according to a uniform mechanism, this being proved also by the deviation of the hydrogenation curves from the linear course.

Continuing our experiments we wished to increase further the concentration of the substrate. This was not possible any longer in the case of ethylene carboxylic acids, therefore a liquid substrate, octene-2 was chosen. The hydrogenation of this compound »in substantia« showed, that the order and rate constant relative to the hydrogen and to the substrate are not maximum-minimum functions of the quantity of the catalyst (Fig. 5. and 6.). The constant values of order are referring to hydrogen 1,0 and referring to the substrate 0,75. The deviation of the curve from these courses at small catalyst quantities may be attributed to a reaction of some other mechanism. The cause of disappearing of the maximum-minimum curve may be explained by the lack of solvent. Anyhow this tendency was observable already with the ethylene-carboxylic acids, when the increase of the concentration was followed by the »crushing« of the curve (13). Consequently, the cause of the maximum-minimum curve should be looked for in the solvent, that is in the effect of the latter on the adsorptive relations.

In case of octene-2 no hydrogenations were carried out by us in solution. The conclusion may be supported by the results of previous experiments. The same effect was studied by *Csűrös, Géczy* and Mrs. *A. Lengyel, née Faragó* (9) in oxidation experiments on benzaldehyde as a model, as well as by *Csűrös, Géczy* and *Szabó* (8) on sunflower oil. In these experiments the maximum-minimum curve, which was observable in solutions, disappeared likewise in the »in substantia« processes.

Experiments giving the same results are in progress with styrene and methyl methacrylate models; these will be published in the future (*Csűrös, Géczy* and *Fehérvári*).

### SUMMARY

The reaction kinetics and mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylenic double bonds was investigated with regard to the role of hydrogen.

1. It has been shown, that when hydrogenating maleic and fumaric acids in the proportion of 1 mol substrate to 1 mol hydrogen, the reaction order and rate constant as functions of the amount of catalyst vary according to maximum-minimum curves. The values of order vary (with the exception of small amounts of catalyst) between 1,0 and 1,6, which is meant as the over-all order.

2. The order referring to hydrogen was determined on maleic acid in that manner, that we hydrogenated 6,7 moles of substrate with 1 mol of hydrogen. The extreme points of the curve got closer to each other, the values of the order agreed with those obtained in the preceding experiments.

3. We adjusted the relative concentrations of the reactants by diminishing the hydrogen pressure to one-half of its original figure, so that the proportion of reactants was 1 mol of hydrogen to 13,4 moles of maleic acid. The order of reaction increased further to 1,9.

4. It was proved, that succinic acid, which is formed during the hydrogenation of maleic acid, has a reducing effect on the order of reaction. The terminal value of order relative to hydrogen tends toward 2, by which it was proved, that at least 1,5 but probably 2 moles of hydrogen take part in the reaction. This justifies the theory of *Thomas* and shows at the same time the reaction going through free radicals.

5. When hydrogenating octene-2 »in substantia« we observed, that the maximum-minimum curve disappeared and gave place to a monotonous function. This agrees with our preceding investigations (8,9) and we are bound to conclude, that the cause of the maximum-minimum curve may be attributed to the adsorptive relations arising from the presence of solvent.



## EXPERIMENTAL PART

*Preparation of octene-2.*

We prepared octanol-2 from castor oil (14). It was heated during 1 hour with 1,5 mol of anhydrous  $ZnCl_2$  under a reflux condenser. After filtering the solid part the rough octene mixture was distilled. The yield was 80%, but it contained  $\frac{1}{5}$  part of octene-1 as impurity. We separated the two components by means of a careful fractionated distillation in a column filled with Raschig rings, the octene-2 being in the fraction between 124—126° C. The purity was controlled on the base of the refractive index, according to the literature  $n_{20} = 1,4146$  (15). Its refractive index was  $n_{20} = 1,4140$ .

*Apparatus and measurements*

The apparatus was in one part of our measurements the same as that used and described precedingly by Csűrös, Géczy and Lengyel (9); in the other part of the experiments a modification was made inasmuch as a mercury pressure gauge was used instead of the gas buret to follow the course of the reaction. The pressure gauge was attached to the hydrogenating flask with the aid of a *T* shaped stopcock, through which the evacuation took place and hydrogen was admitted. Each experiment was carried out in a total volume of 35 ml ethanol, from which 30 ml were used to dissolve the substrate. After the prehydrogenation of the catalyst suspended in 5 ml ethanol we let the 30 ml solution flow in. Then we put the pressure gauge to 0 and observed the change of the pressure every 15 minutes. During the experiments magnetic stirring was employed.

## 1st SERIES OF EXPERIMENTS.

0,75 g maleic acid, dissolved in 30 ml ethanol (total volume 35 ml).

t, minutes	c a t a l y s t					
	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7
	p r e s s u r e, mm Hg					
15	699	626	566	536	579	576
30	648	503	423	402	465	444
45	580	384	348	315	370	324
60	534	310	276	256	308	254
75	494	252	226	206	248	204
90	449	193	180	177	206	174
105	402	—	—	—	182	—
120	360	—	—	—	—	—

## 2nd SERIES.

0,75 g fumaric acid, dissolved in 30 ml ethanol.

t, minutes	g c a t a l y s t					
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
	p r e s s u r e, mm Hg					
15	684	656	665	689	679	650
30	614	558	581	661	594	573
45	546	476	505	540	521	496
60	487	403	438	479	456	425
75	436	348	381	432	407	375
90	392	296	334	394	349	318
105	351	256	296	352	307	270
120	317	231	263	318	270	227
135	288	204	235	290	238	185
150	265	188	214	276	219	—
165	245	—	194	262	200	—
180	231	—	—	248	—	—
195	—	—	—	220	—	—
210	—	—	—	208	—	—
225	190	—	—	192	—	—

## 3rd SERIES.

5,00 g maleic acid, dissolved in 30 ml ethanol (total volume 35 ml).

t, minutes	g c a t a l y s t				
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	p r e s s u r e, mm Hg				
15	688	683	671	634	669
30	625	603	584	521	585
45	572	532	509	425	510
60	523	475	453	362	449
75	480	419	403	314	392
90	445	354	356	273	325
105	405	330	320	242	310
120	372	296	285	215	270
135	—	267	259	196	250
150	—	238	234	—	230
165	288	214	214	—	216
180	—	200	197	—	200
195	—	185	—	—	190
210	218	—	—	—	—
225	196	—	—	—	—

## 4th SERIES.

5,00 g maleic acid, dissolved in 30 ml ethanol. The hydrogenation was begun at 380 mm Hg.

t, minutes	g c a t a l y s t	
	0,5	0,6
	p r e s s u r e, mm Hg	
0	380	380
15	322	331
30	274	291
45	233	254
60	204	226
75	180	200
90	160	181
105	143	157
120	131	153
135	121	140
150	113	130
165	106	—
180	100	114
195	95	110
210	—	104
225	—	99
240	—	95

5th SERIES.

Hydrogenation of 5,00 g octene-2 »in substantia«.

t, minutes	g c a t a l y s t					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	p r e s s u r e, mm Hg					
15	527	527	525	525	525	530
30	380	374	360	360	361	400
45	300	280	233	234	230	274
60	226	207	—	—	—	210
75	175	—	—	—	—	—

6th SERIES.

5,00 g octene-2; hydrogenation in the apparatus with a gas buret. The full saturation needs :  
1072 ml of H<sub>2</sub> at 20° C.

t, minutes	g c a t a l y s t					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	ml H <sub>2</sub> a b s o r b e d					
15	168	167	165	170	166	171
30	375	370	372	368	368	373
45	530	524	523	524	521	522
60	675	670	673	672	670	668
75	752	710	710	708	706	708
90	800	816	820	815	815	812

7th SERIES.

5,00 g maleic acid dissolved in 30 ml ethanol;  
0,5 g catalyst suspended in 5 ml ethanol.

t in minutes	succinic acid given to the system, g		
	0,0	0,5	1,0
	p r e s s u r e mm Hg		
15	630	645	650
30	530	568	603
45	460	482	545
60	400	427	456
75	348	380	406
90	310	336	375
105	260	300	330
120	235	268	300
135	210	235	272
150	200	225	245
165	—	211	210
180	—	—	200

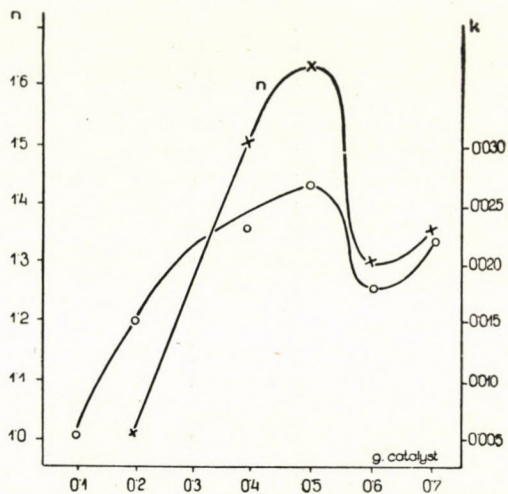


Fig. 1. a.  
Hydrogenation of 1 mol maleic acid ( $n$ =order,  $k$ =reaction rate)

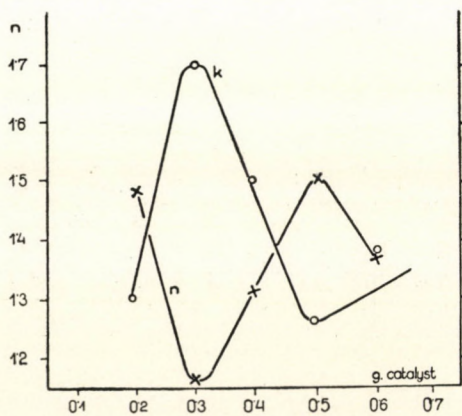


Fig. 1. b.  
Hydrogenation of 1 mol fumaric acid

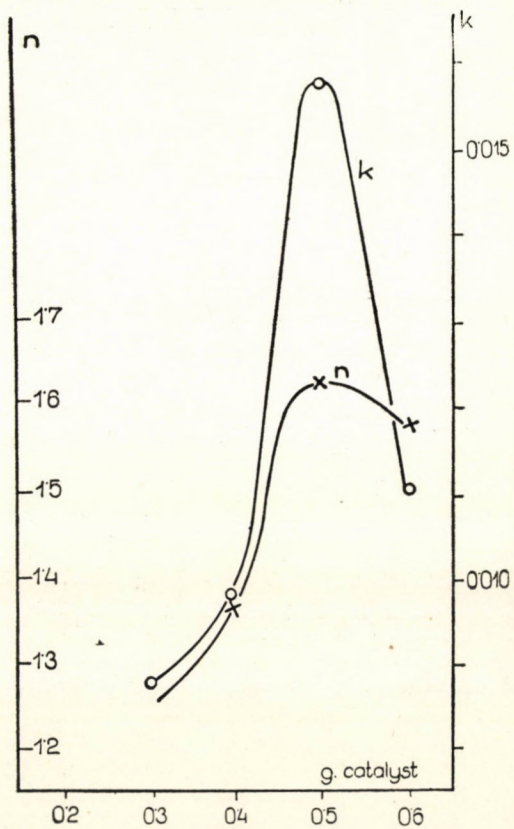


Fig. 2.  
Hydrogenation of 6.7 mol maleic acid

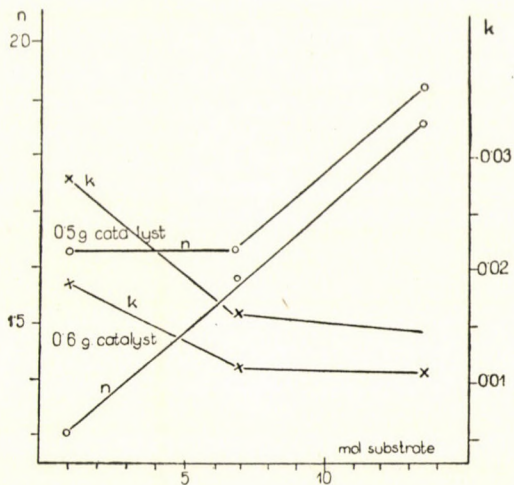


Fig. 3. Hydrogenation of 13.4 mol maleic acid, compared with the result of hydrogenations with 6.7 and 1 mol of substrate

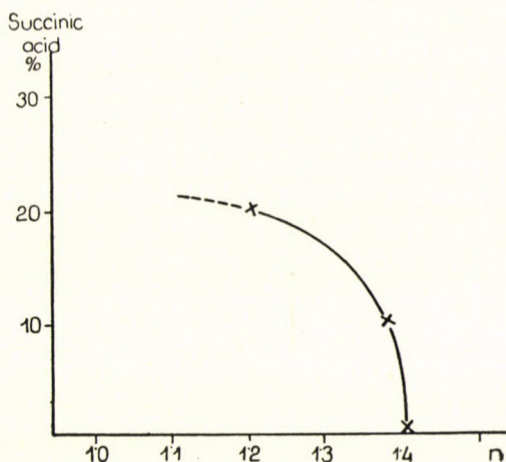


Fig. 4. Influence of succinic acid on the reaction-order of the hydrogenation of maleic acid

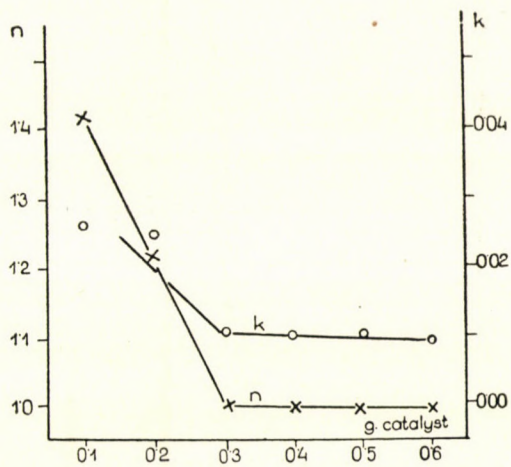


Fig. 5. Hydrogenation of 7.0 mol octene-2, n and k values referring to H<sub>2</sub>

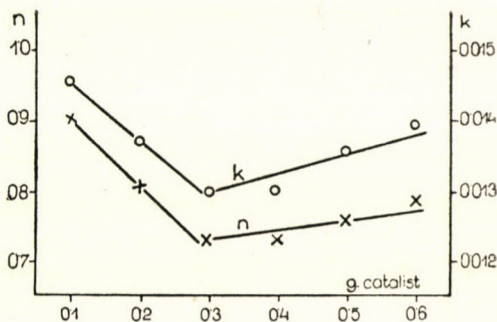


Fig. 6. Hydrogenation of 7.0 mol octene-2, n and k values referring to the substrate

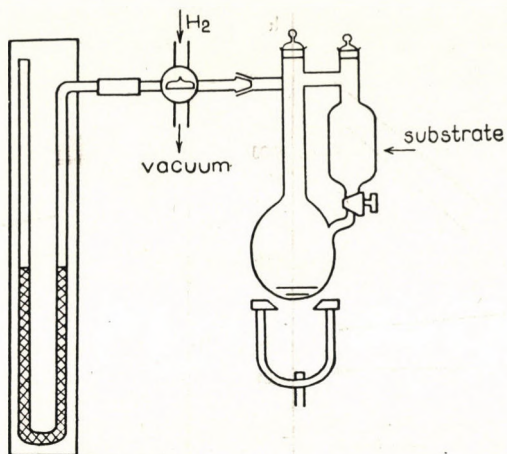


Fig. 7.

Hydrogenation apparatus with Hg manometer

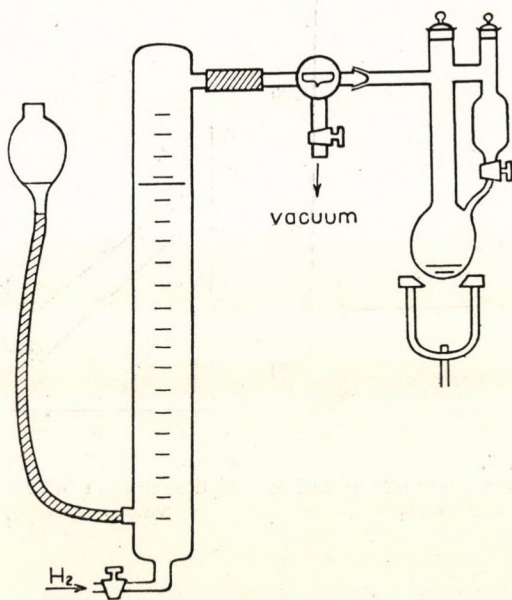


Fig. 8.

Hydrogenation apparatus with gas burette

## LITERATURE

1. Csűrös, Z. Zech K. and Géczy I. : *Hungarica Acta Chimica I*, 1 (1946).
2. Csűrös, Z. Zech K. and Pfliegel T. : *Hungarica Acta Chimica I*, 24 (1946).
3. Csűrös, Z. Géczy I. and Keipert M. : *Acta Chimica Hungarica I*, 22—45 (1951)
4. Kailan A. and Kohlberger J. : *Monatshefte* 59, 16 (1932).
5. Thomas E. : *Journ. Soc. Chem. Ind.* 39, 10. (1920)
6. Armstrong E. F. and Hilditch T. P. : *Proc. Roy. Soc., London Series A.* 96, 137 (1919) ; *C.* 1920. II. 649.
7. Armstrong E. F. and Hilditch T. : *P. Proc. Roy. Soc., London Series A.* 98, 27 (1920) *C.* 1921. I. 650.
8. Szabó D. : *Dissertation*, Budapest, 1948.
9. Csűrös, Z. Géczy I. and Lengyel, A. née Faragó : *Hungarica Acta Chimica I*, (No. 4—5) 45 (1949).
10. Bancroft W. D. : *Journ. Eng. Chem.* 16, 271 (1924).
11. Schmidt O. : *Chem. Reviews* 12, 363 (1933) ; *C.* 1933. II. 1858.
12. Neunhoeffer O. and Pelz W. : *Ber.* 72, 433. (1939)
13. Csűrös Z. and Gergely, E. née Popper : *Hungarica Acta Chimica I*, (No. 4—5) 1 (1949).
14. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. I. 358 (1932).
15. Detoef : *Bull. Soc. Chim. France* [4] 31, 174 ; *Beilstein I. Suppl. Vol. 2.* 200.

Исследование катализаторов VII. Кинетика реакции и механизм каталитической гидрогенизации с выяснением давления водорода.

З. Чуреш, И. Геци, Т. Ногради.

Технологический институт по органической химии приполитехникуме в Будапеште.

Поступило : 29. IV. 1950.

Резюме :

Мы изучали кинетику реакции и механизм каталитической гидрогенизации этиленовых двойных связей, с выяснением роли давления водорода.

В результате удалось установить :

1. Что малеиновая и фумаровая кислота гидрогенируются в отношении 1 моль гидрируемого материала и 1 моль водорода, при этом порядок реакции (моно или больше) и постоянная скорости реакции является функцией количества катализатора, и на графике нанесенная кривая зависимости изменяется от минимума до максимума.

Порядок реакции (за исключением при малых количествах катализатора) изменяется в границах от 1,0 до 1,6 в среднем :

2. Относительно водорода порядок или степень реакции определили таким образом, что 6,7 моль маленовой кислоты гидрогенизировали 1 молем водорода. На кривой последние точки пришлись, близко одна около другой а величина порядка или степени реакции, отвечает величине полученной в первоначальных экспериментах.

3. Взаимотношение концентраций реактивов, изменяли таким образом, что уменьшили в двое давление водорода перед этим применяемое. Ввиду этого соотношение реактивов так изменилось, что на 1 моль водорода стало приходится 13,4 моля малеиновой кислоты.

Порядок реакции в этом случае передвинулся до 1,9.

4. Выяснилось, что гидрогенизацией малеиновой кислоты при образовании сукциновой кислоты, снижается порядок (степень) реакции. Относительно водорода величина последнего приближается к 2, это указывает на то, что по крайней мере 1,5, но по всей вероятности 2 моля участвуют в реакции. Это подтверждает теорию Томаса, что процесс происходит между свободными радикалами.

5. Когда гидрогенизируют октен-2, без растворителя, то можно было наблюдать, что максимум и минимум кривой пропадает, и появляется равномерный процесс.

Это сходится с начальными исследованиями, и следующее заключение можно вынести, что в растворителе появляется последовательно явление адсорбционного процесса.

# ÜBER DEN EINFLUSS VON POLAREN UND APOLAREN VERBINDUNGEN AUF DIE HAFTFÄHIGKEIT VON QUARZTEILCHEN\*

ALADÁR BUZÁGH

(Institut für Kolloidchemie und chemische Technologie der Eötvös Loránd Universität,  
Budapest.)

Eingegangen: 5. VI. 1950.

1. In einer Reihe der früheren einschlägigen Arbeiten (1) wurde vorwiegend der Einfluss von verschiedenen Elektrolyten auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen in wässrigen Lösungen untersucht. Die bisherigen Untersuchungen liessen eindeutig erkennen, um was es sich dem Wesen nach bei der Erscheinung der Adhäsion handelt und welche die wichtigsten Variablen sind, die bei der Änderung der Haftfähigkeit eine massgebende Rolle spielen. Es ergab sich, dass die Adhäsion von Teilchen an Wänden in Flüssigkeiten eine Folge der Wechselwirkung der Grenzschichten ist und nur in extremen Fällen eine unmittelbare Anziehung der eigenen Bausteine der haftenden Teilchen und der Haftwand bedeutet. Somit sind alle diejenigen Einflüsse, die die Struktur und Zusammensetzung der Grenzschichten ändern, auch für die Haftfähigkeit von massgebender Bedeutung. In Elektrolytlösungen sind die elektrischen Eigenschaften dominierend. In der Tat hat sich herausgestellt, dass bei der Änderung der Haftfähigkeit durch starke Elektrolyte vor allem die zwei charakteristischen Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht — nämlich die Ladung und die Schichtdicke — massgebend sind. Dies gelangt deutlich darin zum Ausdruck, dass zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der des elektrokinetischen Potentials eine enge Beziehung besteht. Es ergab sich, dass sich durch Zusatz von Elektrolyten die Haftfähigkeit in den meisten Fällen parallel mit dem elektrokinetischen Potential ändert, indem einer Zunahme des elektrokinetischen Potentials eine Abnahme der Haftfähigkeit und umgekehrt einer Abnahme des elektrokinetischen Potentials eine Zunahme der Haftfähigkeit entspricht. In manchen Fällen tritt ein Antagonismus zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der des elektrokinetischen Potentials auf. Es liessen aber eben solche Fälle erkennen, dass sich die zwei Variablen — die Ladung und die Schichtdicke — durch Zusatz von Elektrolyten nicht notwendig in demselben Sinne ändern und auf die Haftfähigkeit nicht notwendig in gleichem Masse wirken wie auf das elektro-

\* An den in der vorliegenden Abhandlung angeführten Untersuchungen haben Fr. Marie Bárán und Irén Balogh eifrig teilgenommen. Für ihre Hilfe spreche ich ihnen auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.



kinetische Potential. Es kann u. a. die Ladung Null werden, die Schicht ändert sich aber nicht wesentlich; dann ist die Haftfähigkeit trotz des Nullwertes des elektrokinetischen Potentials klein. Die Auffindung solcher Fälle führte schliesslich zu Feststellungen, die neuere Beweise für die grosse Bedeutung der Lyosphäre bei der Stabilität der dispersen Systeme liefern.

Wie erwähnt, wurde in den bisher publizierten Arbeiten die Haftfähigkeit vorwiegend in rein wässrigen Lösungen untersucht. Nicht weniger wichtig ist die Frage, wie die verschiedenen polaren und apolaren Verbindungen bzw. die Elektrolyte in verschiedenen Medien die Haftfähigkeit beeinflussen und wie sich bei diesen die Verhältnisse bezüglich der Haftfähigkeit und der Änderung der Adsorptionsschicht gestalten. Eine ganze Reihe von bedeutungsvollen Stabilitätsproblemen der dispersen Systeme mit nicht wässrigem Dispersionsmittel knüpft sich an diese — auch an und für sich wesentliche — Frage der Grenzschichtforschung.

2. Die in der vorliegenden Arbeit angeführten Messungen der Haftfähigkeit wurden — wie die früheren — gleichfalls mit der Abreisswinkelmethode ausgeführt. Die Haftfähigkeitsmessungen wurden durch unter gleichen Versuchsverhältnissen ausgeführte Messungen der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit ergänzt. Zu den letzteren Messungen wurde die mikroskopische Methode mit geschlossener Kammer verwendet. Es wurde gelegentlich auch das Sedimentvolumen der zur Untersuchung verwendeten Quarzteilchen unter gleichen Bedingungen gemessen. Es ist nämlich aus früheren Untersuchungen (2) bekannt, dass sich das Sedimentvolumen der Quarzteilchen parallel mit der Haftfähigkeit ändert. Die Änderung des Sedimentvolumens gibt somit gleichfalls Auskunft über die Änderung der Haftfähigkeit. Die Sedimentvolumenmethode ist insbesondere bei grosser Haftfähigkeit vorteilhaft.

3. Zunächst soll hier auf die mit alkoholischen Elektrolytlösungen ausgeführten Untersuchungen eingegangen werden. Aus früheren diesbezüglichen Untersuchungen her ist bekannt, dass die Haftfähigkeit der Quarzteilchen in elektrolytfreien wässrigen Lösungen von einwertigen Alkoholen mit zunehmender Alkoholkonzentration entsprechend einer S-förmigen Kurve zunimmt und dass eine enge Beziehung zwischen der Haftfähigkeit und der dielektrischen Molekularpolarisation der Lösung besteht, indem bei den verschiedenen Gliedern der homologen Reihe einer gleichen Molekularpolarisation eine gleiche Haftfähigkeit entspricht. Diese früheren Haftfähigkeitsmessungen wurden zunächst durch kataphoretische Messungen ergänzt. Es wurde — wie erwähnt — unter sonst gleichen Bedingungen neben der Haftfähigkeit auch die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen gemessen. Es hat sich herausgestellt, dass — wie dies Fig. 1 zeigt — während die Haftfähigkeit ( $\sin \alpha$ ) bei gleicher Konzentration mit zunehmender C-Atomzahl der einwertigen Alkohole zunimmt, die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit ( $u$ ) von der C-Atomzahl unabhängig ist.

Diese Tatsache spricht offenbar dafür, dass die verschiedenen einwertigen Alkohole die Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht der Quarzoberfläche (Ladung und Schichtdicke) in gleichem, die Wasserbindung (Lyosorption) aber in ungleichem Masse beeinflussen.

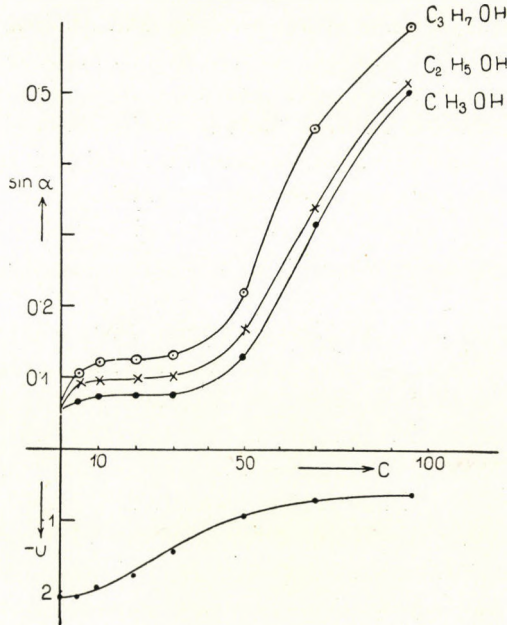


Fig. 1.

Dem Wesen nach ergeben sich gleiche Ergebnisse in alkoholischen Lösungen der Neutralsalze mit ein- und zweiwertigen Kationen, wie z. B.  $KCl$  und  $BaCl_2$ . Die Zahlenwerte in Tabelle I. und Fig. 2 zeigen den Einfluss von  $KCl$  und  $BaCl_2$

Tab. I.

Alkohol-Konz. C in Proz.	50 Millimol $KCl$		50 Millimol $BaCl_2$	
	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$
	$\sin \alpha$	$\sin \alpha$	$\sin \alpha$	$\sin \alpha$
0	0,240	0,240	0,640	0,640
10	0,249	0,265	0,678	0,685
20	0,284	0,297	0,678	0,686
30	0,330	0,354	0,678	0,697
50	0,584	0,613	0,734	0,742
70	0,618	0,645	0,740	0,750
95	0,632	0,672	0,740	0,752

in 50 Millimol-Konzentration in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration. Wie zu ersehen ist, nimmt die Haftfähigkeit ( $\sin \alpha$ ) auch in diesem Falle mit

zunehmender Alkoholkonzentration zu, nur verläuft die  $\sin \alpha, c$ -Kurve bei grösseren  $\sin \alpha$ -Werten als in elektrolytfreien Alkohollösungen. Die Wirkung des Äthylalkohols ist auch in diesem Falle grösser, als die des Methylalkohols. Die Abnahme der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit ist aber auch in diesem Falle unabhängig von der C-Atomzahl.

Wird bei gleicher Alkoholkonzentration die Elektrolytkonzentration variiert, so erhält man die in Fig. 3 und 4 dargestellten Ergebnisse. Wie zu ersehen ist, verläuft sowohl die  $\sin \alpha, c$ -, wie die  $u, c$ -Kurve in Alkohollösungen höher als in wässrigen Lösungen. Es ist dabei bemerkenswert, dass die Alkohole auch den Charakter der  $\sin \alpha, c$ - und  $u, c$ -Kurven für Kaliumchlorid verändern.

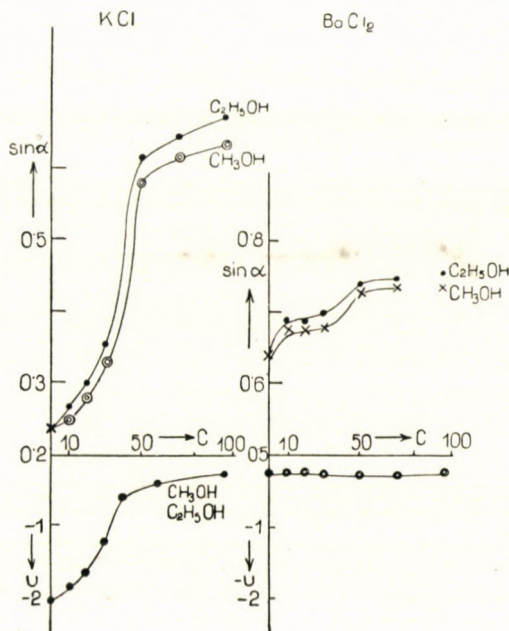


Fig. 2.

In wässrigen Lösungen wird die Haftfähigkeit durch Kaliumchlorid entsprechend einer S-förmigen und die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit entsprechend einer Maximum-Kurve (im negativen Gebiet) beeinflusst. In Anwesenheit von Alkohol verschwindet sowohl der Inflexionspunkt der  $\sin \alpha, c$  Kurve wie das Maximum der  $u, c$ -Kurve. Diese Tatsache spricht wieder dafür, dass die Haftfähigkeit nicht nur von der Grösse der Ladung, sondern auch von der Dicke der Adsorptionsschicht abhängig ist. Es wurde nämlich in einer früheren Arbeit (1) gezeigt, dass der Inflexionspunkt der  $\sin \alpha, c$ -Kurve beim  $KCl$  mit einer antagonistischen Wirkung der Ladung und der Schichtdicke im Zusammenhang steht. In Anwesenheit von Alkoholen ist eine Zunahme der Schichtdicke infolge der dehydratisierenden Wirkung der Alkohole nicht möglich; mit zunehmender

Kaliumchloridkonzentration nimmt sowohl die Ladung wie die Schichtdicke ab, es tritt also im Alkohol keine antagonistische Wirkung zwischen den zwei Variablen auf.

4. Wesentlich andere und teils unerwartete Verhältnisse findet man in alkoholischen Lösungen der Neutralsalze mit *mehrwertigen Kationen*, wie  $AlCl_3$  und

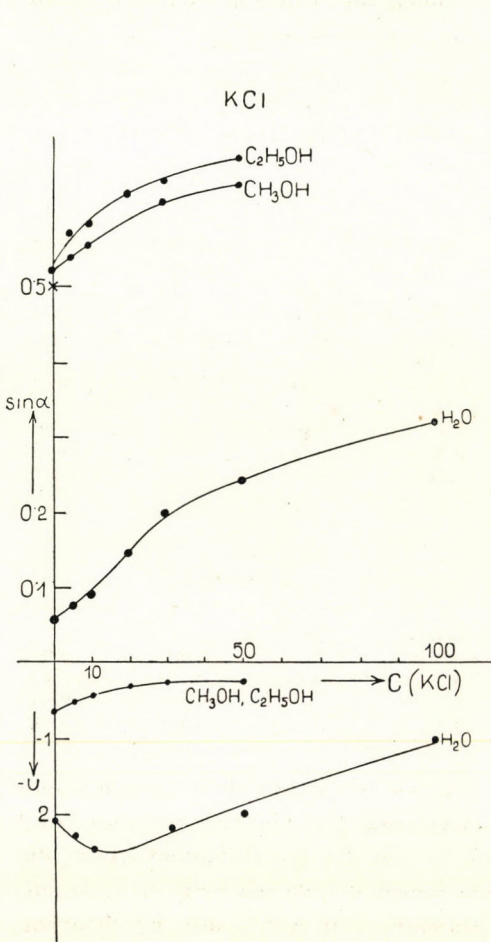


Fig. 3.

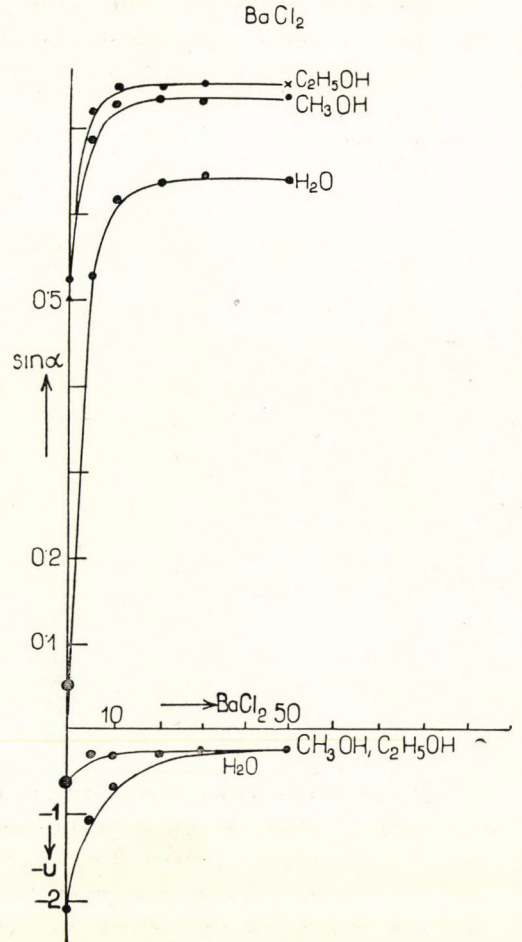


Fig. 4.

$ThCl_4$ . In der Tabelle II. und Fig. 5, bzw. 6 sind die Ergebnisse zusammengestellt, die bei konstanter Alkoholkonzentration und variierender  $AlCl_3$ -, bzw.  $ThCl_4$ -, Konzentration erhalten wurden. Es ist zu ersehen, dass die 3- und 4-wertigen Kationen den Quarz ebenso wie im Wasser, auch in alkoholischen Lösungen umladen. Auffallend ist aber, dass die Haftfähigkeit im isoelektrischen Punkt nicht — wie in wässrigen Lösungen — ein Maximum, sondern ein Minimum aufweist. Auch im positiven Gebiet tritt eine entgegengesetzte Wirkung auf, indem dem

Maximum der Wanderungsgeschwindigkeit nicht ein Minimum, sondern ein Maximum der Haftfähigkeit entspricht. Bestimmt man die  $\sin \alpha$ ,  $c$ -Kurve bei verschiedenen Alkoholkonzentrationen, so erhält man die in Fig. 7 dargestellte Kurvenschar. Mit abnehmender Alkoholkonzentration verschwindet also allmählich das Minimum der Haftfähigkeit im isoelektrischen Punkt und unterhalb einer Alkoholkonzentration von etwa 50% gehen die Minimum-Kurven in für wässrige Lösungen charakteristische Maximum-Kurven über.

Tab. II.

Elektrolytkonzentr. in Millimol/L.	H <sub>2</sub> O		CH <sub>3</sub> OH		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	
	$\sin \alpha$	u	$\sin \alpha$	u	$\sin \alpha$	u
AlCl <sub>3</sub>						
0	0,056	— 2,09	0,500	— 0,63	0,522	— 0,64
0,02	0,636	— 0,29	0,325	—	0,386	—
0,2	0,682	+ 2,00	0,275	+ 0,82	0,333	+ 0,82
0,4	0,327	+ 2,41	0,500	—	—	—
0,6	0,456	+ 1,97	0,440	+ 0,75	0,468	+ 0,75
0,8	0,431	—	0,410	—	—	—
1,0	0,423	+ 1,92	0,374	+ 0,70	0,428	+ 0,70
1,2	0,428	—	—	—	—	—
1,4	0,425	—	0,377	+ 0,66	0,418	+ 0,66
1,6	0,428	—	0,376	—	0,418	+ 0,65
2,0	0,432	—	0,380	+ 0,60	0,417	—
ThCl <sub>4</sub>						
0	0,056	— 2,09	0,500	— 0,63	0,522	— 0,64
0,001	0,781	+ 3,92	0,224	+ 0,79	0,258	+ 0,79
0,002	0,842	+ 4,02	0,165	+ 0,84	0,203	+ 0,83
0,010	0,322	+ 4,03	0,304	+ 0,92	0,431	+ 0,92
0,020	0,200	+ 4,04	0,418	+ 0,93	0,492	+ 0,95
0,030	0,200	+ 4,00	0,457	+ 0,93	0,484	+ 0,93
0,050	0,164	+ 4,02	0,459	+ 0,90	0,488	+ 0,94
0,100	0,216	+ 4,07	0,457	+ 0,92	0,493	+ 0,95

Es folgt aus diesen Versuchsergebnissen, dass in Anwesenheit der umladend wirkenden Elektrolyte ein Antagonismus zwischen der Elektrolytwirkung und der Alkoholwirkung auftritt. In dem Gebiete, wo die Haftfähigkeit durch die *Al*- und *Th*-Ionen in rein wässrigen Lösungen erniedrigt wird, tritt in Anwesenheit von Alkoholen eine Zunahme der Haftfähigkeit auf. Diese Erscheinung hängt offenbar mit einer tiefgreifenden Änderung der Struktur der Adsorptionsschicht infolge der Adsorption der Alkoholmoleküle zusammen. In alkoholischen Elektrolytlösungen besteht die Adsorptionsschicht aus den Ionen des gelösten Elektrolyts, ferner aus Wasser- und Alkoholmolekülen. Die Abnahme der Haftfähigkeit im isoelektrischen Punkt durch Alkohole ist damit zu erklären, dass im isoelektrischen Punkt die Quarzoberfläche die geringste Hydrophilität bzw. die grösste Lipophilität besitzt. Infolgedessen werden die Alkoholmoleküle stark adsorbiert, u. z. derart, dass die hydrophobe Alkylgruppe an die Quarzoberfläche verankert wird.

Nun ist — insbesondere aus den Untersuchungen von *Stuart* (3) — bekannt, dass die Alkoholmoleküle eine grosse Fähigkeit zur Bildung von kettenförmigen Assoziaten besitzen. Die Assoziation tritt offenbar auch zwischen den adsorbierten Alkoholmolekülen auf und infolgedessen können polymolekulare Adsorptionsschichten von erheblicher Dicke zustande kommen, die die Haftfähigkeit stark erniedrigen.

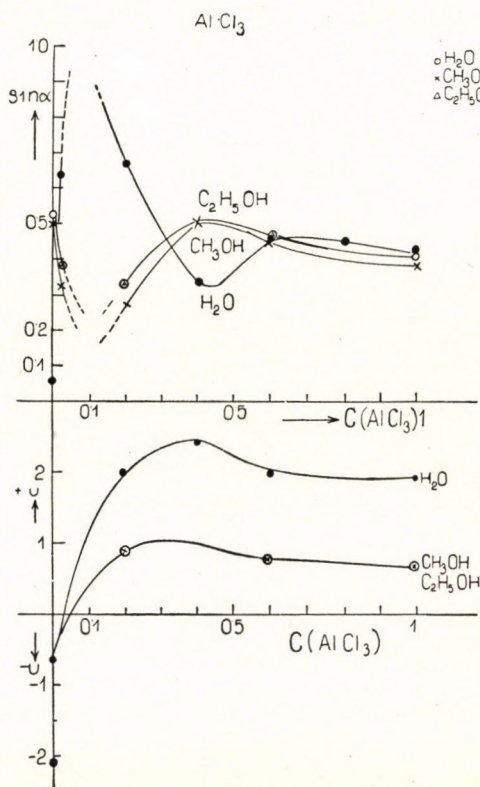


Fig. 5.

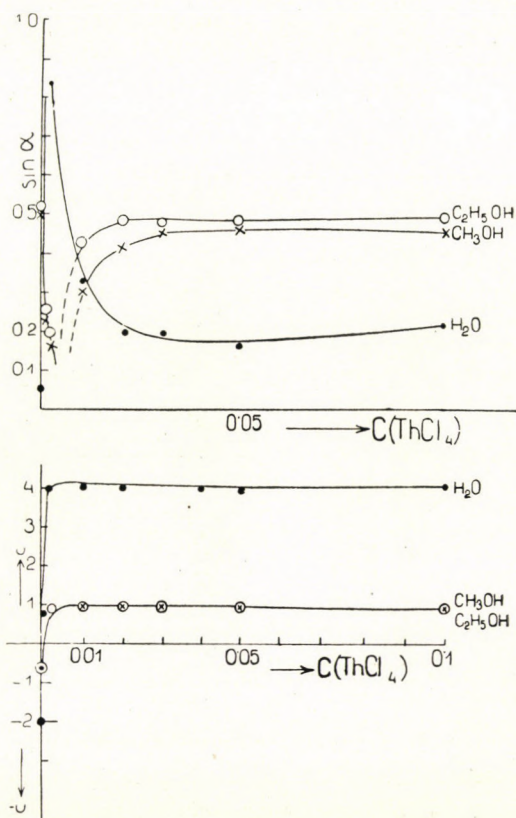


Fig. 6.

Die Assoziation der adsorbierten Alkoholmoleküle wird von geringen Wassermengen nicht wesentlich beeinflusst, da sich die Wassermoleküle in die Assoziationsketten einbauen können. (Vgl. Fig. 8.) Infolgedessen wird auch die erniedrigende Wirkung der Alkohole auf die Haftfähigkeit durch kleine Wassermengen nicht wesentlich beeinflusst, dagegen entfalten bereits relativ kleine Alkoholmengen in wässrigen Lösungen eine starke Erniedrigung auf die Haftfähigkeit.

Eine entgegengesetzte Wirkung tritt im positiven Gebiete auf, wo nicht die Alkoholmoleküle, sondern vorwiegend die Wassermoleküle adsorbiert

werden und der Alkohol auf die Adsorptionsschicht dehydratisierend wirkt. Hier ist die Haftfähigkeit in alkoholischer Lösung grösser als in wässriger Lösung, weil die aufgeladene Quarzoberfläche gegenüber Alkohol lyphob und gegenüber Wasser lyophil ist. Die kritische Konzentration (etwa 50%) kommt auch in diesem Gebiete zum Ausdruck, in dem Sinne nämlich, dass bei dieser Alkoholkonzentration — ebenso wie das Maximum, bzw. Minimum im isoelektrischen Punkt — auch das Maximum im positiven Gebiet verschwindet.

Bei der Alkoholwirkung liegt wieder ein Beispiel vor, dass für die Haftfähigkeit in flüssigen Medien neben der elektrischen Ladung auch die Dicke der Grenzschichten massgebend ist.

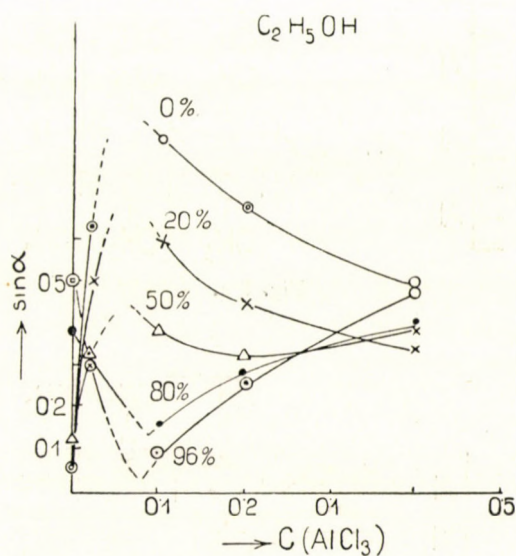


Fig. 7.

5. Im weiteren haben wir den Einfluss der elektrolytfreien polaren und apolaren flüssigen Medien auf die Haftfähigkeit des Quarzes untersucht. Zu diesen Untersuchungen wurde neben der Abreisswinkelmethode auch die Sedimentvolumenmethode angewandt.

In reinen apolaren Verbindungen, wie in Benzin und Benzol, ist die Haftfähigkeit des Quarzes so gross, dass Quarzteilchen mit der Grösse von  $35 \mu$  von der Haftplatte überhaupt nicht abreißen. Das Sedimentvolumen dieser Teilchen ist in Benzin  $1,12 \text{ cm}^3$  pro g, in Benzol  $1,20 \text{ cm}^3$  pro g und im Wasser beträgt es  $0,76 \text{ cm}^3$  pro g.

Wird im Benzolring eine polare Gruppe, z. B. eine  $\text{NO}_2$ - oder  $-\text{CHO}$ -Gruppe, substituiert, dann nimmt die Haftfähigkeit des Quarzes so stark ab, dass sie sich mit der Abreisswinkelmethode bereits unter Anwendung der

Teilchen mit der Grösse von  $33 \mu$  bestimmen lässt. In Nitrobenzol und in Benzaldehyd wurden folgende Werte des Abreisswinkels und des Sedimentvolumens festgestellt :

	$\sin a$	$v \text{ cm}^3/\text{g}$
$C_6H_5NO_2$ .....	0,645	1,00
$C_6H_5CHO$ .....	0,766	1,04

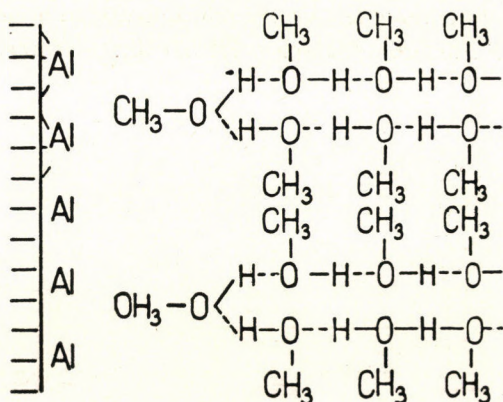


Fig. 8/a.

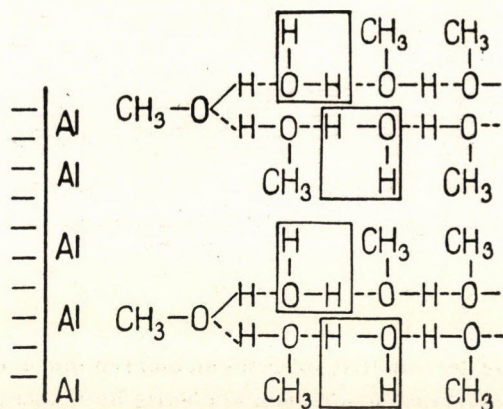


Fig. 8/b.

Der Einfluss der polaren Gruppen ist auch in Mischungen von polaren und apolaren Verbindungen festzustellen. Die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen sind in den Fig. 9 und 10 dargestellt, wo auf der Abszissenachse die Konzentration der betreffenden polaren Verbindung in Benzolmischung und auf der Ordinate die  $\sin a$ -Werte des Abreisswinkels, bzw. die Werte des Sedimentvolumens aufgetragen sind.



Aus den Abbildungen ist zu ersehen, dass die Haftfähigkeit mit der Konzentration der polaren Verbindung in der Mischung abnimmt. Bezüglich der erniedrigenden Wirkung ordnen sich die untersuchten Benzolderivate in der folgenden Reihe:  $C_6H_5CHO < C_6H_5COOH < C_6H_5NO_2$ . Die Wirkung des *m*-Dinitrobenzols ist grösser, als die des Mononitrobenzols, die erniedrigende Wirkung auf die Haftfähigkeit nimmt also mit zunehmender Polarität zu.

Ein ganz analoger Einfluss lässt sich auch bei den Alkohol-Benzolmischungen feststellen. Mit zunehmender Alkoholkonzentration nimmt die Haftfähigkeit ab, u. zw. in um so grösserem Masse, je grösser die *C*-Atomzahl des Alkohols ist.

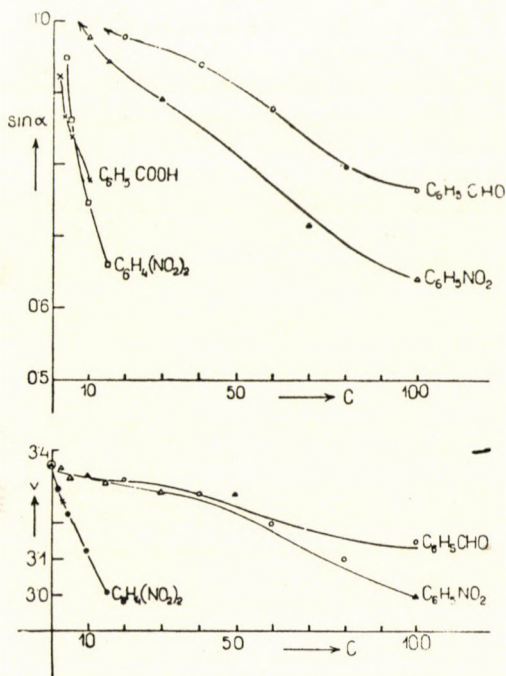


Fig. 9.

Die Ergebnisse der mit Mischungen von polaren und apolaren Verbindungen ausgeführten Untersuchungen sprechen eindeutig dafür, dass sich in Mischungen eine zusammengesetzte Adsorptionsschicht an der Quarzfläche ausbildet, die je nach der Konzentration in kleinerem oder grösserem Masse eine jede Komponente der Mischung enthält. Dies beweist auch die folgende Feststellung: Suspendiert man das Quarzpulver zunächst in einer der Komponenten der Mischung (z. B. in Benzol oder in Alkohol) und versetzt die Suspension nachträglich mit der anderen Komponente der Mischung, dann lässt sich ein abweichender Wert für die Haftfähigkeit feststellen als der, den man erhält, wenn das Quarzpulver unmittelbar in der Mischung suspendiert wird. Nur nach Stehen-

lassen stellt sich der für den Gleichgewichtszustand charakteristische Wert der Haftfähigkeit ein. Die Adsorptionsschicht erleidet also eine Änderung, die dem Wesen nach ein Austauschvorgang ist.

6. Die angeführten Versuchsergebnisse stehen in voller Übereinstimmung mit den früheren Feststellungen über die Adhäsion. Sie sprechen wieder eindeutig dafür, dass bei der Adhäsion in flüssigen Medien alle Bestandteile der flüssigen Phase massgebend sind. Ein jeder Bestandteil wird an der Grenzfläche zwischen der festen und der flüssigen Phase mehr oder weniger adsorbiert und somit

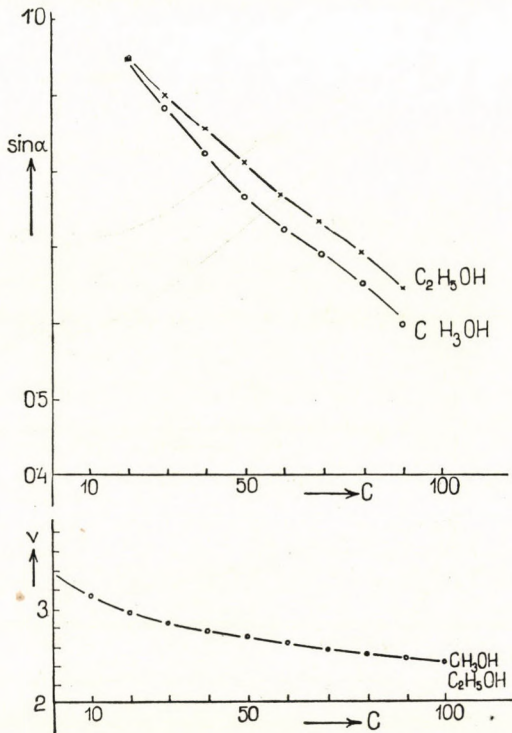


Fig. 10.

werden von jedem Bestandteil die Struktur der Adsorptionsschicht und die Kraftwirkung zwischen den haftenden Flächen beeinflusst. Offenbar wird in extremen Fällen die Wirkung der einen Komponente diejenige der anderen überwiegen. In Lösungen von starken Elektrolyten ist vorwiegend die Ionenadsorption und im Zusammenhang damit die Änderung der Ladung und der Dicke der elektrischen Doppelschicht der massgebende Faktor. Dagegen ist in Nichtelektrolyten die Lyosorption von massgebendem Einfluss. Deutlich kommt die Wirkung dieser beiden Hauptvariablen in alkoholischen Elektrolytlösungen zum Ausdruck. Von Alkoholen wird der Charakter der elektrischen Doppelschicht nicht wesentlich beeinflusst, wie dies u. a. insbesondere in der Tatsache zum Ausdruck

gelangt, dass die mehrwertigen Kationen in alkoholischer Lösung die Quarzoberfläche bei gleicher Konzentration umladen wie im Wasser. Nur wird sowohl im negativen wie im positiven Gebiet die Wanderungsgeschwindigkeit infolge der durch die dehydratisierende Wirkung der Alkohole bedingten Verringerung der Schichtdicke nach kleineren Werten verschoben.

Besitzen die haftenden Flächen keine Ladung, so bleibt nur die Struktur der Adsorptionsschicht allein als massgebender Faktor für die Haftfähigkeit, wie dies ganz besonders deutlich im isoelektrischen Punkt in alkoholischen Lösungen zur Geltung gelangt. In diesem Falle tritt ein bisher unbekannter Effekt auf, nämlich, das Minimum der Haftfähigkeit in entladnem Zustand. Es folgt daraus zwangsläufig, dass die alkoholischen Suspensionen des Quarzes und ähnlicher Substanzen im isoelektrischen Punkt die maximale Stabilität besitzen sollen.

Dieselben Konsequenzen folgen auch aus den mit Mischungen von polaren und apolaren Verbindungen ausgeführten Untersuchungen. Die durch den polaren Charakter bestimmte Adsorptionsfähigkeit einerseits und die Assoziationsfähigkeit der Komponenten in der Mischung andererseits kommt in der Haftfähigkeit eindeutig zum Ausdruck. In den apolaren, also an Quarz schwach adsorbierbaren Verbindungen ist die Haftfähigkeit des Quarzes gross. Wird die Polarität und damit auch die Adsorbierbarkeit der flüssigen Phase vergrössert, so nimmt die Haftfähigkeit ab. Dabei spielt aber auch die Assoziationsfähigkeit eine wesentliche Rolle, indem davon die Dicke der Lyosphäre in grossem Masse abhängig ist. Die Assoziationsfähigkeit ist aber gleichfalls eine von der Polarität abhängige Eigenschaft; freilich ist dabei auch die Molekülform bedeutsam, wie dies bei der Haftfähigkeit in elektrolythaltigen Wasser-Alkoholmischungen so sehr ausgeprägt zur Geltung gelangt.

Die in der vorliegenden Abhandlung angeführten Versuchsergebnisse stellen wieder neue Beispiele dafür dar, dass man in der Abreissmethode der Adhäsionsuntersuchung ein einfaches Mittel in der Hand hat, mit dem man über die Struktur und das Verhalten der Adsorptionsschichten beim Hafter Wertvolle Auskünfte erhalten kann.

#### ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Haftfähigkeit, die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit und das Sedimentvolumen von homodispersen Quarzteilen mikroskopischer Grösse werden in einwertigen, primären Alkoholen, in alkoholischen Elektrolytlösungen und in Mischungen von polaren und apolaren Verbindungen gemessen.

2. Mit zunehmender Alkoholkonzentration der wässrigen Alkohollösung nimmt die Haftfähigkeit zu und die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit ab. Während die Beeinflussung der Haftfähigkeit von der C-Atomzahl des Alkohols abhängig ist, lässt sich ein Einfluss der C-Atomzahl auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit nicht feststellen.

3. Die Neutralsalze mit ein- und zweiwertigen Kationen beeinflussen in alkoholischen Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration die Haftfähigkeit und die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteile *entsprechend demselben Charakter* wie in wässrigen

Лösungen; nur werden die Haftfähigkeit nach grösseren und die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit nach kleineren Werten verschoben, u. zw. in umso höherem Masse, je grösser die Alkoholkonzentration ist.

4. Die Neutralsalze mit drei- und vierwertigen Kationen wirken auf den Quarz auch in alkoholischen Lösungen umladend. Die dem isoelektrischen Punkt entsprechende Elektrolytkonzentration ist von der Alkoholkonzentration unabhängig. Mit zunehmender Alkoholkonzentration nimmt die Haftfähigkeit im isoelektrischen Punkt ab, so dass oberhalb der Alkoholkonzentration von etwa 50 Proz. die Haftfähigkeit im isoelektrischen Punkt ein Minimum aufweist. Daraus folgt, dass die alkoholischen Quarzsuspensionen im isoelektrischen Gebiet die grösste Stabilität besitzen sollen. Diese eigenartige Wirkung der Alkohole ist auf die orientierte Adsorption der Alkoholmoleküle an der isoelektrischen Quarzoberfläche, sowie auf ihre starke Assoziationsfähigkeit zurückzuführen.

5. In apolaren Flüssigkeiten, wie in aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffen zeigt der Quarz eine grosse Haftfähigkeit. Polare Gruppen, wie OH, CHO, COOH, NO<sub>2</sub>, wirken erniedrigend auf die Haftfähigkeit.

6. In Mischungen von apolaren und polaren Verbindungen nimmt die Haftfähigkeit mit zunehmender Konzentration der polaren Komponenten ab. Die Alkohole wirken somit auf die Haftfähigkeit in Benzollösungen im Gegensatz zu den wässrigen Lösungen erniedrigend. Dieser Effekt ist gleichfalls mit der orientierten Adsorption der polaren Moleküle zu erklären.

7. In Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen sprechen auch die in der vorliegenden Abhandlung angeführten Versuchsergebnisse dafür, dass bezüglich der Adhäsion in flüssigen Medien neben der elektrischen Ladung auch die, durch die molekularen (polaren und morphologischen) Eigenschaften der, in der flüssigen Phase vorhandenen Komponenten bestimmte Struktur und Dicke der Adsorptionsschicht als massgebende Variablen zu betrachten sind.

#### LITERATUR.

1. Buzágh A.: Kolloid-Z. 47, 370 (1929); 51, 105, 230 (1930); 52, (1930); 53, 294 (1930); 76, 2 (1936); 79, 156 (1937); Buzágh A. und Szabó Z.; Kolloid-Z. 83, 139 (1938); Buzágh A. und Dux K.; Kolloid-Z. 83, 279 (1938); Buzágh A. und Zimmermann I.; Kolloid-Z. 84, 16 (1938); Buzágh A.; Kolloid-Z. 85, 319 (1938)
2. A. Buzágh, Kolloid-Z. 85, 318 (1938).
3. Stuart H. A., Kolloid-Z. 96, 149 (1941).

### ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ И АПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СПОСОБНОСТЬ СЛИПАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЧАСТИЦ

Аладар Бузаг

Институт коллоидной химии и химической технологии, Университет им. Этвеша в Вудапеште

Поступило : 5. VI. 1950

#### Резюме.

1. Способность слипания, катафоретическая скорость, передвижения и объем осадков однородно рассеянных частичек кварца, микроскопических размеров, измеряются в одноатомных первичных алкоголях, в алкогольных электролитических растворах и в смесях полярных и аполлярных соединений.

2. С возрастающей концентрацией алкоголя в водном растворе алкоголя, возрастает способность слипания и уменьшается катафоретическая скорость передвижения. Тогда, как изменения способности слипания зависят от числа С— атомов, нельзя установить влияния числа С— атомов на катафоретическую скорость передвижения.

3. Нейтральные соли с одно- и двувалентными катионами влияют в алкогольных растворах, в зависимости от их концентрации на способность слипания и катафоретическую скорость передвижения частичек кварца соответственно тому-же характеру, как и при водных растворах; способность слипания передвигается, однако, согласно большим, а катафоретическая скорость передвижения согласно меньшим валентностям (зарядам) и притом в тем высшей степени, чем больше концентрация алкоголя.

4. Нейтральные соли с трех- и четырех-валентными катионами влияют на кварц перезаряжающе также и в алкогольных растворах.

Соответствующая изоэлектрической точке электролитная концентрация независима от концентрации алкоголя.

С возрастающей концентрацией алкоголя уменьшается способность слипания в изоэлектрическом пункте, так, что при концентрации алкоголя сверх са. 50 % способность слипания в изоэлектрической точке оказывается минимальной. Из этого следует, что алкогольные взвеси кварца в изоэлектрической области должны иметь самую большую устойчивость. Это своеобразное действие алкоголя, объясняется ориентированной адсорбцией алкогольной молекулы, изоэлектрической поверхностью кварца и их большой ассоциационной способностью.

5. В аполярных жидкостях как в алифатических и ароматических углеводородах, кварц проявляет большую способность слипания. Полярные группы, как OH, CNO, COOH, NO<sub>2</sub> действуют уменьшающе на способность слипания.

6. В смесях аполярных и полярных соединений способность слипания уменьшается с возрастающей концентрацией полярных компонентов. Алкоголи действуют, тем самым на способность слипания в растворах бензола уменьшающе, в противоположности с водным раствором. Это влияние объясняется также ориентированной адсорбцией полярной молекулы.

7. В согласии с более ранними исследованиями, показывают и приведенные в настоящей работе результаты опытов, то что решающими, факторами, способности слипания в жидких средах, следует считать наряду с электрическим зарядом также и определяемое молекулярными свойствами (полярными и морфологическими) компонентов жидкой фазы, именно строение и толщину адсорбционного слоя.

## ДЕЙСТВИЕ ИОНОЗАМЕНЕВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА АЗОТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ САХАРНЫХ СОКОВ

Шандор Вайна и Эмилия Пихлер

(Исследовательский институт сахарной промышленности в Будапеште)

Поступило: 14. VI. 1950.

В настоящее время для очистки сахарных соков применяются вещества обменивающие ионы или так называемые иониты. Применение ионитов при очистке сахарных соков, кроме полного удаления неорганических веществ, дает возможность большую часть азотистых соединений извлечь из сахарных соков. Несмотря на то, что рафинирование сахарных соков уже производится и ионитами в промышленных масштабах, имеется относительно мало теоретических работ по поводу исследования взаимодействий ионита и веществ содержащих азот. Эти немногочисленные работы также в основном вообще занимаются определением того, что каким изменениям подвергаются протекающие сахарные соки, или же приготовленные искусственным путем растворы, при прохождении через иониты. Но не пытаются изменить общеустановленного направления в применении способов выработанных при изучении действия неорганических ионов. По мнению Фик и Митхенер [1] уже катионит выделяет из сахарных соков наибольшую часть содержащих азотных соединений. Бенин и Шнейдер [2] приготовили из имеющихся в сахарном соке азотных соединений искусственные растворы и эти растворы были обработаны катионитами. По их мнению здесь протекала не химическая реакция, а адсорбция. Якобс и Равлингс [3] произвели исчерпывающие исследования с сахарными соками. Они определили, что 70—80% азотных соединений могут быть удалены, далее определили и то, что этот отличный результат может быть достигнут лишь только тогда, если друг за другом применяют два или несколько катион-обменивающих ванн. Одновременно выяснилось, что содержание азотных соединений сахарных соков возрастает, т. е. если они сахарный сок пропускали через бывшее уже в употреблении катион-обменивающую ванну, то первоначальное содержание азота увеличилось в полтора раза.

Это объясняется очевидно тем, что из сока обработанного в первом случае связанные азотные соединения, снова вытесняются не органической частью входящий в новой порции сока, от чего увеличивается содержание  $N$  — соединений в этом соке.

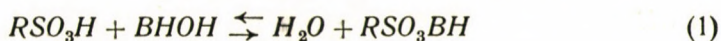
В последние годы появились одна за другой работы, разбирающие вопрос удаления ионов из сахарных соков. При этих исследованиях разбирался лишь вопрос, который занимается определением изменения состава поступивших на рафинацию сахарных соков или же мелассовых (паточных) растворов.

В целях исследования закономерности протекающих процессов, мы решили нужным провести опыты в замкнутой системе. Мы проверили модельные опыты с бетаином и с глутаминовой кислотой, т. к. они являются

наиболее характерными представителями вредных азотных соединений сахарной свеклы. Эти опыты — в замкнутой системе — провели обычным способом. Определенное количество ионообмениваемой искусственной смолы и определенное количество бетаина или же глютаминовой кислоты приводим в соприкосновение, далее, обеспечив соответствующим встряхиванием уравнивание концентраций жидкости, и после наступления равновесия, приступили к исследованию изменения состава раствора. Описание способа приведено в экспериментальной части. После этого раствор был удален со смолы, и дальше таким же образом смолу обрабатывали до тех пор, пока возможно было еще определить изменение т. е. до полного насыщения смолы. Насыщенную смолу таким же способом регенерировали, и далее эти процессы повторили вновь. Наши опыты проводили с растворами: бетаина глютаминовой кислоты т. к. эта концентрация в основном соответствует концентрации соков сахарной свеклы.

Нижеописываемые явления считаем химическими процессами и одним из результатов наших исследований является то заключение, что в данном случае происходит не физическая адсорбция, а химическая реакция, так как в любой момент ионного обмена, результаты расчетов совпадают с результатами измерений.

Химическая формула бетаина —  $C_5H_{11}O_2N$ ; ради упрощения эту формулу мы будем обозначать буквой «В» и соответственно этому, если бетаин реагируя с водой (так же как и  $NH_3$  с водой дает базу  $NH_4OH$ ) и дает базу  $BHON$  и при диссоциации дает ионы  $BH^+$  и  $OH^-$ . Смолу в форме  $H$  обозначаем формулой  $RSO_3H$ , а смолу насыщенную бетаином, через  $RSO_3BH$ . Если смолу смешаем с водным раствором бетаина, в котором согласно вышесказанному имеется  $BHON$ , то тогда произойдет следующая реакция:



Однако эта реакция очень быстро уравнивается, так образовавшаяся соль  $RSO_3BH$ , как и прочие соли бетаина, очень легко гидролизуется, т. е. с водой преобразуется в свободную кислоту и в  $BHON$ . Этот гидролиз является ничем иным, как обратным процессом прежней реакции.

Уже существует много рефератов связанных с гидролизом ионов находящихся в искусственных смолах. Явление гидролиза в случае неорганических ионов не настолько характерно, как в случае с бетаином, имеющим очень слабое основание, или же в случае с глютаминовой кислотой. Это является причиной того, что емкость смолы нельзя полностью использовать, так как реакция приходит к равновесию, которое можно рассчитать по нижеприводимым уравнениям.

В дальнейшем будут выведены уравнения, которые покажут правильность образленного, как и то, что точка зрения, которая упоминалась во многих работах, согласно которой емкость ионообменивающего вещества зависит от участвующих в обмене ионов, не соответствует действительности, так как емкость смолы является постоянным характерным числом, но возникающее равновесие препятствует полному использованию емкости смолы.

В это же время  $BHON$ , как слабое основание, в определенном небольшом проценте диссоциирует.



Если постоянная процесса диссоциации выраженного в (2) формуле обозначим через  $K_b$ , то

$$\frac{(BH^+) (OH^-)}{(BHOH)} = K_b \quad \text{или же отсюда}$$

$$(BH^+) = \frac{K_b (BHOH)}{(OH^-)}$$

с другой стороны с помощью постоянной диссоциации воды можем определить содержание  $(OH^-)$  в растворе.

$$(OH^-) = \frac{K_v}{(H^+)}$$

где  $K_v$  — постоянная диссоциации воды при  $25^\circ \text{C}$  около 10—14.

Следовательно

$$(BH^+) = \frac{K_b}{K_v} \cdot (BHOH) \cdot (H^+)$$

формулы, взятые в скобки, обозначают концентрацию данного материала,

выраженную в мгр. экв./мл.:  $meq = \frac{1}{1000}$  эквивалента /мл.

Во время наших исследований определили содержание азота в бетаине его концентрацию 1 мл. независимо от того, что азот присутствует в форме  $BHOH$  или в форме  $BH^+$ . Результат определения обозначаем через  $p$ , тогда

$$p = (BHOH) + (BH^+) \quad \text{или,}$$

подставляя из предыдущей формулы значение  $BH^+$ , получаем, что

$$(BHOH) = \frac{p \cdot K_v}{K_v + K_b (H^+)} \quad (3)$$

Уравнение (1) можем выразить в виде закона влияния массы, согласно которому

$$\frac{(RSO_3BH)}{(RSO_3H) \cdot (BHOH)} = K$$

или же вместо  $BHOH$  подставляем выражение (3) и получаем:

$$\frac{RSO_3BH}{(RSO_3H) \frac{p \cdot K_v}{K_v + K_b (H^+)}} = K \quad (4)$$

Обозначим полную емкость, имеющегося в замкнутой системе т. е. на исните количества ионообменивающего вещества, через  $A$ , далее количество



в обмене участвующих  $H$  ионов в начале реакции через  $x$ , тогда количество ионов бетаина на ионите будет равно  $A-x$ , а количество ионов бетаина, имеющих в это же время в растворе, и число ионов меняющих свое положение во время ионного обмена, через  $y$ . Если мы дефинируем имеющееся в замкнутой системе количество смолы как единицу, то тогда  $A$  и  $x$  являются абсолютными значениями и одновременно обозначают концентрацию. Если объём раствора обозначаем через  $v$ , то тогда получаем концентрацию, имеющуюся в растворе, при делении  $a$  и  $Y$  на  $v$ . Все эти числа понимаются в единицах измерения концентрации. Бетаина, оставшегося в растворе, будет

$$\frac{a-y}{v}. \text{ Значение } p \text{ согласно этому является } \frac{a-y}{v}.$$

(4) Формула преобразуется следующим образом :

$$\frac{A-x+y}{(x-y) \left( \frac{a-y}{v} \right) \frac{K_v}{K_v + K_b(H^+)}} = K \quad (5)$$

При бетаиновом ионном обмене, происходящем в нейтральном растворе, можно упустить  $(H^+)$ , в данном случае в формуле часть будет равна.

$\frac{K_v}{K_v + K_b(H^+)} = 1$ , следовательно формула упрощится

$$\frac{A-x+y}{(x-y) \cdot \left( \frac{a-y}{v} \right)} = K \quad (6)$$

Следовательно  $K$  является постоянным влиянием массы при насыщаемости ионита бетаином, или же гидролизом ионита, насыщенного бетаином. Из вышеприведенной формулы  $x$  получаем :

$$x = y + \frac{A}{1 + \frac{(a-y)}{v} \cdot K} \quad (7)$$

С помощью этой формулы можем путем вычисления получить кривую ( $a$ ), изображенную на рис № 1. представляющую теоретическое соотношение величин формулы.

Для выяснения правильности теоретического обоснования выше приведенной формулы были экспериментально установлены отдельные значения формулы, и полученные таким образом значения нанесены на тот же рисунок (1) как отдельные точки.

Из рисунка видно что точки совпадают с теоретической кривой, это доказывает, что в данном случае явление происходит по законам действующих масс.

Как обратное направление этой реакции : мы ионит, насыщенный бетаином, гидролизировали водой, и определили полученные концентрации. При гидролизе и должен иметь обратный знак, так как бетаин удаляемся со смолы.

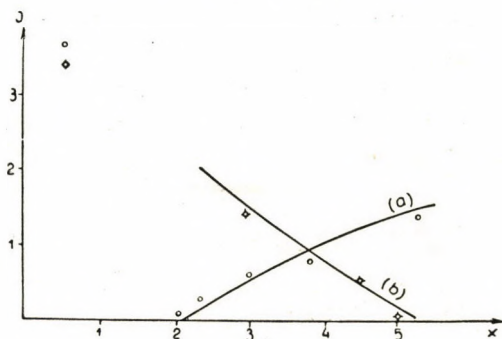
$$\frac{A-x-y}{(x+y)\frac{y}{v}} = K \quad (8)$$

Из этого выражая  $x$  :

$$x = \frac{A}{K\frac{y}{v} + 1} - y \quad (9)$$

И в случае гидролиза результаты также соответствуют теоретическим (кривая (b)).

Если при насыщении применяем не нейтральный бетаиновый раствор, а раствор гидрата бетаингидрохлорида, тогда количество ионов  $H$ , имею-



1. рисунок.

щихся в растворе, нельзя выпустить и равенство (5) необходимо применить в его подлинной форме. Таким образом получаем нижеследующую формулу, если выражаем :

$$x = y + \frac{A \left( 1 + \frac{K_b}{K_v} \frac{a}{v} \right)}{\frac{K}{v} (a-y) + \left( 1 + \frac{K_b}{K_v} \frac{a}{v} \right)} \quad (10)$$

С помощью этой формулы можем также вычислением получить кривую (a) показанную на рисунке 2. Эта кривая представляет теоретическое соотношение величин формулы (10). Полученные результаты измерением нанесены как отдельные точки. Мы видим что соответствие в данном случае тоже является полным.

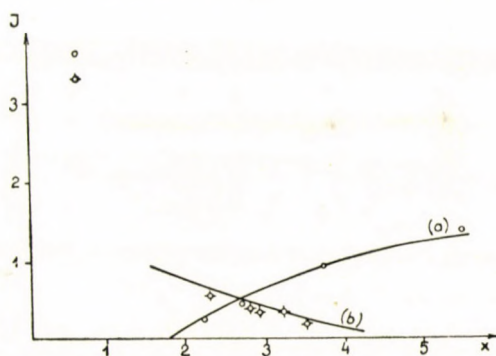
Обратное направление только что изложенного процесса получаем если ионит насыщенный бетаином обрабатываем  $HCl$ , здесь мы отнимаем ионы бетаина. Формулу (4) в данном случае также должны преобразовать, так как происходит изменение обратного направления : количество бетаина связанного ионитом уменьшается, а количество бетаина в растворе увеличивается. Соответственно этому :

$$\frac{(A-x-y)\left(1 + \frac{K_b \varphi a}{K_v v}\right)}{(x+y) \frac{y}{v}} = K \quad (11)$$

из этого следует

$$x = \frac{A \left(1 + \frac{K_b \varphi a}{K_v v}\right)}{1 + \frac{K_b \varphi a}{K_v v} + \frac{K}{v} y} \quad (12)$$

где:  $\varphi a$  — обозначает количество ионов ( $H^+$ ), которые фактически реагируют в регенерирующем растворе, при наличии общего эквив. концент.  $a$ . Следовательно  $\varphi$  является коэффициент активности, что в применяемом здесь растворе н  $HCl$  равняется 0,81.



2. рисунок.

При условиях, указанных в экспериментальной части  $A = 5,3$  мил. экв./мл.  $v = 40$  см<sup>3</sup>, а в использованном растворе было  $a = 1,6 + 2,0$ . Согласно этим данным  $K = 52$ ,  $\frac{K_b}{K_v} = 10$ , или же около  $10 \cdot 10^{-14}$  (при 25°).

Эти значения соответствуют, как нейтральным так и кислым бетаиновым растворам.

Из исследований в замкнутой системе можем вывести определенные выводы также и для результатов могущих быть полученными при непрерывных опытах. Если мы предположили, что такие же замкнутого типа опыты будем проводить непрерывно один за другим таким образом, что раствор, полученный из одной ванны, без изменения переводим в другую ванну, размеры которой соответствуют размерам первой ванны, и со второй ванны переводим в новую, третью ванну, а в течении этого времени отдельные растворы стоят в отдельных ваннах до тех пор, пока в каждом случае будет достигнуто равновесие, тогда данное явление будет соответствовать такому иону — непрерывному обменному процессу, при котором скорость течения сравнительно низка для того, чтобы равновесие могло наступить во время прохождения через ванны.

При связывании нейтрального бетаина это означает то, что в поступающем растворе постоянно уменьшающееся количество содержания бетаина, и что раствор постоянно соприкасающийся со свежими ваннами, наконец полностью очищается от содержания бетаина.

Таким образом условие равновесия будет то, что при некотором насыщении ионита, никаких изменений дальше не будет происходить, или же другими словами  $y = 0$ . Подставляя значение  $y = 0$  в равенство (6) получаем:

$$\frac{A-x}{x \frac{a}{v}} = K$$

откуда

$$x = \frac{A}{\frac{a}{v} K + 1} \quad (13)$$

При данных условиях для раствора  $\frac{H}{20} x = \frac{5,3}{\frac{2}{40} 52 + 1} = 1.47$ . Следова-

тельно это является пределом насыщенности в случае бетаинового раствора  $\frac{H}{20}$  (минимальное значение  $x$ ). Следовательно, емкость, могущая быть использованная бетаином, равняется:  $5,3 - 1,47 = 3,83$  мил. экв.

Однако при гидролизе протекающий раствор имеет постоянно увеличивающееся содержание бетаина; протекая через ванны, имеющие насыщенность  $(A-x)$ , наконец останавливается при определенном содержании бетаина, т. е. при котором раствор не может более насыщаться, это, следовательно, является наивысшей точкой бетаиновой концентрации достигаемой гидролизом в случае данной насыщенности ионитных ванн. Если содержание бетаина, прибывающего раствора, обозначаем через  $Y_n$  (увеличившееся содержание бетаина после  $n$  ступени), тогда формула (7) преобразуется следующим образом:

$$\frac{A-x-y}{(x+y) \frac{Y_n+y}{v}} = K \quad (14)$$

Если изменения не будет, тогда  $y=0$ , следовательно

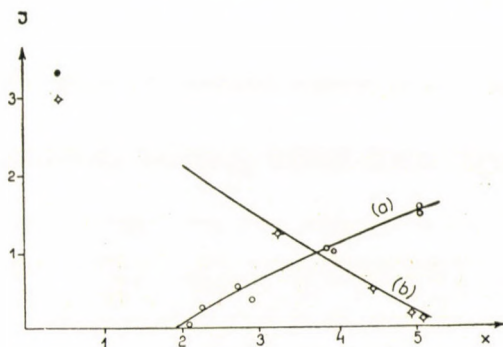
$$\frac{A-x}{x \cdot \frac{Y_n}{v}} = K$$

отсюда

$$Y_n = \frac{A-x}{x \cdot K} \cdot v \quad (15)$$

Это выражение тождественно тому выражению, которое получаем из предыдущего равенства (13), если оттуда выразим значение  $a$ . Это означает то, что наиболее концентрированный бетаиновый раствор, получаемый при гидролизе, с наилучшем случае равняется концентрации бетаина в предыдущем насыщающем растворе.

В введении мы обратили внимание [3] на то, что азотные соединения, в сахарных соках определенным образом могут обогащаться в полтора раза по содержанию азота. Следовательно, согласно приведенному здесь, из бетаина с схожих материалов простым методом можем получить водные растворы в большей концентрации чем полуторное, что достигается путем надлежащего использования ионообменного вещества и очищаемого сока и путем гидролиза насыщенного бетаином ионообменного вещества.



3. рисунок.

Если, например, мы желаем ионообменным веществом очистить меласс четырехкратного разведения, тогда, после обогащения в полтора раза количество азотных соединений, содержащихся около  $0,6\%$ , и после гидролиза связанных азотных соединений, полученный раствор будет содержать около  $1,0\%$  азотных соединений.

При исследовании бетаингидрохлорид а в первую очередь путем подстановки значения  $y = 0$  из уравнения (10) получаем :

$$x = \frac{A \left( 1 + \frac{K_b}{K_v} \frac{a}{v} \right)}{K \frac{a}{v} + \left( 1 + \frac{K_b}{K_v} \frac{a}{v} \right)} \quad (16)$$

В данном случае путем подстановки чисел получаем, что  $x=1.95$ . Из сравнения уравнений (13) и (17) видно, что из-за присутствия соляной кислоты насыщенность ионообменного вещества может подняться в меньшей степени, чем в случае нейтрального ионного обмена. Следовательно это число дает максимальную насыщенность ионообменной ванны, обработанной раствором  $H/20$  бетаинхлора гидрата :  $5,3 - 1,95 = 3,35$  мил. экв.

Однако максимальное изменение происходящее в растворе для данного  $x$ , можем получить если введем величину  $u_n$ , тогда получаем следующее выражение путем преобразования формулы (5) :

$$\frac{(A-x+y) \left(1 + \frac{K_b}{K_v} \frac{a}{v}\right)}{(x-y) \frac{a-y_n-y}{v}} = K \quad (17)$$

если  $y = 0$ , то  $y_n$  получаем в следующем виде :

$$y_n = a - \frac{A-x}{x} \cdot \frac{\left(1 + \frac{K_b}{K_v} \frac{a}{v}\right)}{\frac{K}{v}} \quad (18)$$

если  $x = A$ , то  $y_n = a$ , т. е. полностью регенерированный ионит может удалить из раствора весь бетаин. Однако насыщенность ванны при непрерывном течении раствора будет увеличиваться до выше рассчитанного значения, и, достигнув этого значения, ионный обмен прекратится.

В случае регенерации, заменив в формуле (12) величину  $y = 0$ , получаем что  $x = A$ , иными словами регенирующий раствор может удалить весь накопившийся бетаин.

А если введем  $y_n$ , то тогда :

$$\frac{(A-x-y) \left(1 + \frac{K_b}{K_v} \frac{\varphi a}{v}\right)}{(x+y) \frac{y+y_n}{v}} = K \quad (19)$$

если  $y = 0$

$$y_n = \frac{(A-x) \left(1 + \frac{K_b}{K_v} \frac{\varphi a}{v}\right)}{x \frac{K}{v}} \quad (20)$$

Регенирующий раствор полностью использован, если  $y_n = \varphi a$ , тогда

$$x = \frac{A \left(1 + \frac{K_b}{K_v} \frac{\varphi a}{v}\right)}{\frac{\varphi a K}{v} + 1 + \frac{K_b}{K_v} \varphi a} \quad (21)$$

если  $HCl \frac{H}{1}$  то  $x = 4,75$ , или же регенирующий раствор может быть использован полностью, даже в случае незначительной насыщенности.

Аналогичные опыты провели с глутаминовой кислотой. Мы определили, что кислотность глутаминовой кислоты настолько слаба, что она анионообменным веществом адсорбируется только в незначительной степени, а связывает ее катионообменное вещество. Это соответствует опытам полученным из других источников. Взаимодействие между ионитом и глутаминовой кислотой исследовали среди таких же

условий как и бетаин, и определили, что имеются только незначительные отступления в числовых данных. Дальше можно отметить то, что все выведенное для бетаина, действительно и в данном случае, принимая во внимание отступления, числовых данных. Соответствие рассчитанной кривой и измеренных данных показывает рис. 3. Мы видим, что протекающие процессы происходят по закону действия массы, следовательно во всех отношениях есть основание говорить о химической реакции, а не о физической адсорбции. Полученные из опытов величины следующие:  $K = 44$ ;  $K_b = 12 \cdot 10^{-14}$  (при  $25^\circ$ ). Предел нейтральной насыщенности из (12)  $x = 1.57$ ; у кислого раствора из (15) равно 2,12; регенерирующий раствор может быть использован согласно (20) даже при  $x = 4,9$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в толстостенной стеклянной трубке длиной в 40 см и диаметра мм 18 мм, которая снизу снабжена резиновой пробкой, с укрепленным в ней стеклянным краном. Лежащая на пробке стеклянная вата препятствовала уходу смолы. Использовали 1.5 гр. смолы и  $40 \text{ см}^3$  раствора  $\frac{H}{20}$ , а также дистиллированную воду при исследовании гидролиза. Для насыщения использовали растворы  $\frac{H}{20}$  бетаина, глютаминовой кислоты, а также хлоргидратов этих же веществ, а для регенерации  $40 \text{ см}^3$  соляной кислоты  $\frac{H}{1}$ .

Использовали ионообменивающую смолу, известную в иностранной литературе, которая изготавливается в форме мелких шариков. Из указанного вещества просеяли зернышки 0,5—1 мм величины и эту часть применяли для опытов. Емкость 1,5 гр. использованной смолы составила 5,3 мил. эквив.

Для определения бетаина, также и глютаминовой кислоты применили следующий метод (Кьельдаля): 10 мл раствора  $\frac{n}{20}$  5 мл концентрированной  $H_2SO_4$  и около 1 гр. смеси  $K_2SO_4 + CaSO_4$  (в отношении 8 : 1) кипятили на слабом пламени. После просветления жидкости, разложение продолжали еще в течении 10 минут. Полученные результаты могут быть воспроизводимы в  $\pm 0,5\%$ -ов. Извлечение  $HCl$  из растворов бетаина и глютаминовой кислоты провели таким образом, что раствор ионит хлоргидрата, который связал  $HCl$ , и таким образом в растворе остался лишь бетаин, или же глютаминовая кислота.

Метод был проверен различными способами. В первую очередь исследовали сколько времени должно продолжаться разложение для того, чтобы могли получить воспроизводимые результаты, а с другой стороны растворы, полученные при ионном обмене, выпаривали досуха несколько раз и сравнивали с результатами полученными по Кьельдалю. Данные различных определений в достаточной мере совпадали; вообще отступление было в пределах  $\pm 1\%$ .

## ВЫВОДЫ

Опытами в замкнутой системе исследовали ионный обмен растворов бетаина и глютаминовой кислоты на катионообменной смоле. Определили, что протекающие явления определяются законом действующих масс, и по нему протекающий процесс, должен считаться не адсорбцией, а химической реакцией. При этом необходимо было принять во внимание также и гидролиз. Вычислили также и пределы гидролиза и насыщения при непрерывном ионном обмене в случае применения бетаина и глютаминовой кислоты. Вычислили максимальную концентрацию раствора при гидролизе. Показали, что вся емкость ионообменного вещества не может быть использована из-за гидролиза.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 J. Am. Soc. Sugar Beet Techn. 5, 696 (1948).
- 2 Сахарная Промышленность за 1949 г. 1.16.
- 3 Ind. Eng. Ch. 41, 2769 (1949).
- 4 Sucrerie Belge 66 99 (1946), 67 33 (1947).
- 5 Сахарная Промышленность 20, 6 (1947).
- 6 Vajna, Magyar Kémiai Folyóirat 56 88 (1950).  
(Вайна, Венгерский Химический Журнал).
- 7 Iuda and Carson; I. Am. Soc. 3295 (1948)

VERHALTEN VON STICKSTOFFBESTANDTEILEN DER ZUCKERSÄFTE  
AN IONENAUSTAUSCHERN

SÁNDOR VAJNA UND EMILIA PICHLER  
(Ungarisches Zuck erforschungsinstitut, Budapest)

Eingegangen: 14. VI. 1950.

*Zusammenfassung*

Das Verhalten von Betain- und Glutaminsäurelösungen an Kunstharz Kationenaustauschern wurde im geschlossenen System verfolgt. Es wurde festgestellt, dass für den Verlauf der Erscheinungen das Massenwirkungsgesetz massgebend ist, und hierdurch dargelegt wurde, dass der Prozess nicht als eine Adsorption, sondern als eine chemische Reaktion aufzufassen ist. Es war indessen nötig die Hydrolyse in Betracht zu ziehen. Auf Grund von dynamischen Ionenaustauschversuchen wurden die maximalen Sättigungs- und Hydrolysierbarkeitsgrenzen für Betain- und Glutaminsäure berechnet. Im Falle von Hydrolyse wurde die maximale Lösungskonzentration ebenfalls bestimmt. Es wurde bewiesen, dass die volle Kapazität der Ionenaustauscher wegen der Hydrolyse nicht ausnützlich ist.



# A NEW MICRO-FERMENTATION TEST.

(LITTLE TUBE METHOD).

KÁROLY VAS

(Division of Microbiology, Hungarian Institute for Research in Agricultural Industry, Budapest)

Received: July 1. 1950

The study of the ability of a microorganism to ferment different carbohydrates is usually conducted by applying one of the following methods: *a)* fermentation in the *Einhorn* tube, *b)* *Lindner's* »Kleingärmethode« (1), and *c)* a modification of the latter, using *Böttcher's* moist chamber instead of a concave slide (2).

The first method has the disadvantage of requiring too large quantities of the fermentation medium, and, thus, too much of the microorganism and of the sugars concerned. The situation is partly the same with the third method. The second and third procedures possess the common imperfection consisting of the difficulty of a »bubble-free« closing of the chamber, and of the impossibility of observing the course of gas production in an even as inaccurate a manner, as it is possible with the *Einhorn* tube.

In view of the importance, in the classification (identification) of microorganisms, of the knowledge of their ability to ferment different carbohydrates, it would be of value to possess a method which *a)* requires very small amounts of the microorganism and of the sugars, *b)* can easily be carried out, (*cf.* bubble-free closing), and, at the same time, *c)* can be used to follow the course of the initial stages of gas evolution in an, at least, semi-quantitative manner. Such a procedure is described below.

Fermentation is carried out in a small (*e. g.*, inner diameter: 4 mm. length: 50 mm.), flat bottomed test tube (Fig. 1). A thick suspension (*e. g.*  $10^8$  cells per ml.) is made in a suitable fermentation medium (*e. g.*, tap water, yeast extract, asparagine solution etc.) of the microorganism to be studied (in the case of yeast the cells first are made glycogene-free by allowing them to stand until the iodine reaction for glycogene becomes negative). 0,3 to 0,4 ml. of the suspension is then transferred, with a sterile capillary pipette, into a number of sterilised (in Petri dishes) fermentation tubes; 8 to 10 mg. of the carbohydrate under study, are then added (by means of a sterile platinum spatula) to the contents of the tubes and the latter sealed with a few droplets of melted paraffine (4—6 mm. in height) that, solidifying around 40° C, provides for an easy closing, free of air-bubbles. Once the paraffine has set, the tubes are inverted and inserted into the holes of a suitably perforated lid of a flat box, as can be seen in Fig. 2. The whole set is then incubated.

The course of fermentation may be observed by measuring, from time to time, the height of the gas column (in mm.). Thus, the initial part of the curve of fermentation of every sugar tried, can easily be plotted. Such a series of curves showing the course of gas production of a yeast strain with different sugars is given in Fig. 3.



Fig. 1.

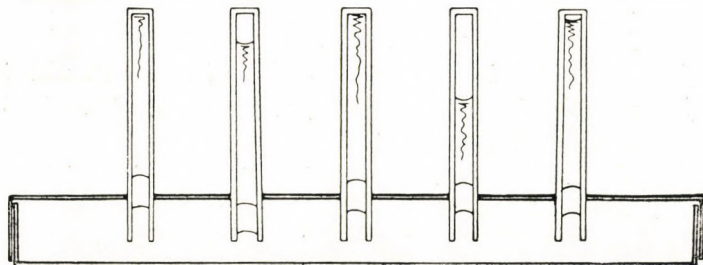


Fig. 2.

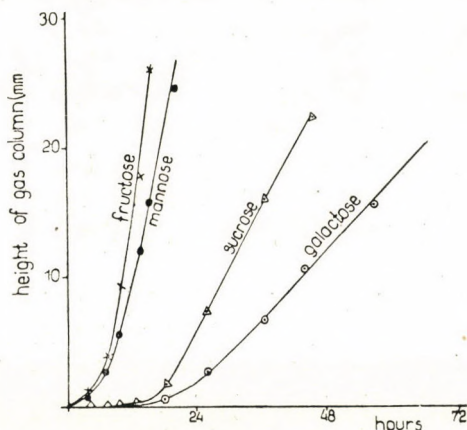


Fig. 3.

The microorganisms can, thus, be studied in a manner much simpler and less troublesome than with earlier methods. The new procedure gives a clear, comparative picture of the ability of a microorganism to ferment different carbohydrates.

If comparable results are to be achieved, the following should be borne in mind :

1. The inner diameter of the *tubes* applied in a given series of experiments should be as nearly alike as possible ; the bottom end should be flat.

2. The fermentation *medium* in all tubes must, of course, be of the same composition.

3. The *concentration of living cells* should be about the same in all test tubes, if comparable results are to be attained. In order to diminish the duration of the test, the number of living cells per unit volume should be as high as possible.

4. The *concentration of sugar* should be above 2%. It is not necessary to adjust the concentration of sugar added, too precisely, since it is known that sugar concentrations (glucose) between 2 and 10% do not influence the rate of fermentation appreciably.

5. Higher *temperatures* are to be preferred to lower ones. In the case of yeasts, 30—33° C gave sufficiently high fermentation velocities.

Details of this work are to be reported elsewhere.

#### LITERATURE

1. Lindner : Wochenschrift für Brauerei, 17 (1900); Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, Parey, Berlin, 1909, 274.
2. Jörgensen and Hansen : Microorganisms and Fermentation, Griffin, London 1948, 273.

#### НОВЫЙ ОПЫТ В ОБЛАСТИ МИКРОБРОЖЕНИЯ

К. Ваш

(Микробиологическое отделение  
сельскохозяйственного исследовательско-промышленного института в Будапеште)

Поступило : 1. VII. 1950

#### Резюме.

Был разработан новый метод изучения отношения микроорганизмов к сахарам. Процедура состоит в наполнении волосной пипеткой маленькой пробирки (внутренний диаметр : 4 мм, длина : 50 мм) — густой взвесью изучаемых бактерий. Затем прибавляют платиновой петлей маленькое количество данного сахара и закрывают жидкость герметически несколькими каплями парафина (застывающий при 40° C). Затем пробирку опрокидывают и помещают в термостате. Следят за процессом брожения, измеряя, от времени до времени, высоту столба углекислоты (в мм).

# THE EFFECT OF AGE OF CULTURE ON THE GLUCOSE FERMENTING ABILITY OF SOME YEAST STRAINS

KÁROLY VAS

Division of Microbiology,  
Hungarian Institute for Research in Agricultural Industry Budapest

Received: July 1. 1950

## 1. Experimental Data

A number of yeast strains were examined in order to determine their ability to ferment different carbohydrates.

The method employed was that described in a previous report (1). The fermentation medium contained 0,3% asparagine, 0,5%  $KH_2PO_4$ , and 0,04%  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ , and it had a  $pH$  of 5,3. The sugars employed were: glu-

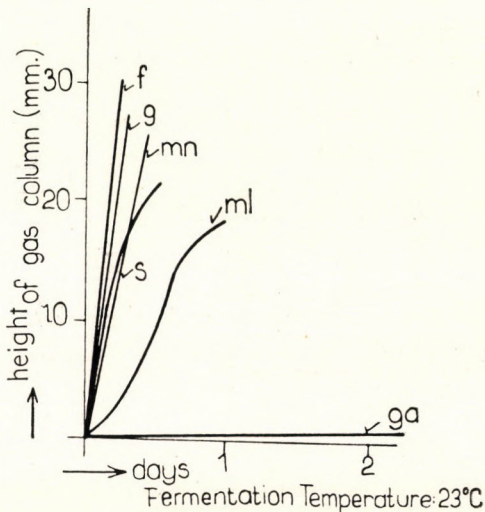


Fig. 1.

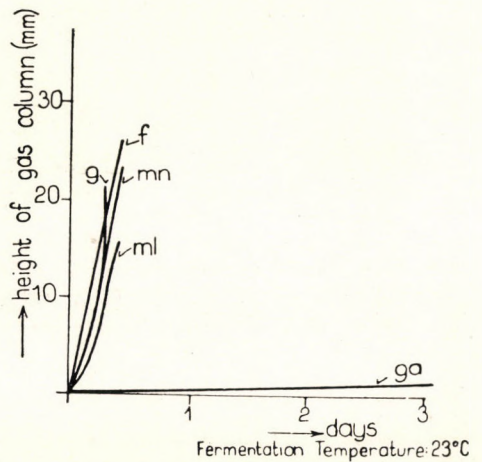


Fig. 2.

cose (*g*), mannose (*mn*), galactose (*ga*), fructose (*f*), maltose (*ml*) and sucrose (*s*).

The results obtained with 3 typical wine yeasts are illustrated in Figs. 1., 2. and 3.

These figures show that, in general, the above yeasts are able to ferment fructose with about the same velocity as the glucose. The same is true of their ability to ferment mannose. Fermentation of galactose usually begins only after a certain period of lag, and even then, its rate is slower than the rate with other sugars.

In contradiction to this, a few yeast strains were found (isolated from a spoiled sample of mustard) which showed quite a different picture : (Fig. 4.)

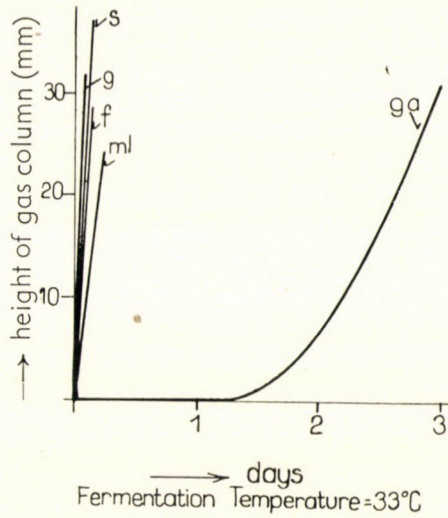


Fig. 3.

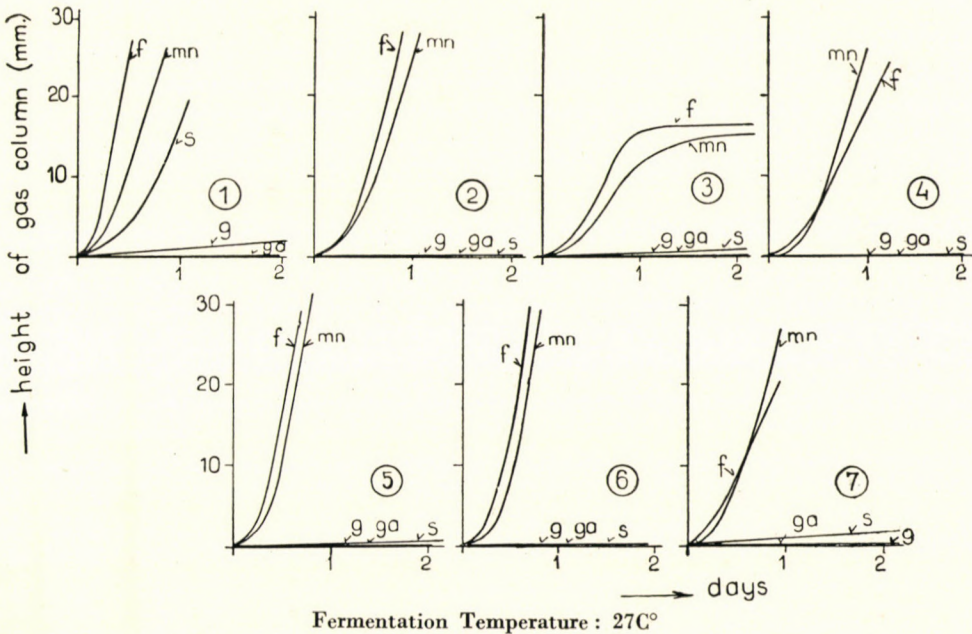


Fig. 4.

These strains ferment fructose and mannose energetically. Sucrose is fermented at a slower rate, while galactose is not fermented at all. *There is very small or no gas production with glucose.*

Later work with these yeasts indicated that the rate of glucose fermentation was a function of the age of the culture. 3-day old cultures (on yeast-water (1+10) — sucrose (2%) agar slants) of 2 of these strains compared with 55-day old cultures of the same strains gave the following results : (Fig. 5.)

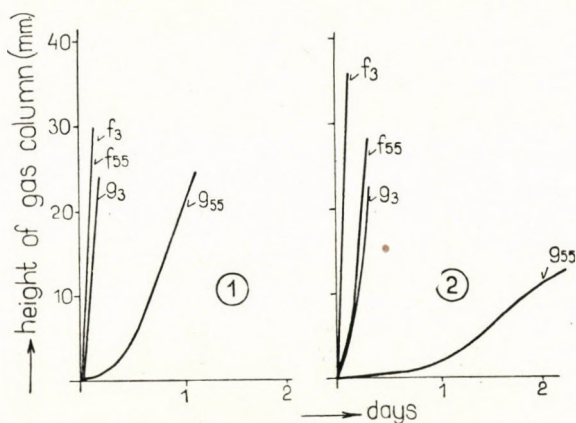


Fig. 5.

It is clear that the younger cultures produced a much quicker fermentation of glucose than the older ones, though the rates of fermentation of fructose did not display such marked differences.

A more systematic effort was then made to clear up this point. From 3 members of the above group of yeasts (cultivated on agar slants : 1+10 yeast water, 2% fructose, 1.5% agar) transfers were made, from time to time, onto agar slants of the same composition. At the time of observation, the age of the 18 cultures so obtained varied between 5 and 27 days. Their ability to ferment carbohydrates was tested, of all at the same time, in a medium containing asparagine (see above!) together with glucose, fructose and sucrose *resp.* The amounts (expressed as heights of gas column in mm.) of  $CO_2$  produced in 28 hours from glucose showed the following correlation with the age of the culture (Fig. 6.)

Thus, the age of culture exerts a very striking effect on the glucose fermenting ability of these yeasts. There is a definite maximum in the activity around the 10<sup>th</sup> day. Cultures, a few days younger or older, showed a marked decrease in fermentation rate. (With fructose and sucrose, the effect of the age of the culture was much less marked, in fact, hardly detectable.)

In order to be sure, that this maximum of fermentation rate was not due to an eventual maximum of living-cell-concentration in the test suspensions, counts were made at the time of starting the fermentation tests, plating the yeast suspensions with malt agar. The results are shown in the lower part of Fig. 6.

As may be seen from Fig. 6., apart from a few exceptions, there were only relatively small variations in the number of viable cells in the suspensions derived from strains of different ages. It turned out, moreover, that the concent-

ration of viable yeast cells in the fermentation tubes from the 20-day old cultures (which uniformly did not ferment glucose) was usually somewhat larger than that in the tubes from the 10-day old cultures (which displayed great activity in fermenting glucose).

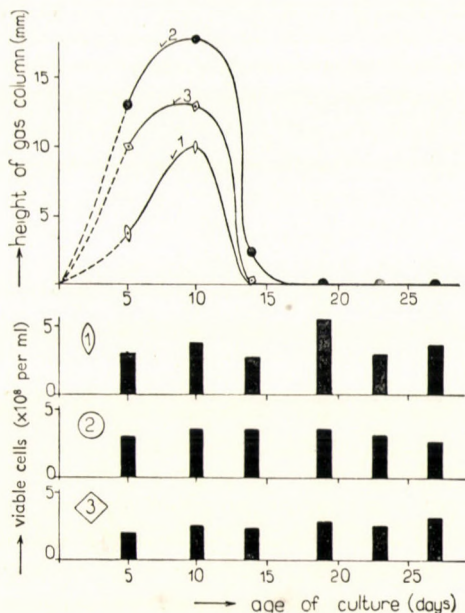


Fig. 6.

## 2. Discussion and summary

It is a known fact that, in the course of alcoholic fermentation by yeast, glucose is first transformed by the enzyme *hexokinase* to glucose-6-phosphate (Robison ester). The latter is then converted by *phosphohexose-isomerase* to fructose-6-phosphate (Neuberg ester).

With sugars other than glucose, this scheme does not work quite strictly. Hexokinase is not susceptible to changes in the substrate such as *e. g.* rearrangements of the atoms and groups on the 1st and 2nd carbon atoms, or the change from the pyranose to the furanose structure: d-glucopyranose, d-mannopyranose and d-fructofuranose are all fermented by yeasts. According to *Gottschalk* (2) this probably is due to the identical position of atoms and groups attached to C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup> and C<sup>5</sup> *resp.*: fructopyranose, showing a different configuration on these points, is not fermented at all.

According to the same author (2), phosphohexose-isomerase, in contrast to hexokinase, is very susceptible to changes in substrate structure. Recent experiments indicated that transformations into d-fructofuranose-6-phosphate of d-glucopyranose-6-phosphate and of d-mannopyranose-6-phosphate *resp.*, are not caused by the same enzyme. Thus, the separate existence of a phosphomannose-isomerase and of a phosphoglucose-isomerase is to be assumed.

Experiments reported in the present paper seem to support the above view. With the yeast strains isolated from mustard, the rates of fermentation of glucose and mannose, *resp.*, were not identical. There was a strong evolution of CO<sub>2</sub> with mannose, while no, or little gas was formed from glucose.

The investigations described, further, show the amount, or activity of phosphoglucose-isomerase to be a function of the age of the culture. There is a sharp maximum of gas formation from glucose in cultures of a certain age as compared with cultures a few days younger or older.

## LITERATURE

1. *Vas*: A New Microfermentation Test, *Acta Chimica Hung.* 1, 207 (1951).
2. *Gottschalk*: *Nature*, 160, 113 (1946).

СПОСОБНОСТЬ СБРАЖИВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ ДРОЖЖАМИ В ЗАВИСИМОСТИ  
ОТ ВОЗРАСТА КУЛЬТУРЫ

К. Ваш.

(Микробиологическое отделение сельскохозяйственного исследовательско-промышленного  
института Будапешт)

Поступило: 1. VII. 1950.

Р Е З Ю М Е .

Недавнее утверждение о существовании фосфоглюкозо-изомеразы и фосфо-маннозо-изомеразы вновь потрегается исследованием, ново выделенного вида дрожжей, которые, в противовес обыкновенным дрожжам, с глюкозой едва образуют углекислоту (можно сказать не сбраживают), причем маннозу хорошо сбраживают, обильно выделяя углекислоту. Глюкозо — бродильная активность этого вида дрожжей зависит от возраста культуры и в известные периоды развития обладает относительно высоким максимумом.



# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОПЫТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ЗАКРЫТЫХ ДИФФУЗИЙ

Дьордь Оплатка и Константин Вуков

(Исследовательский институт сахарной промышленности в Будапеште)

23-ая публикация

Поступило : 5. VII. 1950

## 1. Введение.

В данной работе обсуждаем теорию диффузионного процесса, проходящего в закрытой системе, а также опыты, проведенные в связи с этим.

Мы называем закрытой ту систему, в которой определенное количество экстрагируемого вещества (свекловичная стружка) смешиваем с определенным количеством выщелачивающей жидкости и оставляем их реагировать между собой, причем сумма веществ во время реакции остается постоянной. Вышеуказанный процесс в литературе условно обозначать вымачиванием (мацерацией), которое является частным случаем диффузии постоянного тока.

Исследование диффузии, происходящей в закрытой системе, очень важно с промышленной точки зрения, так как этот процесс с одной стороны происходит в диффузионных аппаратах (Берже, Гузенко, Мортон, Оливер, Сильвер и др.), а с другой — процесс может быть использован в лаборатории для определения коэффициента диффузии. Постоянное знание коэффициента диффузии, на сахарном заводе в будущем поможет в деле сознательного управления работы диффузионной установки.

Литература сравнительно мало занимается диффузией, происходящей в закрытой системе. Станек и Павлас (3) из сахарной свеклы вырезали определенной величины кружки, поместили их в определенное количество выщелачивающей жидкости и периодически измеряли концентрацию последней. Данные измерений иллюстрировали таблицами и кривыми. Единицей измерения скорости диффузии они выбрали так называемое диффузионное число, которое есть отношение между концентрацией выщелачивающего раствора, достигнутой при их опытах в течении 1 часа, и концентрацией раствора за бесконечное время. Результаты измерений теоретически ими не обсуждались. Дронов (1) анализирует этот процесс математически, однако, о распределении сахара внутри сахарной свеклы он, беря гипотезу Силина (5, 7), предполагает, что концентрация сахара из середины свеклы линейно уменьшается по направлению к ее краю. В одной из публикаций нашего института мы уже обсуждали вопрос о распределении сахара внутри кружочка свеклы в процессе диффузии (2). Гипотеза Силина и Дронова дает сравнительно удовлетворительные результаты, только в случае малой разницы в концентрациях. Выведенное Дроновым уравнение в крайних его значениях (большое время, малая разница в концентрациях) приближается к результатам теории, обсуждаемой в дальнейшем.

## II. Теоретическая часть.

В дальнейшем под закрытой системой будем понимать такую систему, в которой во время опыта количество веществ остается постоянным. Из системы ни сахар, ни вода не может удалиться, и также и не может туда по-

пасть. Возьмем определенное количество свекловичных кружочков или же какую либо другую геометрически определенную фигуру из сахарной свеклы и поместим в определенное количество воды. Предположим, что распределение сахара в исследуемом кружочке в начале реакции однородно (гомогенно), а далее ввиду того, что клетки сахарной свеклы находятся в таком положении, что диффузия сахара начинается из всего тела одновременно. (Последнее предположение будет обсуждаться в дальнейшем). Определенным режимом перемешивания мы должны заботиться о том, чтобы в выщелачивающем растворе концентрация сахара в любой данный момент должна быть равномерно распределена. Начнется диффузия сахара из внутренней части свеклы в выщелачивающий раствор и этот процесс будет протекать до тех пор, пока концентрации сахарного раствора внутри сахарной свеклы и в выщелачивающем растворе не уравниваются. Но в это время внутри самой свеклы концентрация сахара не будет одинаковой, а будет падать в сторону внешних слоев и мы предполагаем, что на поверхности кружочка будет равной данной концентрации выщелачивающего раствора. Предположим, далее, что в нашей системе объем раствора и кружочка сахарной свеклы во время этого процесса не изменяется. (Что на практике без малого соответствует действительности.) Диффузию несугаров, а также их влияние на диффузию сахара не будем разбирать.

Согласно закону диффузии Фика уравнивающий процесс концентраций будет зависеть от формы и размеров отрезка, далее от объема раствора и отрезка, от начальной концентрации сахара указанных, а также от так называемого числа коэффициента диффузии, которое при данном материале свеклы (данный режим химической или температурной обработки) зависит только от температуры. Диффузия сахара в сахарной свекле происходит внутри клеток, т. е. через стенки клеток — из одной клетки в другую, а также из тела сахарной свеклы в окружающую среду раствора. Мы исследуем макроскопическое происхождение этих процессов, характеризующихся коэффициентом диффузии.

Мы желаем определить функциональную зависимость концентрации сахара внутри свеклы от пространства и времени, а также функциональную зависимость концентрации раствора от времени.

Для упрощения предположим, что диффузия происходит из отрезка имеющего параллельные поверхности, у которого только одно измерение (толщина) конечная, а другие два измерения бесконечны.

(Рис. 1.) Эта форма приблизительно похожа на т. н. хлебообразную форму поперечного сечения среза (2).

Если, участвующие в нашей системе величины, обозначим через :

$l$  — толщина отрезка сахарной свеклы в направлении оси  $x$  ;

$c$  — концентрация сахара среза свеклы в месте  $x$  в данный момент ;

$c_0$  — концентрация сахара в свекле в начале процесса ;

$d_0$  и  $d_t$  — концентрация выщелачивающего раствора в начале процесса и концентрация последнего в данный период времени  $t$  ;

$r$  — отношение объема выщелачивающего раствора к объему сахарной свеклы ;

$D$  — коэффициент диффузии, определенный выше ;

$t$  — время с начала процесса ;

$c_\infty$  и  $d_\infty$  концентрация в стружке и растворе после окончательного завершения процесса.

Расположение системы координат видно на рисунке 1.

II — сй закон Фика для нашего случая можем написать следующим образом :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

Ищем решение функции  $c(x, t)$ , имеющей две переменные при условиях :

Начальные условия :

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_0, & \text{если } x = \pm \frac{l}{2} \\ d_0, & \text{если } x = \pm \frac{l}{2} \end{cases} \quad (1 a)$$

крайние условия :

$$c(\pm \frac{l}{2}, t) = d(t) \quad (1 b)$$

условия непрерывности :

$$c_0 - \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{+l/2} c(x, t) dx = p(d(t) - d_0) \quad (1 c)$$

Это означает то, что количество сахара дифундировавшего из свеклы (левая часть уравнения) в каждый данный момент равняется количеству сахара дифундировавшего в раствор.

То решение, которое удовлетворяет дифференциальному уравнению (1) и перечисленным условиям, является след. :

$$c = \frac{c_0 + pd_0}{1 + p} + 4(c_0 - d_0) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_k}{2 \mu_k - \sin 2\mu_k} \cdot e^{\frac{4}{l^2} D \mu_k^2 t} \cdot \cos \mu_k \frac{2x}{l} \quad (2)$$

Решение разработано сотрудником Инстута Прикладной Математики Шандором Пал, за что мы ему и благодарны. Схема решения прилагается в конце статьи.

$$d = \frac{c_0 + pd_0}{1 + p} + 4(c_0 - d_0) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_k \cdot \cos \mu_k}{2\mu_k - \sin 2\mu_k} \cdot e^{-\frac{4}{l^2} D \mu_k^2 t} \quad (3)$$

$\mu_k$  — в уравнениях обозначает корень нижеследующего уравнения :

$$\operatorname{tg} \mu = -p \mu \quad (4)$$

Опытным порядком не можем установить концентрацию сахара в отдельных пунктах отрезка сахарной свеклы, можем определить только среднюю концентрацию, которую в дальнейшем, будем обозначать через  $\bar{c}$ . Поэтому концентрация находящаяся в точке  $x$  отрезка свеклы, выражает уравнение при интегрировании по  $X$ -у и делении на толщину отрезка.

$$\bar{c} = \frac{1}{l} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} c dx = \frac{c_0 + p d_0}{p + 1} + 4(c_0 - d_0) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_k} \cdot \frac{\sin^2 \mu_k}{2\mu_k - \sin 2\mu_k} \cdot e^{-\frac{4}{l^2} D \mu_k^2 t} \quad (5)$$

Использованием соотношения (4), вышеуказанная формула может быть приведена в вид более пригодный для производства расчетов :

$$\bar{c} = \frac{c_0 + p d_0}{p + 1} + 2(c_0 - d_0) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{p^2}{(\mu_k p)^2 + p + 1} \cdot e^{-\frac{4}{l^2} D \mu_k^2 t} \quad (6)$$

$$d = \frac{c_0 + p d_0}{p + 1} - 2(c_0 - d_0) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{p}{(\mu_k p)^2 + p + 1} \cdot e^{-\frac{4}{l^2} D \mu_k^2 t} \quad (7)$$

Второй член этих функций обозначает суперпозиционную экспоненциальную функцию. Эти, при не очень малых значениях  $t$ , очень быстро конвергируются и использование их относительно простое. Для практического использования воспользуемся графическим методом. Если  $t = \infty$ , то второй член обеих функций становится равным нулю, равенство первых членов доказывает с  $\infty = d \infty$  наших крайних условий.

Уравнение (6) в случае  $p = \infty$ , в то время, когда за весь процесс времени концентрации выщелачивающего раствора остается неизменной (в случае воды 0), переходит в выражение (37) выведенное в статье, означенное под (2). При преобразовании необходимо еще обратить внимание на то, что мы среднюю концентрацию отрезка свеклы обозначили через  $\bar{c}$ , которой соответствует примененные в указанной статье обозначения:  $\bar{c} = \frac{q}{1f}$

$$\bar{c} = \frac{8}{\pi^2} c_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-D \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t} \quad (8)$$

где:  $n$  — положительное нечетное целое число.\*

### III. Часть исследования.

Если стружку сахарной свеклы поместим в определенное количество воды, и выжидав выравнивание процесса диффузии, то обнаружим, что окружающая среда выщелачивающей жидкости имеет в каждом отдельном случае более высокую поляризацию, чем дигестия свеклы, находящаяся в

\*) Недавно Брунихе Олсен (6) сообщил новые опытные данные. При его опытах концентрация раствора была равна нулю. Определенные значения концентраций, при проведенных им измерениях, соответствуют данным, вычисленным по вышеприведенной формуле.

диффузионном равновесии с раствором. Это явление совершенно не случайно, ибо уже давно известно, что сок, содержащий сахар, не заполняет весь объем свеклы, а свекла содержит в себе также и так называемые набухающие мякоть, несодержащие сахара. Мы желаем отметить, что представляемая таким образом картина о содержании мякоти и сока свеклы является схематичной, а действительные условия гораздо сложнее. В настоящей работе мы объемом сока называем частное от поляризации дигестии стружку и находящегося с ним в равновесии сока, измеренное после установления равновесия диффузии. Это число зависит от качества свеклы и от концентрации сока (возможно из-за адсорбционных явлений, которыми мы не будем заниматься). Объем соков свеклы мы уже в нескольких случаях определили опытным порядком и результаты этих определений свели в таблицу № 1.

Таблица № 1.

Поляризация сока после уравнивания <i>d</i>	Объем сока %	Средняя ошибка %	Число опре- делений
6—7 .....	92,6	± 1,9	9
7—8 .....	95,5	± 1,3	6
8—9 .....	97,0	± 1,1	4
В среднем :	94,5		

По нашим опытам объем свеклы, определенный вышеуказанным способом, при выших концентрациях больше. Наши результаты соответствуют данным, известным из литературы, которые ссылаются на дигерирование 26 гр. свеклы в 100 граммах. В справочнике Силина (5) объем сока считается равным 92,1. В справочнике (*Browne*) Броуне и Зербан отмечаются числа  $92,05 \pm 1,42$ .

Согласно вышесказанному, в нашей дальнейшей работе под объемом свеклы всегда будем подразумевать тот объем сока, который получили умножением действительного объема свеклы на 0,94.

Процесс, происходящий в диффузионном пространстве. Поэтому, при исследовании диффузии, под концентрацией всегда понимаем процентные отношения веса к объему. Значения дигестии и поляризации, полученные при определениях, умножая на удельный вес в каждом отдельном случае перерасчитывали на концентрацию сахара.

Время прохождения процесса диффузии исследовали опытами, проведенными следующим образом: из сахарной свеклы приготовили стружку которая соответствовала модели свекловичной стружке производственной свеклорезной машины. Из стружки точно отмерили около 1400 граммов и это количество поместили в жестяный сосуд. В середине сосуда разместили циркуляционную трубку, а на дне, вокруг циркуляционной трубки, установили ситообразную пластинку. Стружки свеклы поместили над ситообразной пластинкой вокруг трубки. (рис. 2.) Стружку свеклы сверху прикрыли такой же пластинкой. Сосуд опустили в водную ванну соответствующей температуры. В циркуляционной трубке разместили пропеллер, который вращался с большим числом оборотов, и нагнетал сок свеклы книзу. После сборки прибора, отрезки облили 2200 см<sup>3</sup> точно измеренным объемом горячей воды и температуры около 95° С. Уравнивание температуры отрезков и воды произошло не более чем через 10 сек. и после этого, вся масса приняла температуру, ожидаемую согласно закону смеси. Мы, после момента прибавления выщелачивающей воды, в опреде-

ленные сроки брали пробы сока и определяли их поляризацию. Для того, чтобы взятие проб не влияло на уменьшение объема, взятые нами пробы пополняли из специально приготовленного для этого случая сока, концентрация которого была приблизительно равна концентрации взятой пробы. Кроме этого определили дигестию образцов, взятых из стружки пошедшей на эксперимент, после бесконечного времени (практически через 40—45 минут). Из дигестии свежеприготовленной стружки и из поляризации проб сока, взятых в различное время, высчитали среднюю концентрацию отрезка в данное время. Эти данные фигурируют в 4 столбце таблицы № 2. 5-ый столбец дает теоретическую концентрацию, рассчитанную с помощью среднего коэффициента диффузии, полученного расчетным путем из определений. На рис. 3. кривой линией обозначили теоретические с, а крестами обозначили значение измеренных с.

Таблица № 2.

1.	2.	3.	4.	5.
Время в минутах.	Поляризация сока	Концентрация сока	Определен. опытом с.	Теоретический с.
Запись : IV. 25/I дигест. = 15,30. $p = 1,71$ . Темпер. = $63^{\circ}$ С. $D = 1,34 \cdot 10^{-2}$ мм <sup>2</sup> /мин Длина стружки = 20,0 м/100 гр				
0	—	—	17,43	—
2,4	3,52	3,58	11,35	11,26
4,2	4,42	4,50	9,77	9,93
15,0	5,86	6,02	7,17	6,81
Запись : IV. 25/II дигест. = 15,30. $p = 1,65$ . Темпер. = $63^{\circ}$ С. $D = 1,34 \cdot 10^{-2}$ мм <sup>2</sup> /мин. Длина стружки = 20,0 м/100 гр.				
0	—	—	17,43	—
2	3,46	3,52	11,68	11,81
4	4,57	4,66	9,94	9,99
6	5,16	5,29	8,82	8,88
10	5,74	5,90	7,80	7,59
20	6,28	6,46	6,94	6,71
Запись : V. 3/I дигест. = 16,55. $p = 1,77$ . Темпер. = $65^{\circ}$ С. $D = 1,67 \cdot 10^{-2}$ мм <sup>2</sup> /мин Длина стружки = 12,4 м/100 гр.				
0	—	—	18,96	—
3	3,65	3,71	12,65	12,75
5	4,50	4,60	11,11	11,27
7	5,09	5,20	10,12	10,20
10	5,69	5,83	9,07	9,08
Запись : V. 3/II дигест. = 16,55. $p = 1,89$ . Темпер. = $65^{\circ}$ С. $D = 1,67 \cdot 10^{-2}$ мм <sup>2</sup> /мин Длина стружки = 12,4 м/100 гр.				
0	—	—	18,96	—
2	2,90	2,94	13,33	13,64
4	3,76	3,82	11,60	11,82
6	4,35	4,43	10,44	10,54
10	5,09	5,20	8,96	8,99
20	5,75	5,90	7,61	7,17
Запись : V. 5. дигест. = 15,45. $p = 1,72$ . Темпер. = $64^{\circ}$ С. $D = 1,50 \cdot 10^{-2}$ мм <sup>2</sup> /мин Длина стружки = 10,2 м/100 гр.				
0	—	—	17,70	—
2	2,58	2,61	13,25	13,39
4	3,45	3,50	11,71	11,88
6	4,03	4,11	10,68	10,81
10	4,92	5,03	9,12	9,33
20	5,58	5,73	7,90	7,51

Из таблицы № 2. видно, что рассчитанные и измеренные концентрации ( $\bar{c}$ ) хорошо совпадают в случае различных соотношений объема сока и объема стружке и при стружке различного качества. Это подтверждает отличную применимость теории. При длительном диффузионном времени причиной меньшего совпадения является то, что в этом состоянии наши первичные предложения пригодны в меньшей степени. Приведенные в таблице значения  $\bar{c}$ , которые определены опытным путем, имеют вероятную ошибку 0,3.

Коэффициент диффузии, который приводится в 5-ой графе таблицы № 2., т. е. значение  $\bar{D}$  вычислили с помощью формы (6) в которой все входящие величины получены опытным путем. Среднее значение коэффициента диффузии, определенной при трех различных температурах, приводится в таблице № 3:

Таблица № 3.

Запись :	Температура	D 10 <sup>2</sup> мм <sup>2</sup> /мин.	Ср. ошибка D	Число определений
V. 3	65	1,67	0,07	9

Мы должны отметить, что фигурирующие в таблице данные относятся к свекле, хранившейся продолжительное время.

Из формулы (6) следует, что толщина отрезка свеклы играет большую роль в процессе диффузии. Толщину стружки, имеющую вес 100 гр., можем определить из ее длины тогда, если знаем отношение ширины и толщины поперечного сечения отрезка свеклы. Для определения этого стружки сахарной свеклы залили парафином, разрезав его поперек окрасили эозин. Эозин окрасил только отрезок свеклы, а парафин остался неокрашенным, а поэтому отрезок свеклы был хорошо наблюдаем и можно было его фотографировать. На увеличенных фотоснимках определили размеры поперечного разреза стружки. Мы установили, что поперечный разрез стружки отчасти имеет желебообразную форму, а отчасти кирпичеобразную. С двумя различными установками ножей свеклорезных машин были приготовлена, использованна при опытах, стружке свеклы. Распределение поперечного разреза отрезков приводим в таблице № 4.

Таблица № 4.

Установка ножа.	Желебообразный разрез		Кирпичеобразный разрез		Среднее отношение толщины к ширине
	%-ное колич.	Отношение толщины к ширине	%-ное колич.	Отношение толщины к ширине	
I.	67	1:6	33	1:3	1:5
II.	40	1:7	60	1:2	1:4,5

При наших расчетах толщину отрезка  $l$  высчитали с помощью среднего отношения толщины стружки к ширине стружки из длины 100 гр. стружки. Этот метод расчета проверили на случае выщелачивания бесконечным количеством воды (2) формулы 37 и 58) и определили, что совпадение удовлетворительное, и в особенности в начале выщелачивания. Вопреки всем этим рассуждениям определение  $l$  до некоторой степени является самовольным, что естественно отражается на абсолютном значении  $D$  (см. таблицу № 3.) Этот метод дает довольно точное определение размера производственной стружки свеклы

— размера  $\frac{D}{l^2}$  т. е. именно то, что имеет очень важную роль при эксплоа-

тации производственной диффузионной установки. Для более точного определения абсолютных значений  $D$ , необходимо исходить из геометрически определенных фигур (напр. цилиндр). Этому вопросу коснемся в последующих статьях.

#### IV. Одна из областей применения теории.

Станек и Павлас (3) опытами исследовали необходимое время диффузии свекловичных кружков при обработке свеклы при различных температурах, без предварительной обработки, а также с использованием свекловичного кружка, обработанного термически и химическими веществами. С помощью нашей теории исследуем результаты измерений вышеуказанных авторов. Из опытов можем сделать заключение коэффициента диффузии. Указанные авторы, точным рефрактометром измерили содержание сухого вещества в выщелачивающей жидкости (замеры производили в различные периоды времени). Эти значения приблизительно пропорциональны содержанию сахара. Мы эти цифры пересчитали таким же методом на концентрацию находящуюся свекле, как и при наших измерениях. Мы считали, что концентрация рассчитанная из рефракции как будто была бы концентрацией сахара. Коэффициент диффузии рассчитали таким же образом, как и при наших измерениях, указанных в предыдущей главе. Ввиду того, что Станек и его коллега при своих исследованиях использовали кружки свеклы, вырезанные из отдельных свекел, при их опытах могли ожидать различные коэффициенты диффузии у каждого отдельного образца свеклы. У нескольких серий ими измеренных высчитали коэффициенты диффузий, а из этого концентрации в отрезках свеклы после чего сравнили их с концентрациями, полученными из опытов. (таблица № 5.).

Таблица № 5.

1	2	3	4	5
Обозначение пробы в оригинале	Коэффициент диффузии	Время в минутах	Расчитанная концентрация $\frac{c}{c_0}$	Измеренная концентрация $\frac{c}{c_0}$
Таблица I.	$5,9 \cdot 10^{-2}$ мм <sup>2</sup> /мин.	5	16,90	16,85
		10	15,57	15,40
		15	14,70	14,53
		20	14,01	13,87
		40	12,11	12,21
		60	10,88	11,26
Таблица VII. предварительный подогрев на 50°	$3,3 \cdot 10^{-2}$ мм <sup>2</sup> /мин.	5	15,16	15,18
		10	14,08	14,02
		15	13,12	13,27
		20	12,75	12,65
		40	11,17	11,13
		60	10,08	10,28
Таблица VII. предварительный подогрев на 60°	$3,75 \cdot 10^{-2}$ мм <sup>2</sup> /мин.	5	15,03	15,08
		10	13,89	13,81
		15	13,10	13,04
		20	12,53	12,29
		40	10,84	10,59
		60	9,75	9,81



(Таблица № 5.)

1	2	3	4	5
Обозначение пробы в оригинале	Коэффициент диффузии	Время в минутах	Расчитанная концентрация $\bar{c}$	Измеренная концентрация $\bar{c}$
Таблица VII. предварительный подогрев на 70°	4,8 · 10 <sup>-2</sup> мм <sup>2</sup> /мин.	5	14,50	14,54
		10	13,28	13,24
		15	12,48	12,37
		20	11,80	11,69
		40	10,05	9,98
		60	9,02	9,28
Таблица VII. 80°	5,16 · 10 <sup>-2</sup> мм <sup>2</sup> /мин.	5	14,80	14,71
		10	13,53	13,50
		15	12,68	12,66
		20	12,00	11,87
		40	10,19	10,36
		60	9,14	9,52
Рис. 12 SO <sub>2</sub>	1,75 · 10 <sup>-2</sup> мм <sup>2</sup> /мин.	5	15,61	15,82
		10	14,89	14,81
		20	13,79	13,78
		40	12,48	12,37
		60	11,58	11,53
		100	10,28	10,38

Из таблицы № 5. следует, что теория может быть применена даже и при этих измерениях, несмотря на то, что с одной стороны вместо сахара расчеты производили исходя из рефракции, а с другой, что теория предполагает отрезок пластинкой, имеющей параллельные плоскости и бесконечные размеры, в то время, как измерения проводились на кружках свеклы, имеющих толщину в 5 мм и диаметр в 50 мм. Влияние пояса кружка на коэффициент диффузии составило около 10%-ов отклонений. У нас это показывается в том, что рассчитанные нами коэффициенты диффузии немного превосходят действительный коэффициент, а при продолжительном времени, согласно нашим расчетам, диффузия должна протекать быстрее, чем это показывается на наших опытах.

Станек и Павлас в одной серии своих опытов (первая таблица оригинала) сравнили коэффициент трех кружков свеклы, вырезанных из одной и той же свеклы рядом друг с другом. Из трех серий измерений мы рассчитали следующие коэффициенты диффузий: (10<sup>-2</sup> мм<sup>2</sup>/мин.) 4,05; 3,75; 3,82. Из этого следует, что три кружка свеклы, вырезанные из одной и той же свеклы, дают относительно одинаковый коэффициент диффузии, пройдя через одинаковый процесс выщелачивания. Надо сказать, что вышеприведенная величина колебаний значения коэффициента диффузии оказывает только малое отклонение от расчитанной концентрации и наоборот.

Коэффициент диффузии в большой степени зависит от качества отдельных отрезков свеклы. В таблице № 6. мы привели те коэффициенты диффузии, которые нами рассчитаны из измерений Станека и Павлас, произведенных ими с отрезками из различной свеклы и при температуре опыта в 80° С.

Таблица № 6.

Обозначение опыта в оригинале.	Коэффициент диффузии мм <sup>2</sup> /мин.
Таблица I.	$3,90 \cdot 10^{-2}$
Таблица V.	$6,6 \cdot 10^{-2}$
Таблица VI.	$4,09 \cdot 10^{-2}$
Таблица VII.	$5,16 \cdot 10^{-2}$
Таблица VIII.	$5,35 \cdot 10^{-2}$
Рис. 12 } 13 }	$5,00 \cdot 10^{-2}$

В другой серии измерений кружки свеклы собственного приготовления и уложили в герметически закрывающиеся сосуды, а затем подогрели до 80°, после чего, при различных температурных условиях, проводили опыт диффузии. (в подленике таблица VII). Наши расчеты дали следующие данные коэффициента диффузии (таблица 7.):

Таблица № 7.

Температура в С°	Коэффициент диффузии мм <sup>2</sup> /мин.
50	$3,3 \cdot 10^{-2}$
60	$3,75 \cdot 10^{-2}$
70	$4,8 \cdot 10^{-2}$
80	$5,15 \cdot 10^{-2}$

Дронов (8) также исследовал изменение коэффициента диффузии в зависимости от температуры. Коэффициенты диффузии, фигурирующие в выведенной им теории, не могут быть непосредственно сравнены с высчитанными нами коэффициентами диффузии. Однако, можно установить аналогию в двух видов коэффициентов диффузии с изменением температуры.

Станек и Павлас в дальнейшем провели опыт диффузии с такими кружками свеклы, которые предварительно не подогревали, а просто подвергал выщелачиванию при определенной температуре. При этих опытах коэффициент диффузии не оставался постоянным, а со временем, изменялся. Это изменение не является просто следствием медленного прогрева кружков свеклы, так как коэффициент теплопроводности свеклы очень велик. Изменение коэффициента диффузии в зависимости от времени является тем большим, чем меньше температура опыта. (см. таблицу № 8.)

Таблица № 8.

время-мин	Коэффициент диффузии их $10^{-2}$ мм <sup>2</sup> /мин.						
	5	10	15	20	40	60	100
Температура							
50	0,10	0,23	0,34	0,33	0,50	0,53	0,59
60	0,48	0,54	1,15	1,93	2,77	2,87	2,80
70	1,89	3,75	3,75	3,81	3,75	3,54	3,61

При 50 и 60° С с течением времени растет коэффициент диффузии, а при температуре 70° С коэффициент диффузии после десяти минут остается константным. Из этого можем сделать тот вывод, что ткань сахарной свеклы уже и при температуре в 50° С отмирает и делается пропускноспособной для сахара, но это изменение очень медленное. Изменение коэффициента диф-

фузии со временем объясняем скоростью конечного отмирания клеток. Сравнив коэффициенты диффузии, приведенные в таблицах 7 и 8, видно, что коэффициент диффузии свеклы, предварительно подогретой до 80° С, значительно выше, чем у свеклы не подогретой, даже и при продолжительном времени. Посему, мы предполагаем, что качество денатурации коллоидов клеточных стенок различна, т. е. смотря по тому, что при какой температуре наступает денатурация. Стенки клеток вымершие при более высокой температуре оказывают меньшее сопротивление диффузии сахара даже и тогда, если диффузия позднее будет протекать при более низкой температуре.

Влияние метода умерщвления клеточных стенок на коэффициент диффузии показывает и измеренная при 50° С диффузия кружков свеклы, предварительно обработанных замораживанием как и противоклеточными ядами а также и рассчитанные из этого, коэффициенты диффузии. При опытах со свеклой, обработанной вышеуказанными методами, коэффициент диффузии а все время измерений остается неизменным, что указывает на то, что предварительное замораживание или же применение противоклеточных ядов делают стенки клеток немедленно пропускаемыми для сахара. В таблице № 9 приводятся коэффициенты диффузии, полученные при различной предварительной обработке свеклы.

Таблица № 9.

1	2	3
Обозначение в подлиннике	Метод обработки	Коэффициент диффузии $\times 10^{-2}$ м <sup>2</sup> /мин.
Таблица VIII.	При 80° Контрольный образец)	5,35
	50° ; 0,02% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> в выщелачивающей воде	3,02
Рис. 12 и 13	50° ; 0,03% SO <sub>2</sub> в выщелачивающей воде	0,90
	50° ; замороженная свекла	3,8
	При 80° (контрольный образец)	5,00
	50° ; 0,05% SO <sub>2</sub>	1,75
	50° ; 1% трихлорэтилен	2,41
	50° ; фенол	1,13
	50° ; формальдегид	0,82
50° ; 1% бензол	2,42	

Из данных, приведенных в таблице № 9, мы имеем следующую картину влияния различных методов умерщвления клеток на коэффициент диффузии. Коэффициент диффузии предварительно обработанной свеклы при температуре 80° С примерно равен той величине диффузии, которая имеется в ткани свеклы, умерщвленной замораживанием или фосфорной кислотой. В растворе, содержащем 0,05%-ов SO<sub>2</sub>, коэффициент диффузии составляет половину предыдущего коэффициента, а в присутствии 0,03%-ов SO<sub>2</sub> только четверть. В случае применения органических клеточных ядов, наибольший коэффициент диффузии имеется при применения 1%-ного трихлорэтилена и 1%-ного бензола. Величина этого коэффициента диффузии составляет примерно  $\frac{2}{3}$  коэффициента свеклы, умерщвленной при 80°. Толуол и ксилол обладают действием разрушения клеток менее сильным, чем бензол. Коэффициент диффузии получается еще меньшим в случае применения фенола и формаль-

дегида для обработки свеклы перед диффузией. Приведенные данные, дают нам картину о способности пропускания сахара свекловичной тканью. Этот вопрос, ввиду его важности, будет предметом наших дальнейших исследований.

### В ы в о д ы .

Мы теоретически исследовали процесс диффузии сахара из сахарной свеклы в воду, при их взаимном соприкосновении, или же в раствор, содержащий сахар, в так называемой закрытой системе: т. е. предполагая неизменность количества веществ. Из закона Фик мы теоретическим путем вывели такие взаимозависимости, которые указывают на распределение концентрации по месту, а также и по времени. Наши опыты подтвердили применимость теории. С помощью теории мы можем толковать результаты измерений Станека и Павлас (3), из которых с одной стороны можно вычитать зависимость коэффициента диффузии от температуры, а с другой от предварительной обработки ткани свеклы (предварительный подогрев, замораживание химические вещества.). Теория дает нам возможность найти правильные методы определения коэффициента диффузии в лабораторных условиях.

### П р и л о ж е н и е .

Ход решения математической задачи, определенной дифференциальным уравнением 1. и принадлежащим к уравнению крайними с условиями, нижеследующий:

Условие непрерывности  $1/c$  преобразуем в более простую форму. Условие  $1/c$  можем написать в следующем виде:

$$c_0 - \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{+l/2} c(x, t) dx = pc \left( \pm \frac{l}{2}, t \right) - pd_0 \quad (a)$$

если с обеих сторон дифференцируем по  $t$ :

$$- \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{+l/2} \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} dx = p \frac{\partial c \left( \pm \frac{l}{2}, t \right)}{\partial t} \quad (b)$$

Используя дифференциальное уравнение 1., на левую сторону вышеприведенного уравнения подставим значение  $\frac{\partial c}{\partial t}$  и, после интегрирования, получаем:

$$\frac{\partial c \left( + \frac{l}{2}, t \right)}{\partial x} - \frac{\partial c \left( - \frac{l}{2}, t \right)}{\partial x} = - \frac{pl}{D} \frac{\partial c \left( \pm \frac{l}{2}, t \right)}{\partial t} \quad (c)$$

Так как, по причине симметрии,  $c(x, t)$  является четной функцией, следовательно производная по  $x$  будет нечетной функцией. Имеется :

$$\frac{\partial c\left(-\frac{l}{2}, t\right)}{\partial x} = -\frac{\partial c\left(+\frac{l}{2}, t\right)}{\partial x} \quad (d)$$

Используя это, для упрощения левой стороны предыдущего уравнения, получим преобразованные непрерывные условия :

$$\frac{\partial c\left(+\frac{l}{2}, t\right)}{\partial x} = -\frac{pl}{2D} \cdot \frac{\partial c\left(\pm\frac{l}{2}, t\right)}{\partial t} \quad (e)$$

$$\frac{\partial c\left(-\frac{l}{2}, t\right)}{\partial x} = +\frac{pl}{2D} \cdot \frac{\partial c\left(\pm\frac{l}{2}, t\right)}{\partial t} \quad (f)$$

Ход решения следующий : Партикулярное решение дифференциального уравнения 1. :

$$C_{\lambda}(x, t) = e^{-D\lambda^2 t} \cos \lambda x \quad (g)$$

где :  $\lambda$  определяется так, чтобы удовлетворяла непрерывным условиям  $e)$  и  $f)$ . Произведя подстановку (кроме тривиального решения), получаем уравнение со следующими условиями :

$$\lambda_k \cos \lambda_k \frac{l}{2} = -\frac{2}{lp} \sin \lambda_k \cdot \frac{l}{2} \quad (h)$$

где :  $k$  — обозначает положительные целые числа. Введя обозначение  $\lambda_k \frac{l}{2} = \mu_k$  получаем следующую зависимость :

$$\operatorname{tg} \mu_k = -p \mu_k \quad (i)$$

Положительные корни этого уравнения дают те значения  $\mu$ , с помощью которых  $g)$  — (партикулярное решение) — удовлетворяет дифференциальному уравнению 1) и непрерывным условиям  $e)$  и  $f)$ .

Из партикулярного решения  $g)$  всеобщее решение получаем через образование рядов. Временно эту функцию обозначим через  $\gamma$ . Введем сокращение  $\xi = \frac{2x}{l}$ , тогда  $\gamma$  :

$$\gamma(\xi, t) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k e^{-4D\left(\frac{\mu_k}{l}\right)^2 \cdot t} \cos \mu_k \xi \quad (k)$$

Дальнейшая задача заключается в том, чтобы значение  $A_k$  определить таким образом, чтобы оно удовлетворяло начальным условиям. Если окончательное решение желаем получить в следующем виде :

$$c(x, t) = d_0 + (c_0 - d_0) \gamma(\xi, t) \quad (l)$$

тогда надо, чтобы было :

$$\gamma(\xi, 0) = \begin{cases} 1, & \text{если } \xi \neq \pm 1 \\ 0, & \text{если } \xi = \pm 1 \end{cases} \quad (-1 \leq \xi \leq +1) \quad (m)$$

функция  $\gamma$  в случае  $t = 0$  принимает вид :

$$\gamma(\xi, 0) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cos \mu_k \xi \quad (n)$$

Непосредственное определение коэффициентов  $A_k$  формулами Фурье невозможно из-за условия  $i$ ). И поэтому мы должны применить тот искусственный прием, по которому интегрированный вид функции  $\gamma$  решается синусными функциями, когда коэффициенты ряда, с принятием во внимание условия  $i$ ), могут быть определены формулами относящимися к ряду Фурье. После чего этот ряд дифференцируем по его членам. Подробное решение, из-за его сложности, опускаем, приводим лишь только результат :

$$\gamma(\xi, 0) = (\xi) = \frac{1}{p+1} + 4 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_k}{2 \mu_k - \sin 2 \mu_k} \cos \mu_k \xi \quad (o)$$

или же на любое время :

$$\gamma(\xi, t) = \frac{1}{p+1} + 4 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_k}{2 \mu_k - \sin 2 \mu_k} \cos \mu_k \xi e^{-D \left(\frac{2}{l}\right)^2 \mu_k^2 t}$$

И, наконец, возвращаясь к уравнениям 1) и  $\xi$  замещая его вновь первоначальным своим значением, получим решения 2) и 3), фигурирующие в статье.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Дронов. Сахарная Промышленность, 23. 10. стр. 15. и 23. 11. стр. 24. 1949 г.
2. Oplatka Gy. Magyar Kémikusok Lapja. 4. 573, 645. 1949. Oplatka. Журнал Венгерских Химиков. 4. стр. 573 и 645. 1949 г.
3. VI. Stanek и P. Pavlas. Z. Zuckerind. Csl. Rep. 63. стр. 203 1938/39 г.
4. C. A. Browne, F. V. Zerban. Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis. New-York. 1941. стр. 360.
5. П. М. Силин. Технология Свеклосахарного производства, том I, стр. 63 и 192, Москва, 1945 г.
6. H. Bruniche-Olsen, Sugar 45. 3. но. 34 стр. 1950 г.
7. P. M. Szilin. V-e Congr. International des Ind. Agr. 1937. II. том. стр. 534.
8. С. Ф. Дронов. Сахарная Промышленность, 23. 6-ой №, стр. 18, 1949 г.

THEORETISCHE UND VERSUCHSMÄSSIGE UNTERSUCHUNGEN ÜBER  
GESCHLOSSENE DIFFUSIONSSYSTEME

GYÖRGY OPLATKA und KONSTANTIN VUKOV

(Ungarisches Zuckerforschungsinstitut, Budapest)

Eingegangen: 5. VII. 1950.

## Zusammenfassung

Unter geschlossenem System wird das aus Schnitzeln und Wasser bestehende Gemisch verstanden, in welchem während des Diffusionsprozesses die Zuckermenge konstant bleibt. Es findet ein Zuckeraustausch bis zu einem Gleichgewichtszustand statt. Die Konzentration des Zuckers im Saft wird zu jedem beliebigen Zeitpunkt für jedes Saftteilchen als konstant angenommen (welches durch kräftiges Umrühren bewerkstelligt wird). Weiters wird angenommen, dass die Zuckerkonzentration an der Oberfläche der Schnitzel der Zuckerkonzentration des Saftes gleich ist. Das Problem wird durch das II. Fick'sche Gesetz (Formel 1) geklärt und durch die dazu gehörenden Anfangs- und Grenzbedingungen (Formel 1/a und 1/b), sowie durch die Kontinuitätsbedingung (Formel 1/c) bestimmt. Die Lösungen sind in praktisch brauchbarer Form durch die Funktionen (Formel 6 und 7), und durch die dazu gehörenden Bedingungengleichung (Formel 4) gegeben.

Der Saftinhalt der Rübe wurde durch Versuche bestimmt. Als Durchschnittswert wurde 94,5% erhalten. (Siehe auch Tafel 1.) Die Ausgleichversuche wurden so durchgeführt, dass bestimmte Mengen von Schnitzel und Wasser bei entsprechender Temperatur in Berührung gebracht wurden. Während des Ausgleichvorganges sind von Zeit zu Zeit aus dem Saft Muster entnommen und deren Zuckerkonzentration bestimmt worden. Die Tafeln 2 und 3, sowie die Figuren 3—7 zeigen die Versuchsergebnisse, bei deren Auswertung die Formeln 6 und 7 angewandt wurden.

Die Verfasser haben ihre Theorie auf die Messungen von Stanek und Pavlas übertragen (Tafel 5). Die Übereinstimmung ist befriedigend. Die Tafeln 6, 7 und 9 geben die aus den verschiedenen Versuchen von Stanek und Pavlas nach den abgeleiteten Formeln berechneten Diffusionskonstanten. Von diesen sind besonders die Angaben der Tafel 9 bemerkenswert, die die Diffusionskonstanten der Rübe in Gegenwart verschiedener Chemikalien angeben. Tafel 8 enthält ebenfalls Diffusionskonstanten, u. zw. in der Funktion von Zeit und Temperatur bei noch nicht abgetöteten Rüben.

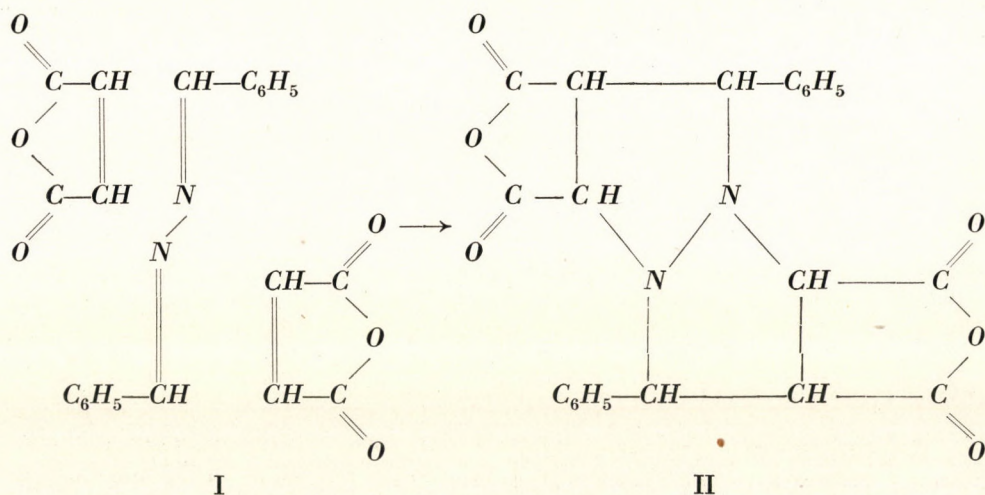
# ÜBER DIE ANLAGERUNG VON MALEINSÄURE-ANHYDRID AN BENZAL-AZIN

J. KOVÁCS, V. BRUCKNER und I. KANDEL

(Organisch-chemisches Institut der Universität Budapest)

Eingegangen: 22. VII. 1950.

Die zum entsprechenden Pyridazin-Derivat führende Addition von Azodicarbonsäure-diaethylester an Cyclopentadien (1) wurde von *Diels* und *Alder* (2) als ein typisches Beispiel der Diensynthese angeführt. Der Aufbau eines Pyridazin-Ringsystems durch Diensynthese wäre auch so denkbar, dass die Heteroatome nicht mit dem Philodien, sondern mit der Dienkomponente eingeführt würden, doch konnte *Wagner—Jauregg* (3) zeigen, dass die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Benzal-azin (I) nicht in diesem Sinne erfolgt, indem anstatt eines Pyridazin-Derivats ein Bisaddukt der Zusammensetzung  $C_{22}H_{16}O_6N_2$  entsteht. *Wagner—Jauregg* sprach als Vermutung folgende Reaktionsmöglichkeit aus:

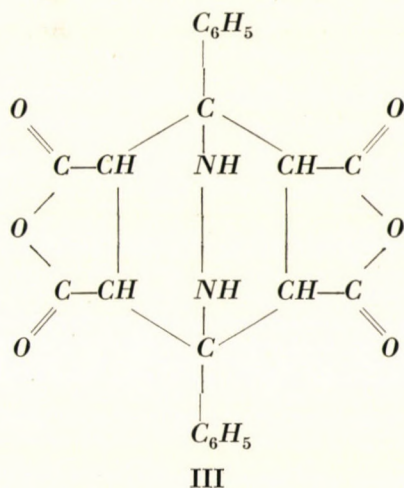


Er schrieb also dem Bisaddukt die Struktur des 4.8-Diphenyl-1.5-diaza-(0.1.5)-bicyclooctan-2.3.6.7-tetracarbonsäure-bisanhydrids (II) zu und stützte sich bei dieser Formulierung als Analogie auf die Feststellung von *Bailey* und Mitarbeiter, die die doppelte Addition von Cyansäure (4), weiterhin von Thiocyanäure und Isocyanäureestern (5) an Benzal-azin aufgeklärt haben. *Bailey* und *McPherson*

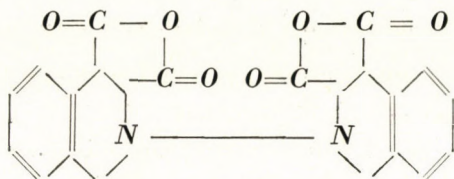


(5) nannten diesen Additionstyp, der durch eine gleichzeitige Anlagerung des Addenden an den Stellen 1.3 und 2.4 des konjugierten Bindungssystems gekennzeichnet ist, »crisscross« Addition.

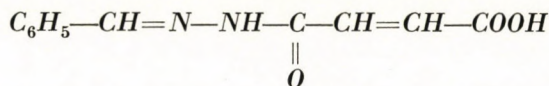
Da *Wagner—Jauregg* dem Benzal-azin-Maleinsäure-anhydrid 1:2-Bisaddukt bloss aus den bereits erwähnten Analogiegründen die Struktur II zuschrieb, diese jedoch nicht bewiesen hat, besteht das Bedürfnis ihrer Nachprüfung. Dieser Umstand, auf den auch *Alder* (6) hinwies, bewog *van Alphen* (7) zur näheren Untersuchung des Bisadduktes. Er warf zunächst eine andere Formelmöglichkeit (III) auf, die sich aber mit der Unacylierbarkeit des Bisadduktes nicht vereinbaren liess. Da zugleich die Salzbildungsfähigkeit des Bisadduktes mit Mineralsäuren beobachtet wurde, liess sich Formel II — wengleich nicht exakt bewiesen — so doch einigermaßen unterstützen. Es sei hier bemerkt, dass *van Alphen* für das Bisaddukt den Schmp. 298° angibt, während *Wagner—Jauregg* den Schmp. 243—244° (korr.) verzeichnet. Ersterer liess die Reaktion im Schmelzfluss, letzterer in Xylol- und Benzol-Lösung verlaufen; das Produkt wurde von beiden aus Essigsäure-anhydrid umkristallisiert. Bei *van Alphen* finden wir keine Stellungnahme zur Verschiedenheit der Schmelzpunkte, vielmehr scheint er die Identität der Produkte anzunehmen.



Indem inzwischen festgestellt wurde (8), dass Styrol-Derivate mit Pholidienen, vornehmlich mit Maleinsäure-anhydrid, im Sinne der Diensynthese umsetzbar sind, so schienen aus Analogiegründen für das Benzal-azin-Maleinsäure-anhydrid Bisaddukt noch weitere Formelmöglichkeiten zu bestehen. Sie sollen — da unsere Untersuchungen ihre Unhaltbarkeit bewiesen haben — hier nicht erörtert werden und es genügt lediglich Formel IV zu erwähnen. Ein Hinweis auf ihre Möglichkeit sollte bloss zeigen, dass die Konstitutionsermittlung des Bisadduktes durchaus angezeigt war.



IV



V

Wir haben vor allem die Darstellungsart des Bisadduktes zu verbessern versucht, vorerst durch Erprobung verschiedener Lösungsmittel, doch liess sich auf diese Weise die von *Wagner-Jauregg* angegebene Ausbeute (10% d. Th.) nicht erhöhen. Dabei fanden wir, dass in Essigester-Lösung Benzal-azin und Maleinsäure-anhydrid auch unter Bildung von Benzaldehyd und Benzal-maleinhydrazid (V) miteinander reagieren. Der Reaktionsverlauf kann verständlicher Weise nur dann die letzterwähnte Richtung nehmen, wenn nicht mit wasserfreiem Lösungsmittel und nicht unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet wird. Diese Reaktion des Benzal-azins mit Maleinsäure-anhydrid wurde im Falle anderer Lösungsmittel bereits beobachtet (9).

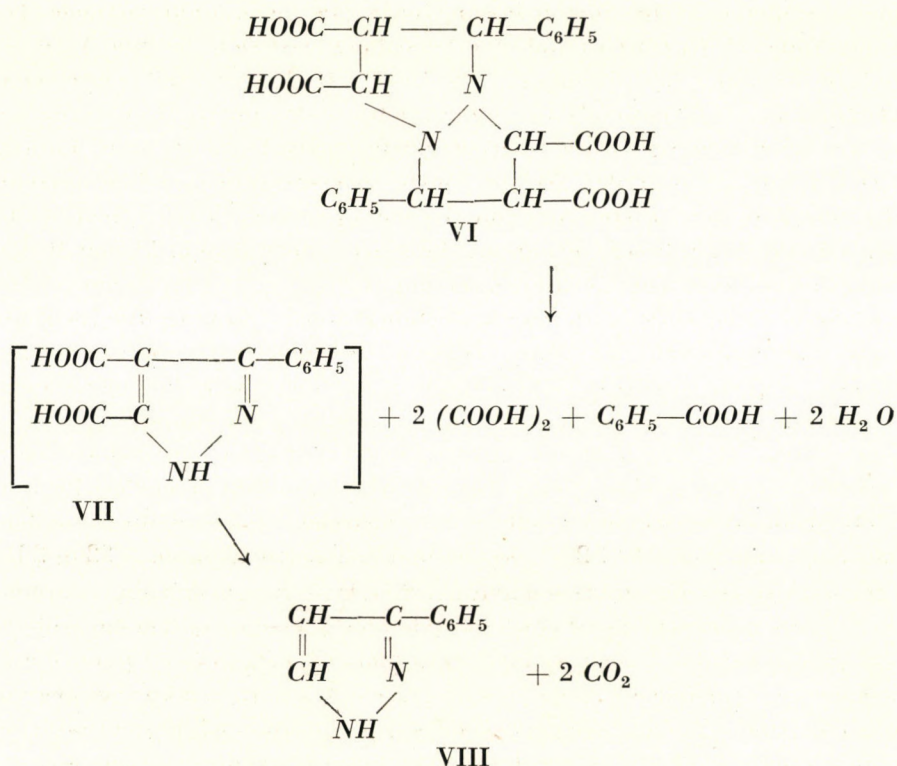
Unsere Versuche zwecks Verbesserung der Darstellungsart führten schliesslich zum Ergebnis, dass man die besten Ausbeuten (rund 30% d. Th.) dann erreicht, wenn man stöchiometrische Mengen der Reaktionspartner, und zwar höchstens 0,1 bzw. 0,2 g Mol, im Schmelzfluss bei 100° 10–15 Min. auf einander einwirken lässt. Durch Herauswaschen der schmierigen Beiprodukte aus dem kristallin erstarrten Reaktionsgut lässt sich ein farbloses Produkt gewinnen, dessen Schmp. 245° (unkorr.) beträgt, d. h. mit der Angabe von *Wagner—Jauregg* (3) für das durch Umkristallisieren aus Essigsäure-anhydrid gewonnene Reiprodukt (Schmp. 243–244°, korr.) praktisch übereinstimmt. Wir konnten jedoch feststellen, dass dieses Produkt nicht einheitlich ist. Es lässt sich durch fraktionierte Kristallisation in zwei isomere Komponenten der für das Bisaddukt berechneten Zusammensetzung  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$  zerlegen. Die in überwiegender Menge vorhandene Komponente, die wir als *A-Bisaddukt* bezeichnen, kristallisiert aus Aceton in Nadeln und zeigt den Schmp. 284°. Die aus dem Rohprodukt nur in einer Menge von 1,5% abtrennbare zweite Komponente, der wir die Bezeichnung *B-Bisaddukt* zuteilen, kristallisiert aus Aceton in stämmigen, kleinen Prismen vom Schmp. 233°. Eine Mischprobe, die die beiden Komponenten im oben angegebenen Mengenverhältnis enthält, schmilzt bei 241°.

*Untersuchung des A-Bisadduktes.*

Die Eigenschaften und Umsetzungsprodukte des A-Bisadduktes (Schmp. 284°) stehen mit der *Wagner—Jauregg*'schen Formel (II) im besten Einklang und schliessen zugleich alle anderen Formelmöglichkeiten aus. Es konnte vor allem festgestellt werden, dass das Produkt thermolabil ist, indem es i. V. (1 mm) erhitzt in seine Komponenten, Benzal-azin und Maleinsäure-anhydrid, zerfällt. Es scheint, dass diese thermische Dissoziation, die bei echten dien-synthetischen Produkten des öfteren beobachtet wurde und die mit einiger Wahrscheinlichkeit darauf schliessen lässt, dass dem primären Additionsvorgang keine durchgreifende Umlagerungen folgen, auch schon beim mässigen Erwärmen der Lösungen des Bisadduktes bis zu einem gewissen Gleichgewicht erfolgen kann. Darauf konnte aus der Molegewichtbestimmung nach der Siedepunktmethode geschlossen werden (s. im Versuchsteil).

Aus dem A-Bisaddukt lässt sich durch alkalische Verseifung die freie Tetracarbonsäure (Schmp. 223°; Schmp. des Tetramethylesters 220—221°) gewinnen, die mittels Essigsäure-anhydrids wiederum zum A-Bisaddukt anhydratisiert werden kann. Die freie Säure wird durch warme konz. Salzsäure gelöst; beim Abkühlen kristallisiert ein Hydrochlorid aus, das sich zwar isolieren lässt, aber schon von der Luftfeuchtigkeit hydrolytisch gespalten wird. Desgleichen verhält sich auch das schwefelsaure Salz, das durch Einwirkung von 50-proc. Schwefelsäure gewonnen werden kann. Kocht man eine Lösung der A-Tetracarbonsäure in konz. Salzsäure einige Minuten, so scheidet sich noch bei Siedehitze eine isomere Säure (Schmp. 204°; Schmp. des Tetramethyl-esters 240°) kristallin aus, deren Entstehung möglicherweise einer trans-Isomerisierung zuzuschreiben ist und somit dafür spricht, dass die Carboxyle ringgebunden sind. Die trans-Säure lässt sich durch Kochen mittels Essigsäure-anhydrids wiederum zum A-Bisaddukt anhydratisieren.

Die bisher aufgezeigten Versuchsbefunde lassen sich nicht nur mit Formel II, sondern auch mit den Formeln III und IV vereinbaren. Den entscheidenden Beweis für die Richtigkeit der *Wagner—Jauregg*'schen Formel (II) brachte der oxydative Abbau des A-Bisadduktes, der in alkalisch-wässriger Lösung unter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat durchgeführt wurde. Aus dem Reaktionsgut liess sich Oxalsäure, Benzoessäure und 3-Phenyl-pyrazol (VIII) abtrennen. Letztere Verbindung dürfte aus der primär entstandenen 3-Phenyl-pyrazol-4,5-dicarbonsäure (VII) entstanden sein, unsomewhat, da ihre Isolierung bzw. Reinigung mittels Vakuumdestillation erfolgte, Pyrazol-karbonsäuren aber durch Erhitzen leicht dekarboxyliert werden können (10). Der oxydative Abbau lässt sich wie folgt formulieren :



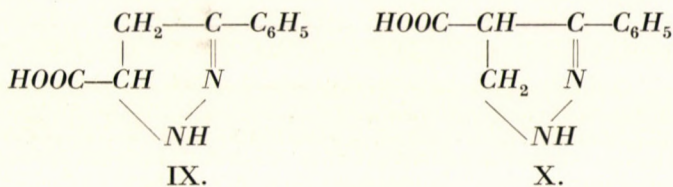
Sämtliche Produkte des Abbaus, besonders aber die Entstehung des 3-Phenyl-pyrazols (VIII), weisen eindeutig auf die Richtigkeit der *Wagner—Jauregg*schen Formel (II) hin und schliessen zugleich andere Formelmöglichkeiten aus. Übrigens liess sich Formel IV auch dadurch widerlegen, dass das A-Bisaddukt katalytisch angeregten Wasserstoff auch unter sehr energischen Versuchsbedingungen (Druckhydrierung) nicht aufnahm, d. h. — ohne ein monomeres Tetrahydro-isochinolin-Derivat zu liefern — unverändert blieb. Desgleichen endeten Dehydrierungsversuche, die im Falle der Richtigkeit der Formel IV zum Isochinolin-3,4-dicarbonsäure-anhydrid führen sollten, mit negativem Ergebnis.

#### *Untersuchung des B-Bisadduktes*

Die Untersuchung des B-Bisadduktes (Schmp. 233°), die im grossen und ganzen in der beim A-Bisaddukt oben geschilderten Weise erfolgte, erbrachte den Beweis, dass die zwei Bisaddukte nicht strukturisomere, sondern stereoisomere Verbindungen darstellen. Dies ergibt sich aus folgenden Versuchsbefunden:

Das B-Bisaddukt zerfällt i. V. (1 mm) erhitzt in seine Komponenten. Trotz dieser thermischen Dissoziationsfähigkeit zeigt das B-Bisaddukt — im Gegenteil

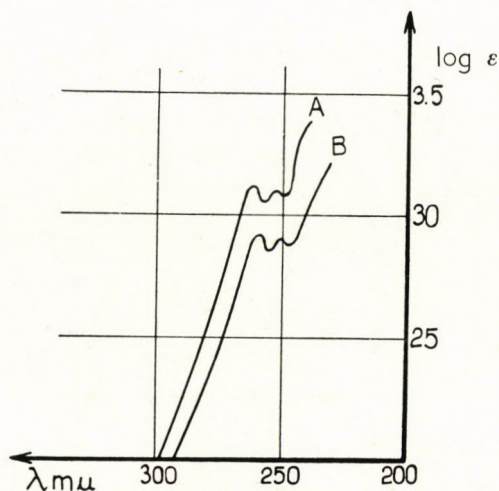
zu seinem Isomeren — in Aceton-Lösung nach der Siedepunktmethode das berechnete Molgewicht. Durch alkalische Verseifung lässt sich die freie A-Tetracarbonsäure (Schmp. 206°; Schmp. des Tetramethyl-esters 180°) gewinnen, die mit Salzsäure und Schwefelsäure unbeständige Salze liefert. Der oxydative Abbau, der auch hier mit Kaliumpermanganat in alkalisch-wässriger Lösung unter Eiskühlung durchgeführt wurde, führte zu Oxalsäure und Benzoesäure, doch konnte hier die Entstehung von 3-Phenyl-pyrazol (VIII) nicht nachgewiesen werden. Statt dieser Verbindung liess sich jedoch in sehr kleiner Menge eine Monocarbonsäure der Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  vom Schmp. 270° isolieren, die bei 1 mm Druck unzersetzt destilliert werden konnte. Die Identität mit dem Abbauprodukt der ihrer Zusammensetzung nach nahestehenden ( $C_{10}H_8O_2N_2$ ) 3-Phenyl-pyrazol-5-karbonsäure (11), die nach den gefundenen Analysenwerten von Grund aus nicht ausgeschlossen werden konnte, kam ihres Schmelzpunktes (233—234°) wegen nicht in Frage; desgleichen konnte durch ein Vergleichspräparat die Möglichkeit, dass das Abbauprodukt etwa die 3-Phenyl-pyrazol-4-carbonsäure (Schmp. 260°) (12) darstelle, ausgeschaltet werden. Von den zwei isomeren 3-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin-monocarbonsäuren (IX und X;  $C_{10}H_{10}O_2N_2$ ) lässt sich die bereits bekannte (13) 3-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin-5-carbonsäure (IX) ihres Schmelzpunktes (240°) wegen ausschliessen, so dass das Abbauprodukt möglicherweise die bisher unbekannte 3-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin-4-carbonsäure (X) darstellen dürfte, wofür jedoch noch ein exakter Beweis zu Gebote steht, zumal durch Verlegung der Doppelbindung noch weitere isomere, bisher unbekannte 3-Phenyl-pyrazolin-carbonsäuren abgeleitet werden können.



Die Strukturgleichheit und stereoisomere Beziehung der zwei Bisaddukte wird in entscheidender Weise durch die charakteristischen Absorptionsspektren der aus ihnen gewinnbaren Tetramethyl-ester (Schmp. 220—221°, bzw. 180°) angedeutet, die nur in der Höhe der Absorptionsmaxima, nicht aber in ihrer Wellenlage einen Unterschied zeigen. (Abbildung.)

Eine Entstehung stereoisomerer Addukte ist durchaus möglich, wofür folgende zwei Umstände sprechen: a) Theoretisch lassen sich 3 Raumformen des Benzal-azins ableiten, die zwar als Isomere bisher nicht gefasst werden konnten, doch ist die Annahme nicht zu verwerfen, dass im Schmelzfluss Benzalazin auch durch Übergang in seine bisher nicht isolierten, labileren Raumisomeren zur Umsetzung gelangen dürfte. b) Es erscheint sehr fraglich, ob die sterische Auswahlregel der Diensynthesen (14) ohne Bedenken auf die Bildung

des Benzal-azin-Maleinsäure-anhydrid Bisadduktes übertragbar ist, wobei noch zu bemerken ist, dass selbst diese Regel nach neueren Untersuchungen von *Alder* und Mitarbeitern (15) eine Einschränkung auf das cis-Additionsprinzip erfahren hat. Nach Erwägung der unter *a*) und *b*) dargelegten Umstände kommt man zum Schluss, dass die Bildung des Bisadduktes der Struktur II prinzipiell zu mehreren Stereoisomeren führen kann. Diese lassen sich nach Einschränkung auf das cis-Additionsprinzip modellmässig auf 3 verschiedene Grundformen (XI, XII und XIII) des kondensierten Ringsystems zurückführen, zu denen selbstredend auch die jeweiligen enantiostereomeren Formen hinzugedacht werden. Durch Wechseln der Lage der Phenylgruppen lassen sich aus diesen Grund-



ABBILDUNG

Lichtabsorption des A-Tetracarbonsäure-tetramethyl-esters (A) und des B-Tetracarbonsäure-tetramethylesters (B) in Alkohol-Lösung.

formen sämtliche Raumformen der nach dem cis-Additionsprinzip aufgebauten Struktur II ableiten. Vorderhand bleibt es eine offene Frage, welchen Raumgebilden die zwei gefassten stereoisomeren Bisaddukte entsprechen.

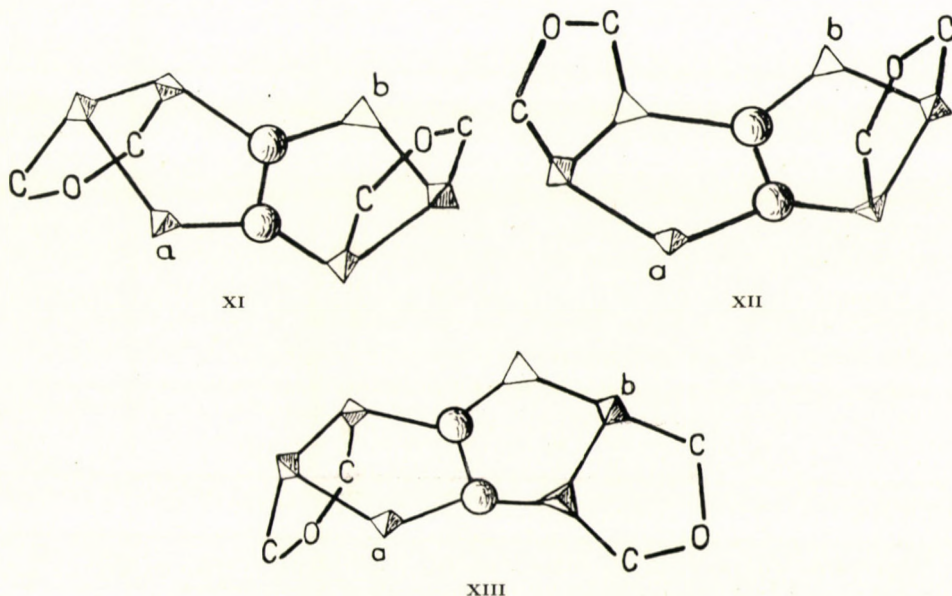
Da durch unsere Untersuchungen bewiesen wurde, dass das heterokongugierte System des Benzal-azins Maleinsäure-anhydrid, d. h. ein typisches Philodien unter Bildung eines Heteroringsystems addiert, drängt sich die Frage auf, ob es zulässig ist, auch diesen, von der 1,4-Additionsregel abweichenden Additionstyp, den bereits *Bailey* und Mitarbeiter (4, 5) beobachteten und »crisscross« Addition nannten, als Diensynthese zu bezeichnen? Unseres Erachtens kann diese Frage bejahend beantwortet werden und somit die »crisscross« Addition als ein spezieller Fall der Diensynthesen betrachtet werden. Es handelt sich nämlich hier um einen rein additiven Vorgang, der — wie dies auch bei echten Diensynthesen der Fall ist — bei höherer Temperatur rückgängig wird.

Dabei ist noch zu beachten, dass die zur Heteroringbildung führende additive Umsetzung von heterokonjugierten Systemen mittels Philodienen bisher dem Begriff der Diensynthese zugeordnet wurden.

**BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\***

*Gemisch des A- und B-Bisadduktes*

10 g scharf getrocknetes Benzal-azin und 10 g i. V. frisch destilliertes Maleinsäure-anhydrid wurden am siedenden Wasserbad zusammengeschmolzen. Nach 10—12 Min. langem Erwärmen erstarrte die Schmelze zu einer grünlichen



*Perspektivische Abbildung der Raummodelle der Verbindung II.*

(Die Anhydrid-Ringe sind jeweils cis-anelliert. — Die H-Atome, nicht ringanteiligen O-Atome und die an den C-Atomen a und b haftenden Phenyl-Gruppen sind nicht abgebildet.)

Kristallmasse, die zuersts 2-mal mit je 10 ccm heissem Benzol, dann mit 10 ccm Aether gewaschen wurde. Da sich in heissen Benzol nicht nur die unveränderten Ausgangssubstanzen, sondern auch das in kleiner Menge immer entstehende Benzal-maleinhydrazid (V), weiterhin die farbigen Beiprodukte gut lösen, erhält man auf diese Weise ein farbloses Kristallprodukt, das ein Gemisch der fast ganz reinen Bisaddukte darstellt. Schmp. 245°. Ausbeute 6 g (30% d. Th.), Ausbeute nach der Methode von *Wagner—Jauregg* (3) 10% d. Th. (Schmp. 243—244°, korr.); *van Alphen* (7) gibt keine Ausbeute an (Schmp. 298°). Wird eine grössere Menge der Reaktionspartner angesetzt, so geht die Ausbeute zurück.

\* Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*A-Bisaddukt*

Wird das oben gewonnene Gemisch (6 g) der isomeren Bisaddukte 3-mal aus der 4fachen Menge Essigsäure-anhydrids umkristallisiert, so lässt sich das A-Bisaddukt in einer Ausbeute von 2—3 g in analytisch reiner Form herausgewinnen. Schmp. 284°, unter Aufschäumen. Durch öfter wiederholtes Umlösen lässt sich dieser Schmp. nicht weiter erhöhen, auch dann nicht, wenn das Lösungsmittel gewechselt wird. Aus Aceton kristallisiert die Substanz in besonders charakteristischen Nadeln, die von den stämmigen, kleinen Prismen des B-Bisadduktes (s. unten) leicht zu unterscheiden sind.

$C_{22}H_{16}O_6N_2$  (404,4). Ber. C 65,4 ; H 4,0.  
Gef. C 65,4, 65,3 ; H 4,0, 4,3 ; Mol. Gew. 214,2  
(Aceton ; Sdp.)

In warmer Aceton-Lösung lässt sich das Produkt mittels n/20-Natronlauge scharf titrieren, da sofort eine Hydrolyse erfolgt. Auf 4 COOH ber. Aequiv.-Wert 101,1 ; gef. 108,6.

*B-Bisaddukt*

Löst man 6 g des farblosen Gemisches der isomeren Bisaddukte (Schmp. 245° ; s. oben) in 4 ccm heissen Aceton auf, so kristallisiert beim Abkühlen der Lösung in Form kleiner Prismen zuerst das B-Bisaddukt aus, doch gelangen etwas später auch die Nadeln des A-Bisadduktes zur Ausscheidung. Um eine sichere Trennung zu erreichen, wurde der Ansatz (6 g) nicht aus 4, sondern aus 7 ccm Aceton umgelöst, wobei das A-Bisaddukt in Lösung blieb. Das ausgeschiedene Produkt wurde aus der 5fachen Menge Acetons oder aus der 4fachen Menge Essigsäure-anhydrids nochmals umgelöst. Dadurch konnte das B-Bisaddukt in analytisch reiner Form gefasst werden. Ausbeute 0,3—0,4g. Schmp 233°

$C_{22}H_{16}O_6N_2$  (404,4). Ber. C 65,4 ; H 4,0.  
Gef. C 65,4, 65,5 ; H 4,3, 4,3 ; Mol. Gew. 408,7  
(Aceton ; Sdp.)

*Umsetzung des Benzal-azins mit Maleinsäure-anhydrid in Essigester-Lösung.  
Benzal-maleinhydrazid (V).*

a) Eine Lösung von 1 g Benzal-azin und 1 g Maleinsäure-anhydrid in 7 ccm Essigester wurde 1 Stde. rückfliessend gekocht, bei Raumtemperatur einige Stdn. stehen gelassen, dann die ausgeschiedenen Kristalle mit 8 ccm warmen Essigester gewaschen. 0,2 g gelbstichige Kristalle vom Schmp. 183—184°, ohne Depression mit Benzal-maleinhydrazid (Schmp. 183—184°), das aus Benzal-hydrazon und Maleinsäure-anhydrid dargestellt worden war.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$  (218,1). Ber. C 60,5 ; H 4,6 ; N 12,8.  
Gef. C 60,6, 60,7 ; H 4,7, 4,7 ; N 12,9.



Aus dem Filtrat, das im lose verkorkten Reagenzrohr einige Tage sich selbst überlassen wurde, kamen weitere 0,54 g obiger Substanz zur Ausscheidung. Das Gemisch roch nach Benzaldehyd. Die Umsetzung erfolgt auch bei Raumtemperatur, denn aus einer kalt bereiteten Lösung von 1 g Benzal-azin, 4 g Maleinsäure-anhydrid und 6 ccm Essigester setzt nach etwa 10 Min. langem Stehen die Kristallausscheidung des Produktes ein.

b) 1 g frisch destilliertes Maleinsäure-anhydrid und 1 g scharf getrocknetes Benzal-azin wurden in 8 ccm absol. Essigester gelöst, die Lösung unter strengem Feuchtigkeitsausschluss 1 Stde. rückfliessend gekocht und dann im dicht verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die nach einigen Stdn. ausgeschiedene Substanz, die sich auch nach mehrere Wochen langem Stehen der Lösung nicht vermehrte, wog nur 50 mg. Sie ist mit der unter a) gewonnenen Substanz identisch (Schmp.-Mischschmp.).

#### UMSETZUNGEN DES A-BISADDUKTES

##### *Thermische Zersetzung*

1 g des A-Bisadduktes (Schmp. 284°) wurde im Späth-Rohr der Vacuumdestillation (1 mm) unterworfen. Aus der Schmelze destillierte zuersts Maleinsäure-anhydrid, dann Benzal-azin über. Ersteres wurde durch Vacuumsublimation, letzteres durch Umlösen aus Alkohol gereinigt. Die analysenreinen Substanzen wurden durch Vergleich (Schmp.—Mischschmp.) mit authentischen Präparaten identifiziert.

##### *A-Tetracarbonsäure*

In einer Lösung von 0,55 g Kaliumhydroxyd in 3 ccm Wasser wurde 1 g A-Bisaddukt aufgelöst und dann die eisgekühlte Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert (Congo). Es kristallisierte die freie Säure in Form gelber Kristalle sofort aus. Ausbeute 1 g. Zur Analyse wurde die Substanz aus 350 ccm Wasser einmal umkristallisiert. Gelbstichige Prismen vom Schmp. 223°.

$C_{22}H_{20}O_8N_2$  (440,4). Ber. C 60,0; H 4,6; N 6,4; COOH 40,9.

Gef. C 59,9, 59,6; H 4,7, 4,7; N 6,6; COOH 40,9.

Wird eine heiss gesättigte Lösung der Substanz in Essigsäure-anhydrid einige Min. gekocht, so scheidet sich nach dem Abkühlen das A-Bisaddukt aus. Schmp. und Mischschmp. 284°.

##### *Salzbildung der A-Tetracarbonsäure mit Mineralsäuren*

1 g der A-Tetracarbonsäure wurde mit 5 ccm konz. Salzsäure am Wasserbad 1—2 Min. erwärmt, wodurch die Substanz in Lösung ging. Nach 1 stünd. Stehen bei Raumtemperatur kristallisierte das *Hydrochlorid* in feinen, farblosen Nadeln aus. Nach dem Filtrieren wurden die Kristalle mit absol. Aether gewaschen, dann im Vacuumexsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet. Schmp. 221—222°.

Die Substanz ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich schnell an freier Luft. Durch Benetzung mit Wasser wird sofort die A-Tetracarbonsäure zurückgebildet, die durch Schmp.—Mischschmp., weiterhin durch Anhydratisierung mittels Essigsäureanhydrids (Entstehung des A-Bisadduktes vom Schmp. 284°) identifiziert wurde.

Dem Hydrochlorid gleich wurde durch Einwirkung von 50-proc. Schwefelsäure ein kristallines *schwefelsaures Salz* gewonnen, das aus 50-proc. Schwefelsäure umkristallisiert werden konnte. Schmp. 260° (Zers.). Die Substanz zeigt dem Hydrochlorid analoge Eigenschaften: sie wird an freier Luft allmählich, durch Benetzung mit Wasser sofort, zur A-Tetracarbonsäure gespalten, die — wie beim Hydrochlorid angegeben — identifiziert werden konnte.

#### *Tetramethyl-ester der A-Tetracarbonsäure*

1 g fein zerriebene A-Tetracarbonsäure wurde in 10 ccm absol. Methanol aufgeschlämmt und dann mit einer Aether-Lösung von Diazomethan in üblicher Weise behandelt. Die Säure ging allmählich in Lösung, gleichzeitig setzte die Kristallisation des Esters ein. Durch Einengen des Filtrats liess sich eine weitere Menge herausgewinnen. Ausbeute 1 g. Aus 200 ccm absol. Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 220—221°.

$C_{26}H_{28}O_8N_2$  (496,5). Ber. C 62,9; H 5,7; N 5,6.

Gef. C 62,7; H 5,9; N 5,9, 5,7.

#### *Isomerisierung der A-Tetracarbonsäure*

Eine Lösung von 1 g A-Tetracarbonsäure in 5 ccm konz. Salzsäure wurde 5 Min. gekocht, wobei sich ein Teil der isomeren Säure schon bei Siedehitze kristallin ausschied. Die Ausscheidung wird beim Abkühlen vollständig und führt zu einer fast quantitativen Ausbeute. Die Substanz wurde mit eiskaltem Wasser gewaschen, dann in der Pistole bei 100° über  $P_2O_5$  getrocknet. Es erfolgte eine Verwitterung der Kristalle. Das so gewonnene Produkt ist chlorfrei. Schmp. 204°.

$C_{22}H_{20}O_8N_2$  (440,4). Ber. N 6,4.

Gef. N 6,2, 6,3.

Wird eine heiss gesättigte Essigsäure-anhydrid-Lösung der Substanz einige Min. gekocht, so kristallisiert nach dem Abkühlen das A-Bisaddukt aus. Schmp. und Mischschmp. 283°.

#### *Tetramethyl-ester der isomerisierten A-Tetracarbonsäure*

0,5 g der mittels konz. Salzsäure isomerisierten A-Tetracarbonsäure (s. oben) wurden in absol. Methanol aufgeschlämmt und dann in der üblichen Weise mit Diazomethan umgesetzt. Die erhaltene Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Essigester umgelöst. Farblose Kristalle vom Schmp. 240°.

$C_{26}H_{28}O_8N_2$  (496,5). Ber. C 62,9; H 5,7; N 5,6.

Gef. C 62,7; H 5,8; N 5,6.

*Oxydativer Abbau des A-Bisadduktes*

40 g des A-Bisadduktes (Schmp. 234°) wurden in einer Lösung von 22 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung und ständigem Rühren binnen 40 Min. mit 1000 ccm einer 6,32-proc. Kaliumpermanganat-Lösung tropfenweise versetzt. Das zugesetzte Permanganat wurde gänzlich verbraucht; (6 Atome Sauerstoff pro Mol Bisaddukt). Man filtrierte, wusch den Manganschlamm mit Wasser nach und dampfte das Filtrat bei Unterdruck ein. Der mit Kristallen durchsetzte ölige Rückstand wurde in 25 ccm Wasser gelöst und danach im Perforator 5 Stdn. mit Aether ausgezogen.

a) *3-Phenyl-pyrazol*. Der oben gewonnene Aether-Auszug wurde nach dem Trocknen abgedampft und der ölig-kristalline Rückstand im Späth-Rohr bei 1 mm destilliert. Das in der Vorlage erstarrende Destillat liess sich aus Aether umkristallisieren. Ausbeute 150 mg. Schmp. 78°. Aus der Aether-Lösung der Substanz scheidet Salzsäuregas sofort das kristalline Hydrochlorid ab, das aus Wasser einmal umgelöst bei 140—144° schmilzt. Das basische Abbauprodukt konnte durch Vergleich (Schmp.-Mischschmp.) mit einem synthetischen Produkt (16) als 3-Phenyl-pyrazol identifiziert werden, wofür auch der Schmp. seines Hydrochlorids und die Analysendaten der freien Base sprechen.

$C_9H_8N_2$  (144,15). Ber. C 74,2; H 6,0; N 19,6.  
Gef. C 74,2; H 5,8; N 19,1.

b) *Benzoessäure*. Die nach der Aetherextraktion abgetrennte wässrig-alkalische Lösung wurde i. V. eingedampft, der Rückstand 2-mal mit je 50 ccm absol. Alkohol 50 Min. rückfliessend gekocht und die vereinigten Alkohol-Auszüge abgedampft. Der so gewonnene Rückstand wurde in 25 ccm Wasser gelöst, die Lösung unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert (Congo) und danach im Perforator 3 Stdn. mit Aether extrahiert. Nach dem Eindampfen der entwässerten Aether-Lösung blieb ein Öl zurück, das nach Anreiben kristallin erstarrte. Das Produkt wurde der Vacuumsublimation unterworfen, dann aus Wasser einmal umgelöst. Farblose Blättchen (0,6 g) vom Schmp. 121°, ohne Depression mit reiner Benzoessäure vom Schmp. 121°.

c) *Oxalsäure*. Aus der angesäuerten wässrigen Lösung des alkohol-unlöslichen Salzgemisches (s. oben) liess sich nach 3 stünd. Perforieren mittels Aethers Oxalsäure herausgewinnen, die durch Vacuumsublimation in analysenreinen Zustand gebracht wurde. Identifizierung: Schmp.-Mischschmp., alkalimetrische und permanganometrische Bestimmung.

UMSETZUNGEN DES B-BISADDUKTES

*Thermische Zersetzung*

Eine Schmelze von 0,3 g B-Bisaddukt (Schmp. 233°) wurde im Späth-Rohr der Vacuumdestillation (1 mm) unterworfen. Zuerst ging Maleinsäure-anhydrid,

dann Benzal-azin über. Beide Produkte wurden durch wiederholte Destillation bzw. Sublimation i. V. gereinigt und dann nach ihren Schmelzpunkten (Mischproben) identifiziert.

#### *B-Tetracarbonsäure*

0,5 g des B-Bisadduktes wurden in einer Lösung von 0,3 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Wasser gelöst und dann unter Eiskühlung mit der äquivalenten Menge konz. Salzsäure versetzt. Die farblosen Kristalle der B-Tetracarbonsäure gelangten sofort zur Ausscheidung. Sie wurden mit Wasser gewaschen, dann in der Pistole bei 120° getrocknet. Schmp. 205°.

$C_{22}H_{20}O_8N_2$  (440,4). Ber. C 60,0; H 4,6.

Gef. C 59,6; H 5,0.

Wird eine heiss gesättigte Essigsäure-anhydrid-Lösung der B-Tetracarbonsäure 1—2 Min. gekocht, so kristallisiert nach dem Abkühlen ihr Bisanhydrid aus. Es schmolz nach einmaligem Umlösen aus Essigsäure-anhydrid bei 233° und erwies sich identisch mit dem B-Bisaddukt (Mischschmp.).

#### *Salzbildung der B-Tetracarbonsäure mit Mineralsäuren*

0,3 g der B-Tetracarbonsäure lösen sich in 3 ccm konz. Salzsäure bei Wasserbadtemperatur binnen 1 Min. auf. Aus der abgekühlten Lösung kristallisiert das *Hydrochlorid* in feinen, farblosen Nadeln aus. Es wurde filtriert, mit konz. Salzsäure, dann mit absol. Aether gewaschen und schliesslich im Vacuum-exsiccator über Kaliumhydroxyd und Paraffin getrocknet. Schmp. 221°. Das Produkt zersetzt sich an freier Luft. Durch Benetzung mit Wasser wird sofort die B-Tetracarbonsäure zurückgebildet; in der wässrigen Lösung lässt sich Salzsäure nachweisen. Die zurückgewonnene B-Tetracarbonsäure (Schmp. 206°) wurde auch durch Umwandlung mittels Essigsäure-anhydrid zum B-Bisaddukt (Schmp. und Mischschmp. 233°) identifiziert.

0,5 g der B-Tetracarbonsäure wurden in 3 ccm 50-proc. Schwefelsäure am Wasserbad gelöst. Nach dem Abkühlen kristallisierte das *schwefelsaure Salz* in farblosen Nadeln aus. Das Produkt wurde mit absol. Aether gewaschen, dann im Vacuumexsiccator getrocknet. Schmp. 237° (Zers.). Aus der alkalischen Lösung der Substanz lässt sich nach Ansäuern die B-Tetracarbonsäure gewinnen (die Lösung zeigt eine positive Sulfat-Reaktion). Identifizierung als Anhydrid, d. h. B-Bisaddukt (Schmp. 233°) wie oben.

#### *Tetramethyl-ester der B-Tetracarbonsäure*

1 g fein zerriebene B-Tetracarbonsäure wurde in 10 ccm absol. Methanol aufgeschlämmt und dann mit einer Aether-Lösung von Diazomethan in der üblichen Weise behandelt. Die Säure ging allmählich in Lösung, gleichzeitig

setzte die kristalline Ausscheidung des Esters ein, die durch Einengen des Filtrats vervollständigt wurde. Ausbeute 1 g. Das Produkt wurde aus 200 ccm Alkohol nochmals umgelöst. Schmp. 220—221°.

$C_{26}H_{28}O_8N_2$  (496.5). Ber. C 62,9; H 5,7; N 5,6.  
Gef. C 62,7; H 5,9; N 5,8, 5,7.

*Oxydativer Abbau des B-Bisadduktes*

20 g des B-Bisadduktes (Schmp. 233°) wurden in einer Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser gelöst, dann unter Eiskühlung und Rühren binnen 30 Min. mit 500 ccm einer 6,32-proc. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt; (6 Atome Sauerstoff pro Mol Bisaddukt). Es wurde filtriert, der Manganschlamm mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat i. V. eingedampft. Der mit Kristallen durchsetzte ölige Rückstand wurde in 30 ccm Wasser gelöst und die so gewonnene alkalische Lösung im Perforator 12 Std. mit Aether behandelt. Beim Eindampfen der getrockneten Aether-Lösung blieb in praktischer Menge kein Rückstand zurück.

a) *Benzoessäure*. Der wässrig-alkalische Anteil wurde i. V. wiederum eingedampft, der Rückstand mit 250 ccm absol. Alkohol 30 Min. rückfliessend gekocht und der Alkohol-Auszug i. V. eingedampft. Der so gewonnene Rückstand wurde in 30 ccm Wasser gelöst, dann mit konz. Salzsäure angesäuert (Congo) und hierauf — da eine Ausscheidung nicht erfolgte — im Perforator 3 Std. mit Aether extrahiert. Nach dem Abdampfen der Aether-Lösung blieb ein viskoses Öl zurück, das alsbald zu grossen Nadeln erstarrte. Das Produkt wurde i. V. sublimiert, dann aus Wasser umkristallisiert. 0,4 g farblose Kristalle vom Schmp. 121°, ohne Depression mit reiner Benzoessäure vom Schmp. 121°.

b) *Oxalsäure*. Der in siedendem Alkohol unlösliche Rückstand (s. unter a)) wurde in 30 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert (Congo). Man erhielt eine trübe Lösung, die im Perforator 5 Std. mit Aether extrahiert wurde. Nach Eindampfen der entwässerten Aether-Lösung blieb in kleiner Menge ein mit Kristallen durchsetztes Öl zurück, das sich durch Vacuumdestillation (1 mm) in zwei Komponenten trennen liess. Bei einer Badtemperatur von 150° sublimierte Oxalsäure über, die — wie beim Abbau des A-Bisadduktes angegeben — identifiziert wurde.

c) *Phenyl-pyrazolin-carbonsäure unbewiesener Struktur*. Unter Fortsetzung der unter b) angegebenen Vacuumdestillation ging bei gesteigerter Badtemperatur (240°) in sehr geringer Menge ein Öl über, das in der Vorlage allmählich erstarrte. Es wurde aus wenig Methanol nebst Behandlung mit Tierkohle einmal umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 270°. Die Substanz lässt sich in Alkohol-Lösung mit n/20-Natronlauge als einbasische Säure scharf titrieren.

Phenyl-pyrazol-carbonsäure:  $C_{10}H_8O_2N_2$  (188,2). Ber. C 63,8; H 4,2; N 14,9; COOH 23,9.

Phenyl-pyrazolin-carbonsäure :  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  (190,2). Ber. C 63,15 ; H 5,3 ; N 14,7 ; COOH 23,65.

Gef. C 64,0, 63,4 ; H 5,3, 5,1 ; N 15,2 ; COOH 21,8.

Die Substanz ist bei 1 mm Druck ohne Zersetzung destillierbar. 3-Phenyl-pyrazol-4-carbonsäure, die nach der Methode von *Dains* und *Long* (12) synthetisiert wurde, schmolz der Literaturangabe entsprechend bei 260°. Eine 1:1 Mischprobe mit dem Abbauprodukt zeigte eine starke Senkung des Schmelzpunktes.

#### LITERATUR.

1. O. Diels, J. H. Blomm und W. Koll : Ann. 443. 242 (1925).
2. O. Diels und K. Alder : Ann. 460. 98 (1928).
3. Th. Wagner—Jauregg : Ber. 63. 3219 (1930).
4. J. R. Bailey und N. H. Moore : J. Amer. Chem. Soc. 39. 279 (1917).
5. J. R. Bailey und A. T. Mc Pherson : J. Amer. Chem. Soc. 39. 1322 (1917).
6. K. Alder : »Die Methode der Diensynthese« (Zusammenfassender Bericht, erschienen im Buch : »Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I«. Verlag Chemie, Berlin 1943. S. 357.)
7. J. van Alphen : Rec. Trav. Chim. 61. 892 (1942).
8. B. J. F. Hudson und R. Robinson : J. Chem. Soc. 715 (1941) ; V. Bruckner, Ber. 75. 2034 (1942) ; V. Bruckner und J. Kovács : Nature 161. 650 (1948) ; J. Org. Chem. 13. 641 (1948) ; 14. 65 (1949).
9. H. R. Snyder, R. H. Lewin und P. F. Willey, : J. Amer. Chem. Soc. 60. 2025 (1938).
10. B. Sjollem : Ann. 279. 254 (1894) ; C. Bülow : Ber. 37. 2198 (1904).
11. F. B. Dains, W. S. Long : J. Amer. Chem. Soc. 43. 1201 (1921).
12. F. B. Dains, W. S. Long : J. Amer. Chem. Soc. 43. 1200 (1921).
13. S. Gabriel und J. Colman : Ber. 32. 938 (1899).
14. K. Alder und G. Stein : Angew. Chem. 50. 510 (1937).
15. K. Alder, M. Schumacher und O. Wolff : Ann. 564. 79 (1949).
16. B. Sjollem : Ann. 279. 254 (1894).
17. R. Pummerer und H. Fiesselmann : Ann. 544. 206 (1940).

#### РЕАКЦИЯ АНГИДРИДА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И БЕНЗАЛЪАЗИНА.

И. Ковач, Г. Брукнер и И. Кандель.

(Институт по органической химии университета Будапешт)

Поступило : 22. VII. 1950.

#### Резюме.

Вагнер-Яурегг (3) объяснял аддитивное превращение ангидрида малеиновой кислоты и бензалъазина — ссылаясь на некоторую аналогию (4, 5) — в связи с процессом I—II. Правильность предполагаемой структуры (II) образовавшегося продукта, до сих пор, еще не доказана (7). Необходимость ее ревизии основана, главным образом, на опознании, что производные стирола могут реагировать с ангидридом малеиновой кислоты, по типу диенового синтеза (8). На основании этой аналогии, следует серьезно принять во внимание, по отношению структуры 1:2 продукта присоединения бензалъазина — ангидрида малеиновой кислоты, также и IV-ую возможность.

Авторы нашли, что описанный Вагнер—Яуреггом (3) продукт (т. п. 243°) не однороден, т. к. его можно разделить дробной кристаллизацией на 2 изомерные продукты (продукт присоединения А—бис, т. п. 283°, продукт присоединения В—бис, т. п. 233°) В структуре обоих продуктов мы не находим структурной изомерии, а напротив видна стереоизомерия, так как оба соединения отличаются свойствами совершенно гармонизирующими со структурой II, что может быть вполне ясно доказано результатом окислительного расщепления. Окисленный продукт А распадается на щавелевую кислоту, бензойную кислоту и 3 — фенол — пиразол. Окисление В — продукта приводит, на ряду со щавелевой кислотой и бензойной кислотой, к соединению с общей формулой  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  которое, вероятно, тождественно с какой-нибудь 3-фенил-пиразол-карбоновой кислотой.

Дальнейшее его исследование производится. Авторы предполагают наряду с установлением II-ой структуры, аддицию »criss-cross« — с точки зрения общей концепции диенового синтеза.

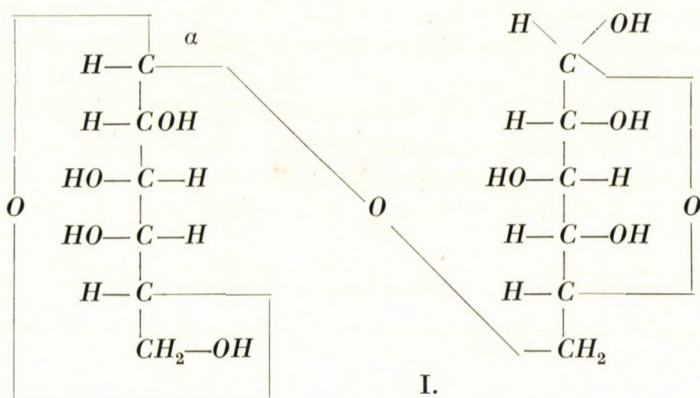
# SYNTHESE DER MELIBIOSE UND ALLOLACTOSE

GÉZA ZEMPLÉN und REZSÓ BOGNÁR

(Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Budapest)

Eingegangen: 4. VII. 1950

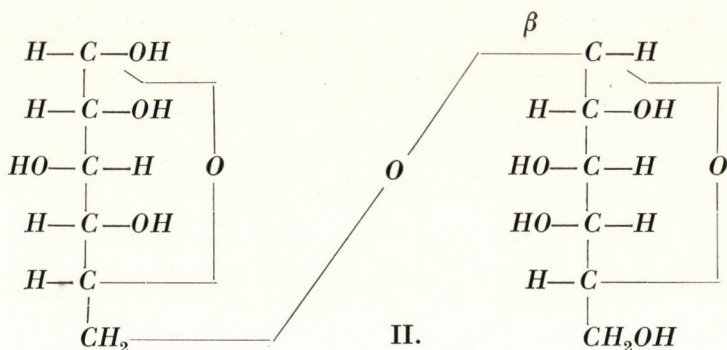
Die als Disaccharid-Komponente der Raffinose fungierende Melibiose besitzt die Konstitution einer 6-( $\alpha$ -*d*-Galaktosido)-*d*-glucose : (I)



Die erste Synthese der Melibiose wurde von *Helferich* und *Bredereck* (1) aus 1, 2, 3, 4-Tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucose und Acetobromgalaktose bei Gegenwart von Chinolin ausgeführt. Die Ausbeuten waren jedoch so winzig, dass das Präparat kaum zu einer Schmelzpunktbestimmung und einer Mikropolarisation reichte.

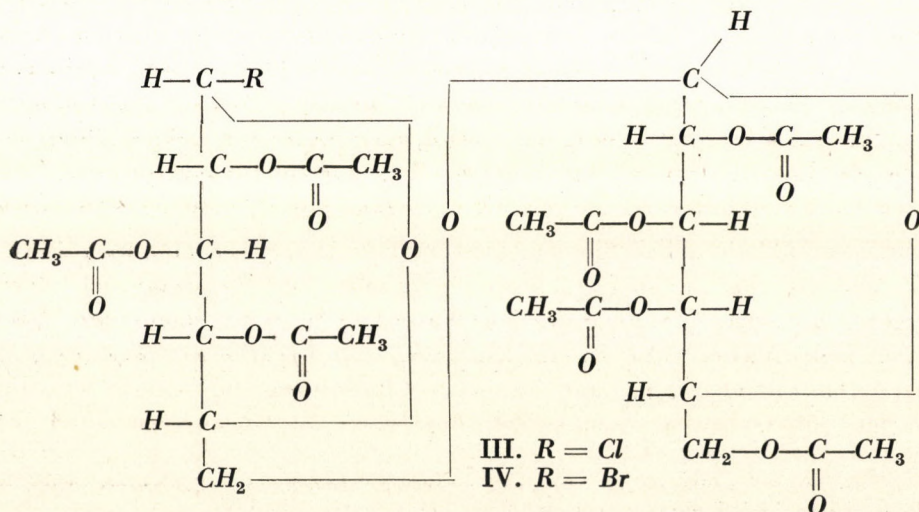
Wir stellten uns die Aufgabe, die Melibiose nach der oft sehr gut bewährten *Quecksilberacetatmethode* aufzubauen. Wir kuppelten 1-Cl-2, 3, 4-Triacetylglucose mit Acetobromgalactose.

Dabei entstand auch nach wiederholter Variation der Versuchsbedingungen ein Isomeres der Melibiose: die *Allolactose* in grossen Mengen. Letztere ist 6-( $\beta$ -*d*-Galaktosido)-*d*-glucose. (II)

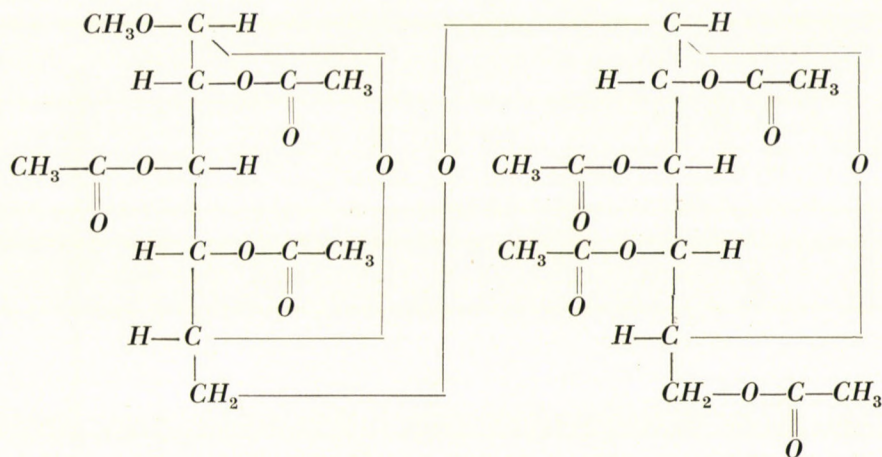


Sie wurde zuerst synthetisch aus 1, 2, 3, 4-Tetraacetyl-d-glucose und Acetobromgalaktose von *Helferich* und *Rauch*<sup>2</sup> gewonnen. Später fanden dieselbe Verbindung *Polonovski* und *Lespagnol*<sup>3</sup> in Frauenmilch. Das Acetat der Allolactose besitzt ein viel besseres Kristallisationsvermögen als die Oktaacetyl-melibiose und kristallisiert demzufolge aus den Gemischen von acetylierter Allolactose und Melibiose leicht aus. Die Mutterlaugen der acetylierten Melibiose sind daher gesättigt mit acetylierter Allolactose. Es versteht sich, dass dadurch die auch ohnedies schlecht kristallisierende Oktaacetyl-melibiose nur sehr schwer zu reinigen war, wodurch die Ausbeuten sanken. Spaltung des freien Zuckergemisches mit *Emulsin* und Vergärung der entstandenen Monosaccharide führten nur teilweise zum Ziel. Immerhin sind unsere Ausbeuten an reiner Melibiose mehr als doppelt so gross, als man sie nach *Helferich* und *Bredereck* erhält.

Zur Bereicherung unserer dürftigen Kenntnisse über *Allolactose* stellten wir  $\alpha$ -Acetochlorallolactose III,  $\alpha$ -Acetobromallolactose (IV) und 1- $\beta$ -Methylallolactosid-heptaacetat (V) dar.

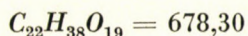






### Beschreibung der Versuche\*

*Oktaacetyl-allolactose* = Oktaacetyl-6-( $\beta$ -*d*-galaktosido)-*d*-glucose.



Formel II, sämtliche Hydroxyle acetyliert.

A) *Kupplung der Acetobromgalaktose und der 1-Chlor-triacetyl-glucose in Gegenwart von Quecksilberacetat.*

51,4 g Acetobromgalaktose (1 Mol), 44,6 g 1-Chlor-triacetylglucose (1 Mol + 10%) und 17,4 g Quecksilberacetat ( $\frac{1}{2}$  Mol — 12,5%) werden tüchtig vermischt und unter fortwährendem Schütteln in 625 ccm auf 50° erwärmtes Benzol eingetragen. Nach einer halben Stunde sind die Ausgangsmaterialien bis etwa  $\frac{1}{2}$  g Substanz in Lösung gegangen. Das gelbliche Filtrat wird nach 6 stündigem Verweilen bei Zimmertemperatur mit dest. Wasser quecksilberfrei gewaschen, d. h. bis die Lösung mit Natronlauge weder eine gelbe Fällung noch eine gelbe Lösung gibt (9 Waschungen). Die Benzol-Lösung wird mit Kohle geklärt, mit Chlorkalium getrocknet und dann unter vermindertem Druck zu einem dicken Öl eingedampft (87 g).

*Acetylierung.* Der obige Rückstand wird mit 32 g Silberacetat und 160 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann unter Rühren in 500 ccm Wasser gegossen und gründlich durchgearbeitet. Jetzt wird der entstandene Niederschlag mit 130 ccm Chloroform durchgearbeitet, dann von den Silbersalzen abgesaugt. Die Silbersalzen werden zweimal mit 35 ccm

\* Bei der Ausführung der Versuche erfreuten wir uns der geschickten Hilfe von *Margit Molnár*, wofür wir ihr auch an dieser Stelle bestens danken.

Chloroform gewaschen, die vereinigten Chloroformauszüge mit Wasser säurefrei gewaschen (Congo), mit Chlorkalcium getrocknet, mit Aktivkohle geklärt und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird zuerst — um das Chloroform restlos zu vertreiben — zweimal mit Alkohol abgedampft, dann in 600 ccm Alkohol gelöst und mit Allolactoseacetat geimpft. Beim Erkalten und Stehen setzt eine reichliche Kristallisation ein. Sie wird abgesaugt, dann zweimal aus je 600 ccm, das dritte Mal aus 500 ccm heissem Alkohol umgelöst. Erhalten 18,8 g reine *Oktaacetyl-allolactose* (22,2% d. Th. auf Acetobromgalaktose ber.). Schmp. 166° (korr.), mit der Literaturangabe (4) übereinstimmend. Die Drehung in Chloroformlösung beträgt 0°.

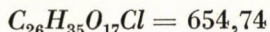
*Reduktionsvermögen.* 0,1652 g werden verseift; Verbrauch 12,50 ccm  $\frac{n}{10}$ - $KMnO_4$ -Lösung = 0,0411 g Glucose = 24,9%; ber. 26,5 %.

Nach der Verseifung und 2-stündiger Hydrolyse verbrauchen 0,1526 g : 21,30 ccm  $\frac{n}{10}$   $KMnO_4$  = 0,0734 g Glucose = 40,1%; ber. 53,1%.

Galaktosebestimmung (nach *Van der Haar*: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glykosiden usw. erhaltenen Mono-saccharide und Aldehydsäuren (Berlin 1920). S. 123).

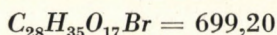
0,5784 g : 0,0925 g Schleimsäure = 140 mg Galaktose = 24,21%; ber. 26,53%

#### *$\alpha$ -Acetochlor-allolactose (III)*



2 g Allolactose-oktaacetat werden in 18 ccm absol. Chloroform gelöst und 0,6g Titan-tetrachlorid in 2 ccm Chloroform gelöst zugegeben, dann die Lösung 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, die Chloroform-Lösung mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Chlorkalcium getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wird aus 8 ccm absol. Alkohol umkristallisiert. Erhalten 1,40 g (72,5% der Th.) farblose Nadeln, Schmp. 102—103°.

#### *$\alpha$ -Acetobrom-allolactose (IV)*

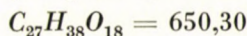


2 g Oktaacetyl-allolactose werden in 8 ccm absol. Chloroform gelöst und mit 5 g Titan-tetrabromid in 4 ccm Chloroform versetzt. Nach 6-stündigem Verweilen bei Zimmertemperatur wird in Eiswasser gegossen, die Chloroform-Lösung mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Chlorkalcium getrocknet, dann unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird in 5 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm absol. Äther versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Verweilen im Eisschrank 1,58 g (76,6% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 100—101° (Korr.).

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+2,38 \cdot 5}{0,1056} = +112,7^\circ \text{ in Chloroform}$$

0,3636 g : 5,28 ccm  $n/10$  Silbernitratlösung = 11,60% Br ; ber. 11,43%.

1- $\beta$ -Methyl-heptaacetyl-allolactose (V.)

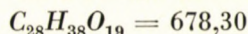


1 g Acetochlor-allolactose werden mit 0,5 g Silbercarbonat und 15 ccm absol. Methylalkohol 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus 5 ccm heissem Alkohol umgelöst. Farblose Nadeln (0,64 g) vom Schmp.  $145^\circ$ , nach nochmaligem Umlösen steigt der Schmelzpunkt auf  $147,5^\circ$ .

$$(\alpha)_D^{26} = \frac{-0,35 \cdot 5}{0,2980} = -16,8^\circ \text{ in Chloroform}$$

0,2980 g : 0,1094 g AgJ = 4,85% Methoxyl. Ber. 4,77%.

Oktaacetyl-melibiose =  
= Oktaacetyl-6-( $\alpha$ -d-galactosido)-d-glucose



A) Kupplung von Acetobromgalaktose mit 1-Cl-Triacetyl-d-glucose.

82,2 g Acetobromgalaktose (1 Mol), 71,4 g 1-Chlor-triacetylglucose (1 Mol+10%), und 23,9 g Quecksilberacetat (1 Mol-25%) werden vermischt und unter fortwährendem Umschwenken in 1000 ccm auf  $50^\circ$  erwärmten Benzol eingetragen. In 10 Min. sind die Substanzen bis auf winzige Mengen gelöst. Nach 20 Min. zeigt die Lösung noch eine geringe Gelbfärbung. Nach 5 Stunden (Zimmertemperatur) wird die Benzol-Lösung quecksilberfrei gewaschen, wozu 10 Waschungen nötig sind. Die Lösung wird mit Chlorkalium getrocknet, mit Aktivkohle geklärt und unter vermindertem Druck zu einem dicken Öl eingedampft (134 g).

B) Acetylierung. Der Rückstand wird mit 225 ccm Essigsäureanhydrid und 45 g Silberacetat durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad acetyliert. Jetzt wird in 675 ccm Wasser gegossen, nach der Zersetzung des Anhydrids das Gemisch der Acetate in 350 ccm Chloroform aufgenommen, von den Silber-salzen abfiltriert, die Chloroform-lösung säurefrei gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck abgedampft. Erhalten 91,3 g einer nahezu farblosen, schaumigen Substanz.

C) Verseifung.

Der obige Rückstand wird in 100 ccm absol. Methylalkohol gelöst, mit 110 ccm einer  $n/2$  Natriummethylat-Lösung unter Eiskühlung in kleinen Portionen versetzt und geschüttelt. Es erscheint eine hellgelbe Gallerte, die weiter gekühlt wird. Nach  $1/2$  Stunden wird in 100 ccm Wasser gelöst, mit verdünnter Essig-

säure neutralisiert, mit Aktivkohle geklärt, unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit Wasser nochmals abgedampft und endlich in Wasser gelöst auf 100 ccm eingestellt.

Die Konstanten dieser Lösung sind folgende :

1 ccm reduzieren nach 5-facher Verdünnung 14,0 ccm  $\frac{1}{10}$   $KMnO_4 = 0,0464$  g Glucose. 100 ccm der Lösung enthalten demnach 23,2 g reduzierende Substanz für Glucose berechnet.

Das Reduktionsvermögen steigt nach 2-stündiger Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure derart, dass die 100 ccm Lösung, als Glucose berechnet, 39,05 g an Monosen enthält. Drehung der ursprünglichen Lösung im 1 dm Rohr :  $\alpha = +30,60^\circ$ . Die optische Drehung, berechnet nach dem Reduktionsvermögen nach der Säurehydrolyse als Einwage, beträgt demnach :

$$(\alpha)_D^{24^\circ} = \frac{+30,6 \cdot 100}{39,05} = +78,4^\circ$$

Durch Berechnung lässt sich die annähernde Zusammensetzung der Lösung an den wichtigsten Komponenten ermitteln. Man kann feststellen, dass obige Lösung (100 ccm) 7,35 g Monosaccharide, 16,68 g Allolactose und 15,02 g Melibiose enthält. Diese Ergebnisse werden wie folgt begründet :

1. Zieht man vom Gesamtreduktionsvermögen des Hydrolysats die Reduktionszahl vor der Hydrolyse ab, so entspricht das Doppelte der Differenz der Menge der vorhandenen Disaccharide.

$$\begin{array}{r} 39,05 \\ -23,20 \\ \hline 15,85 \times 2 = 31,70 \text{ g Disaccharide.} \end{array}$$

2. Zieht man vom Gesamtzucker die Disaccharidmenge ab, so erhält man die Menge der Monosaccharide

$$\begin{array}{r} 39,05 \\ -31,70 \\ \hline 7,35 \text{ g Monosaccharide.} \end{array}$$

3. Aus diesen Daten kann mit Hilfe der bestimmbaren Drehungswerte der Lösungen vor und nach der Hydrolyse in Kenntnis des Drehungsvermögens der Allolactose, sowie der Melibiose das Verhältnis der beiden Disaccharidmengen berechnet werden, angenommen, dass Glucose und Galaktose in aequimolaren Mengen vorhanden sind. Aus dieser Rechnung ergeben sich für Allolactose : 16,68 g und für Melibiose : 15,02 g.

d) *Emulsinspaltung.*

Als  $\beta$ -Disaccharid muss die Allolactose durch Emulsin spaltbar sein. Aus den vorhandenen 16,18 g der Allolactose müssen bei dieser Spaltung 8,8 g Glucose und 8,8 g Galaktose entstehen, wobei die Drehung der ursprünglichen Lösung um  $+7,4^\circ$  zunehmen müsste.

Wir stellten die verseifte Lösung auf  $p_H = 5$  ein, versetzten sie zur Bedeckung der Oberfläche mit wenig Toluol, gaben 4,5 g Emulsin hinzu und hielten die Lösung bei 27° im Thermostat.

Das langsame Ansteigen der Drehung der Lösung hörte nach 2 Wochen auf, doch war der Gesamtbetrag der Erhöhung unter Berücksichtigung der Selbstdrehung des Emulsins nur +4,5°, statt der berechneten +7,4°.

Die Neubestimmung der Konstanten der nach der Emulsionspaltung gereinigten Lösung ergab, dass darin jetzt 8,64 g Monosaccharide, 10,96 g Melibiose und 6,87 g Allolactose vorhanden sind. Der Emulsionspaltung fielen demnach rund 60% der vorhandenen Allolactose anheim.

Die Emulsionspaltung wurde wiederholt, wobei die Endlösung 12,95 g Monosaccharide, 2,34 g Allolactose und 8,46 g Melibiose enthielt.

e) *Reinigung durch Hefegärung.*

Die nach der Emulsionspaltung erhaltene Stammlösung wurde zur Beseitigung der Monosaccharide zu einer in Gärung stehenden Glucoselösung zugesetzt. Nach Beendigung der Gärung und Reinigung der Lösung mit Alkohol, Zentrifugieren und Filtration durch Seitzfilter erhielten wir eine Lösung, die 4,81 g Monosaccharide, 2,14 g Allolactose und 8,80 g Melibiose enthielt.

Diese Lösung wurde nochmals mit einer gärkräftigen Glucoselösung vergoren und dann gereinigt.

Diese Lösung enthielt jetzt 2,74 g Monosaccharide, 2,05 g Allolactose und 9,77 g Melibiose.

f) *Acetylierung.*

Diese Lösung wurde unter verminderten Druck zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf dem Wasserbad acetyliert, dann in Wasser gegossen und tüchtig durchgearbeitet, wobei ein farbloses Pulver in einer Menge von 21,2 g gewonnen wurde.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1,60 \cdot 20}{0,4547} = +70,4^\circ \text{ in Chloroform}$$

Das Pulver wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert, wobei 1,4 g Kristalle gewonnen wurden. Schmp. 169—170° (Korr.).

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0,7 \cdot 4}{0,0360} = +78,9^\circ \text{ in Chloroform}$$

Nach 3-maliger Wiederholung der Kristallisation aus Methanol erhielten wir endlich 0,78 g Melibioseacetat vom Schmp. 174° (Korr.) Mischschmp. mit reinem Melibioseoktaacetat : 176°.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+1,27 \cdot 5}{0,0658} = +96,5^\circ \text{ in Chloroform}$$

Literaturangaben für Oktaacetyl-melibiose :<sup>5</sup>

Schmp.:  $177^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +102,5^\circ$  in Chloroform.

Das von *Helperich und Bredereck* (6) dargestellte Melibiose-acetat zeigte folgende Konstanten: Schmp.:  $172\text{--}173^\circ$ , Mischschmp. mit reinem Melibiose-acetat:  $174\text{--}175^\circ$ ;  $(\alpha)_D = +98,8^\circ$  in Chloroform.

Wichtigere Konstanten für Allolactose, Melibiose und ihre Derivate:

	Schmp.	Drehungsvermögen
Melibiose .....	$85^\circ$	$+110,5\text{--}126,5^\circ$ in Wasser
Allolactose .....	$174\text{--}176^\circ$	$+30,7^\circ$ in Wasser
Oktaacetyl-melibiose .....	$177^\circ$	$+102,5$ in Chloroform
Oktaacetyl-allolactose .....	$165\text{--}166^\circ$	$0^\circ$ » »
Acetochlor-melibiose .....	$127^\circ$	$+192,5^\circ$ » »
Acetochlor-allolactose .....	$102\text{--}103^\circ$	$+84,8^\circ$ » »
Acetobrom-melibiose .....	$116^\circ$	$+209,9^\circ$ » »
Acetobrom-allolactose .....	$100\text{--}101^\circ$	$+112,7^\circ$ » »
$\beta$ -Methyl-heptaacetyl-melibiose ...	$150^\circ$	$+90,5^\circ$ » »
$\beta$ -Methyl-heptaacetyl-allolactose ..	$145^\circ$	$-16,8^\circ$ » »

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die *Melibiose* ist eine Disaccharid-Komponente des wohlbekannten Trisaccharids, der *Raffinose*. Sie kann daraus auch hergestellt werden, doch wurde aus Pflanzensirupen auch die *Melibiose* selbst hergestellt. Die Struktur der *Melibiose*:  $6-(\alpha\text{-D-Galaktosido})\text{-D-glucose}$  (I.) Ihre erste verlässliche Synthese haben *Helperich und Bredereck* aus *Acetobromgalaktose* und aus *1, 2, 3, 4-Tetraacetyl-glucose* in Gegenwart von *Chinolin* verwirklicht. Doch war ihre Gewinnung sehr gering.

Wir versuchten die bewährte *Quecksilberacetat-Methode* für die Synthese der *Melibiose* anzuwenden; durch entsprechende Änderungen in der Methode lässt sich nämlich das Verhältnis der  $\alpha$  und  $\beta$  Kupplung auch bei Disaccharidsynthesen beeinflussen.

Wir verbanden *Acetobromgalaktose* und *l-Chlor-triacetyl-glucose* in einem Benzolmedium in Gegenwart von *Hg<sup>II</sup>-Acetat*. Trotz der Veränderung der Versuchsumstände entstand das entsprechende Derivat des *Melibiose*-Isomers, der sog. »*Allolactose*«, in grosser Menge. Die *Allolactose* kommt gleichfalls in der Natur vor, und zwar in der Muttermilch. Ihre Struktur:

$6-(\beta\text{-D-Galaktosido})\text{-D-glucose}$  (II). Als wir unser Verbindungsprodukt, die *Acetochlor*-Derivate, in *Acetyl*-Derivate umgestalteten, kristallisierte sich ein gut kristallisierbares *Allolactose-acetat* heraus und in der Mutterlauge, neben dem *Melibiose*-Acetat verblieb noch in ansehnlicher Menge *Allolactose-acetat*. Die Absonderung und Klärung der *Melibiose* erfolgte in der Weise, dass wir die *Acetate* verseiften und die freien Zuckermischungen mit *Emulsin* behandelten, damit sich das Disaccharid mit  $\beta$ -Kupplung auflöse. Die erhaltenen *Monosaccharide* brachten wir mittels *Hefe* zum Gären und reinigten die *Melibiose* weiter in Form ihres *Acetats*. Schliesslich gelang es so, das synthetische *Melibiose-acetat* in annehmbarer Reinheit, in kristallischer Form abzusondern.

Ferner haben wir von den bisher unbekanntem Derivaten der *Allolactose* die  $\alpha$ -*Acetochlor*-allolactose (III), die  $\alpha$ -*Acetobrom*-allolactose (IV) und die *l*- $\beta$ -*Methyl-heptaacetyl*-Allolactose (V) hergestellt.

#### LITERATUR

1. *B. Helperich u. H. Bredereck*: — *Liebigs Annalen* 465, 170 (1928).
2. *B. Helperich u. H. Rauch*: *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* 59, 2655 (1926) *B. Helperich u. G. Sparmberg*. *Ebenda* 66, 806, (1933)
3. *M. Polonovski u. A. Lespagnol*: *Comptes Rendus Paris* 192, 1319 (1931) 195, 465 (1932).
4. *B. Helperich u. G. Sparmberg* *Ber.* 66, 806 (1933).
5. *Hudson, Johnson*: *J. Am. Chem. Soc.* 37, 2748 (1915).
6. *Helperich und Bredereck*: *Ann.* 465, 170 (1928).

## СИНТЕЗ МЕЛИБИОЗЫ И АЛЛОАКТОЗЫ

Геца Земплер и Реже Богнар.

(Институт по органической химии политехникума Будапешт)

Поступило : 4. VII. 1950

## Резюме:

Мелибиоза — дисахаридная составная часть хорошо известного трисахарида — рафинозы. Она может быть из него извлечена, но также мелибиоза была получена из растительных сиропов. Строение мелибиозы : (1). Ее первый достоверный синтез был осуществлен Гельферихом и Бредериком (2) и из (3) в присутствии хинолина. Полученный выход был, однако весьма незначительный.

Мы пытались применить испробованный ртутьацетатный метод для осуществления синтеза мелибиозы: соответственным изменением метода можно, оказывается повлиять на отношение соединения  $\alpha$  и  $\beta$  и при синтезах дисахаридов.

Мы соединили (4) — (5) в бензольной среде в присутствии  $Hg^{II}$  ацетата. Несмотря на изменение условий опыта, появился соответствующим дериват мелибиозного изомера, т. наз. (6) в большом количестве. (7) встречается также в природе, а именно, в материнском молоке. Его строение : (8)

Когда мы — превратили наш соединяющий продукт, дериваты ацето-хлора в дериваты ацетила — выкристаллизовался хорошо кристаллизирующийся аллолактозо-ацетат, одинаково в маточном щелоке рядом с мелибиозо-ацетатом остался еще в значительном количестве ацетат аллоктоза.

Выделение и очищение мелибиоза происходило таким образом, что мы омыливали ацетаты и подвергали свободные сахарные смеси действию эмульсина, чтобы дисахарид с соединением  $\beta$  растворился. Полученные моносахариды мы привели посредством дрожжей в брожение и далее очистили мелибиоз в форме его ацетата. В конце концов, нам удалось выделить синтетический мелибиозо-ацетат, удовлетворительной чистоты и в кристаллическом виде.

Далее мы получили из до сих пор неизвестных дериватов аллолактоза :  $\alpha$ -ацето-хлористая аллолактоза (III).  $\alpha$ -ацетобромовая аллолактоза (IV) и  $l$ - $\beta$ -метил-гептаацетил-аллолактоза (V).

1. 6-( $\alpha$ -D-галактозидо) -D-глюкоза.
2. 1-бром- 2, 3, 4, 6-тетраацетил-галактоза.
3. 1, 2, 3, 4-тетраацетил-глюкоза.
4. 1-бром- 2, 3, 4, 6-тетраацетил-галактоза.
5. 1-хлор- 2, 3, 4-триацетил-глюкоза.
- 6—7. аллолактоза.
8. 6- ( $\beta$ -D-галактозидо) -D-глюкоза.

# THÉORIE DES SYSTÈMES DE DIFFUSION DIVISÉE EN CELLULES

GYÖRGY OPLATKA.

(Institut de Recherche de l'Industrie Sucrière Hongroise, Budapest)

Présenté : le 15. juillet 1950.

## *Introduction.*

Le présent ouvrage a pour but d'étudier la théorie mathématique des phénomènes se produisant dans les systèmes de diffusion divisée en cellules, tels que la diffusion R. T. (Bergé), Silver ou analogues. Des ouvrages ont été publiés à ce sujet par Slavicek (1) et Smet (2) et tout récemment par Bruniche Olsen (3) (3').

Les résultats obtenus par Slavicek ne s'appliquent pas à la diffusion R. T. ce qu'a démontré Smet. D'autre part les calculs de Smet ne sont pas assez généralisés. Il calcule essentiellement les pertes de sucre en pulpes pour un tambour à double pas de vis dans trois cas spéciaux. Pour le cas général il ne fait pas des calculations.

Nous avons essayé de résoudre le problème en général. Nous déduisons des formules pour la diffusion R. T. à double pas et à simple pas de vis. La première s'applique directement à la diffusion Silver.

Nous ne nous bornons pas seulement au calcul des pertes de sucre, mais nous déterminons la concentration du jus et des cossettes dans chaque compartiment et par conséquent, comme cas spéciaux, la teneur en sucre des cossettes épuisées et du jus brut. Il n'est pas nécessaire de faire une distinction entre extraction équilibrée et non équilibrée. Nos formules se transforment automatiquement du cas général au cas spécial (équilibré). Les trois problèmes envisagés par Smet sont également compris dans nos formules et ne sont que des cas spéciaux. En outre Smet essaie d'expliquer physiquement ce qu'il appelle le «coefficient d'équilibre» en se basant sur la théorie de Silin (4). Nous avons démontré dans une étude précédente, que les phénomènes, se déroulant à l'intérieur de la cossette, sont beaucoup plus compliqués comme l'a supposé Silin. Il faut donc reviser cette question (5).

Pour analyser les phénomènes se déroulant dans un système de diffusion à cellules, le problème doit être divisé en deux points :

1. il faut suivre, dans un compartiment, le procès tendant à l'équilibre de concentration ;
2. il faut envisager l'ensemble des cellules et appliquer successivement les procès se déroulant dans chaque cellule.



*Variation de la concentration dans un compartiment donné.*

Supposons dans un certain compartiment au temps  $t = 0$ , c. à d. au moment où le jus entre en contact avec les cossettes dans le compartiment en question, une quantité de cossettes ayant une concentration  $c_0$ , plongées dans du jus de concentration  $d_0$ . Les concentrations tenderont à s'égaliser. Nous nous proposons de déterminer  $c(x, t)$  et  $d(t)$  la variation de la concentration dans la cossette, respectivement dans le jus. (Fig. 1.) Pour simplifier les calculs, la cossette est supposée comme plaque planparallèle. Soit  $l$  l'épaisseur de la plaque, mesurée dans la direction  $x$ , qui est perpendiculaire aux surfaces extérieures. Le point 0 de  $x$  est au milieu de la cossette.

Pour l'intérieur de la cossette on a d'après la II. loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

où  $D$  est la constante de diffusion.

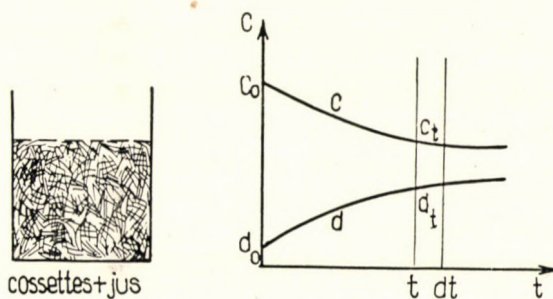


Fig. 1.

Pour la déduction de cette formule et la signification de  $D$ , voir l'article cité (5).

Les solutions doivent en outre satisfaire aux conditions suivantes

$$\text{pour } t = 0 \quad \begin{aligned} c(x, 0) &= c_0 \\ d(0) &= d_0 \end{aligned} \quad (2)$$

c. à d. les concentrations initiales, dans la cossette, respectivement dans le jus sont constantes et données.

Ensuite il faut que

$$c\left(\pm \frac{l}{2}, t\right) = d(t) \quad (3)$$

ce qui veut indiquer que la concentration du jus est toujours égal à la concentration des cossettes aux extrémités, enfin que

$$c_0 - \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{+l/2} c(x,t) dx = p [d(t) - d_0] \quad (4)$$

La dernière équation n'étant autre chose que la condition de continuité. Le rapport du volume de jus comparé au volume des cossettes, le soutirage, est désigné par  $p$ .

Par raison d'économie de place, nous nous bornons à donner les solutions du problème, qui peuvent être vérifiées en contrôlant si elles satisfaisaient à l'équation différentielle 1. et aux conditions 2., 3. et 4.\*

$$c(x,t) = c_0 - (c_0 - d_0) \left[ \frac{p}{p+1} + 2p \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(\mu_i p)^2 + (p+1)} \cdot e^{-4D \left(\frac{\mu_i}{l}\right)^2 t} \cos\left(\mu_i \frac{2}{l} x\right) \right] \quad (5)$$

où  $\mu_i$  est la  $i$ -ième racine de l'équation

$$-\mu p = \operatorname{tg} \mu \quad (6)$$

Pour obtenir la concentration moyenne de la cossette, on forme

$$c(t) = \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{+l/2} c(x,t) dx$$

ce qui donne

$$c(t) = c_0 - (c_0 - d_0) \left[ \frac{p}{p+1} - 2p^2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(\mu_i p)^2 + (p+1)} \cdot e^{-4D \left(\frac{\mu_i}{l}\right)^2 t} \right] \quad (7)$$

Pour le jus on a une forme très semblable :

$$d(t) = c_0 - (c_0 - d_0) \left[ \frac{p}{p+1} + 2p \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(\mu_i p)^2 + (p+1)} \cdot e^{-4D \left(\frac{\mu_i}{l}\right)^2 t} \right] \quad (8)$$

$\mu_i$  a encore les mêmes valeurs, qui sont déterminées par la formule 6.

Pour un temps infini (extraction équilibrée de Smet) les formules passent en

$$c_{t=\infty} = d_{t=\infty} = c_0 - (c_0 - d_0) \frac{p}{p+1} \quad (9)$$

\* Pour la déduction voir Oplatka—Vukov : Investigation théorique et expérimentale sur des systèmes clos. Acta Chimica Hungarica, I, 215 (1951).

Les équations 7. et 8. sont les relations cherchées, qui, satisfaisant à l'équation différentielle 1. et aux conditions 2., 3., 4., décrivent la variation de concentration des cossettes et du jus dans un compartiment quelconque, dans lequel les cossettes et le jus arrivent avec les concentrations initiales de  $c_0$ , respectivement  $d_0$ .

*Fonctionnement du tambour Bergé à simple pas de vis et détermination du système d'équation.*

Nous introduisons dans le tambour, après chaque demi tour, une demi unité de cossettes, c. à d. après un tour complet, une unité de cossettes et également après chaque tour, une unité de jus (d'eau).

Désignons par  $n$  le nombre de spires dans le tambour, on aura  $2n$  compartiments, si on entend par compartiment l'espace compris entre deux grilles successives. Il y a donc dans le tambour, à la fois  $n$  unités de jus et  $2n$  demi unités de cossettes.

Après un tour, le jus se déplace d'un pas dans un sens, dans le tambour, la cossette de même d'un pas, en sens opposé.

Désignons par  $a$  tous les compartiments se trouvant à un moment donné, au fond du tambour et par  $b$  ceux qui se trouvent dans la partie supérieure du cylindre. Une certaine portion de cossettes, introduite dans un compartiment  $a$ , reste, pendant son parcours à travers le tambour, dans les compartiments appartenant à la série  $a$ . Ceci est analogiquement vrai pour la série  $b$ .

Pendant une révolution du tambour, une demi unité de cossettes est en contact avec le jus pendant une durée approximativement égale à celle d'un demi tour.

Par contre, pendant une révolution, une unité de jus rencontre 2 demi unités de cossettes. Il y a donc pratiquement toujours des cossettes dans le jus.

Le jus, ainsi que la cossette, passe par le tambour après  $n$  tours. Les jus y rencontre  $2n$  demi portions de cossettes, tandis que la cossette plonge  $n$  fois dans le jus. Ceci n'est possible, que si une certaine portion de cossette, qui fut en contact avec le jus dans le  $k$ -ième compartiment rencontre la suivante fois le jus, qui précisément séjournait dans le  $k+2$ -ième compartiment au moment où la cossette se trouvait dans le compartiment  $k$ . Ce nouveau contact aura lieu dans le  $k+1$ -ième compartiment.

Il s'en suit que la cossette «saute» chaque fois une portion de jus. Si on considère le jus et la cossette en contact dans le compartiment  $k$ , on retrouvera après un tour le jus dans le compartiment  $k-1$  et la cossette dans le compartiment  $k+1$ . La cossette ne rencontre donc pas le jus qui, avant la révolution, se trouva en  $k+1$  et passa après un tour en  $k$ .

Nous arrivons ainsi à constater une propriété singulière et remarquable du tambour à simple pas de vis : il y a dans le tambour deux systèmes de jus-

cossette complètement indépendant l'un de l'autre. Jus et cossettes, appartenant à un système, ne viennent jamais en contact avec de jus ou cossettes de l'autre système et inversement.

Deux demi portions de cossettes et une portion de jus, quittant le tambour après une révolution, sont donc les produits d'un système, les produits, débités au tour suivant, appartenant à l'autre système. Ce fait ne gêne pas nos calculs de concentrations, il suffit de calculer avec un système puisque les deux systèmes, comparés entre eux, sont, par raison de symétrie, complètement identiques.

Mais il faut bien distinguer. Les deux systèmes parallèles ne sont pas

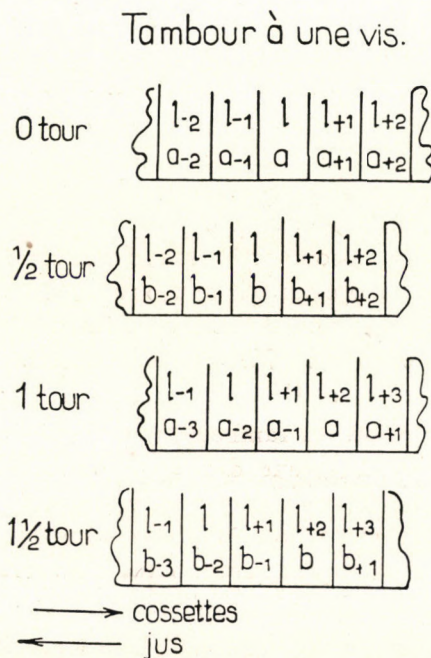


Fig. 2.

identiques avec les séries que nous avons désignées plus haut par série *a* et *b*. Chacune plutôt des deux systèmes parallèles ont leurs propres séries *a* et *b* respectivement. Malgré donc que les concentrations des deux demi portions de cossettes épuisées, appartenant aux séries *a* et *b* d'un système, ne soient pas égales entre elles (on verra ceci plus tard au cours des calculs) les concentrations des produits des deux systèmes parallèles se trouvent dans la même phase, ainsi les cossettes épuisées aussi, sont égales entre elles.

Le déplacement du jus et de la cossette au tambour, est indiqué par la fig. 2. montrant une section de la partie inférieure du tambour. Les portions de jus sont symbolisées par *l*, les portions de cossettes par *a*, respectivement *b*.

Nous remarquons que cette symbolisation n'a d'autre importance que de donner un « nom » à chaque portion. La signification des indices, ajoutés aux lettres, se comprend en considérant la figure. Les déplacements après chaque demi tour peuvent être suivis dans le croquis. On peut en outre constater que n'importe quelle portion  $a$  et  $b$  d'indice pair, ne rencontre que des portions du jus également d'indice pair. Il en est de même pour les portions à indices impairs. Voilà encore une preuve de l'existence de deux systèmes indépendants.

## Tambour à une vis.

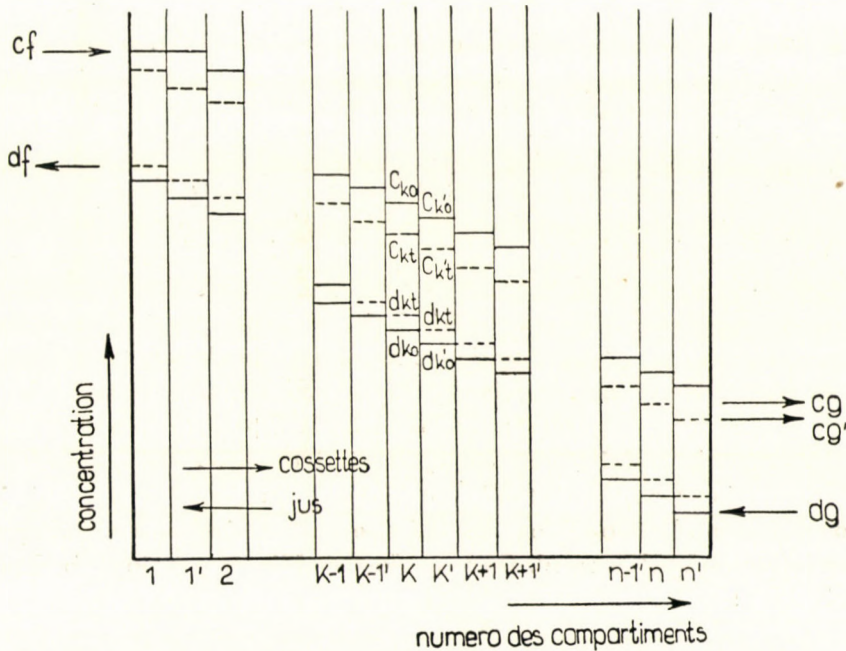


Fig. 3.

Au moyen de la figure 2. on peut construire le diagramme de concentration, d'abord qualitatif. (Voir fig. 3.)

L'espace entre deux lignes perpendiculaires au diagramme, représente un compartiment. Ceux-ci sont numérotés  $1, 2 \dots k \dots n$  s'ils appartiennent au système  $a$ , et  $1', 2' \dots k' \dots n'$ , s'ils appartiennent au système  $b$ . Après un demi tour le système  $b$  aura progressé et pris la place du système  $a$ . En faisant les calculs il faut traiter distinctement les systèmes  $a$  et  $b$ . (Remarque importante : ne pas confondre les systèmes  $a$  et  $b$  avec les deux systèmes parallèles, cités plus haut.) Dans les divers compartiments, les deux lignes horizontales tracées, indiquent les concentrations des cossettes et du jus au moment où

ceux-ci entrent dans le compartiment, les lignes ponctuées indiquent par contre ces concentrations au moment qu'elles viennent de quitter le compartiment.

Le jus entre dans le  $k$ -ième compartiment avec la concentration  $d_{ko}$  (ligne tracée dans la figure 3.). Ici sa concentration croît d'après la loi établie plus haut (formule 8.) jusqu'à une valeur que nous désignons par  $d_{kt}$  (ligne ponctuée).

Avec cette concentration le jus passe, après un demi tour, au compartiment  $k-1$ '<sup>o</sup>, où la concentration initiale est désigné par  $d_{k-1'0}$  et devient après le contact  $d_{k-1't}$ . Le jus passe ensuite au compartiment  $k-1$  et ainsi de suite.

La route et la variation de concentration des cossettes est également à suivre dans la fig. 3. A chaque demi tour correspond un passage.

La cossette entre au  $k$ -ième compartiment avec la concentration  $c_{ko}$  (ligne tracée), perd de concentration dans le même compartiment jusqu'à  $c_{kt}$  (ligne ponctuée) et passe avec cette concentration dans le compartiment  $k+1$ . (Elle saute le compartiment  $k$ '<sup>o</sup>.)

Ici la concentration décroît de  $c_{k+10}$  à la valeur  $c_{k+1t}$  et ainsi de suite, bien entendu, tout en restant toujours dans les compartiments signalés sans l'indice »prime«, puisque les cossettes appartiennent à la série que nous avons désigné par  $a$ .

Les cossettes appartenant à la série  $b$ , font de même, mais dans les compartiments marqués par l'indice »prime«. Ainsi dans le  $k$ '-ième compartiment la cossette entre avec la concentration  $c_{k'o}$ , quitte celui-ci avec la concentration  $c_{k't}$ , pour entrer avec cette concentration dans le  $k+1$ '-ième compartiment, dont la concentration originale est  $c_{k+1'0}$  et ainsi de suite.

De cette façon on peut établir tout le long du tambour les variations de la concentration. Les conditions de limite sont déterminables en envisageant les compartiments 1, 1' et  $n$ ,  $n$ '<sup>o</sup>. On peut donc établir les relations fondamentales suivantes :

$$\begin{aligned} c_{kt} &= c_{k+10} \\ c_{k't} &= c_{k+1'0} \\ d_{k+1t} &= d_{k'0} \\ d_{k't} &= d_{ko} \end{aligned} \quad (10)$$

Les conditions de limite seront

$$\begin{aligned} c_{10} &= c_f \text{ la teneur en sucre des cossettes fraîches,} \\ c_{1'0} &= c_f \text{ la teneur en sucre des cossettes fraîches,} \\ d_{11} &= d_f \text{ la concentration du jus brut} \\ c_{nt} &= c_g \text{ la teneur en sucre des pulpes épuisées, appartenant au système } a \\ c_{n't} &= c_g, \text{ la teneur en sucre des pulpes épuisées, appartenant au système } b \\ d_{n'0} &= d_g \text{ concentration du jus entrant au tambour (la plupart 0)} \end{aligned} \quad (11)$$

Le problème mathématique est donc établi.

Il s'agit de déterminer  $d_f$ ,  $c_g$ ,  $c_g$ , et les concentrations dans les divers compartiments, connaissant  $c_f$ ,  $d_g$  et les constantes du tambour et des cossettes.

*Fonctionnement du tambour Bergé à double pas de vis et détermination du système d'équations.*

Le fonctionnement du tambour à double pas de vis diffère du tambour à simple pas de vis en ce qui suit. A chaque demi tour on introduit dans le tambour une portion complète de cossettes et une portion complète de jus. Le jus, avançant dans un des systèmes de spires, n'entre jamais en contact avec l'autre système.

Désignons par  $N$  le nombre de spires au long du tambour et par  $n$  le nombre des tôles hélicoïdales, qui peuvent être comptées au long d'une ligne. Il est évident que  $n = 2N$  et que le nombre de compartiments dans un tambour est égal à  $2n$ . Dans le tambour se trouvent en même temps  $n$  portions de jus et  $2n$  portions de cossettes, dont le rapport de volume est  $p$ , en premier lieu le soutirage.

Après un demi tour, le jus avance dans le tambour d'une spire dans une direction, après un tour complet donc de deux spires, tandis que les cossettes se déplacent après un tour complet, d'un pas de vis en sens inverse. D'où la conséquence, que la cossette «saute» toujours deux portions de jus pour venir en contact avec le jus prochain.

Il y a simultanément une portion de jus et deux portions de cossettes dans une spire. Le jus traverse le tambour pendant  $n/2$  tours tandis que la cossette y séjourne pendant  $n$  tours. A chaque révolution les cossettes viennent en contact avec une nouvelle portion de jus, et par conséquent, puisque les cossettes iquittent le tambour après  $n$  tours, elles rencontrent dans leur parcours  $n$  fois du jus. Par contre le jus pendant une révolution, trempe deux portions de cossettes et pendant son parcours à travers le tambour  $n$  portions de cossettes.

Du fait-que, pendant une révolution, le jus progresse de deux pas dans un sens et la cossette d'un seul pas en sens opposé, il s'en suit que dans ce tambour — pareillement au tambour à simple pas de vis — il y a des systèmes indépendants, exactement trois systèmes.

La fig. 4. indique le mouvement des cossettes et du jus. On comprend facilement par analogie la construction de la figure 5., laquelle fournit les équations suivantes :

$$\begin{aligned} c_{kt} &= c_{k+10} \\ c_{k't} &= c_{k+1'0} \\ d_{k+1t} &= d_{k'0} \\ d_{k+1't} &= d_{ko} \end{aligned} \tag{12}$$

Les conditions de limite déterminant le système sont :

$$\left. \begin{aligned} c_{10} &= c_f \\ c_{1'0} &= c_f \end{aligned} \right\} \text{ la teneur en sucre des cossettes fraîches}$$

## Tambour à deux vis.

$$0 \text{ tour } \left\{ \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|} \hline l_{-4} & l_{-3} & l_{-2} & l_{-1} & l & l_{+1} & l_{+2} \\ \hline a_{-4} & a_{-3} & a_{-2} & a_{-1} & a & a_{+2} & a_{+3} \\ \hline \end{array} \right\}$$

$$\frac{1}{2} \text{ tour } \left\{ \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|} \hline l_{-3} & l_{-2} & l_{-1} & l & l_{+1} & l_{+2} & l_{+3} \\ \hline b_{-3} & b_{-2} & b_{-1} & b & b_{+1} & b_{+2} & b_{+3} \\ \hline \end{array} \right\}$$

$$1 \text{ tour } \left\{ \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|} \hline l_{-2} & l_{-1} & l & l_{+1} & l_{+2} & l_{+3} & l_{+4} \\ \hline a_{-3} & a_{-4} & a_{-3} & a_{-2} & a_{-1} & a & a_{+1} \\ \hline \end{array} \right\}$$

$$\frac{1}{2} \text{ tour } \left\{ \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|} \hline l_{-1} & l & l_{+1} & l_{+2} & l_{+3} & l_{+4} & l_{+5} \\ \hline b_{-4} & b_{-3} & b_{-2} & b_{-1} & b & b_{+1} & b_{+2} \\ \hline \end{array} \right\}$$

→ cossettes  
← jus

Fig. 4.

## Tambour à deux vis.

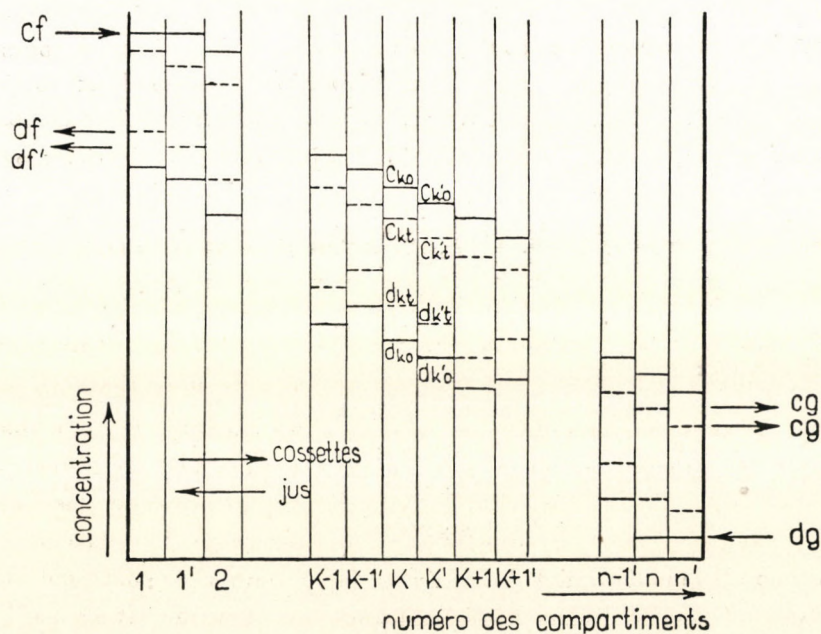


Fig. 5.



$$\left. \begin{array}{l} d_{1t} = d_f \\ d_{1't} = d_{f'} \end{array} \right\} \text{ la concentration des deux fractions de jus brut} \quad (13)$$

$$\left. \begin{array}{l} c_{nt} = c_g \\ c_{n't} = c_{g'} \end{array} \right\} \text{ la concentration des pulpes épuisées, appartenant aux deux systèmes.}$$

$$\left. \begin{array}{l} d_{no} = d_g \\ d_{n'o} = d_{g'} \end{array} \right\} \text{ la teneur en sucre du jus entrant au tambour (la plupart égale à 0)}$$

Le problème mathématique étant établi, il s'agit de déterminer  $d_f d_{f'}$   $c_g c_{g'}$  en connaissant  $c_f d_g$  et les constantes du tambour et des cossettes. On peut en outre, déterminer les concentrations dans les compartiments. Le problème du tambour à double pas de vis est ici généralisé.

### *La diffusion Silver.*

Dans la diffusion Silver, la route de la cossette et du jus est facile à suivre, Les explications particulières sont donc superflues. La cossette, se trouvant dans le  $k$ -ième compartiment, viendra en contact la fois suivante, avec le jut dans le  $k+1$ -ième compartiment. La route du jus est pareillement simple. La variation de la concentration dans une cellule s'opère de façon identique à celle établie plus haut. Les équations fondamentales seront donc les suivantes :

$$\begin{aligned} c_{kt} &= c_{k+10} \\ d_{k+1t} &= d_{k0} \end{aligned}$$

On constate tout de suite que ces équations sont identiques avec celles du tambour Bergé à double pas de vis 12. Ainsi la diffusion Silver peut être traitée de la même façon et les résultats sont identiquement applicables.

*Solution des systèmes d'équations se rapportant au tambour Bergé à double pas de vis.*

Envisageant les systèmes d'équations 12. et 13., on constate qu'ils sont complètement symétriques d'une part en  $c$  et  $c'$  et d'autre part en  $d$  et  $d'$ .

On peut donc simplifier les systèmes d'équations et immédiatement remplacer les valeurs désignées par l'indice »prime« par les valeurs correspondantes sans indice. La possibilité de cette simplification est aussi évidente, si on envisage le système physiquement et on constate que les relations ci-dessus la déterminent unanimement. On peut aussi vérifier l'exactitude de cette simplification par des thèses mathématiques, que nous ne citons pas ici, par manque de place.

Le système d'équations se simplifie comme suit :

$$\begin{aligned} c_{kt} &= c_{k+1 \ 0} \\ d_{k+1 \ t} &= d_{ko} \end{aligned} \quad (14)$$

et les conditions de limite seront :

$$\begin{aligned} c_{1 \ 0} &= c_f & c_{nt} &= c_g \\ d_{1 \ t} &= d_f & d_{no} &= d_g \end{aligned} \quad (15)$$

Pour les calculs, nous employons les équations 7. et 8. et nous introduisons les abréviations suivantes :

$$\frac{P}{P+1} - 2P^2 \cdot \gamma(t) = \alpha(t) \quad (16)$$

$$\frac{P}{P+1} + 2P \cdot \gamma(t) = \beta(t) \quad (17)$$

où

$$\gamma(t) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(\mu_i P)^2 + P + 1} \cdot e^{-\mu_i^2 \delta} \quad (18)$$

$$\delta(t) = 4D \frac{t}{l^2} \quad (19)$$

En appliquant les abréviations, les équations 7. et 8. prennent la forme suivante :

$$c_{kt} = c_{ko} - (c_{ko} - d_{ko}) \alpha \quad (20)$$

$$d_{kt} = c_{ko} - (c_{ko} - d_{ko}) \beta \quad (21)$$

Nous exprimons les membres des équations 14. avec indice  $t$  en appliquant les relations 20 et 21 et nous obtenons :

$$(c_{kt} =) c_{ko} (1-\alpha) + d_{ko} \alpha = c_{k+1 \ 0} \quad (22)$$

$$(d_{k+1 \ t} =) c_{k+1 \ 0} (1-\beta) + d_{k+1 \ 0} \beta = d_{ko} \quad (23)$$

Puisque nous avons éliminé des équations les membres contenant l'indice  $t$ , il n'est plus nécessaire de différencier entre les membres d'indice  $t$  et ceux d'indice  $0$ , chaque membre se rapportant maintenant à l'état désigné par l'indice  $0$ . Nous pouvons donc omettre dans ce qui suit l'indice  $0$ . Les deux équations caractéristiques seront donc :

$$c_{k+1} = c_k (1-\alpha) + d_k \alpha \quad (24)$$

$$d_k = c_{k+1} (1-\beta) + d_{k+1} \beta \quad (25)$$

Les conditions de limite s'énoncent dans cette terminologie :

$$\begin{aligned} c_f &= c_1 & c_g &= c_n (1-\alpha) + d_n \alpha \\ d_f &= c_1 (1-\beta) + d_1 \beta & d_g &= d_n \end{aligned} \quad (26)$$

Les solutions du système d'équations, tenant compte des conditions de limite, seront (pour la déduction, voir l'annexe) :

$$c_k = c_f - (c_f - d_g) \frac{p(1 - \varphi^{k-1})}{p - \varphi^n} \quad (27)$$

$$d_k = c_f - (c_f - d_g) \frac{p - \varphi^k}{p - \varphi^n} \quad (28)$$

où  $\varphi$  est l'abréviation suivante :

$$\varphi = \frac{1 + 2(p+1)p^2 \gamma(t)}{p + 2(p+1)p \gamma(t)} \quad (29)$$

Ces équations déterminent dans un compartiment quelconque la concentration des cossettes et du jus. Il faut souligner — d'accord avec la déduction — que les concentrations  $c_k$  et  $d_k$  sont toujours les concentrations initiales, plus exactement, au moment précis où la cossette entre tout justement en contact avec le jus dans un certain compartiment.

Au point de vue technologie sucrière, nous avons intérêt de connaître les teneurs en sucre des pulpes épuisées, quittant le tambour, ainsi que la concentration du jus brut. Celles-ci peuvent être déterminées en appliquant les conditions de limite 15, mais on arrive plus vite au résultat si on procède formellement et dit que :

$$c_g = c_{n+1}, \text{ d'autre part } d_f = d_o$$

De cette façon on recoit :

$$c_f = (c_{n+1}) = c_f - (c_f - d_g) \frac{p(1 - \varphi^n)}{p - \varphi^n} \quad (30)$$

$$d_f = (d_o) = c_f - (c_f - d_g) \frac{p - 1}{p - \varphi^n} \quad (31)$$

On vérifie immédiatement l'exactitude des équations, si on remplace  $c_g$  et  $d_f$  dans l'équation de continuité :

$$c_f - c_g = p(d_f - d_g)$$

et s'assure, qu'il fournissent une indentité.

*Solution des systèmes d'équations, se rapportant au tambour Bergé à simple pas de vis.*

Les conditions de symétrie dont nous avons fait emploi pour résoudre les équations du tambour à double pas de vis, ne s'appliquent pas pour le tambour à simple pas de vis. Par conséquent les formules ne se laissent pas simplifier et la solution du problème est très pénible et compliquée, bien que la méthode du calcul soit en principe exactement la même.

Il faut résoudre le système d'équations 10 avec les conditions de limite 11. Pour éliminer les membres avec les indices  $t$ , nous employons les équations 7 et 8 avec les mêmes abréviations. On exprime de cette façon les membres avec indice  $t$  et délaissant les indices  $o$  — comme nous l'avons déjà fait — le système d'équations se présente sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} (c_{kt} =) & \quad c_k (1-\alpha) + d_k \alpha = c_{k+1} \\ (c_{k't} =) & \quad c_{k'} (1-\alpha) + d_{k'} \alpha = c_{k'+1} \\ (d_{k+1't} =) & \quad c_{k+1} (1-\beta) + d_{k+1} \beta = d_{k'} \\ (d_{k't} =) & \quad c_{k'} (1-\beta) + d_{k'} \beta = d_k \end{aligned} \quad (32)$$

et les conditions de limite sont dans cette terminologie :

$$\begin{aligned} c_f &= c_1 = c_1' \\ d_f &= c_1 (1-\beta) + d_1 \beta \\ c_g &= c_n (1-\alpha) + d_n \alpha \\ c_{g'} &= c_n' (1-\alpha) + d_n' \alpha \\ d_g &= d_n' \end{aligned} \quad (33)$$

Nous nous abstenons de donner la déduction même dans l'appendice parce que elle est trop longue. L'exactitude des solutions se laisse vérifier en les remplaçant dans les équations 32 et 33.

Nous donnons les solutions de ces systèmes d'équations en tenant compte des conditions de limite. Il est regrettable, que les résultats aient une forme compliquée, difficile à traiter

$$c_k = c_f - (c_f - d_g) \frac{\Delta [(\varphi-1) (\bar{c} \bar{\varphi}^{k-1} - 1)]}{\Delta [(\varphi-1) (\bar{d} \bar{\varphi}^{n-1} - 1)]} \quad (34)$$

Pour  $c_k$  ensuite  $d_k$  et  $d_{k'}$  on obtient le résultat de la même forme, mais il faut faire des substitutions convenablement comme ci après.

Pour calculer  $c_k$  on substitue pour  $\bar{c}$  la valeur  $\bar{c}'$  (35)

$d_k$  on substitue pour  $\bar{c}$  la valeur  $\bar{d}$  (36)

$d_{k'}$  on substitue pour  $\bar{c}$  la valeur  $\bar{d}'$  (37)

Dans ces équations  $\Delta$  est un opérateur, désignant l'opération suivante :

$$\Delta f(\varphi, \bar{\varphi}) = f(\varphi, \bar{\varphi}) - f(\bar{\varphi}, \varphi) \quad (38)$$

Les valeurs  $\varphi, \bar{\varphi}$  sont les racines de l'équation suivante :

$$\beta^2 \varphi^2 - (\beta^2 - 2 \alpha \beta + 1) \varphi + (\alpha - 1)^2 = 0 \quad (39)$$

Enfin on trouve dans les expressions d'en haut les valeurs  $c, \bar{c}, c', \dots, \bar{d}'$  qui s'expriment de la façon suivante

$$\begin{aligned}
 c &= 1 + \frac{\beta}{a} (\varphi - 1) & \bar{c} &= 1 + \frac{\beta}{a} (\bar{\varphi} - 1) \\
 c' &= 1 + \frac{1}{a} (\varphi - 1) & \bar{c}' &= 1 + \frac{1}{a} (\bar{\varphi} - 1) \\
 d &= c \cdot c' & \bar{d} &= \bar{c} \cdot \bar{c}' \\
 d' &= c'^2 & \bar{d}' &= \bar{c}'^2
 \end{aligned} \tag{40}$$

Pratiquement il est avantageux de faire les calculs de façon à déterminer au moyen de l'équation 39, connaissant  $\alpha$  et  $\beta$ , les racines,  $\varphi$  et  $\bar{\varphi}$ . Avec celles-ci on calcule les valeurs des équations 40 qu'on introduit en 34—37, qui donnent enfin la concentration dans les compartiments.

Au point de vue technologique sucrière nous avons intérêt de connaître la concentration du jus brut et la teneur en sucre des pulpes épuisées. Nous les calculons en posant  $c_g = c_{n+1}$  et  $c_g' = c_{n+1}'$ , enfin  $d_f = d_o$ . En transformant ainsi les formules 34—37, on obtient

$$c_g = (c_{n+1}) = c_f - (c_f - d_g) \frac{\Delta [(\varphi - 1)(\bar{c} \bar{\varphi}^n - 1)]}{\Delta [(\varphi - 1)(\bar{d}' \bar{\varphi}^{n-1} - 1)]} \tag{41}$$

$$c_g' = (c_{n+1}') = c_f' - (c_f' - d_g') \frac{\Delta [(\varphi - 1)(\bar{c}' \bar{\varphi}^{n-1} - 1)]}{\Delta [(\varphi - 1)(\bar{d}' \bar{\varphi}^{n-1} - 1)]} \tag{42}$$

$$d_f = (d_o) = c_f - (c_f - d_g) \frac{\Delta [(\varphi - 1) \frac{\bar{d}'}{\bar{\varphi}} - 1]}{\Delta [(\varphi - 1)(\bar{d}' \bar{\varphi}^{n-1} - 1)]} \tag{43}$$

Il est clair que ses équations ne sont pas généralement discutables et pour voir leur marche, il est plus avantageux de les traiter numériquement. Même le calcul numérique doit se faire très soigneusement, parce que de petites négligences peuvent causer des erreurs considérables.

On peut en tous cas remarquer, que  $c_g$  est différent de  $c_g'$ , donc les cossettes du système  $a$  ne s'épuisent pas au même degré, que les cossettes du système  $b$ . Les calculs numériques sont donnés dans l'annexe.

#### *Quelques remarques critiques.*

Les calculs précédents sont en certain point de vue idéalisés et ne tiennent pas compte de tous les phénomènes se produisant dans les systèmes de diffusion divisés en cellules. Or, si on les applique en pratique, il faut faire des corrections convenables.

Nous avons introduit dans les formules les concentrations par volume, ceci pour les cossettes ainsi que pour le jus. Nous avons supposé, que les volumes ne se changent pas pendant le procès. De même  $p$  est le rapport en volume,

Il faut donc introduire dans les calculs pratiques des poids spécifiques. Nous avons fait ensuite abstraction du fait qu'une certaine quantité de jus, adhérente aux cossettes, est transportée avec celles-ci dans le sens inverse. Bruniche—Olsen a fait des calculs numériques à ce sujet, qui devront être vérifiés et généralisés.

De même, nous n'avons pas tenu compte dans nos équations du fait, que le dessucrage des cossettes ne se produit pas seulement dans les compartiments, quand les cossettes sont en contact avec le jus, mais aussi d'une certaine façon, pendant le temps, où les cossettes sont soulevées par la grille et séjournent dans la partie supérieure du tambour. Pendant ce temps il y a une tendance à égaliser les différences de concentration dans l'intérieur des cossettes et puisque la concentration dans la cossette est toujours la plus grande au centre de celle-ci, l'égalisation s'opère par le fait, que les parties extérieures s'enrichissent relativement en sucre au dépens de la partie centrale.

Finalement, il faut mentionner, qu'après chaque demi tour du tambour il y a une courte période, pendant laquelle deux portions de cossettes séjournent dans la même portion du jus. Ce là se produit toujours quand les grilles sont en position perpendiculaire.

Nous avons dû faire abstraction de toutes ces circonstances pour ne pas compliquer davantage nos formules déjà assez compliquées. — Nous supposons de nous pouvoir débarrasser de ces inconvénients en introduisant d'abord dans les formules des facteurs de correction appropriés, qui devront être déterminés expérimentalement.

Il nous semble important, que dans nos formules la constante de diffusion  $D$ , et l'épaisseur des cossettes  $l$  figurent explicitement et que nous avons la possibilité de donner des méthodes objectives de laboratoire, pour la détermination de toutes les deux. Dans les théorèmes publiés dans la littérature jusqu'à ce jour, la constante de diffusion n'a pas été exactement définie. Silin et autres auteurs, qui suivaient ces idées, avaient déjà fait usage de la notion »la constante de diffusion«, mais celle-ci était par définition différente de la notre. Silin supposait à l'intérieur de la cossette une distribution linéaire du sucre et par conséquent sa constante de diffusion, s'applique à cette supposition. Nous avons pu démontrer théoriquement et expérimentalement que cette supposition n'est pas exacte et ne décrit pas les phénomènes, tels, comme ils se passent en vérité. Dans nos théorèmes la constante de diffusion est exactement définie dans son sens physique. Pour éviter des répétitions nous référons à nos publications antérieures. Pour la détermination expérimentale de  $D$  notre Institut a développé récemment une méthode, dont le référat est sous presse (6). L'épaisseur de la cossette a semblablement une valeur bien définie. Le rapport entre »la longueur« des cossettes de forme d'accent circonflexe (pour 100 gr en mètre) et entre  $l$  a été également établi (7). Pour les cossettes, qui n'ont pas la forme de toit, mais sont de forme carrée ou rectangulaire, on fait usage

d'une bonne approximation en introduisant pour  $l$  une valeur moyenne. Tout d'abord notre méthode expérimentale ne détermine pas  $D$  ou  $l$  séparément, mais l'expression  $D/l^2$  ce qui est suffisant, puisque dans nos formules nous retrouvons  $D$  et  $l$  toujours liés de cette façon.

Les résultats se rapportant au tambour à simple pas de vis et à celui à double pas de vis, sont exprimés dans les formules 27—28 et 34—37 tout en tenant compte des formules auxiliaires. Ces formules donnent la concentration du sucre dans les cossettes et dans le jus pour un compartiment quelconque. Leur importance est plutôt théorique et elles sont à employer

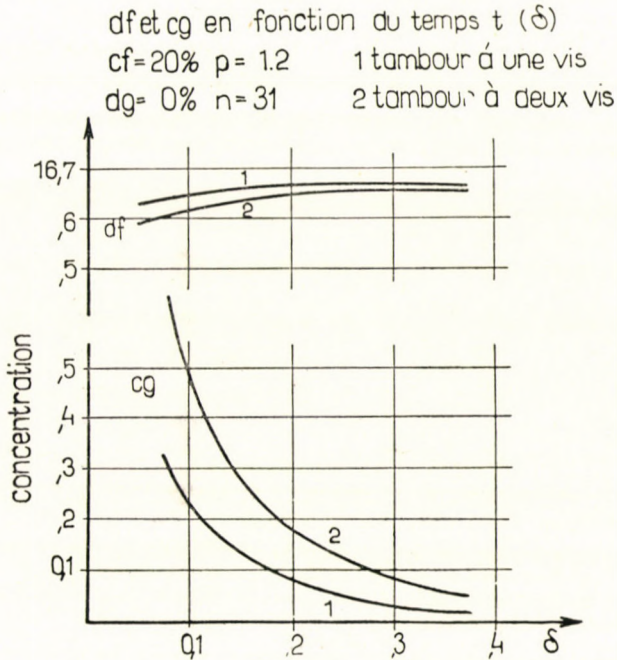


Fig. 6.

pour contrôler expérimentalement l'exactitude de la théorie, en déterminant, par exemple expérimentalement les concentrations dans chaque compartiment individuel d'un tambour en marche. La pratique se servira plutôt les formules 30—31 et 41—43, qui donnent la teneur en sucre des pulpes épuisées et la concentration du jus brut. Hélas pour la plupart, ces formules sont assez compliquées et difficiles de traiter généralement par une discussion mathématique, surtout celles qui se rapportent au tambour à simple pas de vis. Pour l'usage dans les laboratoires des fabriques elles devront être transformées en diagrammes, nomogrammes ou tableaux.

Certaines influences sont tout de même immédiatement discutables. En examinant par exemple, les formules 30—31 on est frappé de voir, que

les nombres des compartiments,  $n$ , figurent comme exponent de  $\varphi$ , ce qui indique que les résultats devront sensiblement dépendre des nombres des compartiments. Puisque  $\varphi$  est toujours inférieur à l'unité,  $\varphi^n$  décroîtra d'autant plus que  $n$  augmente.

Dans l'équation 31  $\varphi^n$  ne figure que dans le dénominateur de la fraction. Si  $n$  augmente  $\varphi^n$  décroît, le dénominateur croît et ainsi la valeur de  $d_f$  augmente. On obtient donc un jus plus concentré en augmentant le nombre des compartiments. L'influence de  $n$  n'est pas si simple à suivre dans l'équation 30. Mais puisque la condition de continuité, c. a. d

$$c_f - c_g = p(d_f - d_g)$$

doit toujours être juste, il est évident, que si la concentration du jus brut aug-

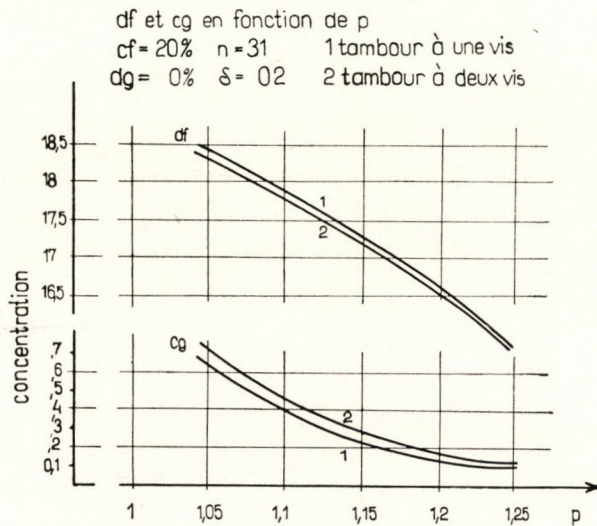


Fig. 7.

mente, les pertes devront se diminuer, et tenant constante la teneur en sucre des pulpes fraîches et de l'eau de diffusion. Il s'en suit que puisque  $d_f$  augmente avec  $n$ ,  $c_g$  devra se diminuer avec l'augmentation de  $n$ .

En outre il est à voir que dans les formules nous trouvons toujours l'expression  $\frac{Dt}{l^2}$  ce qui indique, que les résultats ne changent pas, si la valeur de cette expression reste constante. On peut donc, par exemple, compenser l'augmentation de  $l$  par l'augmentation de  $t$ , mais il faut bien se rendre compte, qu'en augmentant  $l$  il faut augmenter  $t$  dans la seconde puissance.

Quant à l'influence du soutirage  $p$  et de l'expression  $\frac{Dt}{l^2}$  elle-même et enfin de  $n$  sur les pertes de sucre et la concentration du jus brut, rien ne se



laisse immédiatement dire et pour cette raison nous n'avons donné dans l'annexe que quelques évaluations numériques. Nous donnons les résultats en tableaux et en diagrammes. (Voir fig. 6, 7, 8.)

Nous avons obtenu le résultat inattendu que l'épuisement se fait toujours mieux dans le tambour à simple pas de vis, les pertes sont plus petites et la concentration du jus brut plus haute. La différence peut être en certains cas très considérable. Par exemple, d'après le tableau : pour un soutirage 1,1 les pertes sont de 0,08 plus hautes pour le tambour à double pas de vis, que pour le tambour à simple pas de vis. Avec ce résultat nous sommes en contradiction avec les expériences de Tirlemont. Nous ne sommes pas en possession des résultats expérimentaux détaillés et ainsi nous ne pouvons pas y appliquer nos calculs et contrôler leur exactitude. On peut penser à différentes possibi-

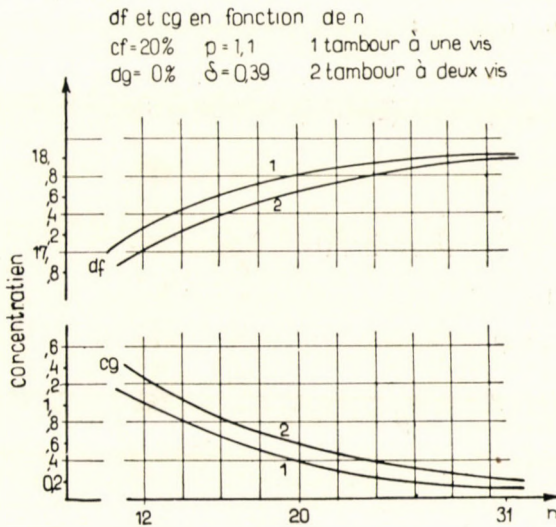


Fig. 8.

lités, qui pourraient donner l'explication de la discrèpence, par exemple une différence de l'épaisseur des cossettes et d'autres semblables causes. Il faut souligner, que l'avantage du tambour à simple pas de vis démontré ci-haut, se rapporte seulement à la question de la concentration et ne touche pas la question du rendement.

Il faut enfin s'envisager la question des pertes de sucre. On trouve dans la littérature, que le fait de ne pas avoir des petites eaux à la diffusion Bergé soit un avantage concernant la question de pertes de sucre, parce que — on l'explique ainsi — c'est évident, que les petites eaux qui contiennent du sucre, augmentent les pertes. Nous prétendons, que l'absence des petites eaux n'est pas un avantage, au point de vue des pertes. La quantité du sucre, restant dans les cossettes, ou mieux encore, la quantité de sucre, sortant de la diffusion,

au bout, par les pulpes épuisées, est exactement déterminée par des facteurs physiques, comme le temps de diffusion, l'épaisseur des cossettes, le soutirage, etc. Pour éviter la répétition, nous référons à l'article cité (5) où dans le chapitre 2. nous avons traité cette question en détail.

*Annexe.*

a) *Déduction des formules 27, 28.*

Pour obtenir la solution, nous essayons

$$\begin{aligned} c_k &= c \varphi^k \\ d_k &= d \varphi^k \end{aligned} \quad (a)$$

où  $c$ ,  $d$ , et  $\varphi$  sont à déterminer. En remplaçant ces valeurs dans les équations (24) et (25) du texte, on obtient :

$$\begin{aligned} c\varphi^{k+1} &= (1-\alpha) c\varphi^k + \alpha d\varphi^k \\ d\varphi^k &= (1-\beta) c\varphi^{k+1} + \beta d\varphi^{k+1} \end{aligned} \quad (b)$$

d'où après simplification

$$\begin{aligned} (1-\varphi-\alpha) c + \alpha d &= 0 \\ (1-\beta) \varphi c + (\beta\varphi-1) d &= 0 \end{aligned} \quad (c)$$

Ces équations déterminent les valeurs

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 1 \\ \varphi_2 &= \frac{1-\alpha}{\beta} \end{aligned} \quad (d)$$

et

$$\frac{d}{c} = \frac{(1-\alpha)(1-\beta)}{\alpha\beta} = E \quad (e)$$

$E$  est une abréviation auxiliaire.

La solution sera donc

$$\begin{aligned} c_k &= A + B \varphi_k \\ d_k &= A + B E \varphi_k \end{aligned} \quad (f)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes, qui se déterminent au moyen des conditions de limite.

Pour le compartiment  $k=1$ , on a

$$c_1 = c_f = A + B\varphi \quad (g)$$

et pour le compartiment  $k=n$

$$d_n = d_g = A + B.E.\varphi^n \quad (h)$$

Des équations (g) et (h) on calcule  $A$  et  $B$

$$A = c_f - \frac{c_f - d_g}{1 - E\varphi^{n-1}} \tag{i}$$

$$B = \frac{c_f - d_g}{\varphi (1 - E\varphi^{n-1})} \tag{k}$$

En les remplaçant dans les équations (f) on arrive à

$$c_k = c_f - (c_f - d_g) \frac{1 - \varphi^{k-1}}{1 - E \varphi^{n-1}} \tag{l}$$

$$d_k = c_f - (c_f - d_g) \frac{1 - E\varphi^{k-1}}{1 - E \varphi^{n-1}} \tag{m}$$

On détermine encore les valeurs de  $\varphi$  et  $E$ , en se servant de (d), (e) et des abréviations 16—19 du texte et obtient :

$$\varphi = \frac{1 + 2(p + 1)p^2 \gamma(t)}{p + 2(p + 1)p \gamma(t)} \tag{n}$$

$$E = \frac{1 + 2(p + 1)p^2 \gamma(t)}{p + 2(p + 1)p \gamma(t)} \cdot \frac{1}{p} = \frac{\varphi}{p} \tag{o}$$

Éliminant la valeur  $E$  des équations (l) et (m), on arrive au résultat donné dans le texte par les formules 27, 28 et 29.

b) Quelques évaluations numériques.

Détermination de la concentration du jus brut et de la teneur en sucre des cossettes équisées.  $c_f = 20$ ,  $d_g = 0$ . On fait varier successivement  $p$ ,  $n$ , et  $\delta$ .

		p	1,05	1,1	1,15	1,2	1,25
$n = 31$ } $\delta = 0,2$ } const.	$d_f$ {	simple pas	18,4537	17,8375	17,1936	16,5488	15,9331
		double pas	18,3654	17,7675	17,1416	16,5016	15,9028
p variable	$c_g$ {	simple pas	0,7198	0,4372	0,2631	0,1588	0,0965
		simple pas	0,5278	0,3200	0,1933	0,1159	0,0704
		simple pas	0,6238	0,3786	0,2282	0,1274	0,0835
		double pas	0,7162	0,4555	0,2869	0,1809	0,1214
		n	12	20	31		
$p = 1,1$ } $\delta = 0,39$ } const.	$d_f$ {	simple pas	17,252	17,794	18,037		
		double pas	17,027	17,668	17,977		
n variable	$c_g$ {	simple pas	1,008	0,408	0,142		
		double pas	1,270	0,565	0,225		

		$\delta$	$\infty$	0,3514	0,2245	0,1400	0,0760
$p = 1,2$ $n = 31$	{ const.	$\gamma$ simple pas	0	0,01458	0,02198	0,02917	0,03646
		$\gamma$ double pas	0	0,03282	0,05373	0,07547	0,09864
$\delta$ variable	$d_f$	simple pas	16,661	16,643	16,619	16,547	16,401
		double pas	16,657	16,614	16,543	16,401	16,119
	$c_g$	simple pas	0,006	0,029	0,063	0,150	0,315
		double pas	0,012	0,064	0,148	0,319	0,657

*Remarques :*

1. En calculant le tambour à simple pas de vis, il faut introduire dans les formules pour  $p$  la double valeur du soutirage, parce que une portion de jus rencontre dans un compartiment chaque fois une demie portion de cossette.

2. Les calculs numériques sont très pénibles et doivent se faire avec grand exactitude, parce que dans les formules on opère de plupart avec des différences.

3. Les valeurs de  $\bar{c}_g$  pour simple pas sont les moyennes arithmétiques de  $c_g$  et  $c_{g..}$ .

c) *Comparaison avec les résultats de Smet.*

Pour le coefficient d'équilibre Smet emploie — se basant sur la théorie de Silin — l'expression :

$$\alpha = 1 - e^{-kt}$$

où  $e^{-kt}$  est l'expression, qui décrit la variation des concentrations en fonction du temps. A cette expression correspond dans nos formules  $2(p+1) p \gamma(t)$ . Si maintenant — pour trouver une base de comparaison — nous remplaçons dans la formule 29 l'expression cité par  $e^{-kt}$ , nous obtenons

$$\varphi = \frac{1 + p \cdot e^{-kt}}{p + e^{-kt}}$$

Nous voulons souligner que cette comparaison est absolument formelle et n'a point de base physique.

Nous démontrons, qu'avec cette valeur de  $\varphi$  on peut déduire de nos formules générales 30, 31 les formules spéciaux de Smet.

Pour le cas  $p = 1$  la formule 30 se présente sous la forme  $o/o$ , une forme indéterminée. On se débarrasse de cette difficulté en dérivant le numérateur et le dénominateur séparément par  $p$ . Les calculs achevés on reçoit :

$$c_g = \frac{c_f (1 + e^{-kt}) + d_g n (1 - e^{-kt})}{1 + e^{-kt} + n (1 - e^{-kt})}$$

ce qui est identique avec le résultat de Smet.

Pour l'extraction équilibrée il faut poser  $t = \infty$ , ce qui dit, que  $e^{-kt} = 0$ . En se servant de cette simplification, notre formule se transforme en

$$c_g = \frac{c_f (p-1) + d_g p (p^n - 1)}{p^{n+1} - 1}$$

ce qui est de nouveau exactement la même formule que Smet a obtenue.

Enfin si on fait les deux suppositions à la fois  $p = 1$ ,  $t = \infty$ , on reçoit :

$$c_g = \frac{c_f + n d_g}{1 + n}$$

de nouveau en accordance avec Smet.

Pendant la mise sous presse de l'article présent, dans une nouvelle communication, Smet achève ces calculs. Son résultat final se laisse encore déduire de la formule 30 si on fait pour  $\varphi$  la simplification donnée plus haut.

### Résumé.

Nous avons établi la théorie mathématique du tambour Bergé à simple pas de vis et à double pas. La diffusion de Silver se calcule d'après l'analogie du tambour à double pas de vis. Il fallait d'abord déduire les formules, qui déterminent la variation des concentrations dans un compartiment, en fonction du temps. Ensuite nous avons appliqué ces formules sur tous les compartiments du tambour consécutivement. Les calculs ont été effectués pour le tambour à un pas de vis, ainsi que pour celui à double pas. Les résultats de nos calculs s'expriment par des formules, qui donnent la distribution des concentrations pour chaque compartiment du tambour. Dans nos formules nous avons fait figurer toutes les données, qui jouent un rôle dans le procédé du déssucrage; tels sont le temps de diffusion, le soutirage, l'épaisseur des cossettes, la constante de diffusion, etc. Pour la détermination des deux derniers, nous avons établi une méthode de laboratoire. Quelques évaluations numériques ont été faites. On obtient le résultat inattendu, qu'au point de vue du déssucrage, le tambour à simple pas de vis est supérieur à celui de double pas. Ce résultat est en contradiction avec les expériences industrielles.

### LITTÉRATURE

1. Slavicek : La Sucrierie Belge, 68, 1—15. 1948/49.
2. Smet : La Sucrierie Belge, 68, 122—134. 1948/49.
3. Bruniche-Olsen : Sugar, 1950. march, 34—37.
- 3<sup>l</sup>. Pendant la mise sous presse de cet article, nouvelle publication de Smet. La Sucrierie Belge, 69, 241—252. 1949/50.
4. Silin V.: Congres International des I. A. 1937. I. vol. p. 534.
5. Oplatka : Magyar Kémikusok Lapja, 1949. 10—11.
6. Oplatka—Vukov : Acta Chimica Hungarica 1, 215 (1951)
7. Oplatka : Mezőgazdaság és ipar, 1949. No. 3. pp. 24—28.

## ТЕОРИЯ СИСТЕМ ДИФФУЗИИ, ПРОИЗВОДИМОЙ В ОТДЕЛЕННЫХ ЯЧЕЙКАХ

Дьогдь Оплатка.

(Исследовательский институт сахарной промышленности в Будапеште)

Поступило: 15. VII. 1950

## РЕЗЮМЕ.

Мы выработали математическую теорию барабана Бержэ с простым и с двойным ходом винта. Диффузия Сильвера высчитывается по аналогии барабана с двойным ходом винта.

Сначала нужно было вывести формулы, которые определяют изменения концентрации в одном отделении, в зависимости от времени. Затем мы применили эти формулы ко всем отделениям барабана последовательно. Расчеты были произведены для барабанов как с простым, так и с двойным ходом винта. Результаты наших вычислений выражаются формулами, показывающими распределение концентрации для каждого отделения барабана.

В наших формулах мы привели все данные, имеющие значение для хода сахаровыщелачивания именно: продолжительность времени диффузии, откачки сока, толщина стрежек, непрерывность диффузии и т. п.

Для определения двух последних факторов, мы выработали быстрый лабораторный метод. Мы произвели несколько числовых расчетов разценок. Получился неожиданный результат, что, с точки зрения сахаровыщелачивания, барабан с простым ходом винта, лучше барабана с двойным ходом.

Этот результат противоречит опыту промышленности.

## I n d e x

Вступление .....	1
Introduction .....	2
Introduction .....	3
Einleitung .....	4
T. Эрдеи-Груз и В. Хорвати: Электролиз растворов комплексных солей серебра. <i>T. Erdey-Grúz und V. Horváthy: Über die Elektrolyse von komplexen Silbersalzlösungen</i> .....	5
Z. Csűrös, I. Géczy und M. Keipert: Untersuchungen mit Katalysatoren, VI. Über Mechanismus und Kinetik der Hydrierung stereoisomerer Äthylenkarbonsäuren. З. Чюреш, И. Геци и М. Кеиперт: Исследования катализаторами, VI.: о механизме и кинетике гидрирования стереоизомерных этиле-карбоновых кислот .....	22
T. Erdey-Grúz und J. Szabó: Über den Zusammenhang der Hydrierungsgeschwindigkeit mit der Menge des Katalysators. Т. Эрдеи-Груз и Й. Сабо: О взаимодействии скорости гидрирования и массы катализатора .....	46
Z. Csűrös, K. Zechť, Gy. Dely und E. Zalay, geb. Somody: Acylderivate des Cyclohexanonoxims, mit besonderer Rücksicht auf die Beckmannsche Umlagerung. З. Чюреш, К. Цех, Д. Дели и Э. Залаи, ур. Шомоди: Ацилдериваты циклогексаноноксимов .....	66
Z. Csűrös, K. Zechť und S. Zech, geb. Binder: Über das schwefelsäure Estersalz des Cyclohexanonoxims. З. Чюреш, К. Цех и Ш. Цех, ур. Биндер: О сернокислой соли кислого эфира циклогексаноноксима .....	83
J. Varga, Gy. Rabó and P. Steingassner: Comparative examination of the contact surface and activity of three dehydrogenation catalysts. Й. Варга, Д. Рабо и П. Штейнгаснер: Сравнительные исследования активности и контактных поверхностей у трех дегидрогенизирующих катализаторов .....	94
Э. Винклер и Й. Сабо: Исследования по синтезу $\beta$ -аланина <i>E. Vinkler and J. Szabó: Attempted synthesis of <math>\beta</math>-alanine</i> .....	103
G. Zemplén und R. Bognár: Synthese des Isobetulosids. Г. Земплени и Р. Богнар: Синтез изобетулозида .....	108
Z. G. Szabó und L. Bartha: Katalytische Studien in der analytischen Chemie. I. З. Г. Сабо и Л. Барта: Каталитические исследования в аналитической химии I. ....	116
D. Kőszegi und É. Salgó: Ein neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Theophyllins und Theobromins mit Dikaliummerkuritetrarhodanid. Д. Кесеги и Э. Шалго: Новый способ при массовых аналитических определениях теофиллина и теобромина при помощи дикалиевортутно-тетрароданида .....	124
G. Fodor and J. Kiss: Configuration of diastereoisomeric 2-aminocyclohexanols and a suggested mechanism for acyl migration $N \rightarrow O$ . Г. Фодор и Й. Киш: Конфигурация диастереоизомерных 2-амино-циклогексанолов и механизм ацилевой миграц $I \rightarrow O$ .....	130
J. Varga, Gy. Rabó and A. Zalai: A comparative study of the promoters of dehydrogenation catalysts. Й. Варга, Д. Рабо и А. Залаи: Сравнительные исследования промоторов дегидрогенизирующих катализаторов .....	137
J. Varga, Gy. Rabó and P. Steingassner: Data on the arrangement of the active centers of chromia-alumina catalysts. Й. Варга, Д. Рабо и П. Штейнгаснер: Данные о расположении активных мест хромоокисных катализаторов, нанесенных на окись алюминия .....	146

<i>G. Fodor, D. Beke and Ö. Kovács</i> : A new synthesis of adrenaline and of related compounds, Part II. Use of hydroxy-aryl-glyoxal bisulfites. Г. Фодор, Д. Беке и Е. Ковач: Новый синтез адреналина и родственных соединений. Часть II. Применение окси-арило-глиоксаль бисульфитов .....	149
<i>Z. Bruckner and G. Schay</i> : Compounds of rubber and resorcinol-formaldehyde resin. З. Брукнер и Г. Шай: Соединения резины и резорцин-формальдегида .....	163
<i>Z. Csűrös, I. Géczy and T. Nógrádi</i> : Investigations on catalysts, VII. The role of the hydrogen pressure in the kinetics and mechanism of catalytic hydrogenations. З. Чюреш, И. Гецци и Т. Ногради: Исследование катализаторов. VII. Кинетика реакции и механизм каталитической гидрогенизации с выяснением давления водорода .....	168
<i>A. Buzágh</i> : Über den Einfluss von polaren und apolaren Verbindungen auf die Haftfähigkeit von Quarzteilchen. А. Бузаг: Влияние полярных и апольярных соединений на способность слипания кварцевых частиц .....	182
<b>III.</b> <i>Vajna and E. Pichler</i> : Действие ионозаменяющих веществ на азотные соединения сахарных сохов <i>S. Vajna and E. Pichler</i> : Verhalten von Stickstoffbestandteilen der Zuckersäfte an Ionenaustauschern .....	196
<i>K. Vas</i> : A new micro-fermentation test. К. Ваш: Новый опыт в области микроброжения .....	207
<i>K. Vas</i> : The effect of age of culture on the glucose fermenting ability of some yeast strains. К. Ваш: Способность сбраживания глюкозы дрожжами в зависимость от возраста, разводку .....	210
<b>Д.</b> <i>Oplatka and K. Vukov</i> : Теоретические и опытные исследования системы закрытых диффузий. <i>Gy. Oplatka and K. Vukov</i> : Theoretische und versuchsmässige Untersuchungen über geschlossene Diffusionssysteme .....	215
<i>J. Kovács, V. Bruckner and I. Kandel</i> : Über die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Benzal-azin. Й. Ковач, Г. Брукнер и И. Кандел: Реакция ангидрида малеиновой кислоты и бензальазина .....	230
<i>G. Zemplén and R. Bognár</i> : Synthese der Melibiose und Allolactose. Г. Земплен и Р. Богнар: Синтез мелибиозы и аллолактозы .....	245
<i>Gy Oplatka</i> : Théorie des systèmes de diffusion divisée en cellules. Д. Оплатак: Теория диффузии, производимой в отделенных ячейках .....	254





Technikai szerkesztő: Dr. Finály István  
Akadémiai Kiadó (Budapest, VI., Sztálin-út 31.) Felelős: Mestyán János

---

Budapest nyomda, Gerlőczy-utca 2. — 6402 — Felelős vezető: Ifj. Puskás Ferenc

Les *Acta Chimica* paraissent en russe, français, anglais et allemand et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les *Acta Chimica* sont publiées sous forme de fascicules qui seront réunis en tomes de 300 à 500 pages. Il paraît, en général, un tome par an.

Les manuscrits, autant que possible écrits à la machine, doivent être envoyés à l'adresse suivante :

*Acta Chimica, Budapest 62, Postafiók 440.*

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est 60 forints par tome.

L'abonnement est effectué auprès de L'entreprise de commerce extérieur des livres et journaux »Kultúra« (Budapest, VIII., Rákóczi-út 5. Compte courant No. 929040) ou les représentants ou dépositaires.

---

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

The *Acta Chimica* appear in numbers of various size, making up volumes of 300—500 pages. Generally one volume is published yearly.

Manuscripts should, if possible, be typed and addressed to :

*Acta Chimica, Budapest 62, Postafiók 440.*

Correspondence to the editors or publishers should be sent to the above address.

The rate of subscription to the *Acta Chimica* is 60 forint a volume. Orders may be placed with »Kultúra« Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VIII., Rákóczi-út 5. Account No. 929040) or with representatives of »Kultúra« abroad.

---

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

Die *Acta Chimica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band von 300—500 Seiten. Im allgemeinen erscheint jährlich ein Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, möglichst mit Maschine geschrieben, an folgende Adresse zu senden :

*Acta Chimica, Budapest 62, Postafiók 440.*

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnement pro Band 60 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultúra« (Budapest, VIII., Rákóczi-út 5. Bankkonto Nr. : 929040) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

Technikai szerkesztő: Dr. Finály István  
Akadémiai Kiadó (Budapest, VI., Sztálin-út 31.) Felelős: Mestyán János

---

Budapest nyomda, Gerlőczy-utca 2. — 6402 — Felelős vezető: Ifj. Puskás Ferenc

ACTA  
CHIMICA  
ACADEMIAE SCIENTIARUM  
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS  
GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, G. SCHAY, E. SCHULEK,  
J. VARGA, G. ZEMPLÉN

REDIGIT  
Z. CSÜRÖS

TOMUS I.

FASCICULUS 2.



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
BUDAPEST, 1951

ACTA CHIM. HUNG.

# ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

## A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA VEGYÉSZETI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG: BUDAPEST, V., GÉZA-UTCA 2.  
KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, VI., SZTÁLIN-ÚT 31.

Az Acta Chimica orosz, francia, angol és német nyelven közöl vegyészeti tudományos értekezéseket.

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, több füzet alkot egy kötetet. Évenként általában egy kötet jelenik meg, 20—30 ív terjedelemben.

A közlésre szánt kéziratok, géppel írva, a következő címre küldendőek

*Acta Chimica, Budapest, V., Géza-utca 2.*

A kéziratok elkészítésére vonatkozó *Tájékoztatót* a munkatársaknak kívánatra díjmentesen küldi meg a szerkesztőség.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80.— Ft, külföldi címre 110.— Ft (6.50 \$). Megrendelhető belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Bpest, VI., Sztálin-út 31, bankszámla 936 550) és az Akadémiai Könyvesboltban (Bpest, V., Váci-utca 22 sz.), külföld számára pedig a »Kultúra« Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VIII., Rákóczi-út 5. Bankszámla: 929 040 sz.), vagy külföldi képviselőinél és bizományosainál.

---

»Acta Chimica« издает трактаты из области химической наук на русском, французском, английском и немецком языках.

»Acta Chimica« выходит в брошюрах разного объема несколько выпусков объединяются в одном томе. (20—30 печатных листов);

Ежегодно предвидено издание одного тома.

Предназначенные для публикации авторские рукописи следует направлять, по возможности машинописью, на следующий адрес:

*Acta Chimica, Budapest, V., Géza-utca 2.*

По этому же адресу направляется и корреспонденция для редакции.

Подписная цена »Acta Chimica« — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет »Kultúra« (*Budapest, VIII., Rákóczi-út 5.* Счет Банка № 929 040. или его заграничные представительства и упор- номоченные.

# ÜBER NEUE DISTERYL-ACETALE UND STERYL-ENOLAETHER. DARSTELLUNG VON TESTOSTERON-ESTERN AUS DEHYDRO-EPIANDROSTERON

ÁRPÁD GERECs und JÁNOS KOLLONITSCH  
(Forschungslaboratorium der Firma Chinoïn, Budapest)

Eingegangen : 27. VI. 1950.

Zur künstlichen Darstellung von Testosteron (VIIa) und Testosteron-Derivaten wurde bisher allgemein Dehydro-epi-androsteron\* (IVa) oder  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion herangezogen.

Ruzicka und Wettstein [1] haben die Darstellung mit folgender Reaktionsreihe durchgeführt: Dehydro-epi-androsteron  $\rightarrow$  Dehydro-epi-androsteron-acetat  $\rightarrow \Delta^5$ -3 $\beta$ -Acetoxy-androsten-17 $\beta$ -ol  $\rightarrow \Delta^5$ -3 $\beta$ ,17 $\beta$ -Diacetoxy-androsten  $\rightarrow \Delta^5$ -3 $\beta$ -Oxy-17 $\beta$ -acetoxy-androsten  $\rightarrow$  Testosteron-acetat. Da die partielle Verseifung des  $\Delta^5$ -3 $\beta$ ,17 $\beta$ -Diacetoxy-androstens nicht eindeutig verläuft, wurde statt dessen auch  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -Acetoxy-17 $\beta$ -benzoyloxy-androsten verwandt. Aus letzterer Verbindung konnte das Testosteron-benzoat in guter Ausbeute erhalten werden [2].

Die zweite Darstellungsweise stammt von Serini und Köster [3]. Diese Forscher haben  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion zu  $\Delta^{3,5}$ -3-Aethoxy-androstadien-17-on umgewandelt, letztere Verbindung zu  $\Delta^{3,5}$ -3-Aethoxy-androstadien-17-ol reduziert und zum Schluss die Enolaether-Gruppe hydrolytisch aufgespaltet.

Mamoli und Vercellone [4] gelang es aus  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion durch biologische Reduktion mit Hefe in guter Ausbeute Testosteron herzustellen. - Es sind noch weitere Darstellungsweisen bekannt, doch sind diese wegen der schlechten Ausbeuten von minderm Wert [5].

Im Hinblick auf die Vorteile, welche das Dehydro-epi-androsteron wegen der leichteren Zugänglichkeit gegenüber dem  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion bietet, haben wir Darstellungsmöglichkeiten für solche neuen Dehydro-epi-androsteron-Derivaten untersucht, die zur Darstellung von Testosteron geeignet erschienen.

Wir haben daher die Herstellung solcher Acetal- und Enolaether-Verbindungen angestrebt, in welchen ein Steroid-Alkohol die Rolle des Alkohols spielt. So glaubten wir zu Verbindungen zu gelangen, in welchen die Reduktion der Oxogruppe in 17-Stellung in alkalischem Medium ohne Weiteres durchgeführt werden kann. Es war zu erwarten, dass die acylierten Derivate der so

\* Dem Vorschlag Fiesers entsprechend bevorzugen wir diese Benennung für  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -Oxy-androsten-17-on. L. F. Fieser und M. Fieser: »Natural Products Related to Phenanthrene«, New York, 1949. S. 364.

gewonnenen Verbindungen bei der Säurehydrolyse nur unter Aufspaltung der Acetal- bzw. Enolaetherbindung reagieren, wobei die Acyloxygruppe in 17-Stellung unverändert bleibt.

Acetale, bzw. Enolaether der Steroid-Ketonen, wie z. B. vom  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion, wurden von *Serini* und *Köster* dargestellt [3]. Aus Steroidalkoholen und einfacheren Oxo-Verbindungen aufgebaute Acetale, bzw. Enolaether waren aber bisher nicht bekannt.

Versuche zur direkten Überführung der Steroidalkohole mit Oxo-Verbindungen in Acetale, bzw. in Enolaether haben wir wegen der relativ geringen Reaktionsfähigkeit der Hydroxyl-Gruppe der Sterole und wegen ihrer Neigung zur Bildung von Aether-Verbindungen [7] unterlassen. *Fodor* versuchte die Synthese des Formaldehyd-methyl-cholesteryl-acetals aus Natriumcholesterylacetal und Monochlor-dimethylether, jedoch ohne Erfolg (Privatmitteilung).

*Geuther* und *Bachmann* [6] beobachteten, dass Formaldehyd-dimethylacetal mit Aethylalkohol im verschlossenen Rohr auf  $120^\circ$  erhitzt kleine Mengen von Formaldehyd-diaethylacetal liefert. Auf diese Beobachtung gestützt, haben wir Steroidalkohole mit Acetalen, bzw. Enolaethern, welche aus einfachen Oxo-Verbindungen und niedrig siedenden Alkoholen aufgebaut sind, in Reaktion gebracht und unsere Versuche derart durchgeführt, dass der freigesetzte niedrigsiedende Alkohol stetig entfernt und dadurch das Gleichgewicht in die Richtung der Bildung der Steroidalkohol-Acetate, bzw. Steroidalkohol-Enolaether verschoben wurde.

Bei unseren Versuchen verwandten wir Keton-Acetale, die bekanntlich weniger stabil sind als Aldehyd-Acetale. Als geeignete Keton-Acetale erwiesen sich die Acetale des Cyklohexanons, so z. B. das Cyklohexanon-diaethylacetal, dessen verhältnismässig hoher Siedepunkt ( $105-107^\circ$  40 mm Hg) Vorteile bei der Durchführung der Reaktionen bot.

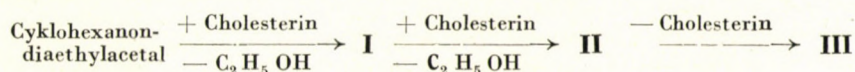
Wir erhitzen Cholesterin und Cyklohexanon-diaethylacetal bei verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen derart, dass wir den durch die Reaktion freigesetzten Aethylalkohol im Laufe der Reaktion abdestillierten. Wurde die Reaktion unter etwa 200 mm Hg Druck und bei  $120-125^\circ$  durchgeführt, so entstand ein gemischtes Acetal **I** durch Austausch der einen Aethoxy-Gruppe des Cyklohexanon-diaethylacetals mit einer Cholesteryloxy-Gruppe. Diese Verbindung bildet farblose Kristalle von Schmp.  $90-95^\circ$ .

Als wir die gleiche Reaktion bei  $130-135^\circ$  und unter atmosphärischem Druck ausführten, trat eine zweite Cholesteryloxy-Gruppe in das Acetal ein und wir erhielten das Cyklohexanon-dicholesteryl-acetal **II**, Schmp.  $177-179^\circ$ .

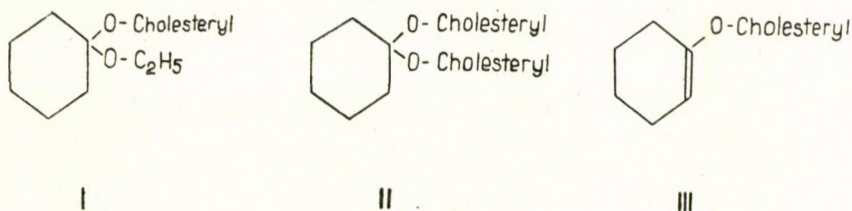
Bei  $180-185^\circ$  lieferten Cholesterin und Cyklohexanon-diaethylacetal eine Verbindung von Schmp.  $110-111^\circ$ , welche gleichfalls, wie die Verbindung **II**, keine Aethoxy-Gruppe enthält und bei der sauren Hydrolyse in 1 Mol Cyklohexanon und 1 Mol Cholesterin zerfällt. Die Verbindung muss also entsprechend der Formel **III** als ein Enolaether betrachtet werden.



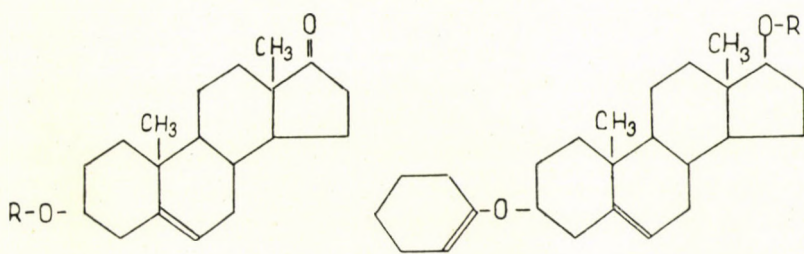
Auf Grund der Temperaturbedingungen bei der Bildung der drei Reaktionsprodukte kann folgende Reaktionsfolge angenommen werden:



Ferner erhielten wir auch aus 1-( $\Delta^1$ -Cyclohexenyl)-aethylaether und Cholesterin durch Erwärmen auf 180-185° und stetigem Abdestillieren des



während der Reaktion freigesetzten Aethylalkohols die Verbindung **III**. Der Aethylaether des Cyclohexanon-enols entsteht aus Cyclohexanon-diaethylacetal durch Erwärmen des Letzteren auf 160-165°. Es darf also angenommen werden, dass im Laufe der Reaktion zwischen Cyclohexanon-diaethylacetal und Cholesterin im Temperaturbereich von 130-135° die Verbindung **II**, dann bei höherer Temperatur (180-185°) unter Cholesterin-Abspaltung Verbindung **III** gebildet wird, und, dass das sich hierbei abgespaltene Cholesterin mit dem sich aus dem überschüssigem Cyclohexanon-diaethylacetal bei 160-165° bildenden 1-( $\Delta^1$ -Cyclohexenyl)-aethyl-aether, gleichfalls zu Verbindung **III** umsetzt.



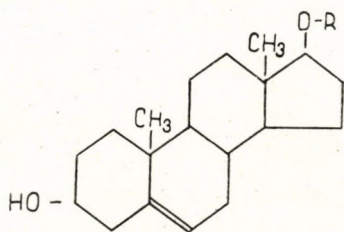
- IV  
 (a) R = H  
 (b) R =  $\Delta^1$ -Cyclohexenyl

- V  
 (a) R = H  
 (b) R = CH<sub>3</sub>CO  
 (c) R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO

Die Verbindungen **I**, **II** und **III** sind beständig gegen Alkali, werden aber durch Erhitzen mit n Salzsäure in wenigen Minuten quantitativ in Cholesterin

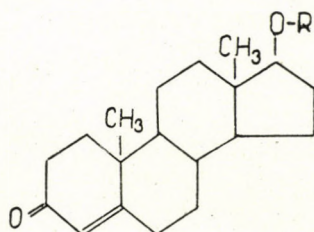
und Cyklohexanon gespalten. Die saure Hydrolyse haben wir als Strukturbe-  
weis der Verbindungen benützt, indem wir die Menge des durch Hydrolyse  
freigesetzten Cholesterins bestimmten.

Auf Grund der obigen Ergebnisse untersuchten wir die Reaktion zwischen  
Dehydro-epi-androsteron und Cyklohexanon-diaethylacetal. Beim Erhitzen  
des Gemisches der Reaktionskomponenten auf 170-180° destillierten beinahe  
2 Mol Aethylalkohol ab und als Reaktionsprodukt erhielten wir in einer Aus-  
beute von mindestens 80-85%  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -( $\Delta^1$ -Cyklohexenyloxy)-androst-17-on  
(**IV b**; Schmp. 180°). Die Struktur der Verbindung wurde ebenfalls durch  
Bestimmung der Menge des durch Hydrolyse in saurem Medium freigesetzten  
Dehydro-epi-androsterons bestätigt. Gegen Alkali ist die Verbindung beständig.



VI

- (a) R = H  
(b) R = CH<sub>3</sub>CO  
(c) R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO



VII

- (a) R = H  
(b) R = CH<sub>3</sub>CO  
(c) R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO

Es muss betont werden, dass die beschriebenen Umsetzungen vollständig  
unterbleiben, wenn im Reaktionsgemisch auch nur Spuren von Alkali anwesend  
sind.

Die Verbindung **IV b** erwies sich als besonders geeignet zur Gewinnung  
von Testosteron-Derivaten. Wird die Verbindung **IV b** einer Reduktion in  
wasserfreiem n - Propylalkohol mit metallischem Natrium unterworfen, so bildet  
sich in quantitativer Ausbeute  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -( $\Delta^1$ -Cyklohexenyloxy)-androst-17 $\beta$ -ol  
(**V a**; Schmp. 162 - 164°). Durch gelindes Erwärmen mit verdünnter wässriger  
Salzsäure liefert **V a** die berechnete Menge von  $\Delta^5$ -Androst-3 $\beta$ , 17 $\beta$ -diol **VI a**.

Verbindung **V a** konnte mit Essigsäureanhydrid oder Propionsäurean-  
hydrid und wasserfreiem Pyridin bei Zimmertemperatur ohne Weiteres in  
 $\Delta^5$ -3 $\beta$ -( $\Delta^1$ -Cyklohexenyloxy)-17 $\beta$ -acetoxy-androst-17 $\beta$ -ol, bzw. in  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -( $\Delta^1$ -Cyklo-  
hexenyloxy)-17 $\beta$ -propionyloxy-androst-17 $\beta$ -ol umgewandelt werden (**V b**; Schmp.  
142 - 145°, bzw. **V c**; Schmp. 121 - 124°).

Die Verbindungen **V b** und **V c** können durch Erhitzen mit verdünnter  
Salzsäure schon in einigen Minuten quantitativ zu Cyklohexanon und  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -

Oxy-17 $\beta$ -acyloxy-androsten **VI** gespalten werden. Auf diese Weise wurden die aus der Literatur bereits bekannten Derivate **VI b** und **VI c** gewonnen. Dies erhellt nicht bloss aus dem Vergleich der Schmelzpunkte und den Werten des Drehungsvermögens, sondern auch aus dem Befund, dass ihre Oxydation nach *Oppenheimer* die bereit bekannten Testosteron-ester **VII b** und **VII c** liefert.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

(Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.)

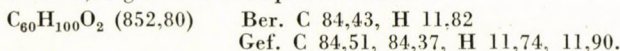
##### Cyklohexanon-aethyl-cholesteryl-acetal **I**.

In einem mit eisgekühlter Vorlage verbundenen Rundkolben wurden 3,86 g Cholesterin und 3,5 ml Cyklohexanon-diaethyl-acetal vermischt und unter ungefähr 200 mm Hg Druck im Ölbad bei 125° eine Stunde lang erhitzt. Es wurden ungefähr 0,64 g einer nach Alkohol riechenden Flüssigkeit abdestilliert. Der Rückstand zerfiel, nach Versetzen mit 40 ml 1—2% Pyridin enthaltendem, wasserfreiem Aceton, in eine ölige Kristallmasse. Nach Abkühlen im Kältgemisch wurde die Mutterlauge abgossen und die Kristallmasse nochmals mit pyridinhaltigem, wasserfreiem Aceton zerrieben. Derart erhielten wir schneeweisse Kristalle, die abfiltriert und mit Aceton gewaschen wurden. Ausbeute 3 g, Schmp. 86 - 89°. Eine, aus einem anderen Versuch erhaltene Substanz wurde auf folgende Weise umkristallisiert: 1 g der Substanz lösten wir in 2,5 ml Petrolaether (Sdp. 50 - 65°) und versetzten die Lösung mit 4,8 ml pyridinhaltigem Aceton. Es dauerte zwei Tage, bis annähernd die Hälfte des Lösungsmittels verdunstete, und sich die Substanz in schöne Nadeln kristallisierte, welche nach Sintern bei 85° bei 90-95° schmolzen.

Hydrolyse des Rohproduktes: 0,5 g wurden mit 2 ml n Salzsäure auf dem kochenden Wasserbad 10 Minuten lang erhitzt. Anfangs erweicht die Substanz, dann zerfällt sie zu feinen Cholesterin-Kristallen, die in quantitativer Ausbeute abgesondert werden konnten. Aus der Mutterlauge konnte Cyklohexanon in Form seines Semicarbazons abgeschieden werden.

##### Cyklohexanon-dicholesterylacetal **II**.

3,86 g Cholesterin und 5 ml Cyklohexanon-diaethylacetal wurden in einem mit absteigendem Kühlrohr und Vorlage verbundenem Rundkolben bei atmosphärischem Druck im Ölbad bei 130 - 135° eine Stunde lang erhitzt. Dann destillierten wir das überschüssige Cyklohexanon-diaethylacetal unter 1—2 mm Hg Druck bis auf 100° Ölbadtemperatur ab. Der Rückstand wog 4,59 g (ber. 4,26 g). Dieser Rückstand wurde in 8 ml Benzol gelöst und mit 40 ml, 1% Pyridin enthaltendem Isopropylalkohol versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert, mit einem Benzol-Isopropylalkohol-Gemisch und dann mit Methanol gewaschen. Ausbeute: 0,47 g Rohprodukt, Schmp. 173 - 175°. Aus 60 ml 0,5% Pyridin enthaltendem Aethylacetal kristallisierten 0,32 g **II** aus. Schmp. 177 - 179°.

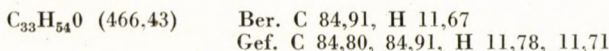


Hydrolyse: 0,10 g **II** wurde mit 1,5 ccm n Salzsäure 3—4 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Ausbeute: 0,08 g Cholesterin, ber. 0,09 g.

##### $\Delta^1$ -Cyklohexenyl-cholesteryl-aether **III**.

a) Aus Cyklohexanon-diaethylacetal und Cholesterin:

3,86 g Cholesterin und 3,5 ml Cyklohexanon-diaethylacetal wurden bei atmosphärischem Druck im Ölbad erhitzt. Zuerst hielten wir die Temperatur des Bades eine halbe Stunde lang auf 135 - 140°, dann eine viertel Stunde lang auf 175-180° und schliesslich dreiviertel Stunden lang auf 180 - 185°. Es destillierten 1,25 g einer nach Alkohol riechenden Flüssigkeit ab. Der nach dem Abkühlen kristallinisch erstarrte Rückstand wurde mit 30 ml 2% Pyridin enthaltendem wasserfreiem Aceton verrührt, filtriert und die Kristalle mit 10 ml Aceton gewaschen. Wir erhielten 3,66 g **III**, Schmp. 106 - 109°. Aus 7 ml ungefähr 0,5% Pyridin enthaltendem Aethylacetal umgelöst, wurden 3,12 g reine Substanz gewonnen, Schmp. 110 - 111°, ( $\alpha_D^{20} = -38^\circ$  (Benzol)).



Hydrolyse: 0,5 g **III** wurden mit 1 ml n Salzsäure 5 Minuten lang auf 70° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit 0,15 g Semicarbazid-HCl und 0,5 g krist. Natriumacetat versetzt. Nach einviertelstündigem Rühren bildete sich ein dicker Kristallbrei, der abfiltriert wurde. Die mit Wasser gründlich gewaschene und getrocknete Substanz (0,57 g) bildete ein aus Cholesterin und Cyklohexanonsemicarbazon bestehendes Gemisch (ber. 0,581 g). Das Cholesterin wurde mit 20 ml Petroläther (Sdp. 50-65°) ausgelöst. Der unlösliche Teil wog 0,15 g und erwies sich als Cyklohexanonsemicarbazon (ber. 0,166 g). Nach dem Eindampfen der Mutterlauge erhielten wir 0,41 g Cholesterin (ber. 0,415 g), Schmp. 147-148°.

b) Aus  $\Delta^1$ -Cyklohexenyl-äthyl-äther und Cholesterin:

3,86 g Cholesterin und 3 ml  $\Delta^1$ -Cyklohexenyl-äthyl-äther erhitzen wir zuerst eine viertel Stunde lang bei 135-140° und einunddreiviertel Stunden bei 165-170°. Nach dem Behandeln mit Aceton erhielten wir, wie oben beschrieben, 3,46 g eines Rohproduktes vom Schmp. 104-108°, das nach dem Umkristallisieren bei 109-111° schmolz.

$\Delta^1$ -Cyklohexenyl-äthyl-äther stellen wir in folgendermassen dar: 17,2 g Cyklohexanon-diaethylacetal wurden in einem Destillierkolben im Ölbad erhitzt, u. zw. eine Stunde lang bei 150-155°, und dann eine Stunde lang bei 160-165° Badtemperatur. Insgesamt destillierten 3,78 g einer alkoholhaltigen Flüssigkeit ab. Der Rückstand wurde zuerst bei 45 mm Hg Druck (Sdp. etwa 50°), dann bei atmosphärischem Druck abdestilliert. Sdp. 153-163°.

$\Delta^5$ -3 $\beta$ -( $\Delta^1$ -Cyklohexenyloxy)-androst-17-on **IVb**.

1 g Dehydro-epi-androsteron und 1,2 ml Cyklohexanon-diaethylacetal wurden im Ölbad erhitzt. Eine halbe Stunde lang hielten wir die Temperatur des Bades auf 130-140°, dann eine viertel Stunde lang auf 175-180° und schliesslich dreiviertel Stunden lang auf 180-185°. Die Menge des Destillates wog 0,41 g. Der Rückstand, der nach dem Abkühlen kristallinisch erstarrte, wurde mit 1 ml pyridinhaltigem Methanol zerrieben, abfiltriert und die Kristalle fünfmal mit je 0,5 ml pyridinhaltigem Methanol gewaschen. Wir erhielten 1,08 g eines Rohproduktes vom Schmp. 161-168° (Sintern bei 157°). Aus etwa 200 ml, 1,5% Pyridin enthaltendem abs. Alkohol kristallisierte das Produkt in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 178-180°; die Schmelze wurde erst bei 183° vollständig klar. ( $\alpha$ )<sub>D</sub><sup>20</sup> = -6° (Benzol).

$C_{25}H_{36}O_2$  (368,29) Ber. C 81,45, H 9,85  
Gef. C 80,38, 80,31, H 9,94, 9,52

$\Delta^5$ -3 $\beta$ -( $\Delta^1$ -Cyklohexenyloxy)-androst-17- $\beta$ -ol **Va**.

In einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben wurde in 20 ml aus Magnesium abdestilliertem n-Propanol ein Bruchteil von 1 g metallischem Natrium, dann 1 g der Verbindung **IVb** gelöst. Der Reaktionskolben wurde in ein auf 100° erhitztes Bad getaucht, und dann die Lösung innerhalb dreiviertel Stunden in 15-16 Portionen mit dem restlichem Teil des 1 g Natriums versetzt. Nach fortgesetztem Erhitzen bei 100° löste sich das Natrium in etwa 15 Minuten auf. Dann wurde die Lösung abgekühlt und in 120 ml Wasser gegossen, woraufhin das Produkt in flockigem, teilweise kristallinem Zustand ausschied. Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen erhielten wir 0,97 g eines Rohproduktes vom Schmp. 161-163° (Sintern bei 154°). Aus 1-2% Pyridin enthaltenden abs. Alkohol umkristallisiert, ergab sich eine aus feinen, nadelförmigen Kristallen bestehende Substanz.

Schmp. 162-164°, ( $\alpha$ )<sub>D</sub><sup>20</sup> = -52° (Benzol).

$C_{25}H_{38}O_2$  (370,31) Ber. C 81,01, H 10,34  
Gef. C 80,57, 80,51, H 10,43, 10,32

Hydrolyse: 0,1 g der Substanz wurde mit 1 ml n Salzsäure 5 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Ausbeute: 0,07 g  $\Delta^5$ -Androst-3 $\beta$ , 17 $\beta$ -diol (ber. 0,07 g). Schmp. 150-158°. Schmp. nach Sublimation 173-175°. Die Substanz ergab keine Schmelzpunktdepression mit einem authentischem Präparat anderer Herkunft.

$\Delta^5$ -3 $\beta$ -( $\Delta^1$ -Cyklohexenyloxy)-17 $\beta$ -acetoxy-androst-17 **Vb**.

0,45 g der Verbindung **Va** wurden in 2,25 ml wasserfreiem Pyridin gelöst, mit 0,45 ml Essigsäureanhydrid versetzt und eine Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde die Lösung in 10 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Wir erhielten 0,46 g der rohen Acetylverbindung **Vb** vom Schmp. 130-135°. Aus pyridinhaltigem abs. Alkohol umkristallisiert, schmolz die Verbindung bei 142-145°.

$C_{27}H_{40}O_3$  (412,32) Ber. C 78,85, H 9,77  
Gef. C 78,62, 78,52, H 9,83, 9,79

$\Delta^5$ -3 $\beta$ -Oxy-17 $\beta$ -acetoxy-androsten **VIIb** und Testosteron-acetat **VIIIb**.

0,27 g der Verbindung **Vb** wurden mit 1 ml n Salzsäure etwa eine halbe Minute lang unter Rühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Gemisch wurde dann abgekühlt, abfiltriert, die Kristalle mit Wasser gewaschen und getrocknet. Wir erhielten derart 0,21 g der Verbindung **VIIb** vom Schmp. 146-147°.

0,20 g dieser Verbindung wurden in 3,3 ml wasserfreiem Aceton gelöst, mit 0,66 g tert-Aluminiumbutylat und 18 ml wasserfreiem Benzol versetzt und 11 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen mit n Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Benzols unter vermindertem Druck erhielten wir 0,26 g eines kristallinen Rückstandes, der nach dem Verreiben mit 0,5 ml Petroläther (Sdp. 50-65°) abfiltriert und mit wenig Petroläther gewaschen wurde. Derart gelangten wir zu 0,12 g schneeweißem, kristallinem Testosteron-acetat **VIIIb** vom Schmp. 139-141°, ( $\alpha$ )<sub>D</sub><sup>20</sup> = +88° (abs. Alkohol).

$\Delta^5$ -3 $\beta$ -( $\Delta^1$ -Cyklohexenyloxy)-17 $\beta$ -propionyloxy-androsten **Vc**.

26,15 g der Verbindung **Va** wurden in 312 ml absol. Pyridin gelöst, mit 36 ml Propionsäureanhydrid versetzt und 34 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann in einen Liter Wasser gegossen, worauf ein anfangs öliges, dann kristallin erstarrender Niederschlag ausschied. Das Gemisch wurde zuerst mit etwa 60 g Natriumbicarbonat neutralisiert, dann zweimal mit insgesamt 150 ml Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroform-Lösung mit Wasser gewaschen. Nach Entwässerung der Lösung wurde unter vermindertem Druck das Chloroform, dann bei 1 mm Hg Druck und etwa 50° Badtemperatur das Pyridin abdestilliert. Der kristalline Rückstand wog 29,1 g. Aus 170 ml absol. Alkohol umkristallisiert, erhielten wir 23,45 g **Vc** vom Schmp. 121-124°, ( $\alpha$ )<sub>D</sub><sup>20</sup> = -60° (Benzol).

C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub> (426,34) Ber. C 78,81, H 9,93  
Gef. C 79,02, 78,82, H 10,21, 10,05

$\Delta$ -3 $\beta$ -Oxy-17 $\beta$ -propionyloxy-androsten **VIc** und Testosteron-propionat **VIIIc**.

200 ml n Salzsäure erwärmt wir auf 70° und versetzten dieselbe unter Rühren portionsweise mit 23,45 g der fein pulverisierten Verbindung **Vc**. Die Suspension wurde dann bei 80° 5 Minuten lang umgerührt. Nach Abkühlen des Gemisches wurde das kristalline Produkt abfiltriert, mit Wasser säurefrei gewaschen, unter vermindertem Druck über Calciumchlorid und schliesslich über Phosphorpentoxid getrocknet. Derart erhielten wir 19,65 g der Verbindung **VIc** in rohem Zustande (ber. 19,20 g), Schmp. 154° nach Sintern bei etwa 120°.

19,65 g des Rohproduktes lösten wir in 1735 ml wasserfreiem Benzol und versetzten die Lösung mit 64,5 g tert. Aluminiumbutylat und 325 ml reinem, wasserfreiem Aceton. Nach elfstündigem Kochen unter Rückfluss wurde das Gemisch abgekühlt, zweimal mit insgesamt 1800 ml 2 n Schwefelsäure und zum Schluss mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach Entwässerung der Lösung mit Natriumsulfat wurde das Chloroform unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Menge des aus öligen Kristallen bestehenden Rückstandes betrug 19,28 g. Aus Petroläther (Sdp. 50-65°) umkristallisiert, erhielten wir 13,1 g des Testosteron-propionats vom Schmp. 117-119°. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere 2-3 g entzogen werden.

Zwecks weiterer Reinigung lösten wir 92,5 g des Produktes in 212 ml heissem Methanol und versetzten die Lösung mit 67 ml warmem Wasser. Nach dem Abkühlen kristallisierte sich das Testosteron-propionat in schönen Kristallen aus, die abfiltriert und mit 80 ml 70 proc. wässriger Methanol gewaschen wurden. Auf diese Weise wurden 80 g eines Reinproduktes erzielt, Schmp. 120-121°, ( $\alpha$ )<sub>D</sub><sup>20</sup> = +82° (abs. Alkohol).

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden aus Sterolen und Cyklohexanon aufgebaute, bisher unbekanntes Acetal- und Enolaether-Verbindungen dargestellt. Der aus Cyklohexanon und Dehydro-epi-androsteron aufgebaute Enolaether wurde als Ausgangsverbindung zu einer neuen Testosteron-Synthese verwandt. Derart wurden Testosteron-acetat und Testosteron-propionat dargestellt.

SCHRIFTTUM

1. L. Ruzicka und A. Wettstein: Helv. **18**, 1264 (1935).
2. L. Ruzicka, A. Wettstein und H. Kägi: Helv. **18**, 1478 (1935).
3. A. Serini und H. Köster: Ber. **71**, 1766 (1938).

4. *L. Mamoli und A. Vercellone*: Ber. **70**, 2079 (1937).
5. *U. Westphal*: Ber. **70**, 2136 (1937).
6. *A. Geuther und A. Bachmann*: Ann. **218**, 44 (1883).
7. *C. E. Bills und F. G. MacDonald*: Journ. Biol. Chem. **72**, 1—11 (1927).

О НОВЫХ ДИСТЕРИЛ-АЦЕТАЛЯХ И СТЕРИЛ-ЭНОЛЭФИРАХ.  
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕСТОСТЕРОНЭФИРОВ ИЗ ДЕГИДРО-ЭПИ-АНДРОСТЕРОНА.

Арпад Гереч и Янош Коллонич

(Исследовательская лаборатория завода «Хиноин», Будапешт.)

Поступило: 26. VI. 1950.

ВЫВОДЫ

Авторы получили построенные из стеролов и циклогексанона ацетали и энол-эфиры неизвестного до сих пор типа. Из этих эфир дегидро-эпи-андростерона и энол-циклогексанона использовали в качестве исходного вещества при получении нового тестостерона, ацетата и пропионата тестостерона.

# SPEKTRALANALYTISCHE BESTIMMUNG DER VERUNREINIGUNGEN IM ALUMINIUM UND SEINEN LEGIERUNGEN

TIBOR TÖRÖK

(Spektralanalytisches Laboratorium der Rákosi Mátyás-Werke, Budapest)  
*Eingegangen: 1. VII. 1950.*

Die in Spuren vorhandenen metallischen Verunreinigungen des Aluminiums sind von entscheidendem Einfluss auf die Korrosion und Leitfähigkeit desselben. Anwesenheit von Kupfer und Zink befördert die Korrosion [1], Spuren von Mangan, Chrom, Vanadium und Titan vermindern die Leitfähigkeit [2]. Für die Verunreinigungen des 99,5%-igen Leitaluminiums bestimmen die deutschen Materialnormen (DIN 1712) folgendes:  $\text{Cu} + \text{Zn} < 0,05\%$ ,  $\text{Ti} + \text{V} + \text{Cr} < 0,03\%$ . Die amerikanische Vorschrift (ASTM B24—35T) erlaubt für Mg, Mn, Zn, Ti, Ni höchstens je 0,03%, für Cu höchstens 0,05%, für alle anderen Verunreinigungen ausser Fe, Si und den vorher genannten Elementen insgesamt 0,10%. Für das zur Erzeugung von Leitungen dienende legierte Aluminium sind für die die Leitfähigkeit störenden Elemente Mn, V, Ti und Cr ähnliche Vorschriften gültig.

Über die spektralanalytische Bestimmung der Spurenelemente im Aluminium finden sich im Fachschrifttum nur spärliche Angaben [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Nachstehend werden die Bestimmungsmethoden der technisch wichtigsten Spurenelemente Cu, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Ni und Mg beschrieben. Im ersten Teil dieser Arbeit werden die für sämtliche Bestimmungen gültigen allgemeinen Gesichtspunkte, sowie die Frage der Proben, der Anregung und die theoretischen und praktischen Fragen der Auswertung erörtert. Im zweiten Teil werden die bei den verschiedenen Elementen nötigen Abänderungen des Verfahrens beschrieben und schliesslich eine zusammenfassende Arbeitsvorschrift mitgeteilt.

## Allgemeine Gesichtspunkte des Analysenverfahrens

### *Herstellung der Vergleichs- und Analysenproben*

Zur Durchführung der Analysen sind vor allem entsprechende Vergleichsproben nötig. Diese wurden aus auf chemischen Wege genau analysierten Vorlegierungen, durch Legieren mit spektroskopisch geprüften 99,998%-igen Aluminium bereitet. Um einschlägige Analyseergebnisse zu erreichen ist es unumgänglich notwendig — wie aus Späterem ersichtlich wird — die Proben in speziellen mit Kupferfütterung versehenen Spektralkokillen zu giessen. In diesem Falle erkalten die gegossenen Elektroden sehr rasch, sie erhalten eine Feinstruktur und die Verunreinigungen sind homogen verteilt.

Bei der Funkenanregung, besonders aber bei der Bogenanregung, muss nach jeder Benutzung, von der Elektrode eine grössere Menge abgedreht wer-

den, da hauptsächlich bei der Bogenanregung tiefe Krater entstehen und die Zusammensetzung der Probe bis in beträchtlich tiefen Schichten verändert wird.

### *Theoretische Gesichtspunkte der Anregung*

Wenn die auf gleiche Metaldampfmenge zufallende Anregungsenergie einen bestimmten Wert nicht überschreitet, wird die überwiegende Mehrheit der Atome aus dem Grundzustande nur bis zum ersten, bzw.  $n$  edrigsten Energieniveau angeregt. Hieraus folgt, dass das Spektrum des ausgestrahlten Lichtes hauptsächlich aus den Grundlinien (Letzte Linie, Persistent lines, Raies Ultimes) besteht, welche auch die analytisch empfindlichsten Linien sind. Wird aber die Anregungsenergie gesteigert, so werden auch höhere Energieniveaus angeregt, diesen entsprechen sehr viele Termkombinationen, d. h. Spektrallinien auch im Falle je eines Atomes; demzufolge wird die Zahl der Atome, welche dieselbe Spektrallinie ausstrahlen, verhältnismässig bedeutend kleiner sein als im ersten Falle.

Aus dieser Vorstellung ist einleuchtend, dass im vorliegenden Falle — wenigstens bei der Bestimmung der schwieriger nachweisbaren Verunreinigungen — die Wahl auf Anregung mit geringerer Energie fallen muss. Die gesamte Anregungsenergie, also die Arbeit des Stromes im Analysenbogen oder in der Funkenstrecke ist das Produkt der durchlaufenden Ladung und Bogen- spannung  $Q \cdot V$ . Wie bekannt ist der elektrische Funken, ebenso wie der einfache Bogen ein mit etwa 30—50 V Spannung brennender Bogen. Die gesamte Anregungsenergie ist also in beiden Fällen  $Q$  proportional. Da jedoch das Anregen der Atome und Ausstrahlen ihrer überschüssigen Energie in endlicher Zeit erfolgt, ergibt sich, dass die Bedingungen der Anregung auf dieselbe anzuregende Dampfmenge durch  $dQ/dt$  gekennzeichnet werden können. Es ergibt sich nun, dass die augenblickliche Stromstärke und die anzuregende Dampfmenge den Charakter des Spektrums bestimmen. Während man im Falle der Bogenanregung mit 1—30 Amp Stromstärke rechnen muss, ist die augenblickliche Stromstärke der in der Spektralanalyse gebräuchlichen Funkenerzeugern — neben den üblichen Daten — viele hundert, sogar mehr als tausend Amp. Diese augenblickliche Stromstärke kann man durch Einschalten einer Selbstinduktion in den Entladungskreis sehr vermindern, da laut der für Schwingungskreise gültigen Gleichung  $T = 2\pi \sqrt{LC}$   $T$  zunimmt und die gleiche Kondensatorladung  $Q$  in längerer Zeit durch die Funkenstrecke läuft, somit wird das Verhältnis  $dQ/dt$  kleiner d. h. die augenblickliche Stromstärke sinkt. Dieser Wert kann aber die bei den Funkenerzeugern gebräuchlichen elektrischen Angaben vorausgesetzt nicht auf die Stromstärke gewöhnlicher Bogenentladung vermindert werden, selbst wenn man die grössten gebräuchlichen  $L$ -Werte anwendet. Die gebildete bzw. anzuregende Dampfmenge ist im Falle einer Funkenanregung bedeutend geringer, als bei der Bogenanregung. Die Ursache besteht darin,



dass im erstem Falle die Dauer der Entladung  $10^{-4}$  sec ist, hierauf folgt eine hundertmal längere Abkühlungszeit und es entsteht so an der Oberfläche der Elektrode nur eine örtliche Erhitzung. Bei der Bogenanregung ist dagegen die Brenndauer  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  sec, wodurch die Elektrode auch in ihren tieferen Schichten stark erhitzt wird und so bedeutend mehr Dampf entsteht als in dem ersten Falle. Bei der Bogenanregung ist die der Dampfmengeneinheit zufallende Energie viel geringer, als bei der Funkenanregung. Hieraus ist ersichtlich, dass dem getrachteten Ziel eine grosse Selbstinduktion benützende Funkenanregung bzw. im Falle schwieriger nachweisbarer Verunreinigungen eine Bogenanregung am besten entsprechen werden.

Bei der Bogenanregung aber besteht die Gefahr, dass eine fraktionierte Destillation zustande kommen kann, da die starke Erhitzung sich auch in die tieferen Schichten der Elektrode erstreckt und so gelangen die leichter flüchtigen Metallspuren anfangs in anomaler Menge in den leuchtenden Dampfraum. Auf dieser Tatsache beruht die empfindlichste Methode der Spektralanalyse, der Erhitzungsanalyse, welche zwar äusserst empfindlich aber zur Erzielung genauer Analysen nicht anwendbar ist. Quantitativen Zwecken entspricht das Abreissbogenverfahren am besten, da jeder Entladung von der Grössenordnung  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  sec eine etwa zehnmal längere Abkühlungszeit folgt. An dies knüpft sich ein weiterer Vorteil, dass nämlich die Bildung der störend wirkenden, schwerer dissoziierenden Oxyde und Nitride hiedurch zurückgedrängt wird und ihre reichen Bänder, welche bei grösserer Intensität die schwachen Linien der Spurenelemente abdecken, schwächer werden. Die geringere Erhitzung vermindert auch die Intensität der aus oben erwähnten Gesichtspunkten gefährlichen, kontinuierlichen Untergrundspektrums, welches von den glühenden Metallspitzen und den in der Bogenbahn fliegenden glühenden Metallteilchen geliefert wird. Diese Strahlung fällt hauptsächlich in das Sichtbare und langwellige Ultraviolett.

#### *Praktische Durchführung der Abreissbogenanregung*

Früher verwendete man einen mechanischen Gleichstrom-Abreissbogen, seit längerer Zeit werden aber die mit fixierten Elektroden ausgerüsteten, elektrisch gesteuerten Wechselstromgeräte bevorzugt. Im Fachschrifttum sind verschiedene Durchführungen beschrieben, [10, 11], so von *Van Calker* [12], *R. Schmidt* [13], *N. S. Svetinski* [14], *K. Pfeilsticker*, [15], *O. Findeisen* [16], usw. Im wesentlichen besteht das Verfahren darin, dass dem gewöhnlichem Arbeitsstrom von 50 Perioden ein Tesla-Strom überlagert wird um eine stetige Ionisation zu erreichen, daher entsteht ein Wechselstrombogen. Durch diese Methode wird der schwer zugängliche Gleichstrom von 100—200 V Spannung überflüssig. Das Unterbrechen des Teslastromes liefert einen elektrisch gesteuerten Abreissbogen. Der Unterbrecher wird am einfachsten in den ersten Primär-

kreis des, an das Netz angeschlossenen Teslakreises, eingeschaltet und somit wird statt dem Arbeitsstrom nur ein Strom von kleiner Intensität unterbrochen, was leichter durchführbar ist.

Die als beste befundene Schaltung (Abb. 1.) steht der *Calker'schen*, bzw. *Pfeilsticker'schen* am nächsten. Der obere Teil der Abbildung veranschaulicht den Arbeitsstromkreis, der untere die zur Erzeugung des Teslastromes dienenden Stromkreise. Die Betriebsdaten des Arbeitsstromes zeigen die mit *V* und *A* bezeichneten Volt- und Amperemeter an. Die Stromstärke wird mit dem in Reihe geschalteten Widerstand von 10 Ohm geregelt. Den über die 1 mHy Drossel-

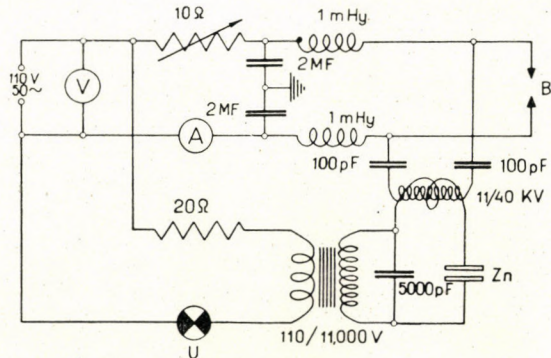


Abb. 1. Schaltungsschema der Abreissbogen-Vorrichtung.

spulen allenfalls zurückgelangenden Tesla-Strom schliessen die beiden Kondensatoren von je 2 MF kurz, wodurch das zurückfliessen desselben in das Netz verhindert wird. Im Primärkreis des Transformators von 11 KV befindet sich ein konstanter Dämpfungswiderstand von 20 Ohm und ein regelbarer Drehschalter *U* mit in der Zeit konstanter jedoch abänderbarer Umdrehungszahl. Die Umdrehungszahl des Drehschalters konnte bei den Versuchen von 24—820 Umdrehungen pro Minute geändert werden. Die Schaltung und Unterbrechung bzw. das Zeitverhältnis der Bogen- und Abkühlzeiten konnte bei jeder Drehzahl zwischen den Grenzen 1 : 1 bis 1 : 50 beliebig eingestellt werden. Vom Transformator von 110/11 000 V wird der Kondensator von 5000 pF Kapazität aufgeladen und so entstehen bei der Entladung zwischen den mit *Zn* bezeichneten Zinkscheiben Schwingungen von höher als  $10^6$  Hz. Anstatt Zink kann man auch Wolfram oder Neusilber Funkenstrecken verwenden. Diesen Strom transformiert der Tesla-Transformator<sup>1</sup> auf etwa 40 KV.<sup>1</sup> Gegenüber dem effektiven Wert von 110 V bedeuten die Werte von 11 KV und 40 KV eine ungefähre Scheitelspannung bei Berücksichtigung des im Widerstand von 20 Ohm entstandenen Spannungsabfalles. Der Tesla-Strom gelangt auf die Analysen-Bogenstrecke *B* durch die Kondensatoren von 100 pF. Dieselben Kondensatoren

<sup>1</sup> Die Hauptdaten des Tesla-Transformators sind: Primärwindungszahl 8, Durchmesser 80 mm, Secundärwindungszahl 300, Durchmesser 50 mm.

verhindern auch den Kurzschluss des Arbeitsstromes durch der Secundärteil des Tesla-Transformators.

Um die richtige Einstellung des Wechselstromabreissbogens und dessen Betrieb kennen zu lernen ist es notwendig mit den Einzelheiten seiner elektrischen Funktion vertraut zu werden. Den Versuchen gemäss ist zur gebräuchlichen 2 mm Funkenstrecke im allgemeinen wenigstens 60 V Spannung erforderlich, um den Bogen durch Tesla-Entladung zu zünden. Nach der Zündung fällt die Bogenspannung auf etwa 30 V. Der schon brennende Bogen wird selbstverständlich solange bestehen, bis die auf die Elektroden geschaltete Spannungsdifferenz nicht geringer wird als die Bogenspannung. Die Zünd- sowie die Bogenspannung ändern sich verhältnismässig wenig bei der Änderung

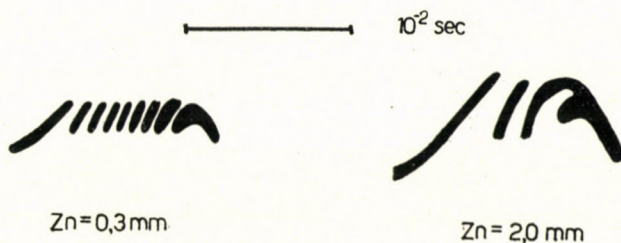


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Klemmenspannung des 5000 pF Kondensators bei verschiedenen Knallfunkenstrecken.

der Bogenstrecke, sie steigen aber bei Verminderung der Stromstärke infolge der negativen Charakteristik des Bogens an. Weitere wesentliche Erscheinungen sind die zur Entstehung des Teslastromes führenden Umstände. Sobald der Spannungsunterschied an den Klemmen des 5000 pF-Kondensators die zum Durchschlagen der Knallfunkenstrecke  $Z_n$  nötige Spannung erreicht, spielt sich eine Hochfrequenz-Entladung ab und gleichzeitig entstehen zwischen den Elektroden Tesla-Entladungen. Wenn die Knallfunkenstrecke verhältnismässig klein ist, wird der Kondensator in einer halben Periode mehrmals geladen und entladen. Das Oszillogramm<sup>2</sup> der Kondensatorspannung ist in Abb. 2. dargestellt. Es muss noch bemerkt werden, dass die Phasenverschiebung zwischen der Primärspannung d. h. der 110 V Netzspannung und der 11 KV-Spannung praktisch als  $180^\circ$  anzusehen ist, da der 110/11 000 V Transformator kein streuender, sondern ein mit gutem Wirkungsgrad arbeitender Messtransformator ist. Da die Polarität der 11 KV-Spannung im vorliegenden Falle keine Bedeutung hat, kann man diese als eine übereinstimmende Phase betrachten. Wenn die erste Kondensator bzw. Tesla-Entladung erfolgt, sobald die Arbeitsspannung die zur Zündung genügenden 60 V erreicht bzw. überschreitet, wird der Bogen gezündet und er wird solange brennen, bis die Arbeitsspannung nicht unter die Bogenspannung d. h. unter 30 V sinkt. Aus dem in Abb. 2. dargestelltem,

<sup>2</sup> Bei der Aufnahme der Oszillogramme hat mein Arbeitsgenosse Dr. B. *Weszprémy* mitgewirkt.

mittels Kathodenstrahl-Oszillographen aufgenommenem Oszillogramm ist ersichtlich, dass der erste Knallfunkenstrecken-Durchschlag immer zur selben Zeit bzw. bei allen gleichen Arbeitsspannungswerten erfolgt, es ändert sich nur die Anzahl der Ladungen und Entladungen, im ersten Fall von 8 auf 9, im zweiten Falle von 2 auf 3. Im vorliegenden Falle hat dies jedoch keine Bedeutung, da der Bogen immer durch die erste Tesla-Entladung gezündet wird. Die Entfernung der Knallfunkenstrecke wird daher so eingestellt, dass der

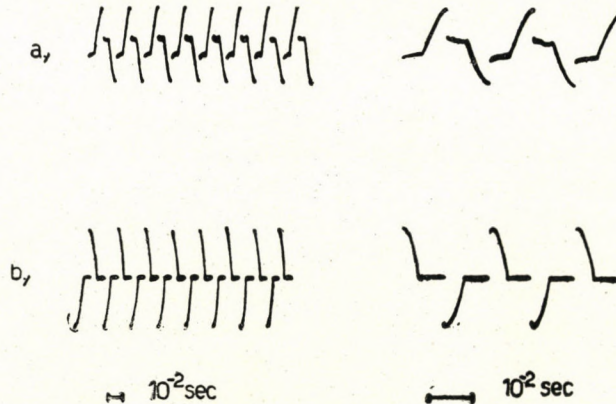


Abb. 3. a) Spannungverlauf und b) Stromverlauf des Bogens.

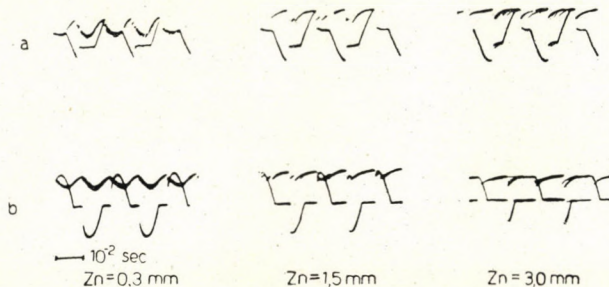


Abb. 4. Oszillogramme der Spannung a) und des Stromes b) des Bogens, sowie der Teslastörungen bei verschiedenen Knallfunkenstrecken.

erste Kondensatorüberschlag erst eintritt, wenn die Arbeitsspannung die Zündspannung in der Bogenstrecke schon sicher erreicht hat. Den Fall der einzigen Entladungsreihe einzustellen ist nicht ratsam, da deren Zeitpunkt unsicher ist, weil sie auf dem flachen Teile der Sinuskurve eintritt. Zu den Analysen wurde eine Zn Funkenstrecke von 1,5 mm gewählt, wobei 3—4 Entladungen entstehen. Den zeitlichen Verlauf der auf der Analysenbogenstrecke herrschenden Arbeitsspannung und des Arbeitstromes zeigen die Oszillogramme der Abb. 3. Die Kurven der Abb. 4. wurden mit einem zweistrahligem Oszillographen aufgenommen. Die von den Tesla-Entladungen stammenden, induktiv übertragenen Störungen wurden gleichzeitig aufgenommen. Auf diesem Oszillogramm kann

der Zeitpunkt der Zündung gut beobachtet werden. Die Abbildung zeigt auch, dass die effektive Stromstärke mit der Zunahme der Funkenstrecke abnimmt. Gut zu erkennen ist auch die Gleichmässigkeit der Bogenentladung, da die Oszillogramme (mit einer Braunröhre aufgenommen) beweisen, dass innerhalb der Belichtungszeit etwa 100 aufeinander gezeichnete Kurven vollkommen koinzidieren.

Besondere Aufmerksamkeit erfordern die Versuche zur Bestimmung des Zeitverhältnisses der Abkühlung und des Brennens, sowie der Umdrehungszahl des Drehschalters, d. h. Bogenzahl/Minute. Es wurde danach getrachtet, dass die Brennzeit nach einer verhältnismässig langen Abkühlung möglichst kurz sei. Die Wechselstromfrequenz bestimmt die Grenze der Verminderung der Brennzeit. Sobald die Brennzeit mit der Zeitdauer einer halben Periode, d. h. mit  $10^{-2}$  sec kommensurabel wird, werden die Entladungen ungleichmässig und beginnen auszubleiben. Der Bogen bleibt ganz aus, wenn die Schaltzeitdauer kleiner als  $10^{-2}$  sec wird, und wenn in diesem Falle die zum Durchschlagen der Knallfunkenstrecke nötige Spannung fehlt und an den Elektroden die genügende Bogenspannung noch nicht vorhanden ist. Sind aber die genügenden Spannungen im Zeitpunkte der Schaltung vorhanden, wird der Bogen gezündet. Diese Erscheinung erfolgt unregelmässig, da der Schalter mit dem Wechselstrom nicht synchronisiert ist. Beträgt die Schaltzeitdauer eine halbe Periode, so brennt der Bogen während einer oder zwei aufeinander folgenden halben Perioden, die Anregungsenergie wird also wieder schwankend. Je mehr Halbperioden dauernde Schaltungen eingestellt werden, um so kleiner Schwankungen der Anregungsenergie verursachen die Entladungen, wenn sie sich auf die Dauer von mehr oder weniger als eine Halbperiode erstrecken. Die Versuche erwiesen eine Schaltzeit von  $8 \cdot 10^{-2}$  sec als richtig. Da auf eine Exposition von 30 sec ungefähr 65 solche Bogenreihen fallen, ergeben die allenfalls eintretenden Schwankungen der Anregungsenergie schliesslich einen guten und praktisch konstanten statistischen Mittelwert. Das Zeitverhältnis der Brenn- und Kühldauer wird dadurch bestimmt, dass für die Exposition der Aufnahme bei den lichtstärksten Verhältnissen womöglich  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Minute genügend sei. Demgemäss wurde das Verhältnis 1 : 6 festgelegt und in dieser Weise ergab sich eine Bogenzahl/Minute von 130. Bei der oben angegebenen Einstellung wurde der Kurzschlussstrom des Arbeitsstromkreises mittels eines in Reihe geschalteten Widerstandes auf 25 A eingestellt.

#### *Auswahl des geeigneten Spektrographen*

Vergleichsversuche wurden mit folgenden Spektrographen ausgeführt:  
 1. Zeiss, Type Qu 24, Ultraviolett-Spektrograph mit Quarz-Flusspat-Optik und (Cornu) Prisma. 2. Automatischer Autokollimations-Littrow Spektrograph

*Hilger*, Type E 478, mit kombinierter Quarz- und Glas-Optik. 3. *Zeiss* Glas-Spektrograph mit drei Prismen (nach Försterling) mit einer Kamera von 87 cm Brennweite. 4. *Zeiss* Prismen-Spektrograph mit Abbe Prismen ( $90^\circ$  Ablenkung) und austauschbarer Quarz-, Glas- und Steinsalzoptik. Die für ultrarote Prüfungen bestimmte Steinsalzoptik kommt bei den folgenden Versuchen nicht in Frage. Die charakteristischen Daten dieser Apparate sind in Tafel I. zusammengestellt.

Tafel I.

Nr	Apparat		Spektrumlänge mm		Dispersion Å/mm			Lichtstärke
	Type	Optik	2000— 8000 Å	4000— 8000 Å	3000 Å	4000 Å	8000 Å	
1	Zeiss Qu 24	Quarz	213	—	13,8	30,6	—	1 : 10
2	Hilger E 478	Quarz Glas	670 —	— 320	5,0 —	12,6 4,2	— 42	1 : 23 1 : 23
3	Zeiss 3 Pr.	Glas	—	190	—	6	63	1 : 17
4	Zeiss 1 Pr.	Quarz Glas	44 —	— 27	90 —	160 40	— 480	1 : 6 1 : 6

Das Prüfen der Dispersionswerte und anschliessender Vergleich mit den später besprochenen Analysen- und störenden Spektrallinien ergab, dass die Dispersion des Apparates Nr. 4. zu klein, also nicht zweckentsprechend ist. Nachstehend kommen also nur die ersten drei Typen zur Besprechung. Zur befriedigenden Schwärzung der notwendigen Spektralbereiche waren bei den drei Apparaten folgende Belichtungszeiten notwendig: 1) 30 sec. 2) 3 Min. 3)  $1\frac{1}{2}$  Min. Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Aluminiums an den Stirnflächen der Elektroden treten, bei längeren Belichtungen als  $\frac{1}{2}$ —1 Min. Zündungsschwierigkeiten auf, wodurch ganze Bogenreihen ausbleiben. Noch viel grössere Schwierigkeiten verursachte bei längerer Belichtung, aus den Elektroden stattfindende fraktionierte Destillation, infolge starkem Erhitzen der Elektroden in ihrer vollen Länge. Es kann sogar vorkommen, dass die Enden der Elektroden zusammenschmelzen.

Versuche wurden auch zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen der Dispersion der verschiedenen Apparate und der Nachweisgrenze bzw., der untersten Grenze der Messbarkeit durchgeführt. Wie später aus den Bestimmungen ersichtlich, sind die ultravioletten Spektrallinien zur Analyse besser

geeignet als die sichtbaren Linien und so wurde ein Vergleich der beiden Ultravioletappareate Zeiss Qu 24 und Hilger E 478 vorgenommen. Wie bekannt, ist die Nachweisgrenze durch die niedrigste Konzentration bestimmt, bei welcher die zu messende Linie noch gut zu beobachten ist, bzw. sich vom Untergrund in messbarer Weise abhebt. Entscheidend ist also die relative Intensität der von den Spurenelementen herrührenden, sowie von der auf dieselbe Linie fallenden kontinuierlichen Emission stammenden Strahlung. Aus der Strahlung der Verunreinigungen fällt nämlich auf ihre Spektrallinie von der Wellenlänge  $\lambda_0$  und Breite  $a_0$  die Strahlungsintensität  $I_{v\lambda_0}$  dagegen fällt von der kontinuierlichen Untergrundstrahlung hierher nicht nur die Intensität  $I_U(\lambda_0)$  sondern

$$I_{\Sigma U} = \int_{\alpha}^{\beta} I_U(\lambda) d\lambda$$

wo

$$\alpha = \lambda_0 - \Delta a_0/2 \quad \beta = \lambda_0 + \Delta a_0/2$$

Dieses Integral kann leicht berechnet werden, wenn man berücksichtigt, dass falls  $\lambda_0 - d\lambda < \lambda < \lambda_0 + d\lambda$  ist, kann  $I_U(\lambda)$  als konstant betrachtet werden, da die Untergrundstrahlung in kleinerem Wellenlängenintervall praktisch konstant ist. Ist also die Dispersion des Apparates in  $\text{\AA}/\text{mm}$   $\Delta = d\lambda/da_0$ , so besteht  $I_{\Sigma U} = I_U(\lambda_0)\Delta a_0$ . Die an der Spalte entstandene Lichtbeugung vermindert die Intensitätswerte und deren Wirkung kann durch einen Faktor  $f(\lambda, d)$  ausgedrückt werden, da die Lichtbeugung eine Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  und Spaltbreite  $d$  ist, unabhängig davon ob es sich um eine monochromatische oder kontinuierliche Strahlung handelt. Das Ergebnis ist also

$$I_{\Sigma U} = f(\lambda_0, d_0) I_U(\lambda_0) \Delta a_0$$

Ebenso modifiziert sich  $I_{v\lambda_0}$ :

$$I_v = f(\lambda_0, d_0) I_{v\lambda_0}$$

Das Verhältnis der aus der Verunreinigung herrührenden und der auf die Linie fallende jedoch aus der Untergrundstrahlung stammenden Lichtintensität ist also

$$I_v / I_{\Sigma U} = I_{v\lambda_0} / I_U(\lambda_0) \Delta a_0$$

d. h. die Nachweisgrenze bzw. unterste Grenze der Messbarkeit nimmt mit der Spaltbreite, d. h. mit der Verminderung von  $a_0$  gleichmässig ab. Ebenso kann die untere Grenze mit der Verminderung von  $\Delta$ , d. h. durch Erhöhung der Dispersion proportional herabgedrückt werden. Man könnte nun folgern, dass bei dem Hilger E 478 Apparat, bei gleicher Spaltbreite die Nachweis- bzw. Messungsgrenze etwa dreimal niedriger sein würde, als bei dem Apparat Qu 24. In Wirklichkeit aber sind die unteren Grenzen der Nachweisbarkeit bzw. der genauen Messung bei dem Hilger-Apparat bei den verschiedensten Verunreini-

gungen etwa dreimal höher, als bei dem Apparat Qu 24, auch bei sonst gleicher Spaltbreite von  $10\ \mu$ . Die Ursache dieser Erscheinung ist damit erklärlich, dass bei dem Hilger'schen Littrow-Apparat mit einer ziemlich grossen gestreuten Lichtintensität gerechnet werden muss und diese erhöht die Intensität des Untergrundes.

Weiterhin wurde geprüft ob, von den Obenangeführten abgesehen, die grössere Dispersion, bezüglich der Beseitigung der nahe liegenden, störenden Linien nicht doch vorteilhaft wäre. Hiezu sei ein Beispiel erwähnt. In der späteren Darlegung wird gezeigt, dass zur Bestimmung der Manganspuren die Linie Mn 2794,8 im Falle eines 0,1% überschreitenden Magnesiumgehaltes durch die Linie Mg 2795,5 gestört wird. Der Vergleich der beiden Apparate zeigt, dass bei dem Hilger-Apparat die obere Grenze, der noch nicht störenden Magnesiummenge etwa 0,3% beträgt, also im Verhältnis mit der Dispersion ansteigt. Dieser Vorzug der grösseren Dispersion ist aber nicht von entscheidender Bedeutung, da in solchen Fällen der Zweck auch durch Anwendung von anderen ungestörten Spektrallinien erfüllt werden kann. Es sind also die Apparate mit Cornu-Prisma wegen ihrer wesentlich grösseren Lichtstärke und viel schwächer gestreuten Lichtintensität zu Spurenbestimmungen geeigneter als die Littrow-Apparate, welche übrigens bei höheren Prozentgehalten und ein kompliziertes Spektrum besitzenden Legierungen grosse Dienste leisten. Diese Tatsache beweist die Richtigkeit der schon früher ausgesprochenen Anschauung [17], dass ein zu allgemeinen Zwecken dienendes Laboratorium sich nur mit einem hohe Dispersion aufweisenden Spektrographen nicht begnügen darf, sondern unbedingt über einen Apparat mit grosser Lichtstärke und demzufolge kleinerer Dispersion verfügen muss.

Die Spaltbreite darf nicht kleiner als  $10\ \mu$  sein, da sonst infolge der Lichtbeugung eine grosse Linienintensitäts-Verminderung eintritt und die Schwärzungsmessung der zu schmalen Spektrallinien grosse photometrische und photographische Fehler mit sich brächte. Als Abbildungsmethode soll die zur gleichmässigen Durchleuchtung der Linien dienende innere Abbildung angewendet werden. Bekanntlich wird diese Methode so durchgeführt, dass man die Lichtquelle mittels einer an dem Spalt angebrachten Linse in der Kollimatorlinse abbildet und dadurch die Kameralinse die gleichmässig durchgeleuchteten Spektrallinien zur Abbildung bringt.

#### *Auswahl des Negativmaterials und der Analysenlinienpaare*

Zum Photographieren der Spektre wurden Versuche mit Kodak und Ilford Material verschiedener Qualität ausgeführt. Hinsichtlich Empfindlichkeit und Lichthoffreiheit entsprach bezüglich des Kontrastes im Ultraviolett und Sichtbarem bis  $4900\ \text{Å}$  die Kodak »Plate for Scientific Purpose, Type III, Class 0« [18].



Diese Emulsion ist von verhältnismässig grosser Lichtempfindlichkeit, besitzt einen grossen Kontrastfaktor ( $\gamma$ ) und eine ausgezeichnete Lichthoffreiheit.

Die Grundsätze bei der Auswahl zu Bestimmungszwecken geeigneter Spektrallinien sind folgende. Wie bereits erwähnt, kommen mit Rücksicht auf die Spuren nur die empfindlichsten Linien in Betracht. Von diesen sind nur die ungestörtesten brauchbar d. h. solche, die keine Koinzidenz mit den Linien

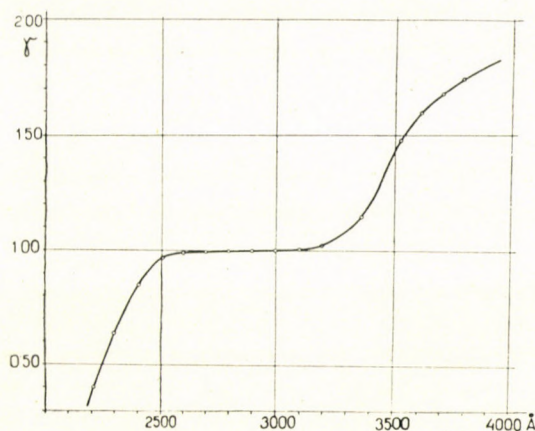


Abb. 5. Änderung des Kontrastfaktors in Abhängigkeit der Wellenlänge.

etwa vorhandenen fremden Metallen aufweisen. Zu diesen Analysenlinien muss als Linienpaar immer die möglichst nächststehende Aluminiumlinie gewählt werden. Die Glieder des Linienpaares müssen so nahe beieinander liegen, dass die zur Wellenlängen-Veränderung gehörende Steilheitsveränderung der Schwärzungskurve praktisch vernachlässigt werden kann. Die Veränderung der  $\gamma$  als Funktion der Wellenlänge wird in Abb. 5. laut eigenen Messungen mittels der angewandten Emulsion veranschaulicht. Es ist ersichtlich, dass  $\gamma$  von 2600—3100 Å praktisch identisch ist. Im grössten Masse ändert sich  $\gamma$  im sichtbaren Spektralbereich, sind die ultravioletten Linienpaare auch aus diesem Grunde vorteilhafter.

Die Schwärzung der Grundlinie wäre immer überbelichtet, darum muss vor den Spalt ein Stufenfilter gesetzt werden. Dieses ist bekanntlich eine im Vacuum mit Platin oder Aluminium bestäubte Quarzplatte, praktisch frei von selektiver Absorption, mit 100, 20 und 4% oder 100 und 10% Durchlässigkeit. Ein Zweistufenfilter mit 100 und 50% Durchlässigkeit, ist eben wegen des grossen Intensitätsunterschiedes ungeeignet.

Wesentlich ist ausserdem, dass bei der Bogenaufnahme das immer vorhandene Untergrundspektrum im Wellenbereich der gewählten Analysenlinien womöglich schwach sein soll, da sonst die Auswertungskurven ohne Untergrundkorrektion bei kleinen Konzentrationen verflachen. Grosse Untergrund-

schwärzung ist auch im Falle einer Korrektur nachteilig, da dieselbe die untere Grenze der bestimmaren Menge stark erhöht und dadurch die Genauigkeit der zu dem gleichen prozentualen Wert gehörenden Bestimmungen vermindert

### Auswertungsverfahren

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Gerlach'schen Fixpunkte mit dem vom Verfasser modifizierten und bei der Lösung von anderen Aufgaben auch

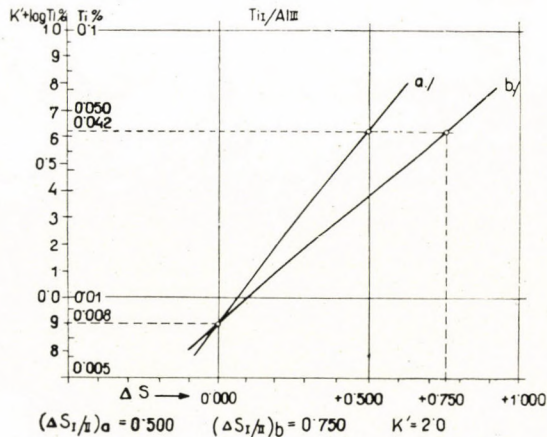


Abb. 6. Prinzip der Aufstellung der allgemeinen Auswertungskurve Ti I/Al III.

mit Erfolg verwendeten Verfahren [17, 19, 20]. Das wesentliche der Methode kann am einfachsten an Hand eines Beispiels erklärt werden. Bei den vorgeschriebenen Bogenanregungs-Bedingungen ist die Linie Ti 3349,0/4 bei 0,0080% Ti auf der Stufe I (100%) des Filters, von gleicher Intensität bzw. Schwärzung, wie die Linie Al 3064,3 auf der Stufe III (4%). Dieser Punkt ist der Fixpunkt der Auswertungskurve in Abb. 6., d. h. der sogenannte Homologpunkt, welcher zu den anerkannten Stufen (Ti I/Al III) der verwendeten Linienpaare gehört. Die Intensität der erwähnten Ti-Linie wird auf ihrer Stufe II (20%) mit einem Titangehalt von 0,042% schon der Intensität von Stufe III der verwendeten Aluminiumlinie gleich. Diesem prozentualen Wert entspricht ein solcher Schwärzungsunterschied  $\Delta S_{I/II}$  für das zugrundegelegte Linienpaar Ti I/Al III, wie der Titan-Linie oder in deren nächster Nähe liegenden anderen Linie von der Stufe I und II. Die Schwärzung beider Stufen der letzteren Linie muss natürlich auf die lineare Strecke der Schwärzungskurve fallen, ebenso wie die Schwärzung der Glieder des Linienpaares Ti I/Al III. Auf Grund dieser Kenntnisse kann man die allgemeine gültige Auswertungskurve konstruieren. (Abb. 6. Auswertungsline a) und b).)

Die Geradlinigkeit der Auswertungskurve kann aber gegen die kleinsten Grenzen nur mittels Korrektur der Untergrundschwärzung erreicht werden. Die kann natürlich nicht so erfolgen, dass man einfach die Schwärzung der Titan-Linie und die neben ihr gemessene Untergrundschwärzung subtrahiert, auch dann nicht, wenn die Schwärzungswerte auf die gerade Strecke der Kurve fallen. Es ist nämlich

$$\begin{aligned} S_{Ti} &= K + \gamma \log I_{Ti} \\ S_U &= K + \gamma \log I_U \\ S_{Ti} + U &= K + \gamma \log (I_{Ti} + I_U) \end{aligned}$$

also

$$S_{Ti} \neq S_{Ti+U} - S_U$$

Hier bedeuten:  $S$  die Schwärzung gemäss der entsprechenden Indizes,  $I$  die Intensität,  $Ti$  die Titan-Linie,  $U$  die Untergrundstrahlung,  $K$  die der Einheit der Lichtintensität entsprechende Schwärzung, bezogen auf die geradlinige Strecke der Schwärzungskurve. Eine Korrektur kann nur auf Grund der Schwärzungskurve durch Subtrahieren der aus den  $S$ -Werten erhaltenen  $I$ -Werte erfolgen.  $S$  ist im allgemeinen im lineären Bereich der Schwärzungskurve aufzufinden, demnach wäre die Kenntnis von  $\gamma$  allein ausreichend. Dies ist bekanntlich aus der Filterkonstante und der obererwähnten  $\Delta S_{I/II}$  Messungen leicht zu berechnen. Da aber  $S_U$  ordnungsgemäss auf die unterexponierte Strecke der Schwärzungskurve fällt, wäre hierzu auch die untere Strecke der Schwärzungskurve notwendig. Nach dem vom Verfasser vereinfachten Auswertungsverfahren arbeitet man nur auf der geradlinigen Strecke, konstruiert keine Schwärzungskurven, wendet keine Korrektur der Untergrundschwärzung an und arbeitet mit den gekrümmten Auswertungskurven. Bei den hier besprochenen Versuchsbedingungen fällt wie bereits erwähnt  $S_{V+U}$ , wo  $V$  das Spurenelement bezeichnet, auf die geradlinige Strecke. Ferner wurde bewiesen, dass beim genauen Einhalten der Versuchsbedingungen  $I_U/I_{Al}$  die Intensität der Untergrundstrahlung im Verhältnis zur Aluminiumlinie, die als inneres Standard gewählt wurde, konstant ist. Dieses mit  $K$  bezeichnet folgt die wichtige Feststellung, dass im Falle von

$$\begin{aligned} S_{V+U} &= S_{Al} \\ I_V/I_{Al} &= 1 + K \quad \text{ist,} \end{aligned}$$

d. h. es gehört zur Schwärzungsgleichheit ein bestimmtes, von den photographischen Bedingungen unabhängiges  $V\%$ . Diese ist also auch davon unabhängig, wie hoch der Schwellenwert der Platte liegt, in welchem Mass die Untergrundschwärzung in der Nähe bzw. Nachbarschaft der  $V$ -Linie erfolgt, usw. Zu diesen Überlegungen kann man noch hinzufügen, dass der Fixpunkt auf der durch Korrektur der Untergrundschwärzung konstruierbaren Kurve im Verhältnis

zum Fixpunkt der unkorrigierten Auswertungskurve um den  $K$ -Wert in positiver Richtung verschoben ist.

Gemäss dieser Methode besitzt also eine Auswertungskurve, welche mit den Standards bei einem gewissen  $\Delta S_{I/II}$ -Wert aufgestellt wird, allgemeine Gültigkeit, da zum Schwärzungsunterschied auch hier ein bestimmter, von photographischen Verhältnissen unabhängiger Prozentwert gehört. Der zugehörige  $\Delta S$ -Wert ist das jeweilige  $\Delta S_{I/II}$ , das sich nach den Platten bzw. photographischen Bedingungen ändert. Die einzigen zur Konstruktion der jeweiligen

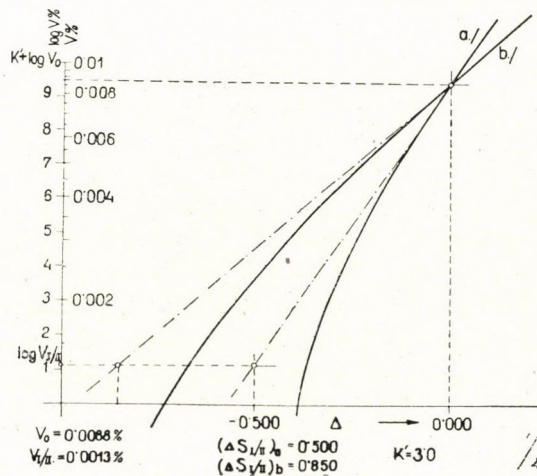


Abb. 7. Konstruktion der allgemeinen Auswertungskurve ohne Untergrundschwärzungs-Korrektion.

Auswertungskurve nötigen Punkte ergeben sich durch Multiplikation der  $\Delta S$ -Werte der ursprünglichen Kurve mit der Verhältniszahl des im gegebenen Falle geltende  $(\Delta S_{I/II})_b$  und der zur Aufstellung der Ursprünglichen Kurve gehörenden  $(\Delta S_{I/II})_a$ , wie in Abb. 7. veranschaulicht. Umgekehrt kann man das Verfahren auch so anwenden, dass die Kurve unverändert bleibt und die erhaltenen  $\Delta S$ -Werte bloss mit  $\Delta S_{I/II}$  nach der gegebenen Analysenaufnahme bzw. Platte korrigiert werden und die in Frage kommenden prozentualen Werte demgemäss ausgesucht werden.

Zu einem anderen Auswertungsverfahren müsste man die erwähnte Korrektion der Untergrundschwärzung ausführen, wozu unbedingt die Konstruktion des entsprechenden Teiles der Schwärzungskurve oder eine *Seidelsche* Transformation notwendig wäre. In diesem Falle wäre die Auswertungskurve auch bei kleinen Prozentsätzen geradlinig. Dieses Verfahren hat gegenüber dem oben beschriebenen keinen besonderen Sinn, da wie ersichtlich die Auswertungskurven, mit Ausnahme der des Vanadins nur kaum gekrümmt sind.

Indem man nur die  $\gamma$ -Korrektion durchführt, wird die Auswertungsmethode wesentlich vereinfacht. Gemäss der Versuche sind mit dieser Methode unbedingt zuverlässige Ergebnisse erhältlich und darum wurde bei den Bestimmungen dieses Auswertungsverfahrens angewendet.

*Mess- und Nachweisgrenze, erreichbare Genauigkeit.*

Die Nachweisgrenze muss von der Grenze der Messbarkeit streng unterschieden werden. Nach H. Kaiser [21] versteht man unter Nachweisgrenze die Konzentration, bei welcher die der gemeinsamen Intensität der Linien und der Untergrundstrahlung entsprechende Schwärzung und die Schwärzung der Untergrundstrahlung einen Unterschied ergeben, der  $3\sqrt{2}$ -mal so gross ist wie die mittlere Streuung der Schwärzung der Untergrundstrahlung. Die ist nämlich die Bedingung dessen, dass die Linien- und Untergrundschrwärzung vom Schwanken der Untergrundschrwärzung sicher zu unterschieden sei. Die untere Grenze der guten Messbarkeit, d. h. die Messgrenze liegt bedeutend höher als die Nachweisgrenze. Je höhere Genauigkeit erfordert wird, umso grösser wird dieser Wert. Als Messgrenze wurde der Konzentrationswert gewählt, bei welchen die Intensität der zu messenden Linie der Intensität der Grundstrahlung gleicht ist, d. h. wie bei der Dispersion erwähnt

$$I_V = I_{\Sigma U}$$

So wird die gemeinsame Schwärzung der Linie und Untergrundstrahlung z. B. im Falle von  $\gamma = 1$  um 0,30 Einheiten grösser als die Schwärzung der Grundstrahlung, welche 0,20—0,30 zu sein pflegt. Gemäss der Versuche muss man bei Konzentrationen, welche zu der auf diese Weise gewählten Grenze gehören, mit etwa doppelter Streuung rechnen, wie bei den zu der linearen Strecke der Auswertungskurve gehörenden, also schon bei grösseren Konzentrationswerten. Mit anderen Worten ist z. B. die auf der linearen Strecke erreichbare Genauigkeit bei einer Funkenanregung im allgemeinen  $\pm 3$ —5%, und somit an der Messgrenze  $\pm 6$ —10%, bei einer Bogenanregung statt  $\pm 5$ —10%  $\pm 10$ —20%. Da Bogenanregung besonders an der Messgrenze nur bei den kleinsten Konzentrationen verwendet wird, bedeutet deren Streuung bei den technischen Analysen praktisch keinen besonderen Fehler. So kann z. B. der Mangangehalt bis zu 0,0001% mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,00002\%$  bestimmt werden. Unter der gegebenen Streuung versteht sich ein mittlerer Fehler. Im Falle mehrerer paralleler Messungen ist bei 2/3 der Ergebnisse die Streuung nicht grösser, als der mittlere Fehler. Nur bei 1% der Messungen ist die Streuung grösser als das 2,5-fache des mittleren Fehlers. Bei den folgenden Bestimmungen ist die Nachweisgrenze erfahrungsgemäss etwa 1/3 der guten Messbarkeit.

## Bestimmung der Verunreinigungen

**Kupferbestimmung:** Im Aluminium ist mittels Funkenanregung noch 0,0001% Kupfer leicht nachweisbar. Kupferfreies spektralreines Aluminium herzustellen gelang bisher noch nicht. Für die Technik ist die Bestimmung der praktisch wichtigen einigen Tausendstel bzw. Hundertstel Prozenten Kupfer notwendig. Die Herstellung der hierzu erforderlichen Vergleichsproben aus raffiniertem Aluminium begegnet keinen Schwierigkeiten. Die Standarde wurden aus einem etwa 0,5% Kupfer enthaltendem und chemisch genau analysiertem<sup>3</sup> Schmelzaluminium hergestellt. Eine bestimmte Menge dieser Legierung wurde mit einer bekannten Menge raffinierten Aluminiums vom Reinheitsgrade 99,998% höchstens 0,0001% Kupfer enthaltend legiert. Der zum Legieren benützte Tiegel wurde vorher mit geschmolzenem, raffiniertem Aluminium mehrmals ausgespült. Die so hergestellten Proben enthalten 0,0011—0,15% Kupfer. Die Kupfer-Konzentration der Proben wurde auf zweierlei Arten kontrolliert. Erstens sollte festgestellt werden, ob die Punkte der Auswertungskurve auf einer Gerade liegen. Die verwendete Cu I 3247,5 Linie ist gegenüber der Untergrundschwärzung so intensiv, dass die Linearität der Auswertungskurve auch bei den geringsten Kupfergehalten ohne Korrektur der Untergrundschwärzung störungsfrei ist. Zur zweiten Kontrolle wurde die von den *Wieland*-Werken geeichte Vergleichsreihe<sup>4</sup> benützt und auch so die Richtigkeit der erwarteten Werte bewiesen.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass es wesentlich ist die Proben in eine schnellkühlende Spektralkokille zu giessen. Die Streuung der parallelen Werte von Elektroden, die aus einem Hüttenaluminium K-Barren, bzw. durch Umschmelzen in einer Spektralkokille hergestellt wurden, ist in Tafel II. veranschaulicht.

Tafel II.

Probe Nr	Barren		Rasch abgekühlt	
	Cu %	Fehler %	Cu %	Fehler %
1	0,0030	+130	0,0013	—4
	0,0016	+ 19	0,0014	+4
2	0,0017	+ 36	0,0013	+4
	0,0015	+ 20	0,0012	—4
3	0,0046	+177	0,0013	0
	0,0011	— 15	0,0013	0
4	0,0049	+222	0,0013	0
	0,0017	+ 31	0,0013	0

Die Streuung wurde auf Grund der Mittelwerte der mit rasch abgekühlten Proben erhaltenen, parallelen Ergebnisse angegeben. Auffallend ist, dass die Werte der aus dem K-Block gefertigten Proben mit einer Ausnahme immer bedeutend grösser sind als der Durchschnittswert. Dem Grund wird nachgeforscht. Die empfindlichste Spektrallinie des Kupfers ist die dem  $^2p_{1\frac{1}{2}} \rightarrow ^2s_{0\frac{1}{2}}$  Termübergang [22] angehörende Strahlung der Wellenlänge 3247,5 Å, welche durch Linien anderer Elemente nicht gestört werden. Bei der Bogenanregung erwies sich aber diese Linie, bei der Bestimmung der nötigen, verhältnismässig grossen, 0,005% und noch grösserer Kupfergehalte als zu empfindlich, es wurde daher in diesem Falle die bogenähnliche Funkenanregung angewendet. Dies bedeutet keine besondere Schwierigkeit, bzw. Zeitverlust bei Serienanalysen, da die Aufnahme von unter gleichen Bedingungen angeregten Spektrums z. B. zu der Bestimmung des Siliziums im Hüttenaluminium auch notwendig ist. Die Aufnahmen geschahen folgendermassen: Anregung mit *Feussner*-Generator von 22,000 V effektiver Nennspannung, 3300 pF Kapazität und 0,8 mHy Selbstinduktion. Die Elektroden von 3,5 mm  $\varnothing$  hatten glatte Endflächen. Die Funkenstrecke betrug 2 mm, die Vorfunkzeit 1/2 Min, die Belichtung 1 Min. Das Negativmaterial war die schon genannte Kodak Scientific Plate, Class 0. Type III. Das verwendete

<sup>3</sup> Die chemischen Analysen wurden unter Leitung meines Arbeitgenossens *Dr. László Mázor* im chemischen Laboratorium der *Rákosi-Werke* durchgeführt.

<sup>4</sup> Mein verbindlichster Dank gebührt Herrn Prof. *J. Mika*, der mir diese Proben zur Verfügung gestellt hat, sowie Herrn Prof. *J. Verő*, der mir mit seinen wertvollen Ratschlägen bezüglich des Legierens der verschiedenen Standardproben Beistand gewährte.

Aluminium-Linienpaar Al I 3082,2. Wegen der grossen Intensitätsunterschiede wurde die Schwärzung der Kupferlinie an der Stufe I, die des Aluminiums an der Stufe III gemessen. Die erhaltene Auswertungskurve ist in Abb. 8. dargestellt. Die Punkte der Kurve ergaben sich aus den Mittelwerten der  $\Delta S$ -Werte, die sich auf die Cu I/Al III Kombination vier paralleler Spektralaufnahmen beziehen.<sup>5</sup> Dieselben sind auch für die später vorkommenden sämtliche Auswertungskurven gültig. Eine Ausnahme bildet nur die Al I 3479,8 Linie, welche ihrer geringen Intensität wegen, auf der Stufe I gemessen wird.

**Zinkbestimmung.** Bei der Herstellung der Standarde wurde erst eine 0,5% Zink enthaltende Vorlegierung bereitet, deren Zusammensetzung chemisch genau bestimmt und welche dem raffinierten Aluminium zulegiert wurde. Aus der Vorlegierung wurde eine 0,20%, dann

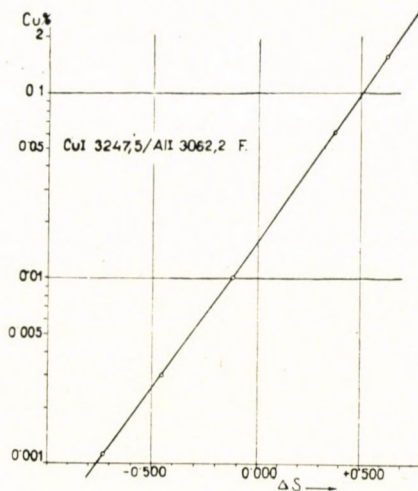


Abb. 8. Eichkurve zur Kupferbestimmung

durch Verdünnung eine 0,09% Zink enthaltende Standardlegierung bereitet und mit fortgesetzter Verdünnung, Legierungen von 0,05, 0,02, 0,01 und 0,005% Zinkgehalt. Die Wieland-Standarde bestätigten die erwarteten Werte, zwischen den Grenzen 0,10—0,01% Zink. Der richtige Gang der Auswertungskurve war ein weiterer Beweis, wie später ersichtlich wird.

Die empfindlichsten Linien des Zinkes sind die Spektrallinien 2138,6, 3282,3, 3302,6, 3345,0/6, 4640,1, 4722,2, 4810,5, 6362,4. Die Zn I 2138,6 Linie fällt in den schwer photographierbaren Bereich. Hier kann man nur mit durch fluoreszierende Stoffe sensibilisierten Platten arbeiten, dies ist aber schwierig und vermindert die erreichbare Genauigkeit. Die Zn I 3282,3 koinzidiert mit den Linien Ni I 3281,9 von einer Intensität von 20, Ni I 3282,7 von einer Intensität von 100 und Ni I 3282,8 von einer Intensität von 25, ferner mit den Linien Cu I 3282,7 von einer Intensität von 25 und Fe II 3282,9 von einer Intensität von 80, obwohl die beiden letzteren Bestandteile nur im Falle grösserer Menge stören. Die Zn I 3302,6 koinzidiert mit den Linien Na I 3302,3 und Na I 3303,0, deren erstere wegen der immer vorhandenen Natriumspuren bedeutend stört. Auf die Doppellinie Zn I 3345,0/6 fällt bloss die Doppellinie Cr I 3345,2/4 von einer Intensität von 15/18, diese erscheint aber bei den hier in Frage kommenden Chrommengen niemals. In der Linienreihe fallen die nun folgenden drei türkisblauen und die letzte orangerote Zinklinien in den Wellenbereich, dessen  $\lambda$ -Werte sich mit der Wellenlänge stark ändern, was in der quantitativen Analyse eine besondere Schwierigkeit bereiten würde. Aus den Versuchen geht hervor, dass diese sichtbaren Linien auf der Spektralaufnahme bei viel höheren Prozentwerten erscheinen, als die ultravioletten Linien. Bestens geeignet ist also die Linie Zn I 3345,0/6 als das empfindlichste Glied des 3282/3303/3345 Triplets und in Anbetracht der physikalischen Intensität, auch unmittelbar nach der empfindlichsten Linie 2138,6 folgt.

<sup>5</sup> Bei den Aufnahmen hat mir K. Csicsák, bei den  $\Delta S$ -Messungen A. Bence und E. Hungholten.

Zur Anregung wurde versucht die beim Kupfer bewährte Methode anzuwenden, so war jedoch die Messgrenze der Zn I 3345,0/6 nur 0,03%. Um die Nachweisgrenze zu erhöhen, wurde versucht den Wert der Selbstinduktion von 0,8 mHy auf 10, sogar auf 20 mHy zu steigern, dadurch wird aber auch die Intensität der Molekülbänder sehr erhöht. Es gelang auch nicht mittels einem schmalen Spalte die Zinklinie aus den Bänden zu lösen, da die Linie gerade mit einer Bandspektrallinie zusammenfällt. (Abb. 9.) Aus diesem Grunde konnte die Messgrenze nur auf 0,01% herabgesetzt werden, und die Belichtungszeit stieg — wie es auch zu erwarten war — auf das Zehnfache, was bei Betriebsanalysen unzulässig wäre.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei der Anregung im Abreissbogen, wodurch eine Messbarkeit bis 0,001% erzielt wurde. Die Auswertungskurve ist durch die Kurve *a*) der

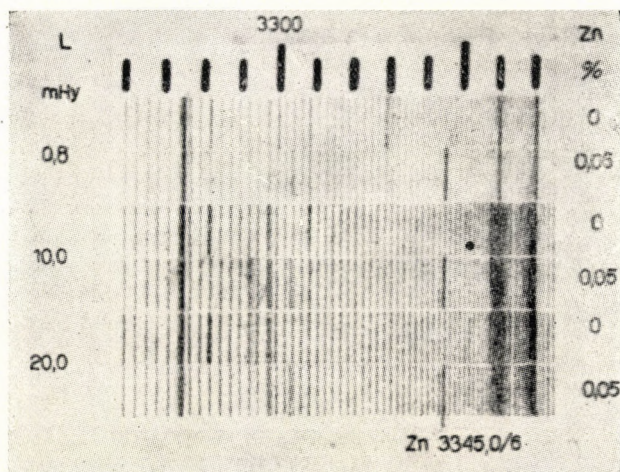


Abb. 9. Nachweis von Zink bei 0,8, 10 und 20 mHy Selbstinduktion

Abb. 10. dargestellt. Sehr wichtig ist für die Zinkbestimmungen diejenige Beobachtung, dass Zink aus den Standards sehr leicht ausbrennt, darum müssen die Elektroden nach jeder Aufnahme stark abgedreht werden, und trotzdem sind sie doch nicht so lange brauchbar wie die anderen Probestücke. Die Auswertungskurve, *b*) wurde mit einer schon mehrmals verwendeten Standardreihe bereitet und ihre Verschiebung ist offenkundig dem Ausbrennen des Zinkes zuzuschreiben.

**Titan-Bestimmung.** Die Standards wurden ebenso durch fortlaufende Verdünnung hergestellt von 0,095 bis 0,0016%, wie beim Zink schon geschildert wurde. Die Wieland-Standards enthielten 0,100—0,015% Titan. Diese, sowie der ungestörte Verlauf der Auswertungskurve bis zur Probe von 0,0016% Titangehalt einschliesslich bewiesen die Richtigkeit der erwarteten, berechneten Werte.

Die empfindlichste Spektrallinie des Titans im Ultraviolett ist die Ti II 3349,4. Eine Besonderheit dieser besteht darin, dass obwohl sie dem Term-Übergang  ${}^4G^0_{5\frac{1}{2}} \rightarrow {}^4F_{4\frac{1}{2}}$  [22] angehört auch bei der Bogenanregung die empfindlichste ist. Die theoretische Begründung dessen wird noch später besprochen. Die Linie Ti II 3349,0 fällt mit ihr praktisch zusammen, wodurch die analytische Empfindlichkeit der Linie noch erhöht wird. Nach Harrison [23] ist die Intensität dieser beiden Linien im Bogen bzw. im Funken bei Ti II 3349,0 125 bzw. 800 R, bei Ti II 3349,4 100 bzw. 400 R. Bezüglich des Verhältnisses der Intensität der beiden Linien zueinander, widersprechen die Kaiser'schen [24] sowie eigene Feststellungen den Behauptungen Harrison's. Die empfindlichste Titan-Linie im sichtbarem Spektrum Ti I 4981,7, ist eine Atomlinie und gehört zum  ${}^5G^0_8 \rightarrow {}^5F_5$  Term-Übergang [22]. Ihre Intensität ist nach Harrison im Bogen 300, in dem Funken 125. Hieraus könnte man folgern, dass die bogenartige Ti I 4981,7 Linie bei einer Bogenanregung unbedingt empfindlicher sein muss. Die Versuche bewiesen aber, dass die Ti II 3349,0 und Ti II 3349,4 Linien bedeutend empfindlicher sind als die Ti I 4981,7 Linie auch im Falle, der Bogenanregung welche für die letztere vorteilhafteren Bogenanregung. Da die physikalische Intensität der Ti I 4981,7 Linie unstreitbar grösser ist, muss die Ursache



wahrscheinlich in der grösseren Ultraviolett-Empfindlichkeit der Emulsion, sowie in der kleineren Grundstrahlung dieses Bereiches liegen. Eine wichtige Rolle spielt aber dabei auch das verhältnismässig niedrige Ionisationspotenzial des Titans, worauf später zurückgekommen wird. Bemerkenswert ist, dass zu den Aufnahmen im sichtbaren Spektralbereiche zu dem in

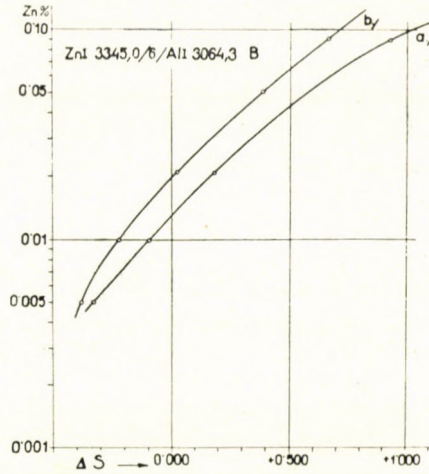


Abb. 10. Eichkurve zur Zinkbestimmung bereitet mit Verwendung von a) frischen, b) öfters gebrauchten Proben

Frage kommenden Spektralbereich sensibilisierte Platten verwendet wurden und zwar mit demselben Erfolge. Schliesslich wurden also bei der Dispersion des Apparates Qu 24 die praktisch zusammenfallenden Ti II 3349,4 und Ti II 3349,0 Linien als Analysen-Linien gewählt. Zu diesen

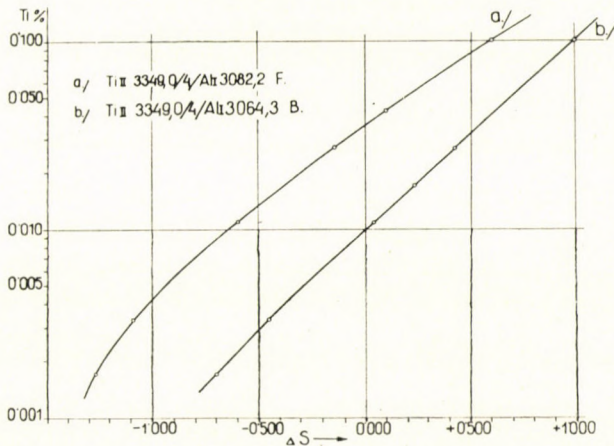


Abb. 11. Eichkurve zur Titanbestimmung

Linien liegen die von den in Frage kommenden Elementen nur die Ca I 3350,2 und 3350,4 Linien nahe, welche sich jedoch auch bei der Dispersion des Qu 24 von den Ti II 3349,0/4 Linien abscheiden. Bei einer Funkenanregung gleicher Bedingungen wie beim Kupfer, wurde ebenso als Paar die Al I 3082,2 gewählt und so die Auswertungskurve a) der Abb. 11. erhalten. Mit dieser Anregung ergab sich die Messgrenze der Titanbestimmung zu 0,015%. Es wurde auch versucht für die funkenmässige Titanlinie günstigere Anregungsbedingungen zu verwenden, aber die Versuche

mit geringerer bzw. ganz ausgeschalteter Selbstinduktion zeigten, dass sich so die Empfindlichkeit vermindert. Diese Erscheinung kann man mit mehreren Ursachen erklären: einerseits mit der Verstärkung der Untergrundstrahlung, andererseits mit dem relativ niedrigem Ionisationspotential des Titans. Von den technischen Metallen haben nur Vanadium, Chrom und Aluminium niedrigere Ionisationspotenziale als das Titan und sämtliche technische Metalle folgen nachher. Die überwiegende Mehrheit der Titanatome erreicht also schon bei einer relativ niedrigen Anregungsenergie den einmal ionisierten Zustand und somit wird die Grundlinie des Ionenspektrums vorherrschend. Wenn die Anregungsenergie weiter gesteigert wird, werden die Ionen bald bis zu einem so hohen Niveau angeregt, dass die Anzahl der Termkombinationen stark zunimmt und die Grundlinie des Ionenspektrums schwächer wird. Bei solchen Anregungsenergien strahlen die ein höheres Ionisationspotential besitzenden Metalle bzw. Legierungsbestandteile, wie z. B. Silizium, Antimon, Zink, noch immer die Grundlinien ihres Atomspektrums höchst intensiv aus. So werden z. B. bei den Siliziumbestimmungen auch bei den funkenmässigsten Anregungsbedingungen die Linien des Silizium Atomspektrums verwendet, auch im Falle der Bestimmung der höchsten Prozentwerte.

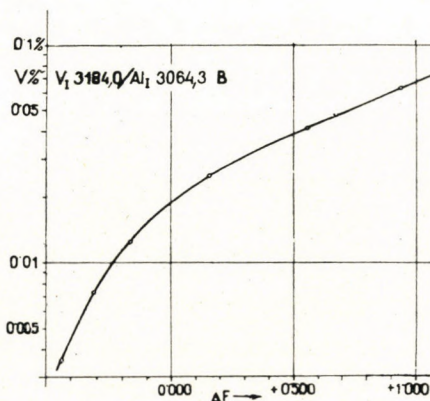


Abb. 12. Eichkurve zur Vanadiumbestimmung

Für die Praxis ist die ursprünglich erreichte Messgrenze von 0,005% nicht immer genügend, es wurde daher die Bogenanregung verwendet, welche zu vorzüglichen Ergebnissen führte. Die Auswertungskurve b) der Abb. 11. beweist, dass mit Hilfe der Bogenanregung 0,001% Titan im Aluminium noch gut bestimmbar ist. Da die Al I 3082,2 eine wesentliche Selbstabsorption erleidet, wurde die von Selbstabsorption freie Al I 3064,3 Linie als Linienpaar verwendet und zwar wegen ihrer grossen Intensität auf der Stufe III (4%).

*Vanadium-Bestimmung.* Zur Herstellung der Standarde wurde aus fein gepulvertem und genau analysiertem Ferrovandium eine 1,5% Vanadium enthaltende Aluminium-Vanadium Vorlegierung bereitet. In dieser wurde auf nassem Wege das Vanadium und Eisen bestimmt. Die Ergebnisse stimmten mit den erwarteten genau überein und bewiesen somit ein einwandfreies Legieren. Aus dieser Vorlegierung wurden die endgültigen Vergleichslegierungen mit Vanadiumgehalten von 0,064 bis 0,0012% hergestellt. In diesen wurde der Vanadiumgehalt wieder chemisch bestimmt und zur Kontrolle auch der Eisengehalt. Die kolorimetrische Bestimmung des letzteren nach der Rhodanid-Methode führt auch bei so kleinen Mengen zu zufriedenstellenden Ergebnissen und ist zweifellos genauer als die Vanadiumbestimmung.

Die empfindlichsten Linien des Vanadiumspektrums durch Funkenanregung erzeugt liegen ausschliesslich im Ultraviolett. Die Reihenfolge derer bezüglich Intensität ist folgende [25]: 3093,1 > 3102,3 > 3110,7 > 3118,4 abgesehen von den zahlreichen Linien kleinerer Intensität. Die V II 3093,1 Linie wird von der sehr intensiven, breitstrahlenden Al I 3092,7 überdeckt. Die Linie V II 3102,3 wird im Falle Funkenanregung bei der gebräuchlichen Spaltbreite von 20  $\mu$  durch die Linie Ni I 3101,9 Linie gestört, bleibt aber bei dem 10  $\mu$  Spalt ungestört. Die V II 3110,7 Linie fällt mit der Mn 3110,7 Linie von der Intensität 35 zusammen, letztere erscheint aber in der Praxis nur im Falle höherer Konzentration. Die Linie V II 3118,4 wird durch die Cr II 3118,7 Linie ebenso gestört, wie die V II 3102,3 durch die Nickellinie. Die Hauptlinien des Bogenspektrums im Ultraviolett sind: 3104,0  $\cong$  3185,4 > 3183,4; im Sichtbaren 4379,2 >

4384,7 $\geq$ 4111,8 $\geq$ 4408,5 $\geq$ 4390,0. Während die Linien im Ultraviolett ungestört sind, stören im Sichtbaren die sehr starken Fe I 4385,5 von der Intensität 800 und Fe I 4404,8 von einer Intensität von 700.

Um die Empfindlichkeit der Funkenspektrallinien in Abhängigkeit der Anregungsbedingungen zu studieren, wurde bei einer Kapazität von 4500 pF der Wert der in den Entladungskreis geschalteten Selbstinduktion von 0,8, 0,08 bzw. 0,00 mHy gewählt. Laut diesen Versuchen vermindert sich die Schwärzung der Vanadiumlinien gegenüber der Untergrundschwärzung mit der Verminderung der Selbstinduktion.

Interessant ist, dass die Linien des Funkenspektrums — gerade infolge der erwähnten Nebenverhältnisse — selbst bei der meist bogenartigsten Anregung die empfindlichsten sind. Die Ursache dieser Erscheinung liegt hauptsächlich darin, dass das Vanadium, ähnlich dem Titan, zu den Metallen von niedrigstem Ionisationspotential gehört, es werden folglich bei zunehmender Energie bald zu viel Niveaus angeregt, so dass die Grundlinien ihre vorherrschende Intensität nicht aufrecht erhalten können. Bei einer Spaltbreite von  $10\mu$  ist die intensivste ungestörte Funkenspektrallinie die V II 3102,3, deren Messgrenze bei der günstigsten Selbstinduktion von 0,8 mHy 0,015% beträgt.

Die Bogenspektrallinien sind selbstverständlich bei der Bogenanregung die empfindlichsten. Die intensivste sichtbare Linie V I 4379,2 ist beinahe so stark, wie die empfindlichste Ultraviolettlinie V I 3184,0. Die Untergrundstrahlung des Spektrums ist aber im Sichtbaren bedeutend stärker als im Ultraviolett auf den entsprechenden Wellenlängen. Die Ursache ist dadurch erklärlich, dass bei der Bogenentladung in der Bogenbahn eine grosse Anzahl glühender Metallteilchen zugehen ist und das Intensitätsmaximum des von diesen ausgestrahlten kontinuierlichen Spektrums im sichtbaren Spektralbereich liegt. Die empfindlichste Linie ist also die V I 3184,0. Die mittels dem Linienpaar Al I 3064,3 erhaltene Auswertungskurve ist in Abb. 12. dargestellt. Aus dieser ist klar ersichtlich, dass sich die Kurve bei Verminderung des Prozentgehaltes verhältnismässig rasch krümmt, somit ist die Empfindlichkeit dieser Linie von den bisher erwähnten Elementen die geringste. Deshalb ist die Messgrenze nur 0,01%; falls eine Streuung höher als  $\pm 20\%$  zulässig ist, kann man 0,008 aber höchstens 0,005% erreichen. Diese Messgrenze genügt bei der Untersuchung des derzeit von Vanadium stark verunreinigten ungarischen Hüttenaluminiums, ist im allgemeinen aber nicht zufriedenstellend. Diesbezügliche Versuche werden fortgesetzt. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,003%.

*Chrom-Bestimmung.* Die Standarde mit einem Chromgehalt von 0,025, 0,0087, 0,0046 und 0,0011% wurden aus einer chemisch genau analysierten 1,75% Chrom enthaltenden Vorlegierung hergestellt. Die intensivsten ultravioletten Linien des Chromes sind: 3578,7 $\geq$ 3593,5 $\geq$ 3605,3 und die sichtbaren 4254,3 $>$ 4274,8 $>$ 4289,7. Obwohl die ultravioletten Linien Bogenlinien sind, behalten sie ihre grosse Empfindlichkeit, auch im Funken. Die sichtbaren Linien sind dagegen ausgesprochen Bogenspektrallinien und als solche hauptsächlich im Bogen empfindlich. Die der  ${}^7P_4^0 \rightarrow {}^7S_3$  Termkombination [22] angehörige Cr I 4254,3 Linie ist die Grundlinie des Atompektrums des Chromes. Die aus Tafeln entnommene relative Intensität im Bogen ist 5,000 R, wogegen die relative Intensität der Linie Cr I 3578,7 im Bogen nur 500 R beträgt. Im Gegensatz zu dieser Angabe bewiesen die Versuche, dass die Schwärzung der Cr I. 3578,7 Linie in der Bogenaufnahme keinesfalls geringer ist als die der Cr I 4254,3 Linie. Dies ist umso auffallender, da in den beiden in Frage kommenden Spektralbereichen zwischen den Untergrundschwärzungen kein wesentlicher Unterschied besteht. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Empfindlichkeit der Emulsion, welche gegen Ultraviolett bedeutend grösser ist als gegen sichtbares Violett. Dies ist eine Folge der grösseren Photoenergie der Strahlung kürzerer Wellenlänge. Selbstverständlich kann man auch mit auf das Sichtbare sensibilisierten Emulsionen keine grössere analytische Empfindlichkeit erreichen, da dies durch das proportionale Ansteigen der Grundschwärzung verhindert. Als Endergebnis kann festgesetzt werden, dass obwohl sich die Untergrundschwärzung in beiden Spektralbereichen auf der gewöhnlichen Emulsion identisch zeigt, die physikalische Intensität des sichtbaren Teils bedeutend grösser ist als die Ultraviolettintensität, dessen Grund wie schon erwähnt, die relativ niedrige Temperatur der in der Funkenbahn enthaltenen glühenden Metallteilchen ist. Unter physikalischer Intensität versteht man die Anzahl der Photonen, die in der Zeiteinheit auf die Emulsion treffen.

Für die Praxis ergibt sich also die Schlussfolgerung, dass die sichtbaren Chromlinien nicht empfindlicher sind als die ultravioletten. In diesem Falle muss man unbedingt die Ultraviolettlinien bevorzugen, teils weil ein entsprechendes Aluminiumlinienpaar in der Nähe leichter aufzufinden ist, teils weil die Änderung der von der Wellenlänge abhängige Steilheit der Schwärzungskurve im Ultraviolett mässiger ist als im Sichtbaren. Die letztere ist bekanntlich äusserst wichtig, um die Streuung zu vermindern, welche die unvermeidliche Schwankung der absoluten Schwärzung der Aluminium-Grundlinien verursacht.

Störend wirken folgende Linien: die Cr I 3578,7 stören die intensive Fe I 3581,2 und die schwächere Mn I 3577,9 Linien. Der Cr I 3593,5 Linie liegt nur die Fe I 3594,6 Linie von geringerer

Intensität nahe. Die Cr I 3605,3 Linie wird von der ziemlich intensiven Fe I 3605,5 Linie überdeckt. Die auch ziemlich intensive Fe I 3606,7 Linie liegt nahe, stört aber nicht. Während die beiden ersten Chromlinien keine Koinzidenz besitzen und höchstens infolge mangelhafter Übung mit der nahe liegenden Eisenlinie verwechselt werden können, ist die dritte Linie nicht brauchbar. Da die Cr I 3593,5 Linie mit der Cr I 3578,7 Linie beinahe gleiche Intensität besitzt und ihre Umgebung weniger gestört ist als die der Cr I 3578,7 Linie ist sie die analytisch am meisten geeignete Linie. Als Paar zu der Cr I 3593,5 Linie zeigte sich die Al I 3479,8 Linie geeignet, da der zu der Al 3064,3 Wellenlänge gehörende  $\gamma$ -Wert zu grossen Unterschied gegenüber dem  $\gamma$ -Wert des Spektralbereiches der Chromlinie aufweist. Die Al I 3479,8 Linie wird wegen ihrer geringen Intensität auf der Stufe I (100%) gemessen.

Die mit der Abreissbogenanregung erhaltene, in Abb. 13. dargestellte Auswertungskurve beweist, dass die Bestimmung von 0,001% Cr noch keine Schwierigkeit bereitet und aus dem Gang der Auswertungskurve, mit Berücksichtigung der Untergrundschwärzung folgt, dass sogar noch 0,0005% Cr gut messbar wäre.

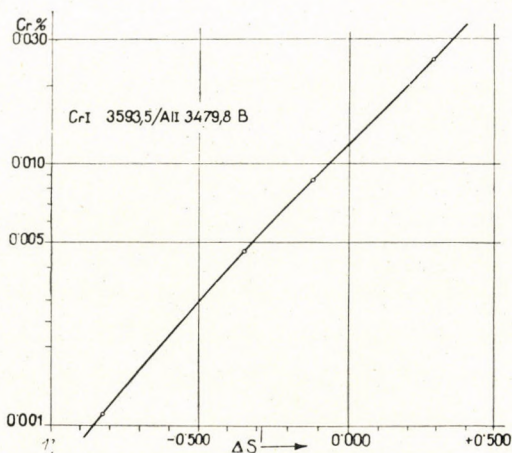


Abb. 13. Eichkurve zur Chrombestimmung

Es wurde auch versucht die Bestimmung des Chroms mittels Funkenanregung durchzuführen. Als untere Messgrenze der genannten Chromlinie ergab sich 0,01%. Da jedoch in diesem Falle die Al I 3479,8 Linie im Spektrum, als eine bogenartige Linie von kleiner Intensität nicht mehr erscheint und die Al I 3082,2 Linie ein sehr entferntes Paar wäre, wurde nach geeigneteren Chromlinien gesucht. Die Linien Cr I 2677,2 und Cr II 2843,3 bilden mit den Linien Al I 2652,2 und Al II 2816,2 gute Paare. Von den beiden Chromlinien ist die letztere etwas intensiver, der Untergrund ihrer Umgebung ist aber grösser, so ist sie schliesslich doch keine empfindlichere Linie. Die Cr I 2677,2 Linie ist vollkommen ungestört, es liegt nur die schwache V II 2677,8 Linie nahe, welche bei technischen Analysen, wo Vanadium nur als Verunreinigung vorkommt, überhaupt nicht erscheint. Die oft vorhandene Fe I 2843,6 Linie liegt der Cr II 2843,3 Linie zu nahe und ist leicht mit ihr zu verwechseln. Im Falle der Funkenanregung ist das Cr I 2677,2/Al I 2652,5 Liniengpaar das am meisten geeignete, die Empfindlichkeit ist aber nur 0,005% und die untere Messgrenze bloss 0,01%. Dieses Liniengpaar weist auch im Falle einer Abreissbogenanregung keine grössere Empfindlichkeit auf, da es nicht den Hauptlinien des Bogenspektrums angehört.

**Mangan-Bestimmung.** Die Standard-Proben wurden — durch fortgesetzte Verdünnung — aus einer Vorlegierung mit 1% Mangangehalt bereitet, indem immer der Aufguss der letzten Probe als Vorlegierung diente. Es wurden zehn verschiedene Proben mit Mangangehalten von 0,1—0,0001% hergestellt. Die letztgenannte, 0,0001% Mangan enthaltende Probe war, wie später ersichtlich wird, das raffinierte Ausgangsaluminium selbst.

Die intensivsten Manganlinien im Funken sind [25] 2576,1 > 2593,7 > 2605,7 > 2794,8 > 2798,3 > 2801,1. Die empfindlichsten Linien des Bogenspektrums sind 2794,3 > 2798,5 > 2801,1. Die intensivste Linie des Funkenpektrums ist die Mn II 2576,1 Linie, diese ist aber zum Spurennachweis nicht geeignet, da sie in die peripherische Strahlung der sehr intensiven Al I 2575,1 fällt. Der Reihenfolge nach ist die nächste Linie die Mn II 2593,7 eine vollkommen ungestörte,

die am nächsten liegende Fe II 2592,8 Linie stört nicht. Demnach erübrigt sich die Koinzidenzen der weiteren Linien zu untersuchen. Bei der gebräuchlichen bogenartigen Funkenanregung lässt sich mit dieser Linie ein Mangangehalt bis 0,001% gut bestimmen. Die durch das Linienpaar Mn II 2593,7/Al II 2816,2 erhaltene Auswertungskurve ist in Abb. 14. als Kurve a) gezeichnet. Mit Anwendung einer mehr funkenartigen Funkenanregung, kann wie bereits bewiesen wurde, die Empfindlichkeit infolge der bedeutenden Verstärkung des Untergrundes nicht gesteigert werden. Die Empfindlichkeit bleibt auch bei Anwendung von Abreissbogenanregung dieselbe. Die Ursache liegt darin, dass die mit der Bogenanregung verbundene grössere Empfindlichkeit, durch die mehr bogenartig werdenden Anregungsbedingungen eine Schwächung der funkenartigen Manganlinie mit sich bringt und dadurch ausgeglichen wird. Dieselbe unveränderte Empfindlichkeit zeigte sich im Falle der ebenfalls funkenartigen Mn II 2949,2 Linie, welche zur Bestimmung von höheren Mangangehalten verwendet wurde, wo die erreichbare Messgrenze aber nur 0,005% betrug.

In Anbetracht dessen, dass Manganspuren die Leitfähigkeit des Aluminiums bedeutend herabsetzen, musste ein empfindlicheres Verfahren ausgearbeitet werden. Dies ist mit Hilfe

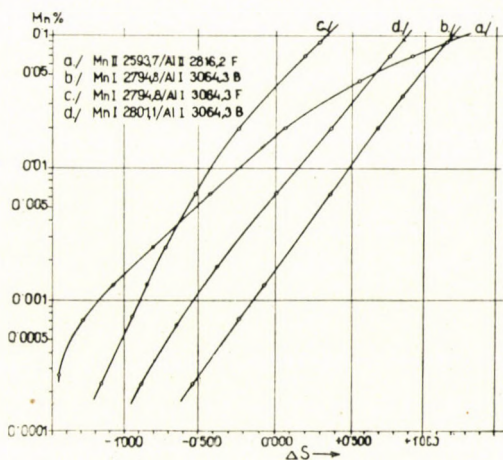


Abb. 14. Eichkurve zur Manganbestimmung

der Bogenmethode vollkommen gelungen. Gleich die erste, am meisten empfindliche Bogenlinie, die Mn I 2794,8 erwies sich ausgezeichnet geeignet. Die Mg II 2795,5 Linie verhindert infolge ihrer grossen Intensität die Bestimmung der Manganspuren bei Magnesiumgehalten über 0,1%, eine solche Menge kommt aber nur in Aluminiumlegierungen vor. Im Falle des verwendeten Spaltes von 10 $\mu$ , liegt neben der empfindlichsten Mn I 2794,8 Linie dicht an der Auflösungsgrenze, die schwache Fe I 2795,0 Linie. Laut unseren Versuchen lässt sich die etwas intensivere Fe I 2781,8 Linie noch im Falle von 1,5% Eisen — was übrigens bei technischen Metallen sehr selten vorkommt — noch eben wahrnehmen, was in Hinsicht der Intensität auf Grund der in Rede stehenden Manganlinie einem scheinbaren Mangangehalt von 0,0001% entsprechen würde. Mit Hilfe des Mn I 2794,8/Al I 3064,3 Linienpaares lässt sich 0,0001% Mangan mit einer Genauigkeit von  $\pm 20\%$  bestimmen. Die Linie erscheint bei der untersten Grenze von 0,00005%. Wurde das als Ausgangstoff verwendete raffinierte Aluminium mit 0,0001% Mangan legiert, ergab sich der Mangangehalt der so erhaltenen Probe durch Extrapolieren der Auswertungskurve zu 0,0002%, woraus ein Mangangehalt von 0,0001% dem raffinierten Aluminium zukommt. Die Kurve b) in der Abb. 14. ist die Auswertungskurve des besprochenen Mn I 2794,8/Al 3064,3 Linienpaares bei Bogenanregung und die Kurve c) die Auswertungskurve desselben Paares bei Funkenanregung. Aus dem Vergleich der Kurven b) und c) geht hervor, dass die Empfindlichkeit der bogenartigen Manganlinie im Falle einer Funkenanregung abnimmt und gleichzeitig die Linearität verschwindet.

Wenn der Magnesiumgehalt der Probe, wie oben erwähnt, 0,1% überschreitet, ist die Mn I 2794,8 Linie nicht mehr brauchbar. Die nächstempfindliche Bogenspektrallinie, die Mn I 2798,3 koinzidiert mit der Mg II 2798,0 Linie. Die in der Reihenfolge nächste Mn I 2801,1 Linie ist mit der diffusen Zn I 2800,9 Linie koinzident. Die in den Versuchen benützten Al-Zn-Standard waren nicht frei von Manganspuren und so gelang es mit Hilfe der Linie Zn I 2770,9/71,0, welche

mit der Zn I 2800,9 Linie beinahe gleiche Intensität besitzt festzustellen, dass im Falle eines Zinkgehaltes unter 0,3% die störende Zn I 2800,9 Linie im Spektrum noch nicht erscheint. Infolge der diffusen Eigenschaft dieser Zinklinie stört bei der Bestimmung grösserer Manganspuren auch zwei- bis dreimal so grosse Zinkmenge auch nicht. In solchen Fällen ist es ratsam eine weniger empfindliche, jedoch ungestörte Manganlinie zu benutzen, wie z. B. Mn II 2593,7 dessen Messgrenze noch immer 0,001% erreicht. Die Nachweisgrenze mit der Mn I 2801,1, Linie, welche bei unter 0,3% Zinkgehalten brauchbar ist, beträgt laut den Versuchen schätzungsweise 0,00005%, die genaue Messgrenze 0,0001%. Die mit dem Mn I 2801,1/Al I 3064,3 Linienpaar erhaltene Auswertungskurve ist die Kurve d) der Abb. 14.

**Nickel-Bestimmung.** Die 0,1—0,0011% Nickel enthaltenden Vergleichsproben wurden aus einer genau analysierten, 0,5% Nickel enthaltenden Vorlegierung durch verdünnen im Schmelzflusse hergestellt, wobei keine besondere Vorsicht nötig war, da Nickel nicht ausbrennt. Das Nickelspektrum ist sehr linienreich, demzufolge ist eine bedeutende Anzahl der Linien von gleicher Intensität vorhanden. Die intensivsten Atomspektrallinien befinden sich im mittleren Ultraviolettbereich, zwischen 3000 und 3600 Å. Diese Linien [25] sind: 3524,5 > 3414,8 >

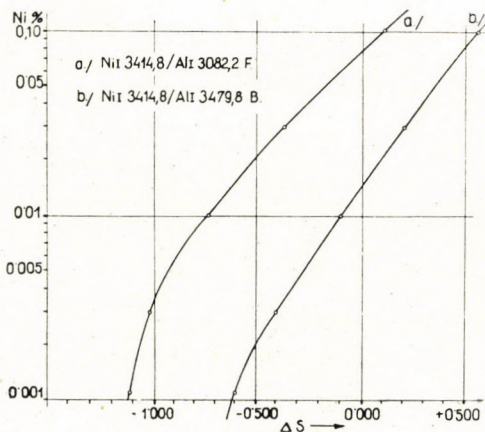


Abb. 15. Eichkurve zur Nickelbestimmung

3619,4 ≈ 3515,1 ≈ 3493,0 ≈ 3461,7 ≈ 3050,8 ≈ 3002,5 ≈ 3458,5 ≈ 3446,3 ≈ 3393,0 ≈ 3380,6. Des Weiteren genügt nur die ersten drei intensivsten Linien zu studieren. Beim Prüfen dieser Linien lässt sich feststellen, dass in der Nähe der Ni I 3524,5 die Fe I 3526,2 liegt, die Ni I 3414,8 Linie ist ungestört und die Ni I 3619,4 Linie fällt beinahe mit der Fe I 3618,8 zusammen. Laut den Versuchen ist in der Umgebung der Ni I 3524,5 Linie die Untergrundstrahlung etwas intensiver, als in der Umgebung der Ni I 3414,8 Linie, deshalb bietet die grössere Intensität der ersten Linie keinen besonderen Vorteil und somit eignet sich die vollständig störungsfreie Ni I 3414,8 Linie am besten. Die Hauptlinien des Ionenspektrums liegen unterhalb 2550 Å: 2394,5 > 2416,1 > 2510,9 > 2437,9. Die Intensität der zahlreichen Nickellinien unter 2350 Å ist kleiner als die der aufgezählten. Die intensivste Ni II 2394,5 Linie ist vollkommen störungsfrei. Es soll bloss erwähnt werden, dass die bei dem Hütten- bzw. legierten Aluminium vorkommende nächste Linie die Fe II 2395,4 hauptsächlich nur im Funkenspektrum auftritt. Die Ni II 2416,1 Linie ist ebenfalls ungestört. Die Ni II 2510,9 Linie fällt praktisch mit der intensiven Fe I 2510,8 zusammen. Auf die Ni II 2437,9 Linie fällt die intensive Funkenspektrallinie Mn II 2437,9 und wird stark durch die Linien Fe I 2438,2 und Mn II 2438,2 gestört. Von den Funkenspektrallinien ist also Ni II 2394,5 am meisten geeignet.

Im Falle einer Funkenanregung lässt sich bei einem Nickelgehalt von 0,01% die Ni I 3414,8 Linie noch gut messen, aber bei einem Nickelgehalt von 0,003% ist sie im kontinuierlichen Grundspektrum höchstens ahnungsweise bemerkbar. Die Intensität dieser Linie wächst bei einer Bogenanregung stark an, es wird so noch 0,001% Nickel messbar, obwohl da schon die Messgrenze erreicht ist. Das entsprechende Aluminium-Linienpaar ist die beim Chrom verwendete Al I 3479,8 auf der Stufe I (100%). In Anbetracht dessen, dass die kontinuierliche Strahlung der Umgebung der Ni II 2394,5 Linie so im Funken wie auch im Bogen bedeutend schwächer ist als um 3400 Å, wurden auch mit dieser Funkenspektrallinie Versuche ausgeführt. Während diese — wie erwartet — bei der Bogenanregung wegen der kleinen Konzentration überhaupt nicht erscheint, ist die Messgrenze bei der bogenartigen Funkenanregung auch bloss 0,01%.

Für diese Linie günstigere Anregungs-Bedingungen suchend, stellte sich heraus, dass mit der Verminderung der Selbstinduktion die Intensität der Untergrundstrahlung vielschneller zunimmt als die der Linie, so kann man z. B. mit Ausschaltung der Selbstinduktion nicht einmal 0,01% Nickel messen. Schliesslich erwies sich das Ni I 3414,8/Al I 3479,8 Linienpaar im Abreissbogen erzeugt am meisten geeignet, mit welchem man noch 0,001% Nickel bestimmen kann. Die mit Funken- und Bogenanregung erhaltenen Auswertungskurven stellt Abb. 15. dar.

**Magnesium-Bestimmung.** Zur Herstellung der Vergleichsproben wurde eine etwa 0,4% Magnesium enthaltende genau analysierte Vorlegierung benützt. Wegen des relativ grossen Magnesiumgehaltes des raffinierten Aluminiums konnten die Proben in der schon beschriebenen Weise nur bis 0,001% bereitet werden, nur musste besonders sorglich auf Verwendung von reinem Kryolith-Decksalz geachtet werden.

Die intensivsten Linien des Funkenspektrums sind die folgenden[25]: 2795,5 > 2802,7 > 2852,1. Bedeutend schwächer ist die Linie Mg II 2790,8, welche in der Praxis zur Bestimmung höherer Prozentgehalte benützt wird. Laut den Versuchen lässt sich diese Linie bei den üblichen Funkenanregungs-Bedingungen trotzdem zum Messen von 0,01% Magnesiumgehalt benützen und bei

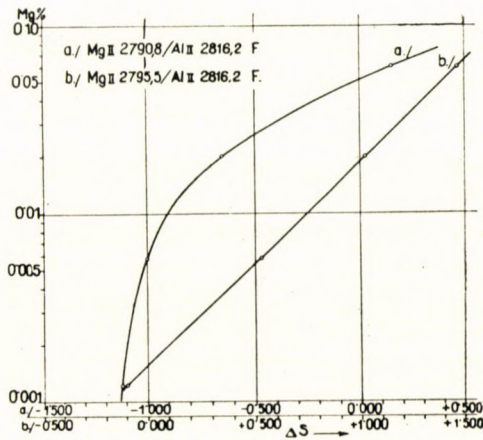


Abb. 16. Eichkurve zur Magnesiumbestimmung

0,005% kann sie noch im Spektrum gut beobachtet werden, bzw., hebt sich von dessen Untergrund ab. Mit dieser Linie kann Magnesium jedoch bei einem Gehalt von 0,001% auch qualitativ nicht mehr nachgewiesen werden. Die intensivste Linie des Funkenspektrums, die Mg II, 2795,5 ist vollkommen koinzidenzfrei und erscheint bei 0,001% mit solcher Intensität, dass sie sogar in jenem Spektrumteil welcher einem 20%-igen Filterstufe entspricht, sehr stark sichtbar ist. Es ergibt sich also, dass zur Bestimmung der in der technischen Praxis vorkommenden Magnesiummenge von einer Grössenordnung von höchstens 0,001% eine Bogenaufnahme überflüssig ist. Die Auswertungskurve der letzteren sowie der Mg II 2790,8 mit der Al II 2816,2 als Paar ist in der Abb. 16. dargestellt.

Um die Nachweisgrenze bzw. Messgrenze im Falle der Abreissbogenanregung wenigstens schätzungsweise bestimmen zu können, wurden auch noch Versuche durchgeführt. Die Auswertungskurve b) der Abb. 16. zeigt, dass die Grundschwärzung neben der Magnesiumlinie im Verhältnis zur Al II 2816,2 Linie  $-1,10$  beträgt, und so ergibt sich durch entsprechende Extrapolation, dass die Schwärzung der Mg II 2795,5 Linie bei einem Magnesiumgehalt von 0,00005% die Untergrundschwärzung erreichen würde. In diesem Falle wäre die an der Stelle der Magnesiumlinie gemessene Schwärzung noch immer eine der doppelten Intensität der Grundstrahlung entsprechenden Schwärzung. Ein 0,00005%-iger Magnesiumgehalt wäre also auf diese Weise noch gut bestimmbar. Würde man nun mit Abreissbogen anregen, so könnte man die untere Grenze wenigstens um eine Grössenordnung herabsetzen, also 0,000005% noch mit  $\pm 20\%$  Genauigkeit bestimmen und somit wäre die Nachweisgrenze  $10^{-6}\%$ .

Noch bedeutend weiter könnte man mit Hilfe der Erhitzungsanalyse kommen. Mit Hinsicht auf die grosse Dampftension des Magnesiums wächst im hochbelasteten Dauerbogen, unmittelbar nach dem Einschalten — also gerade während der Belichtung — einige Sekunden lang die Magnesiumkonzentration der strahlenden Dampfphase ungemein stark an und dem-

zufolge erhöht sich auch die auf die feste Phase bezügliche Nachweisgrenze. *W. Gerlach*[26] durchführte als erster ähnliche Versuche um die Bleiverunreinigungen des Goldes und später des Aluminiums nachzuweisen. Während Blei bei  $1744^{\circ}$  siedet, liegt der Siedepunkt des Goldes bei  $2966^{\circ}$ . Die Dampfspannung des Bleies erreicht daher schon bei  $1744^{\circ}$  eine Atmosphäre, dagegen beträgt die des Goldes bei dieser Temperatur 0,00066 Atmosphären. Diese günstigen Verhältnisse ermöglichten den Nachweis von  $10^{-5}\%$  Blei im Golde, eine Menge, die um zwei Größenordnungen niedriger ist, als die allgemeine Nachweisgrenze von  $10^{-3}\%$ . Ähnliche Verhältnisse gestalten sich bei der Analyse von Aluminium auf Magnesium, da der Siedepunkt des Aluminiums  $2056^{\circ}$  C, der des Magnesiums bloss  $1107^{\circ}$  C ist. Die Dampfspannung des Aluminiums beim Siedepunkt des Magnesiums beträgt ungefähr 0,0001 Atmosphären. Mit der Erhitzungsanalyse würde sich für Magnesium eine Nachweismöglichkeit von etwa  $10^{-8}\%$  ergeben, d. h. auf je ein Atom Magnesium würden annähernd  $10^{10}$  Aluminiumatome fallen.

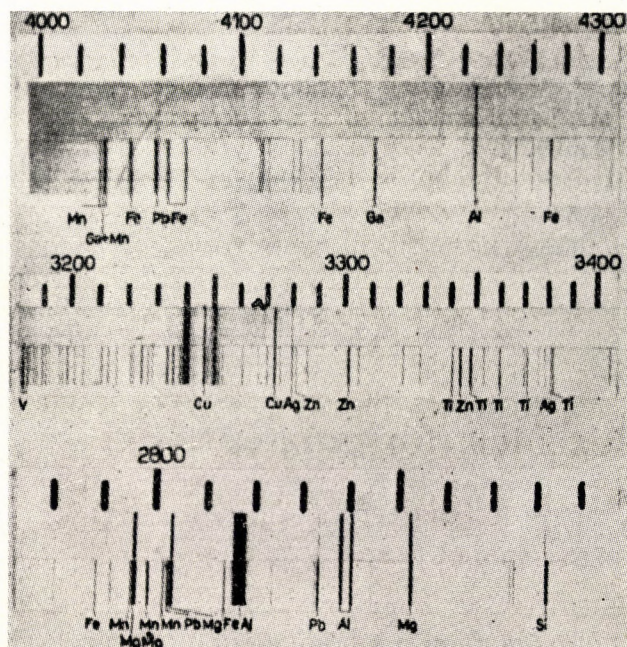


Abb. 17. Teile von Spektrum eines Hüttenaluminiums mit den Linien einiger Spurenelemente

Zum Schluss sei erwähnt, dass nach dem Muster der hier ausführlich beschriebenen Methoden die Bestimmung jedweder Spurenelemente ausgearbeitet werden kann, vorausgesetzt, dass man die Verunreinigungsmetalle rein beschaffen oder herstellen kann. So könnte man auch die Bestimmungsmethoden für Pb, Ag, Ga, Ge, Sm, Sc, Ca, Na usw. ausarbeiten.

Abb. 17. zeigt die Spektrallinien einiger Verunreinigungsmetallen des ungarischen Hüttenaluminiums. Der obere Teil des Doppel-Spektrums wurde mit raffiniertem Aluminium aufgenommen, damit die Linien der Verunreinigungen von denen des Grundmetalles gut zu unterscheiden seien.

Folgende Arbeitsvorschrift fasst die hier beschriebenen analytischen Verfahren zusammen.



TAFEL III.

Linie der Verunreinigung		Aluminium—Linienpaar		Störungslinie		Messgrenze		Bemerkungen		
		Funkenanregung	Bogenanregung	Funkenanregung	Bogenanregung	Funkenanregung	Bogenanregung			
Cu I	3247,5	Al I	3082,2	—	—	—	0,0001	—		
Zn I	3345,0/6	Al I	3082,2	Al I	3064,3	—	Cr I 3345,2	0,03	0,001	Cr < 2% stört nicht
Ti II	3349,0/4	Al I	3082,2	Al I	3064,3	—	—	0,005	0,001	
V II	3102,3	Al I	3082,2	—	Ni I	3101,9	—	0,015	—	Ni stört nicht bei einer Spaltbreite von 10 $\mu$
V I	3184,0	Al I	3082,2	Al I	3064,3	—	—	0,05	0,005	
Cr I	2677,2	Al I	2652,2	—	—	—	—	0,01	—	
Cr I	3593,5	—	—	Al I	3479,8	—	—	—	0,0005	
Mn II	2949,2	Al II	2816,2	Al II	2816,2	—	—	0,005	0,005	
Mn II	2593,7	Al II	2816,2	Al II	2816,2	—	—	0,001	0,001	
Mn I	2794,8	—	—	Al I	3064,3	—	Fe I 2795,0 Mg I 2795,5	—	0,0001	1,5% Fe = 0,0001% Mn Mg < 0,1% stört nicht
Mn I	2801,1	—	—	Al I	3064,3	—	Zn I 2800,8	—	0,0001	Zn < 0,3% stört nicht
Ni I	3414,8	Al I	3082,2	Al I	3479,8	—	—	0,01	0,001	
Mg II	2790,8	Al II	2816,2	—	—	—	—	0,01	—	
Mg II	2795,5	Al II	2816,2	Al I	3064,3	—	—	0,00005	5 $\times$ 10 <sup>-6</sup>	

### Zusammenfassende Arbeitsvorschrift

*I. Funkenanregung* : Feussner'scher Funkenerzeuger, 22,000 effektive Nennspannung, 3300 pF Kapazität, 0,8 mHy Selbstinduktion, Vorfunkzeit 1/2 Min.

*II. Abreissbogenanregung* : 110 V 50 Per. Kurzschluss-Strom 25 Amp. Verhältnis der Brenn- und Abkühlzeit 1 : 6. Bogenzahl/Min. 130. Keine Vorbogenzeit.

*Elektroden* : In Spektralkokillen gegossene, rasch abgekühlte Elektroden, mit ebener Stirnfläche und 3,5 mm  $\varnothing$ . Elektrodenstrecke 2 mm.

*Spektrograph* : Zeiss Qu 24, oder ein anderer Apparat von dementsprechender Type, Lichtstärke etwa 1 : 15. Spaltbreite im Falle I. 20 $\mu$ , II. 10 $\mu$ . Vor dem Spalt ein dreistufiges Filter mit 100, 20 und 4% Durchlässigkeit. Entfernung der Lichtquelle vom Spalt 13 cm.

*Negativmaterial* : Phototechnische Platte lichthofrei, von entsprechender Ultraviolett-Empfindlichkeit, je grössere und gleichzeitig von der Wellenlänge je unabhängiger Steilheit und je längerer linearer Charakteristik. Eine derartige ist z. B. die Kodak *Plate for Scientific Purpose*. Type III. Class 0.

*Belichtungszeit* : Bei den angegebenen Verhältnissen mit Anregung I. 60 Sec., mit Anregung II. 15—30 Sec.

*Linienpaare, Störungslinien, untere Messgrenze* : siehe Tafel III. Erprobter Konzentrationsbereich : Von 0,10% bis zur Messgrenze. Ausnahmen : Cu bis 0,001%. Cr bis 0,001%, Mg bis 0,001%.

*Mittlerer Fehler der Bestimmungen* : an dem linearen Abschnitt der Auswertungskurve bei Funkenanregung  $\pm 3$ —5%, bei Bogenanregung  $\pm 5$ —10%. An der Messgrenze sind die Fehler die doppelten der angegebenen.

### SCHRIFTTUM

1. T. Erdey-Gruz : Magyar Kémikusok Lapja **5**, 40 (1950).
2. A. E. van Arkel : Reine Metalle. Verlag J. Springer, Berlin, 1939.
3. A. Beerwald : Aluminium **22**, 257, (1940).
4. G. Balz : Aluminium **22**, 341 (1940).
5. H. Corell : Aluminium **22**, 525 (1940).
6. K. Steinhäuser : Aluminium **23**, 486 (1941).
7. L. V. Druckaja : Savod. Lab. **14**, 571 (1948).
8. J. Mika : Aluminiumnak és ötvözetének színképelemzése. Geleji S. : Aluminium kézikönyv S. 205. Verlag : Mérnöki Továbbképző Intézet Budapest, 1949.
9. M. Máriási : Aluminium (ungarische Zschr.) **1**, 131 (1949); **2**, 8 (1950.)
10. Á. Bardócz : Elektrotechnika **33**, 141 (1940); **34**, 149 (1941).
11. Á. Bardócz : Műegyetemi Közlemények **3**, 1 (1948).
12. J. van Calker : Z. f. techn. Physik **20**, 55 (1939).
13. R. Schmidt : Recueil Trav. chim. Pays-Bas. **60**, 378 (1941).
14. N. S. Szentiskii : Veröff. Wiss. Akad. U.S.S.R. Phys. **9**, 677 (1945).
15. K. Pfeilsticker : Z. Elektrochem. **43**, 718 (1937).
16. O. Findesien : Z. Metallkunde **30**, 213 (1938).

17. *T. Török*: Fémötvözetek színképelemzése. Verlag: Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1945.
18. Kodak Ltd.: Data Booklet X, 37, 1947.
19. *T. Török*: Réz meghatározása az alumíniumban. Verlag: Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1948.
20. *T. Török*: Összehasonlító nélküli színképelemzés fényképészete. Verlag: Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1948.
21. *H. Kaiser*: Spectrochim. Acta **3**, 40 (1947).
22. *W. E. Meggers*: J. Opt. Soc. Amer. **31**, 44 (1941).
23. *G. R. Harrison*: Wavelength Tables of 100 000 Spektrum Lines. Verlag: J. Wiley and Sons, New-York, 1939.
24. *H. Kaiser*: Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. 2. Aufl., Verlag: J. Springer, Berlin, 1939.
25. *Wa. Gerlach*: und *E. Riedl*: Chemische Emissionsspektalanalyse. III. Teil. Tabellen zur qualitativen Analyse. Verlag L. Voss, Leipzig, 1936.
26. *Wa. Gerlach* und *E. Riedl*: Metallwirtsch. **12**, 401 (1933).

### ZUSAMMENFASSUNG

Zur Bestimmung der Spurenelemente sind nur rasch gekühlte Versuchsproben geeignet. Zwecks empfindlicher Anregung der Spurenelemente kommt nur eine entsprechend niedrige, momentane Anregungsenergie in Frage, sowie die Funkenanregung mit Selbstinduktion und die Bogenanregung.

Es werden die Schaltung der benützten Abreissbogen-Einrichtung, deren technischen Daten, die elektrischen Betriebsverhältnisse ausführlich beschrieben und die bei den Versuchen aufgenommenen Oszillogramme vorgelegt. Mit Hilfe derer ist die Beständigkeit und Reproduzierbarkeit der Anregungsenergie festgelegt. Die Schaltung ist der von Calker bzw. Pfeilsticker ähnlich. Besondere Sorgfalt wurde der Bestimmung des Verhältnisses der Abkühlungs- und Bogendauer, sowie der Drehzahl des Drehschalters, d. h. dem Bogenzahl/Min.- Wert gewidmet. Es ist erwünscht, dass einer möglichst kurzen Brennzeit eine je längere Kühldauer folge und den Versuchen gemäss ergab sich eine Schaltezeit von  $8 \cdot 10^{-2}$  sec. Damit hierbei eine Belichtungszeit von 0,25—0,50 Minuten zum Exponieren der Aufnahmen genügend sei, ergab sich für das Verhältnis Bogenzahl/Min. ein Wert von 130.

Aus dem kritischen Vergleich verschiedener Spektrographen geht hervor, dass die Apparate mit Cornu-Prismen, grosser Lichtstärke und mittlerer Dispersion am meisten geeignet sind, z. B. der Zeiss Qu 24 Apparat. Die Littrow-Spektrographen sind wegen der grossen Intensität des Streulichtes ungeeignet. Zum Photographieren der Spektren bewährten sich die Kodak-Platten (Plate for Scientific Purposes, Type III, Class 0) am besten.

Bei der Auswahl der zu den Bestimmungen geeigneten Spektrallinien galt als Grundprinzip, dass die einzelnen Glieder der Linienpaare so nahe aneinander liegen sollen, dass die Steilheitsänderung der zur Wellenlängenänderung gehörenden Schwärzungskurve praktisch vernachlässigbar sei. Wesentlich ist auch die Anwendung eines Zwei- oder Dreistufenfilters von im allgemeinen 100 und 10% oder 100, 20 und 4% Durchlässigkeit. Die Stufenfilter bestehen aus einer Quarzplatte mit einer in Vakuum durch Verdampfung hergestellten Platin- oder Aluminiumschicht, welche praktisch frei von selektiven Absorption ist. Die Stufenfilter von 100 und 50% Durchlässigkeit sind wegen des grossen Intensitätsunterschiedes nicht geeignet.

Die Auswertung wurde mit einer Abänderung der Gerlachschen Fixpunktenmethode durchgeführt. Der mittlere Fehler an linearen Teil der Kurve beträgt im Falle der Funkenanregung  $\pm 3-5\%$ , bei der Bogenanregung  $\pm 5-10\%$ , an der unteren Messgrenze den doppelten Wert. Die untere Messgrenze ist diejenige Konzentration, bei welcher die Intensität der Spektrallinie und die der darauf fallenden Untergrundstrahlung zusammen doppelt so gross sind, als die Intensität der auf die Spektrallinie fallenden Untergrundstrahlung.

Es werden schliesslich die Bestimmungsmethoden für Cu, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Ni und Mg ausführlich beschrieben, die störenden Linien, die Auswertungskurven und die unteren Messgrenzen angegeben. Eine Anweisung wird über die Herstellung der Standardproben bei den Bestimmungen, ferner über die Auswahl der best entsprechender Funken- oder Bogenanregung mitgeteilt. Die Versuchsergebnisse bezüglich der best anwendbaren Analysenlinien werden theoretisch besprochen und die Arbeitsvorschrift wird zusammengefasst.

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСЕЙ АЛЮМИНИЯ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Тибор Тёрёк,

(Спектрально-аналитическая лаборатория металлургического завода им. Матяш Ракоши, Будапешт.)

Поступило: 1. VII. 1950.

## ВЫВОДЫ

В целях анализа следов пригодны только быстро охлажденные образцы. Для чувствительного возбуждения элементов, проявляющихся в следах, может быть употреблена только довольно низкая и мгновенная энергия возбуждения, как искровое возбуждение большой самоиндукции и дуговое возбуждение.

Автор приводит схему, технологические данные и электрические условия работы употребляемого им устройства для дугового возбуждения прерывистого действия и осциллограммы, полученные в течение экспериментов. Устройство можно применять для обеспечения постоянности и воспроизводимости энергии возбуждения. Схема устройства близка к методам Калькера и Пфейльштиккера. Необходимо обратить особое внимание на экспериментальное установление длительности охлаждения и дугособразования, а также на определение числа оборотов вращающегося выключателя, т. е. величины дугового числа минута. Надо следить за тем, что после возможно короткого времени дугособразования, должно следовать возможно длительное время охлаждения. По опытам автора можно принять время включения в  $8 \cdot 10^{-2}$  сек. Чтобы при этих условиях время освещения 0.25—0.30 сек. было достаточно для экспозиции съёмки, отношение дугового числа минута получается 130.

При критическом сопоставлении различных спектрографов, автор считает наиболее пригодными приборы с призмой Корнью, с большой силой света и со средней дисперсией света, как например у Zeiss Qu. 24. Спектрографы системы Литтрова не пригодны из-за большой интенсивности рассеянного света. Для спектрограммов наиболее пригодными являются пластинки Кодака (Plate for Scientific Purposes, Type III. Class C).

При выборе линий спектра, пригодных для анализа, основой является необходимость близости друг к другу членов линейных пар, чтобы изменение крутизны кривой очернения, относящейся к изменению длины волны, практически становилось бы пренебрегаемым. Существенным условием является применение ступенчатого фильтра, представляющего собой двух- или трехступенчатую, установленную перед щелью, селективную, практически безабсорбционную и снабженную испаренным в вакууме платиновым или же алюминиевым покрытием кварцевую пластину, проницаемость которой обычно равна 100 и 10%, или 100, 20 и 4%.

Двухступенчатый фильтр в 100 и 50 % нельзя применять, ввиду большой разницы в интенсивности.

Оценка автором производится при помощи закрепленных точек по способу Герлаха, однако несколько измененным методом. Средняя ошибка на линейном участке возбуждения градуировочной кривой равна, в случае искрового режима  $\pm 3-5\%$ , а при дуговом режиме  $\pm 5-10\%$ , а на низшем пределе измеримости двойная величина этих отклонений. Низшим пределом измеримости является концентрация, при которой совместная интенсивность линии и основного излучения, относящегося к линии, равна двойной величине интенсивности основного излучения, относящегося к линии.

Наконец, автор подробно описывает метод определения в случаях Cu, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Ni и Mg знакомит читателей с посторонними линиями, градуировочными кривыми и низшими пределами измеримости.

Автор дает указания относительно получения стандартных образцов при определениях и для выбора соответствующего искрового или дугового возбуждения. Теоретически обсуждает практические результаты наиболее пригодных анализирующих линий.

В заключении излагает правила работы в следующем: условия возбуждения, фотографирования, а также оптические условия, линейные пары, мешающие линии, нижний предел измеримости, проверенные пределы концентрации и достижима точность.

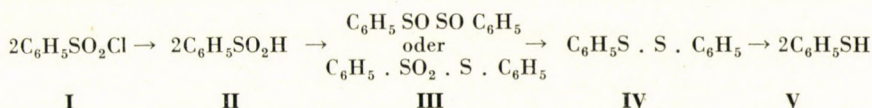
# DIE BIMOLEKULARE REDUKTION DES BENZOL-SULFOCHLORIDS ALS MECHANISMUS DER THIOPHENOLBILDUNG. I. MITTEILUNG

ELEMÉR VINKLER und FERENC KLIVÉNYI

(Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Szeged)

*Eingegangen : 20. IX. 19 50.*

*Bourgeois* [1] nahm an, dass sich die Reduktion des Benzolsulfochlorids **I** zu Thiophenol **V** wahrscheinlich über folgende Zwischenstufen abspielt :



Die Annahme über einen derartigen Verlauf der Reduktion beruht jedoch nur auf Mutmassungen. Es konnte bisher kein experimenteller Beweis zur Unterstützung des oben formulierten Reaktionsmechanismus erbracht werden. *Bourgeois* hält es allerdings auch für möglich, dass die Reaktion nicht nach diesem Mechanismus, sondern der Auffassung von *Schiller* und *Otto* [2] gemäss, auf einem anderen Wege stattfindet.

Wir hatten uns nun das Ziel gesetzt, den Mechanismus der Thiophenolbildung zu klären. In folgenden möchten wir die experimentellen Beweise erwägen, welche die Annahme von *Bourgeois* unterstützen.

## a) Die Bildung der Benzolsulfinsäure

Die Reduktionsstufe zwischen Benzol-sulfochlorid und dem sogenannten »Benzol-thiolsulfonsauren Phenyl-Ester« [3] ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Benzolsulfinsäure. Diese Annahme wird durch folgende Beweise gestützt, u. zw. durch

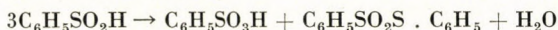
1. die übliche Darstellung der Benzolsulfinsäure aus Benzol-sulfochlorid mittels Zink und Säure, [4] und
2. die Beobachtung von *de Smet*. [5] Dieser Verfasser hat aromatische Sulfochloride katalytisch in guter Ausbeute zu Sulfinsäuren reduziert.

## b) Die Bildung des sogenannten »Thiolsulfonates«

Die zweite Stufe der Reduktion ist die Bildung des sogenannten »Benzol-thiol-sulfonsäuren Phenyl-Esters« **III**. Werden 2 Mol Benzolsulfochlorid **I** in Gegenwart von Salzsäure und Aether mittels genau drei Atomgewichten elemen-

taren Zinks<sup>1</sup> reduziert, dann bildet sich die Verbindung **III** in guter Ausbeute.<sup>2</sup>

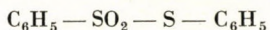
Es ist anzunehmen, dass sich das Produkt **III** nach der Auffassung von *Pauly* und *Otto* [8] durch Dismutation der aus dem Benzolsulfochlorid entstandenen Benzolsulfinsäure bildete:



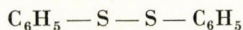
Es zeigte sich jedoch, dass auch diese Annahme nicht stichhaltig ist, da wir die Verbindung **III** aus Benzol-sulfochlorid in wesentlich besserer, als der auf Grund der obigen Bruttogleichung berechneten Ausbeute gewinnen konnten.

Ein weiterer Versuch zeigte, dass die Substanz **III** aus Benzolsulfinsäure entstanden ist. Wir konnten nämlich die Verbindung **III** auch durch Reduktion von zwei Mol Benzolsulfinsäure mit genau zwei Äquivalenten Wasserstoffs gleichfalls in Gegenwart von Zink,<sup>1</sup> Salzsäure und Aether — darstellen.

Die Frage, in welcher Weise sich die zwei Sulfinsäure-Moleküle während der Reduktion vereinigen, ist noch nicht entschieden. Die Vorbedingung zur Entscheidung dieser Frage wäre die Klärung der Struktur des sogenannten »Thiolsulfonats«. Die Struktur dieser Verbindung könnte als Thiolsulfonsäure-Ester (a), oder als Disulfoxyd (b) aufgefasst werden.



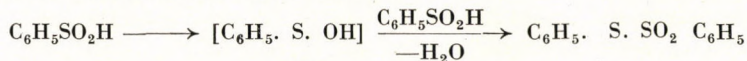
(a)



(b)

Die Frage, welche dieser Strukturen die richtige ist, ist bisher unentschieden.

Im Falle der Struktur (a) ist es möglich, dass die Verbindung **III**, gemäss der Annahme von *Hinsberg*, [9] durch Kondensation von Benzolsulfensäure **VI** — eine hypothetische Zwischenstufe — und einem zweiten unveränderten Molekül der Benzolsulfinsäure entstand:



VI.

Die Bildung einer Verbindung der Struktur (b) lässt sich schwerer vorstellen. Die Annahme einer Vereinigung von zwei hypothetischen Oxy-thiyl-Radikalen ( $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{S}} \rightarrow \text{O}$ ) in einem wässrigen Medium scheint erzwungen zu sein. Nach den uns zur Verfügung stehenden Literaturangaben ist nämlich die Bildung freier Radikale in wässrigem Medium noch nicht endgültig entschieden [10].

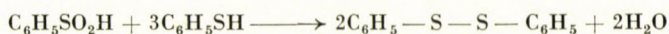
#### c) Die Bildung des Diphenyl-disulfids

Folgende Reduktionsstufe führt zur Bildung des Diphenyldisulfids **IV**. Diese Verbindung bildet sich nämlich in guter Ausbeute, wenn zwei Moleküle

<sup>1</sup> Wir haben bei jeder Reaktion Zinkpulver von chromatometrisch bestimmtem Reduktionswert benutzt. Die Titrierung wurde nach *Moldenhauer* [6] ausgeführt. Die Reduktionen wurden im Kohlensäure-Strom durchgeführt.

<sup>2</sup> *Fichter* und *Bernoulli* [7] haben die Bildung von sogenanntem »Thiolsulfonat« auch bei der elektrolytischen Reduktion des p-Toluol-sulfochlorids beobachtet.

Benzolsulfochlorid **I** — in Gegenwart von verdünnter Salzsäure — mittels genau fünf Atomgewichten elementaren Zinks<sup>1</sup> reduziert werden. Ausserdem gelang uns auch die Darstellung dieser Verbindung durch Reduktion des sogenannten »Thiolsulfonats« in saurem Medium mit der berechneten Menge von Zinkstaub. Diese Versuche zeigen klar, dass während der Thiophenolbildung intermediär Diphenyl-disulfid gebildet wird. Die Reduktion des Benzol-sulfochlorids zu Thiophenol wurde zum erstenmal von *Vogt* [11] in dieser Weise ausgelegt. *Vogt* bezog sich dabei auf die Beobachtung, dass das bei der Reduktion des Benzol-sulfochlorids gewonnene Reaktionsgemisch neben Thiophenol stets mehr oder weniger Diphenyl-disulfid enthält. Das Auftreten letzterer Verbindung wurde von *Vogt* dahingehend erklärt, dass ein Teil dieses intermediären Produktes unreduziert bleibt. Diese Auffassung wurde jedoch von *Schiller* und *Otto* [2] abgelehnt, da ihrer Ansicht nach das Diphenyl-disulfid während der Reduktion sekundär aus Thiophenol entstand. *Schiller* und *Otto* haben nämlich durch Erwärmen einer Mischung von Thiophenol und Benzolsulfinsäure Diphenyl-disulfid in guter Ausbeute erhalten.



Die Bildung von Diphenyl-disulfid fassen sie in der Weise auf, dass in einer bestimmten Stufe der Reaktion nur ein Teil der Sulfinsäure zu Thiophenol reduziert wird, und diese dann gemäss der obigen Brutto-Gleichung reagieren dürfte. Dies liess sich durch unsere Versuche widerlegen, da bei der direkten Reduktion der Sulfinsäure **II** die Verbindung **III**, und nicht das Thiophenol entsteht. Es folgt hieraus, dass Sulfinsäure **II** und Thiophenol **V** nicht gleichzeitig nebeneinander anwesend sind, und demzufolge auch nicht miteinander in Reaktion treten können. Ein anderer, ebenfalls bereits oben erwähnter Versuch hat bewiesen, dass die Verbindung **III** während der Reduktion in Diphenyl-disulfid umgewandelt wird, und folglich die vorhergehende Stufe der Disulfidbildung die Verbindung **III**, und nicht das Thiophenol ist. Um in dieser Frage eine Entscheidung zu treffen liessen wir — unter Reduktionsbedingungen — Benzolsulfinsäure und Thiophenol reagieren. Wir erhielten Diphenyl-disulfid jedoch nur in einer 45%-iger Ausbeute. Demgegenüber war die Ausbeute an Diphenyl-disulfid im Falle der Reduktion des Sulfochlorids, bzw. der Verbindung **III** 84, bzw. 80%. Die Auffassung von *Schiller* und *Otto* ist also nicht stichhaltig.

#### d) Die Bildung des Thiophenols

Die letzte Stufe der Reaktion ist die Reduktion des Diphenyl-disulfids zu Thiophenol mittels Zink und verdünnter Schwefelsäure. Diese Reaktion, bei der sich Thiophenol in vorzüglicher Ausbeute bildet, ist schon seit langem bekannt [12].

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die Reduktion des Benzolsulfochlorids, gemäss der Annahme von *Bourgeois* durch bimolekulare Reduktionsstufen vollzieht. Der Mechanismus der »Thiolsulfonat-bildung« ist noch nicht entschieden. Es ist ferner möglich, dass die Reduktion des »Thiolsulfonats« zu Diphenyl-disulfid auch in mehreren Stufen verläuft.

Weitere Versuche sind im Gange.

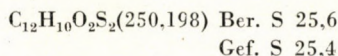
## VERSUCHE

(Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.)

### Der angebliche »Phenyl-thiol-sulfonsaures Phenyl-Ester«, III.

#### a) Aus Benzolsulfochlorid.<sup>3</sup>

Eine aus 14,12 g (0,08 Mol) frisch destilliertem Benzolsulfochlorid, und 100 ml Aether gewonnene Lösung wurde mit 11,4 g Zinkpulver<sup>1</sup> von 68,75 prozentigem elementarem Zinkgehalt versetzt. Um eine allzu heftige Reaktion zu vermeiden, wurde zu dieser Mischung unter fortgesetztem Rühren, binnen 45 Minuten, 50 ml rauchende Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) zugesetzt. Diese Mischung wurde dann weiter gerührt, und bis sich das Zink auflöste, auf dem Wasserbade rückfliessend gekocht. Nach dem Auskühlen der Mischung wurde die aetherische Schicht abgetrennt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und schliesslich mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgedampft. Der Rückstand (8,0 g) erstarrte im Eisschrank. Ausbeute 80% d. Th. Die Kristalle wurden zur Analyse aus wässrigem Methanol (1 : 3) 3-mal umkristallisiert. Farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 38–40° Analyse :



#### b) Aus Benzolsulfinsäure.<sup>3</sup>

Eine Lösung von 1,7 g frisch hergestellter Benzolsulfinsäure in 30 ml Aether wurde mit 0,56 g Zinkpulver (68,75 Proz.) versetzt. Diese Mischung wurde unter stetigem Rühren tropfenweise mit 10 ml rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt, bis Auflösung des Zinks weiter gerührt und rückfliessend gekocht. Nach dem Erkalten der Mischung wurde die ätherische Schicht abgetrennt, mit Sodalösung gewaschen und schliesslich mit Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgedampft. Der Rückstand (0,4 g) kristallisierte im Eisschrank. Die Kristalle schmolzen nach Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol bei 38–40°, und ergaben mit der vom Sulfochlorid erhaltenen Substanz keine Schmp.-Depression.

### Diphenyl-disulfid. IV

#### a) Aus Benzolsulfochlorid.<sup>3</sup>

Zu einer Mischung von 142 g zerstoßenem Eis und 25,7 ml konz. Schwefelsäure wurde tropfenweise 17,6 g (0,1 Mol) frisch destilliertes Benzolsulfochlorid unter Rühren gegeben. Die Temperatur der Mischung wurde mit einer Kältemischung (Eis-Kochsalz) bei -5° gehalten. In die Mischung wurde unter fortwährendem Rühren nach und nach 23,78 g Zinkpulver (68,75%) gegeben und zwar so, dass die Temperatur der Mischung 0° nicht überschritt. Es wurde noch eine Stunde lang weiter gerührt und bis auf Zimmertemperatur erwärmen gelassen. Nun wurde die Mischung allmählich zum Sieden erhitzt und bis Auflösung des Zinks unter fortwährendem

<sup>3</sup> Die Reaktion wurde in einem mit Rückflusskühler, Tropftrichter und mechanischem Rührer versehenen Dreihalskolben ausgeführt.



Rühren rückfließend gekocht (ca 30 Min.). Etwaiges Thiophenol wurde mit Wasserdampf abgeblasen, das Gemisch mit Benzol extrahiert, die obere Schicht mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft war, blieb ein Öl zurück (9,4 g) welches im Eisschrank erstarrte. Ausbeute 84,6% d. Th. Die Kristalle wurden zweimal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 60–61°. Die Substanz gab mit authentischem Diphenyl-disulfid keine Schmp.-Depression.

#### b) Aus Verbindung III.<sup>3</sup>

Zu einer Lösung von 2,0 g umkristallisierter Verbindung III in 50 ml Methanol wurde 1,52 g Zinkpulver (68,75%) gegeben. Es wurde auf 0° gekühlt und unter ständigem Rühren mit 15 ml rauchender Salzsäure versetzt. Nach Abklingen der Reaktion, wurde sehr langsam bis zum Sieden erhitzt und unter fortwährendem Rühren rückfließend gekocht, bis alles Zink gelöst war. Das Lösungsmittel wurde mit Dampf abgeblasen, der nicht flüchtige Rückstand in Benzol aufgenommen und mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Es blieb ein gelbes Öl zurück, welches im Eisschrank erstarrte. Ausbeute 1,7 g, quantitativ. Die Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 60–61°. Die Substanz gab mit authentischem Diphenyl-disulfid keine Schmp.-Depression.

*Die Wiederholung der Reaktion von Schiller und Otto bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure.*

Eine Mischung von 1,7 g (0,02 Mol) frisch hergestellter Benzolsulfinsäure [4], 1,65 g (0,06 Mol) Thiophenol und einer Lösung von 6,4 ml konz. Schwefelsäure in 35 ml Wasser wurde unter Rühren 30 Min. rückfließend gekocht. Nach Abblasen des unveränderten Thiophenols mit Wasserdampf, wurde das weniger flüchtige Diphenyl-disulfid mit Benzol extrahiert, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand (1,0 g) wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 45% d. Th., Schmp. 60–61°. Die Substanz gab mit authentischem Diphenyl-disulfid keine Schmp.-Depression.

Es sei Herrn *János Szabó* für die Durchführung einiger Vorversuche auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

### ZUSAMMENFASSUNG

Nach *Bourgeois* [1], vollzieht sich die Reduktion des Benzol-sulfochlorids zu Thiophenol wahrscheinlich über die mit II, III und IV bezeichneten Verbindungen.

Auf Grund einer Reihe von Reduktionen haben wir feststellen können, dass — wenn die Verbindung I mit genau 6-, 10- bzw. 12- Äquivalenten Wasserstoffs (aus Zinkstaub und Säure) reduziert wird — die Verbindungen III, IV bzw. V in guter Ausbeute entstehen. Die Reduktion der Verbindungen II zu III, III zu IV und IV zu V gelang ebenfalls.

Diese Versuche bestätigen, dass die Reduktion des Benzol-sulfochlorids durch bimolekulare Reduktionsstufen vor sich geht, wie dies *Bourgeois* angenommen hat.

### SCHRIFTTUM:

1. *E. Bourgeois*: C. 1900, I. 252.
2. *R. Schiller* und *R. Otto*: Ber. 9 1588, (1876).
3. Vgl. *R. Connor*: Organic Chemistry, H. Gilman, S. 905, New York, 1945. S. 905.
4. S. z. B. *L. Gattermann*: Die Praxis des org. Chemikers, XVIII. Aufl. S. 268.
5. *P. de Smet*: C. 1934, I. 2273.
6. *W. Moldenhauer*: Chemisch-technisches Praktikum, Berlin, 1925. S. 246
7. *F. Fichter* und *W. Bernoulli*: C. 1907, II, 397.
8. *R. Connor*: loc. cit. S. 906.
9. *O. Hinsberg*: Ber. 41, 2838 (1908).
10. Vgl. *D. J. Hey*: Ann. Rep. XLV, 158 (1949).
11. *S. R. Schiller* und *R. Otto*: loc. cit.
12. Vgl. *Houben-Weyl*: Die Methoden der org. Chemie Bd. II, S. 365. II. Aufl. Leipzig, 1922.
13. Vgl. *R. Asmus*: Organische Synthesen. Braunschweig, 1937. S. 505.

ДВУМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ БЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИДА, КАК  
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТИОФЕНОЛА

Элмер Винклер и Ференц Кливеньи

(Фармацевтический химический Институт при Университете, Сегед)

Поступило: 20. X. 1950.

## В Ы В О Д Ы

Согласно предположению Буржуа [1], восстановление бензолсульфохлорида в тиофенол вероятно происходит через промежуточные продукты **II**, **III** и **IV**.

Произведенные нами опыты показали, что при восстановлении соединения **I** в присутствии кислот порошковым цинком, эквивалентным по количеству точно 6-, 10- и 12 атомновесовым единицам водорода, выход соединений **III**, **IV** и **V** получается хорошим. Восстановление соединения **II** в соединение **III**, соединения **III** в соединение **IV** и соединения **IV** в соединение **V** также произошло удачно.

Из этих произведенных опытов следует, что восстановление бензол-сульфохлорида происходит согласно предположению Буржуа через двумолекулярные продукты восстановления.

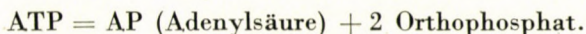
# REINIGUNG DER KARTOFFEL-APYRASE UND UNTERSUCHUNG IHRER WIRKUNGSWEISE

MÁRIA SZÉKELY

(Biochemisches Institut der Universität, Budapest)

Eingegangen : 10. X. 1950.

Im Rahmen der Versuche, die Kinetik der Adenosintri-phosphat- (ATP) spaltenden Enzyme zu erforschen, gebrauchte *Meyerhof* den Namen *Apyrase* (Adenylpyrophosphatase) zur Bezeichnung von Enzymen, welche die hydrolytische Abspaltung der mit Säure leicht hydrolysierbaren zwei Phosphatgruppen der Nucleotide katalysieren. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



Apyrase vollzieht in diesem Sinne auch die Hydrolyse des Adenosindiphosphats (ADP), von der Nucleotide eine Orthophosphatgruppe abspaltend. Das Endprodukt der Reaktion ist stets Adenylsäure und anorganisches Phosphat, da diese Enzyme Adenylsäure nicht angreifen. Die Wirkungsweise der Apyrase ist gegenüber der spezifisch wirkenden ATP-ase anderer Art. Letztere hydrolysiert bloss die terminale Phosphatgruppe des ATP und ist zur Abspaltung der zweiten Phosphatgruppe sowie zur Zersetzung des ADP unfähig. Ist aber ein Enzym zugegen, welches das gebildete ADP in ATP umwandelt (Myokinase), kann die Zersetzung auch durch ATP-ase erfolgen.

*Kalckar* [1] isolierte aus Kartoffeln ein Enzym, welches ohne Mitwirkung von Myokinase die beiden Phosphatgruppen des ATP abzuspalten vermag. Auszüge aus verschiedenen Organen mit ähnlicher, ATP zerlegender Wirkung, haben verschiedene Verfasser [2, 3, 4, 5] in grosser Zahl hergestellt, die grösstenteils zwei, manchmal auch alle drei Phosphatgruppen hydrolysieren. Von der Kartoffel-Apyrase abgesehen konnte in keinem Falle mit Sicherheit festgestellt werden, ob die erfolgte Hydrolyse der Gegenwart der spezifischen Apyrase oder der gemeinsamen Wirkung mehrerer Enzyme zuzuschreiben sei.

Die Herstellung von Kartoffel-Apyrase geben *Kalckar* [1,6], *Meyerhof* [2] und *Krishnan* [7,8] an. Die  $Q_p$ -Werte (die Menge des durch 1 mg Enzym in einer Stunde abgespalteten anorganischen Phosphors, als Gas berechnet und das Volumen in Mikrolitern angegeben) der erzeugten reinsten Praeparate sind sehr verschieden. Nach *Kalckars* Angaben berechnet, ergibt sich für  $Q_p$  seines Praeparates 78 000, für dasjenige *Meyerhofs* beiläufig 4000 und für das Praeparat *Krishnans* 95400. Letzterer konnte bei der Untersuchung der Substratspezifität der Apyrase in seinem Praeparat auch fremde Phosphatase-Verunreinigung nachweisen.

*Kalckar* und *Krishnan* [9] beobachteten im Laufe ihrer kinetischen Untersuchungen gleichlautend, dass die Apyrase ihre vollständige Aktivität nur in Anwesenheit von Calcium-Ionen ausübt.

Die Versuche mit Kartoffel-Apyrase gewinnen noch an Interesse bei einem Vergleich der Übereinstimmungen und Abweichungen mit der Muskel-ATP-ase, dem Myosin. Die Muskel-ATP-ase war das zuerst in reinem Zustande erreichbare ATP-zerlegende Ferment, welches seine maximale Aktivität nur in Gegenwart von Ca-Ionen und in entsprechendem kolloidem Zustande auszuüben befähigt ist. Die durch Ca-Ionen in der Myosinlösung hervorgerufene kolloidchemische Änderung ist auch die Ursache der steigenden Wirkung der Ionen. *Krishnans* Beobachtungen sind auch in der Hinsicht interessant, dass er in seinen Apyrase-Praeparaten eine lösliche und eine unlösliche Fraktion fand. In dieser Beziehung schien es deshalb wünschenswert die Kartoffel-Apyrase in höherem Reinheitsgrade herzustellen und zu versuchen die Enzymwirkung kinetisch zu beeinflussen.

#### *Versuchsmethoden.*

Zur Bestimmung der Enzymaktivität wurde die unter festgesetzten Umständen aus der ATP-Lösung abgespaltete anorganische Phosphatmenge gemessen.

Die Enzymeinheit ist diejenige Enzymmenge, welche aus einer 250  $\gamma$  hydrolysierbaren Phosphor enthaltender ATP-Lösung von pH 6,6 bei 30° C in 3 Minuten 100  $\gamma$  P abspaltet.

Die Reinheit des Enzympräparates wird durch den Quotienten aus der Zahl der Enzymeinheiten und der Trockensubstanz bzw. des Eiweissgehaltes gekennzeichnet.

Zur Bestimmung des Phosphors wurde die Methode von *Fiske-Subbarrow* benützt.

#### *Ausgangsstoffe.*

ATP wurde aus Kaninchenmuskel nach *Dounce* hergestellt und aus diesem durch enzymatischen Abbau nach *Bailey's* Methode das ADP.

#### *Reinigung der Apyrase.*

Durch Abänderung der Reinigungsmethode konnte ein Enzympräparat hergestellt werden, welches laut Aktivität und Substratspezifität von grösserer Reinheit ist als die Enzympräparate *Kalckars*, *Meyerhofs* und *Krishnans* und je mg Eiweissstoff per Minute 12—13 mg P abspaltend, dem  $Q_p$  Wert 500000 entspricht.

Aus gemahlten Kartoffeln wurde bei Zimmertemperatur ein wässriger Auszug bereitet indem der Kartoffelbrei 15 Minuten lang mit der viertel Gewichtsmenge dest. Wassers behandelt, der Auszug durch eine Presse filtriert und adsorptiver Reinigung unterworfen wurde.  $\text{CaCl}_2$  fällt aus diesem Auszug einen voluminösen Niederschlag aus, dessen Kern Calciumphosphat bildet, und welcher Apyrase mit den übrigen Eiweissstoffen und anderen organischen Stoffen des Auszuges in grosser Menge adsorbiert. Die Verteilung der Enzymkonzentration zwischen der Lösung und der Oberfläche des Niederschlages ist von der  $\text{CaCl}_2$  Konzentration abhängig. Bei kleiner Ca-Konzentration (0,5—2 mg Ca/ml) wird die Hauptmasse des Enzyms am Nieder-

schlag adsorbiert und ist mit stärkerer  $\text{CaCl}_2$  Lösung (10—40 mg/ml) eluierbar. Die Änderung der adsorbierten Menge durch Variieren der Ca-Konzentration ist wahrscheinlich mit der Umladung der Oberfläche verbunden. Bei kleiner Ca-Konzentration, also in Gegenwart von überschüssigem Phosphat gefällter Niederschlag mit negativ geladener Oberfläche sichert grössere Bindungskraft für das Enzym als mit grossem Ca-Überschuss erhaltbarer, oberflächlich positiv geladener Calciumphosphat Niederschlag.

Durch Erzeugen einer 1 mg/ml Ca-Konzentration wurde im wässrigem Kartoffel-Auszug der Niederschlag gefällt, von welchem das Enzym mit einer, 1/20 Volumen des ursprünglichen Auszuges betragender, 1 M  $\text{CaCl}_2$  Lösung zweimal eluiert wurde. Die Reinigung des Eluats erfolgte durch wiederholte Fraktionierung mittels Ammoniumsulfat, zwischen den Sättigungsgrenzen 0,6—0,8. Das nach dreimaligen Umfällen mit Ammoniumsulfat erhaltene Enzympräparat enthielt je mg 350—400 Enzymeinheiten (es setzte in 3 Minuten 35—40 mg P frei) entspricht also einem Qp Wert von 500000.

Die Dialyse des mit Ammoniumsulfat erhaltenen Niederschlages wurde in jedem Falle gegen eine 3%-ige KCl Lösung durchgeführt, da bei einer Dialyse gegen dest. Wasser aus der Lösung ein hauptsächlich aus Eiweissstoffen bestehender Niederschlag ausschied (dies ist die von *Krishnan* zu weiteren Untersuchungen benützte »unlösliche Apyrase«) und die Aktivität der Lösung gleichzeitig nahezu um 50% sank. Der Verlust an Aktivität beträgt bei der gegen Salzlösung dialysierten Lösung beiläufig die Hälfte, sowohl die Menge des so ausfallenden Niederschlages ist gering, sowie auch dessen Aktivität. Die Reinheit des Präparates ist so nicht beeinflussbar, ein Zeichen, dass nicht die zufällige aktivierende Wirkung der Ionen der Salzlösung zur Geltung kommt, sondern diese ausschliesslich die Ausfällung des Enzyms in unlöslicher Form und damit verbundene Inaktivierung verhindern. Die Ausscheidung ist mit irreversibler Denaturierung verknüpft, diesen Vorgang hindert die Gegenwart von KCl, der jedoch schon gebildete Niederschlag ist weder in KCl noch anderer Salzlösung wieder löslich.

### Kinetische Untersuchungen.

#### Die Spezifität der Apyrase.

Apyrase katalysiert den Abbau von ATP und ADP zu Adenylsäure, indem aus dem ersten zwei, aus dem letzteren eine Phosphatgruppe freigesetzt

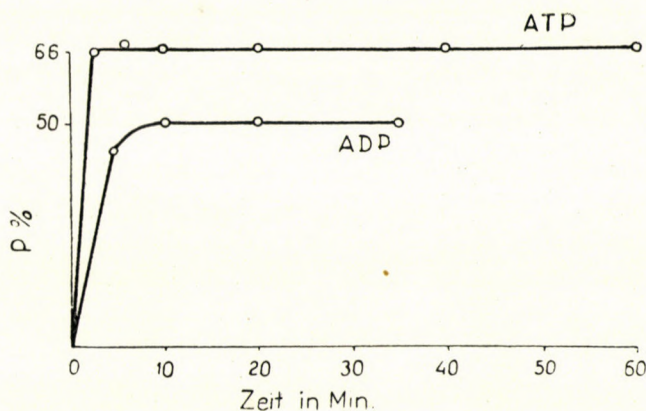


Abb. 1. Von ATP und ADP abgespalteter P in % des gesamt P-s angegeben.

ATP : 500  $\gamma$  hydrolysierbarer P ;  
 ADP : 250  $\gamma$  hydrolysierbarer P ;  
 Enzym : 33,6 Einheiten.

wird. Das Reaktionsprodukt, Adenylsäure wird von Apyrase nicht weiter zersetzt. Die Menge des aus ATP oder ADP freigesetzten anorganischen Phos-

phats überschreitet in einer Stunde auch bei grossem Enzymüberschuss (33,6 Enzymeinheiten) nicht den Wert des hydrolysierbaren Phosphors. (Abb. 1.)

Gegen Adenylsäure und Glucose-1-phosphat ist Apyrase in gleicher Konzentration angewendet vollständig inaktiv, bei Anwendung von anorganischen Pyrophosphat als Substrat ist die Aktivität sehr gering. (Ungefähr 2% der Aktivität gegen ATP.)

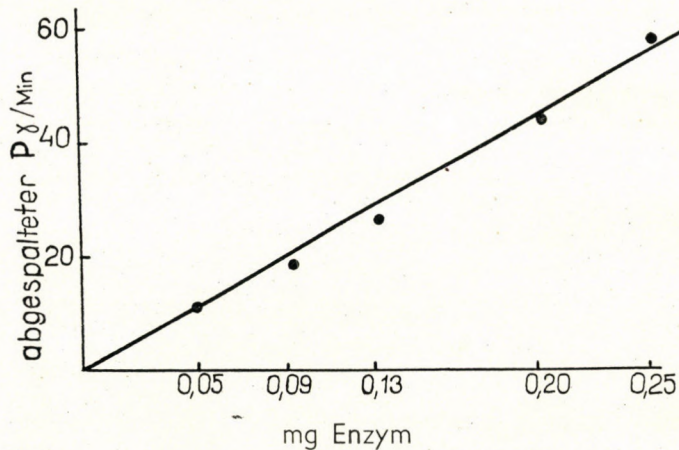


Abb. 2. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Enzymkonzentration.

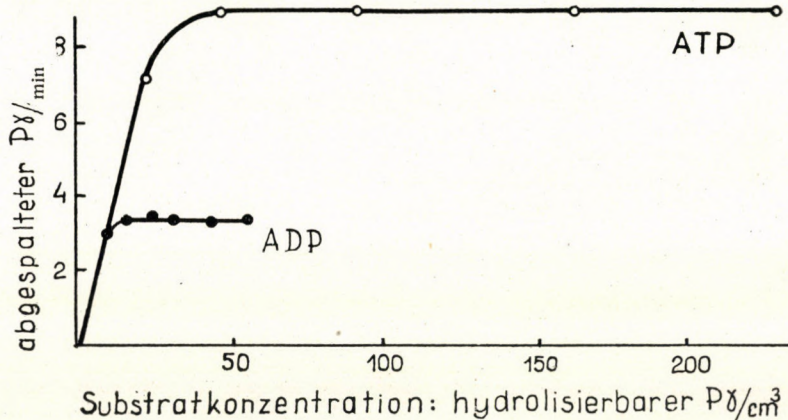


Abb. 3. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Substratkonzentration.

#### Bestimmung der Reaktionsordnung.

Die Zersetzung des ATP und ADP ist auf das Enzym bezogen eine Reaktion erster Ordnung, die Menge des gebildeten anorganischen Phosphats ist der Enzymkonzentration proportional. (Abb. 2.) Bei der Hydrolyse des ATP so auch des ADP verläuft die auf das Substrat bezogene Reaktion nach nullter

Ordnung. Die Änderung der Konzentration des ATP oder ADP ist auf die Geschwindigkeit der Reaktion ohne Einfluss; die Anfangsgeschwindigkeit nimmt bei Anwendung der kleinsten Substratkonzentration, bei welcher der Bedingung der zeitlichen Linearität Genüge geleistet ist, einen maximalen Wert an. (Abb. 3.) Das Enzym ist also schon bei sehr kleinen Substratkonzentrationen adsorptiv gesättigt.

#### Aktivierungsenergie der Reaktion.

Untersuchung der Aktivität der Apyrase bei verschiedenen Temperaturen führte zu dem Ergebnis, dass sich die ATP-Spaltungsgeschwindigkeit zwischen  $0^\circ$  und  $30^\circ$  C der Arrhenius'schen Gleichung entsprechend, mit der Temperatur

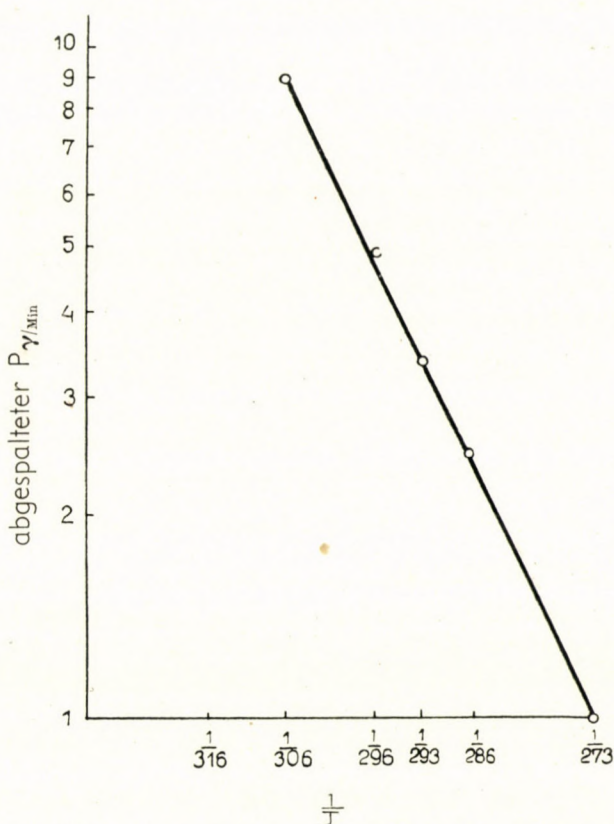


Abb. 4. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

exponentiell ändert. (Abb. 4.) Aus dem Temperaturkoeffizienten berechnet sich die Aktivierungsenergie zu 11000 cal. Bei höherer Temperatur erfolgt teilweise Denaturierung des Enzyms, der Reaktionsgeschwindigkeitanwuchs ist kleiner als der berechnete und über  $40^\circ$  sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

### Wirkung des Calciums.

*Kalckar* und *Krishnan* beobachteten bei ihren Praeparaten vom ersten wässrigen Auszug an, dass zur Ausübung der vollständigen Aktivität, unabhängig vom Reinheitsgrade des Enzyms Ca-Ionen notwendig sind. *Kalckar* beobachtete bei einer Konzentration von  $3 \times 10^{-3} M$   $CaCl_2$  100%-ige, *Krishnan* in Lösungen von  $4,3 \times 10^{-3} M$   $CaCl_2$  in den Praeparaten verschiedenen Reinheitsgrades 100—400%-ige Steigerung der Aktivität. Die Wirkung der Ca-Ionen wurde in anderen Konzentrationen nicht gemessen.

Diesen Beobachtungen gegenüber fand ich, dass alle Enzympraeparate auch ohne Ca Zusatz mit nahezu maximaler Aktivität wirkten. Beim Messen der Aktivitätsänderung an selben Enzympraeparaten nach Variierung der Ca-Konzentration konnte festgestellt werden, dass kleine Ca-Konzentrationen ( $2 \times 10^{-3} M$ )

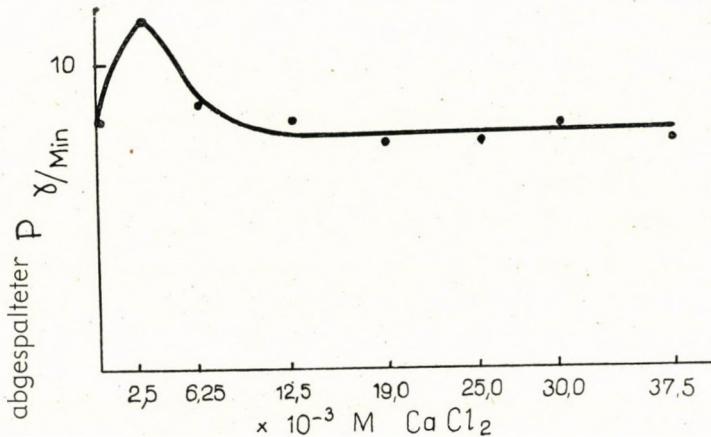


Abb. 5. Einfluss des  $CaCl_2$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

im allgemeinen eine 10—35%-ige Aktivierung, grössere Konzentrationen aber eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen und diese unter den der Nullkonzentration entsprechenden Wert sinkt. Den kleinsten Wert erreicht sie in einer  $6 \times 10^{-3} M$  Lösung und bleibt von nun an in konzentrierteren Lösungen konstant. (Abb. 5.) Die von *Kalckar* und *Krishnan* als aktivierend wirkend angegebenen Konzentrationen sind schon höher als die zur maximalen Aktivität notwendigen und fallen auf den abfallenden Teil der die Aktivität als Funktion der Ca-Konzentration darstellenden Kurve. Ich fand aber auch im Maximum in keinem Falle eine derartige Aktivierung wie sie *Kalckar* und *Krishnan* angeben. Ganz ähnlich zeigt sich auch die Änderung der ADP-Spaltungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Ca-Konzentrationen.

Diese den Beobachtungen *Kalckars* und *Krishnans* widersprechenden Ergebnisse können nicht der abweichenden Praeparationsmethode zugeschrieben werden, da der erste wässrige Auszug, welcher durch künstlichen Einfluss keine Änderung erleiden konnte, sich ebenso verhielt.



Um zu entscheiden ob Calcium zum Erreichen der maximalen Aktivität unumgänglich notwendig ist, versuchte ich festzustellen, ob durch Entziehen des in der Enzymlösung allenfalls anwesenden Calciums die Apyrase inaktivierbar wäre. Es ist anzunehmen, dass die Apyrase die unbedingt nötige Ca-Mengen aus der untersuchten Kartoffelart adsorbiert und das Zusetzen der Ionen, von welchen minimale Mengen schon von vorher in der Enzymlösung vorhanden sind, überflüssig ist. In diesem Falle würde das Entziehen der Ca-Ionen die Enzymwirkung hemmen und die Hemmung könnte durch Zusatz von Ca-Ionen behoben werden.

Anwendung von Oxalationen oder Calgon verursacht tatsächlich eine Verringerung der Aktivität. 0,1 M Oxalationen oder 2 mg/ml Calgon inaktivieren das Enzym gänzlich. Die Wirkung der Oxalationen ist aber vollständig reversibel. Wird das Enzym gegen eine zur vollständigen Inaktivierung genügend konzentrierte Kaliumoxalatlösung dialysiert, und dann das Oxalat durch Dialyse gegen Wasser wieder entfernt, so ist das Enzym wieder aktiv und seine Aktivität kann durch Ca-Ionen nicht gesteigert werden.

Tabelle I.

*Wirkung der Dialyse gegen Kaliumoxalat auf die Aktivität der Apyrase.*  
 Enzympräparat 1.: Dialysiert gegen 0,2 M Kaliumoxalat und nachher gegen dest. Wasser.  
 2.: Zur Kontrolle gegen dest. Wasser dialysiert.

Enzym	Ca-Konzentration	Aktivität in Enzymeinheiten
1.	—	230
1.	$5 \cdot 10^{-3}$ M	216
2.	—	210

Würde Oxalat das zur Enzymwirkung unbedingt notwendige Calcium entfernen, so könnte die Apyrase nach dem Verschwinden der Oxalationen nur nach Zusatz von Ca-Ionen die Enzymwirkung ausüben.

Wenn andererseits der Kartoffelauszug nicht mit dest. Wasser, sondern mit einer Calgonlösung bereitet wird, so ist der Auszug doch enzymatisch aktiv, das Binden des im Kartoffel anwesenden Calciums wirkt sich somit nicht hindernd auf die Gewinnung des Enzyms in aktiver Form aus. Calcium ist also nicht unumgänglich notwendig zur Aktivität der Apyrase, die Enzymwirkung ist auch ohne zugesetzten oder aus der Kartoffel adsorbierten Calciumionen nahezu maximal.

Die hemmend wirkende Bindung des Calgons mit dem Enzym ist nicht Folge einer Ca-Entziehung, sondern Bindung anderer Wirkungsgruppen. Dies beweist, dass aus einer 2 mg/ml Calgon enthaltenden, also inaktiven Enzymlösung Calgon durch Dialyse nicht entfernbar ist, Calgon ist also nicht an freien oder durch schwache Adsorptionskräfte gebundenen Ca-Ionen, sondern an die Eiweissmolekel selbst gebunden.

Um die Wirkungsweise des Calciums zu erforschen untersuchte ich die Enzymaktivität im Zusammenhang mit der Ca-Konzentration bei verschiedener Reinheit und Konzentration des Enzyms bzw. Substrats. Die Versuche erwiesen, dass die Enzymaktivität als Funktion der Ca-Konzentration qualitativ in jedem Falle vollkommen identisch verläuft. Quantitative Unterschiede ergeben sich im Ort und Werte des Maximums ausschliesslich bei der Änderung der Reinheit oder Konzentration der angewendeten ATP Lösung; eine diesbezüg-

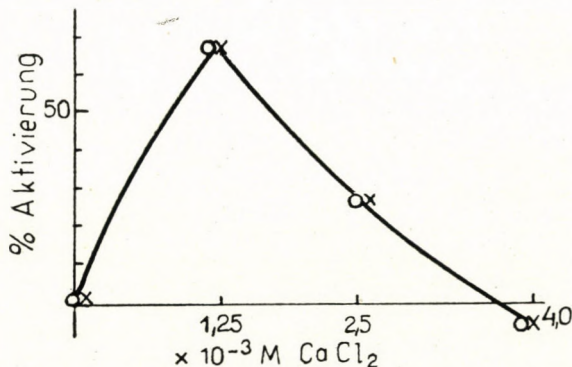


Abb. 6 a. Aktivierende Wirkung der Ca-Ionen bei verschiedenen Enzymkonzentrationen. o—o—o 0,4  $\mu\text{g/ml}$  Enzym, 0,14 Enzymeinheiten/ml; ATP: 60  $\mu\text{g/ml}$  hydrolysierbarer P; x—x—x 0,2  $\mu\text{g/ml}$  Enzym, 0,07 Enzymeinheiten/ml; ATP: 60  $\mu\text{g/ml}$  hydrolysierbarer P.

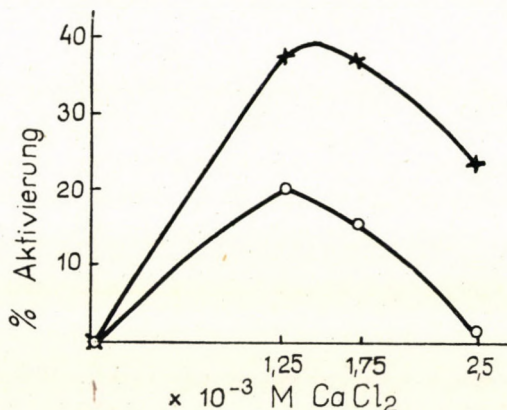


Abb. 6 b. Aktivierende Wirkung der Ca-Ionen bei verschiedenen Substratkonzentrationen. Substrat: ATP.

o—o—o 65  $\mu\text{g/ml}$  hydrolysierbarer P;  
x—x—x 210  $\mu\text{g/ml}$  hydrolysierbarer P.

liche Variierung des Enzyms ist quantitativ ohne Belang. (Abb. 6/a.) Beim Steigern der ATP-Konzentration nähert sich das Maximum den höheren Ca-Konzentrationen und dessen Wert wird grösser. (Abb. 6/b.) Dieser verschiedene Einfluss des Enzyms und Substrats auf die Ca-Wirkung lässt dahin folgern, dass diese auch

im Mechanismus der Ca-Wirkung verschiedene Rolle spielen. Die aktivierende oder inaktivierende Wirkung übt das Ca nicht an das Enzym, sondern an das ATP gebunden aus. Apyrase hydrolysiert die Ca-freie oder mit verschiedener Anzahl Ca-Atomen verbundene ATP Molekel mit verschiedener Geschwindigkeit. Bei einer  $6 \times 10^{-3}$  M CaCl<sub>2</sub> Konzentration ist die ATP Molekel wahrscheinlich gesättigt, kann folglich auch aus konzentrierterer Lösung nicht mehr aufnehmen und darum ist eine weitere Beeinflussung mit konzentrierteren Lösungen in keiner Richtung erreichbar.

Die Ca-Wirkung ist spezifisch, ähnliche Wirkung wird von anderen zweiwertigen Ionen (z. B. Mg, Zn, Mn, Cu) nicht hervorgerufen.

Parallelversuche zur Beeinflussung der ATP- und ADP-Spaltung führten zu vollkommen analogen Ergebnissen, man kann also annehmen, dass es sich tatsächlich um ein einheitliches Enzym vom Apyrase-Charakter handelt, welches die ATP- und ADP-Hydrolyse mit identischen Mechanismus vollführt. Die kinetischen Untersuchungen zur Klärung der Aktivierungsmöglichkeit mit Ca-Ionen beweisen, dass das Enzym von der ATP-ase abweichende Eigenschaften besitzt.

Auch an dieser Stelle sage ich Herrn Prof. Dr. Bruno Straub und der Frau Prof. Dr. W. Székessy meinen innigsten Dank für ihr ständiges Interesse und die Ratschläge, wodurch sie die Durchführung meiner Arbeit ermöglichten.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch adsorptive Reinigung und Fraktionierung mit Ammoniumsulfat konnte aus dem wässrigen Auszug von Kartoffeln ein Apyrase-Praeparat mit dem  $Q_p$ -Wert 500000 hergestellt werden. Dieses Praeparat zeigt ATP und ADP gegenüber ausgesprochene Spezifität. Die Zersetzung des ATP und ADP ist für das Enzym eine Reaktion erster Ordnung, für das Substrat eine Reaktion nullter Ordnung. Die Aktivierungsenergie beträgt 11000 cal.

Änderung der Versuchsbedingungen ist von demselben Einfluss auf die Aktivität der Apyrase, sei das Substrat ATP oder ADP. Hieraus folgt, dass das Enzym einheitlich ist und die beiden Nucleotide nach gleichem Mechanismus zerlegt.

Abweichend von der ATP-ase ist zur Wirkung der Apyrase die Anwesenheit von Ca-Ionen nicht unumgänglich nötig, die Aktivität ist auch ohne diesen nahezu maximal. Die geringe Aktivierung des Calciums ist Folge der Bindung dieses an das Substrat.

#### SCHRIFTTUM

1. H. M. Kalckar: J. Biol. Chem. **153**, 355 (1944).
2. O. Meyerhof: J. Biol. Chem. **157**, 105 (1945).
3. H. G. Steinbach und F. J. Moog: J. Cellular Comp. Physiol. **26**, 175 (1945).
4. L. G. Barth und L. Jaeger: J. Cellular comp. Physiol. **30**, 111 (1947).
5. A. Meister: Science **106**, 167 (1947).
6. H. M. Kalckar: J. Biol. Chem. **167**, 469 (1947).
7. P. S. Krishnan: Arch. Biochem. **16**, 474 (1948).
8. P. S. Krishnan: Arch. Biochem. **20**, 261 (1949).
9. P. S. Krishnan: Arch. Biochem. **20**, 272 (1949).

## ОЧИСТКА КАРТОФЕЛЬНОЙ АПИРАЗЫ И ИСПЫТАНИЕ МЕХАНИЗМА ЕЕ ДЕЙСТВИЯ

Мария Секель

(Биохимический Институт, Будапешт.)

Поступило: 10. X. 1950.

### ВЫВОДЫ

Из водной вытяжки картофеля автор путем адсорбционной очистки и фракционирования сернокислым аммонием получил препарат апиразы,  $Q_p$  которой = 500000. Данный препарат обнаруживает выраженную специфичность относительно аденозинтрифосфата и аденозиндифосфата. Разложение аденозинтрифосфата и аденозиндифосфата для энзима является первостепенной, а для субстрата 0-степенной реакцией. Энергия активизации энзима равна 11000 кал.

Изменение условий опыта одинаково влияет на активность энзима, независимо от того, является ли субстратом аденозинтрифосфат, или аденозиндифосфат. Из этого следует, что энзим является единым и разлагает два нуклеотида одним и тем-же механизмом.

В отличие от аденозинтрифосфата, для действия апиразы не является необходимым присутствие ионов Са; активность энзима и без добавления ионов Са является почти максимальной. Слабое активизирующее влияние Са является результатом связи его с субстратом.

# DETECTION OF CERTAIN ORGANIC ACIDS BY PARTITION CHROMATOGRAPHY ON PAPER

KÁROLY VAS

(Division of Microbiology, Hungarian Institute for Research in Agricultural Industry, Budapest)

Received: 12. X. 1950.

## 1. REVIEW OF LITERATURE

The literature of chromatography — in spite of its great wealth — comprises relatively few publications on *partition* chromatographic separation of organic acids occurring in fruits or playing a role in various microbial activities and fermentations (being converted or formed during such processes). The few papers dealing with the subject most frequently discuss the application of the principle to columns. Although the column method has doubtless advantages over paper chromatography — *e. g.* the possibility of working with larger amounts of material and of an easier performance of identifying tests — certain disadvantages almost exclude it from practical use. Generally, the formation, preparation and purification of the substance supporting the stationary phase (*e. g.* silica gel) are very complicated and expensive processes. In addition, a difficult task is presented by the separation of the mobile phase (flowing off the column and containing the solutes) into as many fractions as possible, and further, by the chemical examination of each fraction. The various instruments performing both of these functions automatically are rather complicated and expensive devices.

Three papers and abstracts, respectively, were found in the literature accessible to the author, outlining the separation of carboxylic acids by paper chromatography. One method (*Fink and Fink*) [1] separates fatty acids (mostly volatile ones) by conversion of the methyl esters to potassium hydroxamates and by chromatographing the latter, applying a  $\text{FeCl}_3$  spray to make the spots visible. The other paper (*Lugg and Overell*) [2] proposes the use of butanol containing acetic acid for the separation on paper of three hydroxy acids (malic, tartaric and citric), applying an acid-base indicator to reveal the spots. The third method (*Brown*) [3] develops the sodium salts of fatty acids in butanol and ammonia, using an acid-base indicator to ascertain the position of the spots. The latter procedure possesses the serious disadvantage that, under these conditions, the salts of di- and tricarboxylic acids do not move and so they cannot be detected by this method.

## 2. EXPERIMENTAL

The purpose of the present experiments was to find a reliable and simple method for the simultaneous detection of the above mentioned non-volatile

(mainly di- and tri-carboxylic) natural organic acids occurring in plants and in fermentation products.

### 2. 1. The filter paper

Schleicher and Schüll No. 597 filter paper was used throughout the experiments.

### 2. 2. The solvent mixture

Water and butanol were used with addition of several volatile acids.

#### 2. 2. 1. Suppression of dissociation

When chromatographing organic acids, it should be taken into consideration that good chromatograms cannot be obtained by the use of a purely aqueous solvent mixture. This is due to the strong dissociation of the acids in the aqueous phase. The phenomenon manifests itself in the formation of long stretched diffuse spots on the developed chromatogram. The distance of the front of these spots from the starting line changes according to the concentration of acid, making the establishment of  $R_F$  values impossible.

Utmost care must therefore be taken to reduce the dissociation of solutes. The simplest way to achieve this is to introduce a volatile acid into the system during development. Thus, the dissociation of acids can be suppressed by the presence of a high concentration of hydrogen ions. After development the volatile acid can be eliminated by heat treatment. One of the methods referred to above [2] is based upon this fact, applying acetic acid as addition to the pair of solvents: water and butanol.

This method has been tested, using the following mixture: 4 volumes of *n*-butanol, 1 volume of glacial acetic acid and 5 volumes of distilled water. When 2—5  $\mu$ l. of 4 per cent solutions of the acids were placed on the paper — usually by means of a platinum loop — (narrow paper strips; 28°; 5 to 8 hours; front: 21 to 50 cm.) the following  $R_F$  values were obtained:

Table 1.

	R <sub>F</sub> values (per cent.)		Number of runs
	average	range	
Lactic acid .....	72,2	71 to 73	6
Oxalic acid .....	15,3	12 to 22	7
Malic acid .....	44,6	43 to 49	12
Tartaric acid .....	24,3	21 to 27	9
Citric acid .....	34,4	27 to 38	5

Generally, it was observed that — although the distances of the centres of the acid spots from each other were satisfactory — no good separation could be obtained since the spots spread abnormally in the direction of flow showing strongly elliptical shapes. This caused the overlapping of the spots of acids having  $R_F$  values too close to each other.

This type of separation being unsatisfactory the author had to resort to other methods for reducing dissociation. Since some of the acids to be tested show strong ionisation a volatile acid stronger than acetic ( $pK = 4,75$ ) had to be applied.

Table 2.

	C°	Dissociation constants		
		pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>
Lactic acid .....	25	3,85	—	—
Oxalic acid .....	25	1,23	4,19	—
Succinic acid .....	25	4,19	5,48	—
Malic acid .....	25	3,42	5,13	—
Tartaric acid .....	25	2,98	4,34	—
Citric acid .....	18	3,08	4,77	6,40

The following compounds can be taken into consideration :

Formic acid .....	pK = 3,75 (20°)
Sulfurous acid .....	pK <sub>1</sub> = 1,81 (18°); pK <sub>2</sub> = 6,99 (18°)
Hydrochloric acid	

At present, the *hydrochloric acid* method does not give satisfactory results. Though the dissociation of solutes has strongly been reduced by this acid and the spots developed were of a regularly circular shape, hydrochloric acid is still unsuitable for this purpose since it destroys the filter paper during drying and prevents the use of acid-base indicators. When applying a mixture of 5 volumes of butanol, 1 volume of concentrated HCl and 2 volumes of distilled water, the following value was obtained for tartaric acid (ascending; 28°; 5 hours; front : 19,4 cm.):

$$R_F \text{ (per cent.)} = 48,4$$

A parallel run with a solvent containing acetic acid (4 volumes of butanol, 1 volume of glacial acetic acid and 5 volumes of distilled water) gave an  $R_F$  value of 20,0, showing an increased velocity of traveling in the hydrochloric acid medium as compared with that in the acetic acid system.

Since several attempts to remove hydrochloric acid from the filter paper (*quantitatively*) proved unsuccessful, *formic acid* was introduced into the solvent mixture. Preliminary tests affirmed that formic acid can completely and quickly be removed from the paper by a relatively gentle heat treatment. The chromatogram was developed with a mixture of 4 volumes of butanol, 1 volume of formic acid and 5 volumes of distilled water. Malic and tartaric acids appeared in the form of distinctly separated round spots.

Thus, formic acid provides a good separation. In order to improve the procedure, testing of *sulfurous acid* seemed necessary. Formic acid of the purity required here is rather expensive and not easily available. Aqueous solutions of sulfurous acid, however, can be prepared simply by using compressed SO<sub>2</sub> which is available anywhere at a price considerably below that of formic acid. The application of sulfurous acid has the special advantage that no esterification occurs with butanol. In the case of formic or acetic acid this reaction changes the composition of the solvent mixture quite quickly.

Preliminary tests showed that sulfurous acid can completely be removed relatively easily from the filter paper : at 100° in about an hour ; at room temperature over night.

When spots of malic acid and tartaric acid solutions were developed in a solvent mixture containing 1 volume of butanol and 1 volume of saturated aqueous sulfurous acid solution, distinctly separated, rounded spots appeared on the filter paper.

The following  $R_F$  values were obtained by this method :

Table 3.

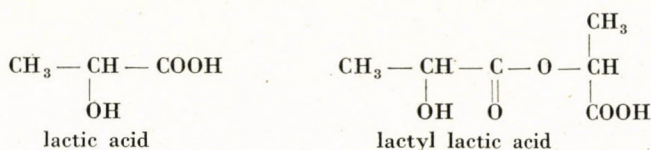
	RF values (per cent.)		Number of runs
	average	range	
Lactic acid .....	75,8	73 to 81	30
Lactyl lactic acid .	84,3	82 to 88	10
Oxalic acid .....	22,5 ?	12 to 25 ?	5
Succinic acid .....	80,0	77 to 82	11
Malic acid .....	56,4	51 to 61	30
Tartaric acid .....	32,7	26 to 38	30
Citric acid .....	48,4	44 to 54	28

(Paper strips of 1,0, 2,5 and 18—30 cm. width, respectively ; Schleicher and Schüll No. 597 ; ascending and descending technique, respectively ; temperature 20 to 30° ; duration of test : 4 to 12 hours ; front : 20 to 50 cm.)

The values provided satisfactory separation except in the case of oxalic acid which gave rather elongated bands. A correlation has been found to exist between the distance of the front of the spots from the starting line and oxalic acid concentration. Here the dissociation could not be successfully reduced even with sulfurous acid (oxalic acid is a stronger acid than sulfurous ; pK<sub>SO<sub>2</sub></sub> = 1,81, pK<sub>oxalic</sub> = 1,23).

Difficulties arise when attempts are made to separate lactic acid from succinic acid by this method since the  $R_F$  values are very close to each other. The task becomes even more

difficult when confronted with commercial lactic acid preparations since — if larger amounts of acid are applied — a spot moving quicker than normal lactic acid ( $\alpha$ -oxy-propionic acid) appears on the paper being probably identical with lactyl lactic acid (*cf.* the chromatography of salts):



In lactic acid preparations of higher concentration lactyl lactic acid constitutes a considerable portion of the total acid content. It is formed during evaporation of lactic acid solutions with the simultaneous removal of water from the lactic acid molecule.

In doubtful cases it is advisable to run, on the same sheet, solutions of known acids parallel to the solution of acids to be tested. The distances traveled serve as a basis for drawing conclusions on the composition of the mixture.

In further experiments it was attempted to enhance the suppression of ionisation in solvent mixtures — consisting of the components mentioned above — by increasing the concentration of the volatile acid. The content of volatile acid of the upper phase of the solvent mixture containing acetic, formic or sulfurous acid, respectively, and butanol, was raised by increasing the ratio of the acids in question. Table 4. shows the  $R_F$  values of tartaric, citric, lactic and malic acids observed in solvent mixtures containing various amounts of volatile acid.

Table 4.

	Composition of solvent mixture (volumes)					Acid content in upper phase	$R_F$ values (per cent.)			
	butanol	water	SO <sub>2</sub> solution	acetic acid	formic acid		lactic acid	malic acid	tartaric acid	citric acid
Butanol with sulfurous acid	40	—	40	—	—	0,68 N	74,2	54	32,5	48,5
	30	—	120	—	—	1,34 N	75,2	54	31,0	47,0
Butanol with acetic acid	40	50	—	10	—	1,82 N	76,5	53	38,0	49,0
	40	80	—	20	—	2,64 N	78,5	59	50,5	58,0
Butanol with formic acid	40	50	—	—	10	1,68 N	77,5	50	29,5	44,0
	40	80	—	—	20	2,17 N	77,0	48	27,0	41,0

(25°; 4—5 hours; ascending; 4 per cent solutions of acids; front: 18 to 26 cm.).

It is quite obvious that increasing the concentration of volatile acid had no effect on the  $R_F$  values excepting probably the case of acetic acid where the  $R_F$  values of the acids other than lactic were higher in solvents containing more volatile acid. Generally, better separation of acid spots could not be achieved in mixtures containing more volatile acid.

### 2. 2. 2. Prevention of diffusion during development

When applied to the paper the acid solution first spreads into circular spots having a diameter of about 5 to 7 mm. On the finished chromatogram the spots usually appear in an elliptical form measuring 15 by 30 to 20 by 40 mm. This fact appreciably deteriorates the visibility and the colour intensity of the acid spot, especially in the case of weak acids. It was attempted to limit the spreading by applying a mobile phase which dissolves the acids to a smaller extent than butanol does. Various fat solvents were tested for this purpose: gasoline, benzene, toluene, xylene, a mixture of butanol and gasoline, and, finally butanol alone. Prior to use all solvents were shaken with equal volumes of a saturated aqueous solution of sulfurous acid (narrow paper strips; ascending technique; 20°; 4 hours; front: 20 to 31 cm.).

The experiments showed that prevention of spreading of the spots was unsuccessful. The spots of lactic, malic and tartaric acids did not move in the fat solvents. Traveling occurred only in the gasoline-butanol mixture and in pure butanol.



In comparing the two latter solvents it was found that the  $R_F$  values were greatly reduced by the addition of gasoline. Simultaneously the values became more distant from each other which is a definite advantage from a chromatographic point of view. The  $R_F$  values obtained in case of lactic, malic and tartaric acids were the following :

Table 5.

Solvent	$R_F$ values (per cent.)			
	lactic acid	lactyl lactic acid	malic acid	tartaric acid
50 volumes of butanol and 50 volumes of saturated sulfurous acid .....	73 (100)	85 (100)	54 (100)	35 (100)
25 volumes of butanol, 25 volumes of gasoline and 50 volumes of saturated sulfurous acid .....	50 (68)	75,5 (89)	18,5 (34)	5,5 (16)

As can be seen from the data, the  $R_F$  value of lactyl lactic acid diminished to 89 per cent of the value observed in pure butanol as a result of adding gasoline whereas in the case of lactic acid the  $R_F$  value decreased to 68 per cent, with malic acid to 34 per cent and with tartaric acid to 16 per cent of the value observed in pure butanol. Thus the spots moved farther from each other and gave better separation. (Experiments with new solvent mixtures of the above type will be described in a subsequent communication.)

### 2.3. The solute

The experiments to be described below deal with the effect of the solute (*i. e.* of the acid to be chromatographed) on the chromatogram.

#### 2.3.1. The role of concentration

To begin with, the influence on the  $R_F$  value and on the possibility of easy observation, of the concentration of acid spotted on the paper or more exactly of the amount of acid placed on a given surface was examined. Solutions containing 1,25, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0 and 15,0 g. of acid in 100 ml. were prepared and 2  $\mu$ l. of these placed on the paper by means of a micropipette. This amount of liquid spread into a circle of about 6 mm. in diameter, thus the quantity of acid on a square millimeter ranged from about 1 to 10  $\mu$ g.

The evaluation of the results showed that changing the concentration or the quantity of acid applied does not influence the  $R_F$  values : only in the case of oxalic acid did the concentration alter the traveling of the front of the spot.

Table 6.

Acid	Concentration of acid $\mu$ g/sq. mm.	$R_F$ values (per cent.)				
		1	2	3,5	5,5	7,5
Lactic acid .....	73,8	74,5	74,0	73,7	73,4	72,8
Lactyl lactic acid .....	—	83,3	83,3	83,9	83,4	82,8
Oxalic acid (front) .....	19,8	38,1	50,3	62,8	—	—
Succinic acid .....	80,4	79,5	79,5	—	—	—
Malic acid .....	52,2	52,0	51,5	52,7	52,9	52,8
Tartaric acid .....	26,1	26,7	28,5	29,0	28,5	29,6
Citric acid .....	44,2	44,4	44,8	44,6	44,8	44,9

(Descending ; 8 to 10,5 hours ; 18° ; front : 32 to 37 cm.).

The lowest acid concentration yielding clear cut spots was about 3,5  $\mu$ g/sq. mm. (2  $\mu$ l. of a 5 per cent solution: 100  $\mu$ g.) except with succinic acid where this amount gave only a hardly perceptible spot. This acid is poorly soluble in water thus it is difficult to produce higher concentrations of it on the paper.

### 2. 3. 2. Free acids, acid salts, neutral salts

In further experiments an attempt was made to run *salts* instead of free acids (using butanol with sulfurous acid). It was expected that sulfurous acid liberates the free acids from their salts thus converting salts to a form detectable on the chromatogram.

Spots of 7,5 per cent (calculated on acid basis) solutions of acids, acid salts and salts, respectively, were run in butanol containing sulfurous acid.

In the case of lactic acid (monobasic) the total acid content of the calcium salt was liberated and transferred to a place corresponding to the  $R_F$  value of the acid. Calcium showed a slower movement and left an alkaline spot on a point of the paper corresponding to a much lower  $R_F$ . — The liberation of acid from neutral and acid salts was never complete in the case of dibasic acids. There was always a portion moving slower than the cation and appearing in the form of an acid spot not far from the starting line.

When working with solutions of salts sometimes the  $R_F$  values of acids liberated have been found to be modified. Thus *e. g.* in case of potassium sodium tartrate the acid spot gave an  $R_F$  value of 17,5 as compared with 32,3 of the pure acid and showed a strongly distorted spot.

Table 7.

	R <sub>F</sub> values (per cent.)	
	acid	salt
Lactic acid .....	77,8	75,5
Oxalic acid (front) .....	32,1	no acid spot!
Succinic acid .....	79,8	79,8
Malic acid .....	57,2	56,7
Tartaric acid .....	32,3	17,5
Citric acid .....	49,2	43,4

(descending; 9 hours; 19°; front: 47 cm.)

The spot corresponding to lactyl lactic acid was not obtained with lactates showing that such preparations — due to the absence, during manufacture, of evaporation or heating of free lactic acid — do not contain this compound.

Treating spots of oxalate solutions with sulfurous acid-butanol mixture apparently did not liberate the acid.

### 2. 4. Spraying reagents

#### 2. 4. 1. Indicators

Using higher acid concentrations the following indicators were found suitable: congo red (pH 3 to 5), bromophenol blue (pH 2,8 to 4,5), bromocresol green (pH 3,7 to 5,3), methyl orange (pH 3,0 to 4,3) and methyl red (pH 4,2 to 6,3). Tropeline OO (pH 1,3 to 3,2) and thymol blue (pH 1,2 to 3,7) proved unsuitable.

Generally, chromatograms were developed by a 0,04 per cent solution\* of bromophenol blue in 96 per cent ethanol adjusted to pH 5,0. [2]

Attempts to find reagents other than acid-base indicators so far proved unsuccessful. It was tried to discover a group colour reaction characteristic to all organic acids. This would be especially important when butanol containing hydrochloric acid is used. Further investigations in this direction are under work and tests with  $KMnO_4$  containing  $Na_2CO_3$  — originally proposed for carbohydrates by *Pacsu, Mora and Kent* [4] — are promising.

#### 2. 4. 2. Prevention of the spreading of spots

In view of the fact that the spots of acids readily soluble in water or alcohol may spread during spraying, the use of a spraying reagent, not dissolving the acids tested, seemed to be

necessary. According to the data in the literature petrol ether and chloroform should prove suitable in the case of lactic acid. Spraying tests with bromophenol blue in chloroform showed a somewhat reduced spreading of spots on the filter paper.

### 2. 5. The role of temperature

Up to now, technical difficulties have prevented the investigation of the effect of temperature on the  $R_F$  values. It is possible that the scattering of the data published in this article may, in part, be ascribed to this effect.

## 3. DISCUSSION AND SUMMARY

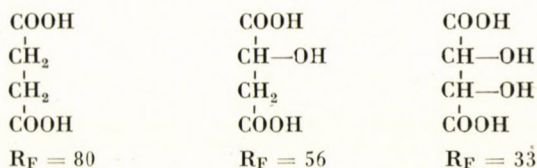
The separation of certain organic acids by paper chromatography has been attempted. In addition to acetic and formic acids hydrochloric and sulfurous acids were also tested as agents reducing dissociation of solutes. The use of the latter volatile organic acids seems to be promising partly owing to their strong dissociation partly because they do not form esters with butanol. This latter process occurs relatively quickly when higher concentrations of acetic and, especially, of formic acid are applied, resulting in a change of the original composition of the solvent phases.

Hydrochloric acid seems suitable for developing chromatograms. The spots of organic acids, however, should in this case be developed by reagents other than acid-base indicators since it is difficult to remove the last traces of hydrochloric acid from the filter paper. A group colour test appropriately performable on filter paper would be necessary here. Treatment with alkaline potassium permanganate solutions seems promising.

The sulfurous acid method proved most practical when acid-base indicators were used. The advantages of its use are the following: *a*) dissociation of the organic acids is considerably reduced (with exception of the strongly dissociated oxalic acid); *b*) well rounded and separated spots are obtained; *c*) the developing agent is easily removable from the filter paper; and *d*) sulfurous acid of required purity can be obtained without difficulty.

The introduction, into the organic solvent, of another solvent — in which organic acids dissolve only sparingly (if at all), *e. g.* gasoline — seems advisable. This makes the separation of certain acids the  $R_F$  values of which in pure butanol are very close to each other (*e. g.* malic and citric acids) much easier.

Measurements performed in butanol containing sulfurous acid showed that changes in  $R_F$  values run parallel to changes in the distribution coefficients between the two phases: the higher the number of polar groups in the acid molecule the higher the solubility in the aqueous phase and thus the lower the  $R_F$  value. The following  $R_F$  values were observed with succinic, malic and tartaric acids which differ only in the number of alcoholic hydroxyl groups contained:



The salts of weak carboxylic acids can be chromatographed provided sulfurous acid is able to liberate the acid from them. In such cases the  $R_F$  values of several acids change. The liberation of acids from their salts does not always proceed quantitatively.

## LITERATURE

1. *Fink and Fink*: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **70**, 654 (1949); ref. Biol. Abstr. **23**, 28420 (1949).
2. *Lugg and Overell*: Nature **160**, 87 (1947).
3. *Brown*: Nature **166**, 66 (1950).
4. *Pacsu, Mora and Kent*: Science **110**, 446 (1949).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСКОЛЬКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ПОМОЩИ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Карой Ваш

(Микробиологическое отделение Государственного Исследовательского Института сельскохозяйственной промышленности, Будапешт.)

Поступило: 12. X. 1950.

### В Ы В О Д Ы

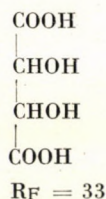
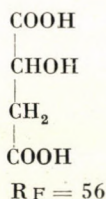
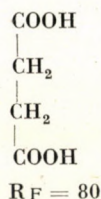
Автор пытался отделить несколько органических кислот бумажной хроматографией. Для подавления диссоциации, кроме уксусной и муравьиной кислот автором применялись также соляная и сернистая кислоты. Применение двух последних неорганических летучих кислот кажется заманчивым с одной стороны вследствие их большого диссоциирования, с другой же стороны потому, что эти кислоты с бутанолом не образуют сложные эфиры. В случае применения уксусной, а особенно муравьиной кислот, сравнительно быстро образуются сложные эфиры, в результате чего изменяется первоначальный состав смеси растворителей.

Соляная кислота кажется подходящей для развития хроматограммы но проявление пятен органических кислот в этом случае — вследствие трудности удаления следов соляной кислоты из бумаги — не может производиться индикатором кислота-щелоч. Для этого необходимо разработать специальную цветную реакцию, которую можно бы производить на бумаге. Обработка щелочным раствором  $KMnO_4$  кажется будет применимой.

В случае применения индикаторов кислота-щелоч, наиболее целесообразным оказывается сернистокислый метод. Сернистая кислота хорошо подавляет диссоциацию органических кислот (за исключением сильно диссоциированной щавелевой кислоты), образует четкие, круглые пятна, сравнительно легко удалима из бумаги, а закупка ее в требуемом качестве проста и дешева.

В смесь растворителей целесообразно прибавить к бутанолу, который нерастворяет, или только едва растворяет органические кислоты (например, бензин). В результате этого имеется возможность для хорошего отделения некоторых кислот, которых  $R_F$  величина в бутаноле находится весьма близко (например, яблочная и лимонная кислоты).

Измерения, произведенные в сернистокислом бутаноле показывают, что величины  $R_F$  закономерно меняются с частным распределением двух фаз растворителей: чем больше полярных групп содержит молекула кислоты, тем лучше ее растворимость в водной фазе, следовательно, тем меньше величина  $R_F$ . Для янтарной, яблочной и винной кислот, отличающихся только в количестве спиртовых гидроксильных групп, величины  $R_F$  следующие:



Соли слабых карбоновых кислот также хроматографируемы, если сернистая кислота может освободить из них свободную кислоту. В этом случае величины  $R_F$  некоторых кислот меняются. Освобождение кислоты часто не происходит количественно.

# UNMITTELBARE POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON ZINNVERUNREINIGUNGEN IN LEBENSMITTELN

VILMOS CIELESZKY und KÁROLY LINDNER

(Verpflegungswissenschaftliches Institut, Budapest)

Eingegangen : 22. XI. 1950.

Das Verzinnen von Gefässen, welche zur industriellen Aufbereitung, zum Lagern, sowie zum Zubereiten von Lebensmitteln dienen, ist sehr verbreitet. Aus der Zinnschicht dieser Gefässe gelangen infolge verschiedener Einflüsse wechselnde Mengen Zinns als Verunreinigung in die Lebensmittel. Um die Menge dieser Verunreinigungen beurteilen zu können, ist die Kenntnis der Grössenordnung des natürlichen Zinngehaltes der Lebensmittel notwendig. Im Schrifttum sind hierüber verhältnismässig wenig Angaben zu finden, nennenswert sind aber die auf Lebensmittel pflanzlicher oder tierischer Herkunft bezüglichen Untersuchungen *Ivanovs* [1]. Laut diesen überschreitet der Zinngehalt im allgemeinen selten 2—3 mg/kg, nur in Lebern fand er 8—17 mg/kg. In manchen, besonders pflanzlichen Lebensmitteln erreichte der Zinngehalt nicht einmal 1 mg/kg.

Über die Menge und Wirkung der durch Lebensmittel, besonders Konserven gelösten Zinnverunreinigungen liegen im Schrifttum zahlreiche Angaben vor. Die Zinnverunreinigung ist besonders bei Konserven von Bedeutung, da sie zur Ursache von unerwünschten Verfärbungen, von metallischem Geschmack und Geruch werden kann. Sie kann auch eine biologische Schädigung des Lebensmittels verursachen, im Falle grösserer Verunreinigung kann das Verzehren des Lebensmittels (Konserven) sogar gesundheitsschädlich werden und auch zu Vergiftungen führen [2].

Die höchst-zulässige Menge der Zinnverunreinigung, so wie auch anderer metallischen Verunreinigungen in Lebensmitteln, ist durch Gesundheits-Gesetze bestimmt. Biologische Untersuchungen ergaben für Zinnverunreinigungen einen zulässigen Höchstwert von 200—300 mg/kg [3].

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Zinnverunreinigungen in Lebensmitteln sind im allgemeinen langwierig und schwerfällig. Diesem Umstande ist zuzuschreiben, dass der Zinngehalt von Konserven nur selten bestimmt wurde, obwohl dessen systematische Kontrolle für den inländischen Verbrauch, wie auch in Anbetracht des Exportes von Bedeutung ist. Es wurde daher zum Ziel gesetzt eine schnelle, möglichst einfache und den praktischen Anforderungen entsprechend genaue Methode auszuarbeiten. Zu diesem Zwecke schien uns ein polarographisches Verfahren am meisten geeignet.

Das Wesen der neuen Methode besteht darin, dass einige Gramme des Versuchsmaterials nach den neuesten Befunden [4] mit einem Gemisch von

Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört werden, die 1—2 ml betragende schwefelsaure Lösung wird mit verdünnte Salzsäure 1:2 (etwa 12%) auf ein bestimmtes Volumen ergänzt und die Lösung ohne weiteren chemischen Eingriffen polarographiert. Bei einigen Lebensmitteln (z. B. Tomatenmark) gelang es sogar eine unmittelbare Zinnbestimmung ohne vorheriger Zerstörung des in Salzsäure suspendierten Stoffes durchzuführen.

#### Versuche mit reinen Zinnlösungen.

Mit der Polarographie der Redoxsysteme von Zinn beschäftigte sich zum erstenmal *Kalousek*[5]. Auf Grund seiner Untersuchungen kam er zu dem Schluss, »dass die vierwertige Form des Zinns sich nicht zur reversiblen Elektroreduktion eignet, ausgenommen in Salzsäurelösungen, wo jedoch der Reduktionsvorgang auch gewissermassen gehemmt erscheint«. In Veröffentlichungen, welche über die polarographische Bestimmung des Zinns — besonders in Legierungen — berichten, wird auch betont, dass die zur quantitativen Bestimmung des Zinns geeignete Welle bei  $-0,47$  Volt (in saurer oder neutraler Lösung) nur nach vorangegangener chemischer Reduktion des Zinns erhältlich ist, wenn das Zinn auch im Elektrolysengefäss in der Zinn(II)-Form vorliegt [6]. *Alimarin* und Mitarbeiter [7] wiesen als erste darauf hin, dass auch das vierwertige Zinn in salzsaurem-schwefelsaurem Elektrolyt eine proportionale, messbare Welle gibt. Es sei hierzu erwähnt, dass *Godar* und *Alexander*[8] auf Grund obiger Befunde ebenfalls ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung des Zinns in Lebensmitteln und anderen biologischen Stoffen ausarbeiteten.

Wir haben folgende Versuche durchgeführt:<sup>1</sup>

1. Aus einer Zinn-Stammlösung (siehe Seite 348) wurden mittels einer Pipette verschiedene Mengen in einen 50 ml fassenden Messkolben gemessen, mit der Grundlösung (etwa 12%-ige Salzsäure mit einem Gelatinegehalt von 0,2 %) aufgefüllt und diese Lösung direkt polarographiert (Abb. 1.).

2. Die nach Zerstörung mit Schwefelsäure+Salpetersäure erhaltene Lösung, welche den Versuchen 1. entsprechende Mengen von Zinn enthielt, wurde in einem 50 ml fassenden Messkolben mit der Grundlösung aufgefüllt und ein Teil davon direkt polarographiert; ein anderer Teil der Lösung wurde unter Luftabschluss durch ein Bunsenventil am Wasserbad mit 0,2 g Aluminiumgries reduziert und die Lösung so lange erwärmt, bis sich das ausgeschiedene Zinn wieder auflöste. Nach dem Erkalten wurde das Ventil entfernt, die Lösung in lebhaftem Wasserstoffstrom in das Elektrolysengefäss gegossen und bei vollständigem Luftausschluss polarographiert (Abb. 2.). Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass die mit der salzsauren Zinnlösung, mit der nach Zerstörung erhaltenen schwefelsauren-salpetersauren Lösung, sowie auch mit der nach der Zerstörung reduzierten Lösung, bei identischen Zinnkonzentrationen erhaltenen zweiten bzw. einzigen Wellenhöhen praktisch keinen Unterschied aufweisen. Hieraus folgt, dass die beim Polarographieren des Zinns auftretende zweite, bzw. bei oxydierter Lösung auftretende einzige Welle, die Ausscheidungsstelle des Zinns ist. Das im linksstehenden Polarogramm der Abb. 1. und 2. sichtbare anfängliche Ansteigen ist Folge der Reduktion des Sauerstoffs, welche sich jedoch auf das Potentialgebiet der Zinnabscheidung nicht mehr ausdehnt. Hiedurch

<sup>1</sup> Zu den Versuchen wurde ein Leybold'scher Polarograph benützt. (Empfindlichkeit des Galvanometers  $6,15 \times 10^{-9}$  Amp, Klemmspannung 2 Volt.)

wird das Polarogramm — besonders für kleinen Zinnmengen auswertbar — charakteristisch. Bei Serienbestimmungen genügt die Aufnahme des Polarogrammes zwischen  $-0,35$  und  $-0,60$  Volt.

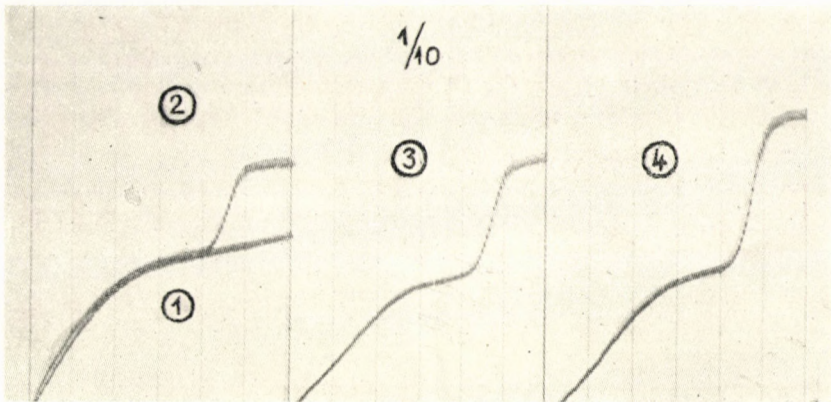


Abb. 1. Polarogramm aufgenommen mit  $1/10$  Empfindlichkeit: 1) Grundlösung, 2) Grundlösung mit  $20 \mu\text{g Sn/ml}$ , 3)  $25 \mu\text{g Sn/ml}$ , 4)  $35 \mu\text{g Sn/ml}$ .

*Unmittelbare Versuche mit durch Schwefelsäure-Salpetersäure zerstörten Lösungen von Lebensmitteln.*

Godar und Alexander [8] verwenden zur Zerstörung Schwefelsäure und Salpetersäure mit Perchlorsäure. Nach der Zerstörung versetzen sie

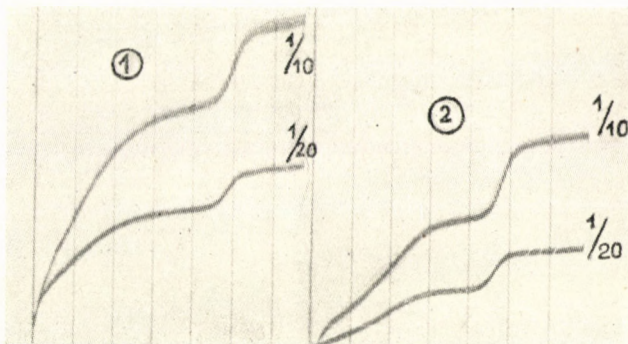


Abb. 2. Polarogramm aufgenommen mit  $1/10$  und  $1/20$  Empfindlichkeit: 1)  $20 \mu\text{g Sn/ml}$  enthaltende Zerstörungslösung unmittelbar aufgenommen, 2) dieselbe Lösung nach vorangegangener Reduktion.

die mit Wasser verdünnte Lösung mit Aluminiumchlorid und scheiden das Zinn im Zentrifugenröhrchen mit Ammoniak aus. Den zentrifugierten Niederschlag lösen sie in Salzsäure, ergänzen die Lösung mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung auf ein bestimmtes Volumen und polarographieren diese im Stickstoffstrom in einer Lingane'schen Zweibrücken-Kalomelzelle.

Auf Grund der Ergebnisse der mit reinen Zinnlösungen durchgeführten Untersuchungen wurde nun versucht, den Zinngehalt von Lebensmitteln (Konserven) unmittelbar in den zerstörten Lösungen ohne vorangehende Reduktion zu bestimmen. Es wurden Obst, Gemüse und Fleischarten, mit besonderer Hinsicht auf deren konservierten, in verzinnten Konservenbüchsen gelagerten Erzeugnisse untersucht. Nach der Bestimmung des Zinngehaltes dieser Lebensmittel wurden diese mit verschiedenen Zinnmengen gemischt. Die unmittelbar mit der nach Zerstörung erhaltenen Lösung sowie der mit reduzierten Lösung aufgenommenen Polarogramme zeigen bei den verschiedensten Zinngehalten praktisch identische Werte, bzw. proportionale Stufenhöhen (Tafel I).

Tafel I.

Bestimmung des Zinns in 36,5 mg Sn/kg enthaltenden Tomatenmark nach Zusatz von verschiedenen Zinnmengen unmittelbar aus der zerstörten Lösung und nach deren Reduktion

Nr	Zusatz mg Sn/kg	Gesamt mg Sn/kg	Zinn gefunden			
			unmittelbar		nach Reduktion	
			mg/kg	Diff. %	mg/kg	Diff. %
1.	—	36,5	36,5	—	37,0	+ 1,4
2.	30	66,5	69,2	+ 4,0	65,5	— 1,5
	30		65,5	— 1,5	66,2	— 0,5
	90		131,5	+ 4,0	129	+ 2,0
3.	90	126,5	133,0	+ 5,0	128	+ 1,2
	90		131,5	+ 4,0	125	— 1,2
	180		208	— 3,7	204	— 5,8
4.	180	216,5	212	— 2,1	200,5	— 7,3
	180		218	+ 0,7	201	— 7,1
	300		325	— 4,0	352	+ 4,6
5.	300	336,5	312	— 7,3	347	+ 3,1
	300		326	— 3,1	342	+ 1,6

Aus den Daten der Tafel I. geht hervor, dass man Zinn unmittelbar aus der nach Zerstörung erhaltenen Lösung gut polarographieren kann und eine auf verschiedenen chemischen Vorgängen beruhende Trennung des Zinns überflüssig ist.

*Untersuchungen unmittelbar in salzsauren Suspensionen von Lebensmitteln.*

Die Ergebnisse der Zinnbestimmungen aus verschiedenen Schichten von in Konservenbüchsen gelagerten Tomatenmark weisen darauf hin, dass das aus der Büchsenwand gelöste Zinn allmählich in das Innere der Büchse wandert (Abb. 3.). An suppigen, auch brockige Teile enthaltenden Erzeugnissen konnte beobachtet werden, dass zufolge fortschreitenden Auflösens der Zinnschicht der Zinngehalt der brockigen Teile ansteigt, und der anfangs im Saft vorhandene Mehrgehalt an Zinnverunreinigung sich während dem Lagern in die brockigen Teile verschiebt.



Diese Beobachtungen führten zu der Annahme, dass das Zinn sich im Tomatenmark und im Saft der Konserven in beweglicher Form befindet bzw. derart gebunden ist, dass es für die polarographische Bestimmung nach einfacher kalten salzsauren Behandlung zugänglich wird. Diese Annahme wurde durch Versuche mit Bohnen-, Erbsen-, Kraut- und Spargelbrühe, sowie mit Tomatenmark vollkommen gerechtfertigt.

Besonders bedeutungsvoll ist diese Tatsache bei der Qualitätskontrolle von Tomatenmark, dessen Wichtigkeit für die Volksverpflegung sowie für den Aussenhandel allbekannt ist.

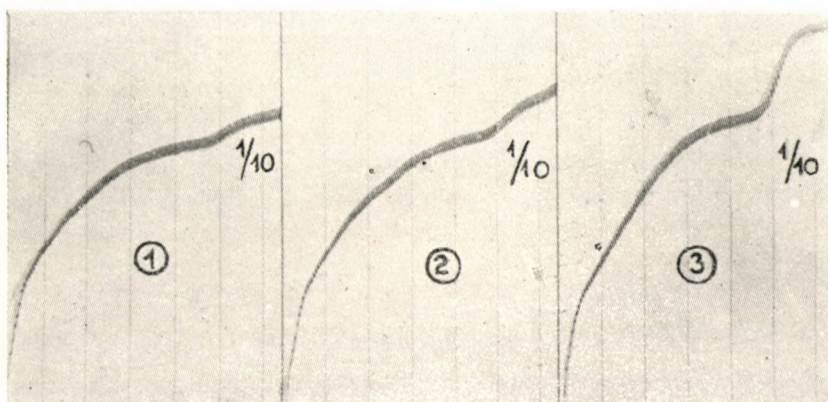


Abb. 3. Polarogramm aufgenommen mit  $1/10$  Empfindlichkeit an einer in verzinnter Konservenbüchse gelagerten Tomatenmarkprobe (28–30%): 1) aus der Mitte (207,5 mg/kg, 67,5 mg/kg, 47,5 mg/kg Zinn) 2) zwischen Mitte und Wand, 3) an der Büchsenwand.

In Tafel II. sind die Ergebnisse von Bestimmungen zusammengestellt, welche mit einer Suspension von 1–5 g Tomatenmark (46,2 bzw. 282,0 mg Sn/kg) in 12%-iger Salzsäure (50 ml) unmittelbar (ohne Zerstörung) erhalten wurden, im Vergleiche mit den Ergebnissen von Versuchen mit zerstörten Lösungen.

Tafel II.

Unmittelbare Bestimmungen von der salzsauren Suspension von 1–5 g Tomatenmark

Nr.	Einwage g	In der zerstörten Lösung Sn mg/kg	Unmittelbar bestimmt Sn mg/kg	Diff. %
1.	1	46,2	43,0	— 7,0
	2	46,2	30,0	— 35,0
	5	46,2	28,4	— 38,5
2.	1	282,0	256,0	— 9,2
	2	282,0	180,0	— 28,0
	5	282,0	174,0	— 30,2

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass der Fehler der Zinnbestimmung bei einer Einwage von 1 g (50 ml) Tomatenmark geringer als —10% ist. Ähnlich

gestalten sich die Analysenwerte nach Zusetzen von verschiedenen Zinnmengen. Den negativen Fehler verursachen die im Mark vorhandenen, das Vermindern des Wellenmaximums hervorrufenden Stoffe, man kann aber diese bei einer Einwage von 1 g praktisch vernachlässigen. Von suppigen Erzeugnissen können noch 5 ml (5 g) des Saftes verwendet werden, ohne dass der Fehler —10% überschreite (Abb. 4.).

Von den in Lebensmittel vorkommenden metallischen Verunreinigungen sind Eisen und Kupfer auf die Ausbildung der Zinnstufe ohne Einfluss. Ist der

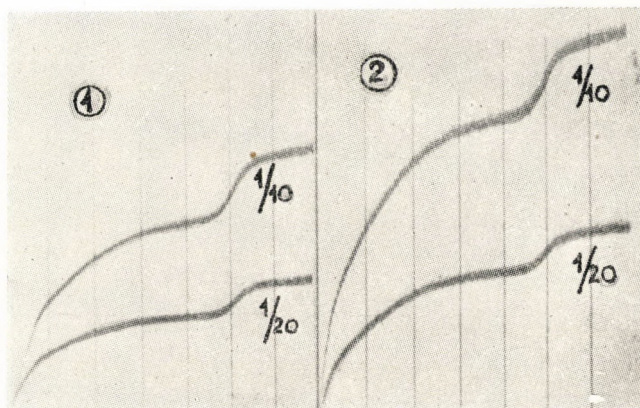


Abb. 4. Polarogramm aufgenommen mit  $1/10$  und  $1/20$  Empfindlichkeit: 1) unmittelbar mit der salzsauren Suspension von 5 ml Spargelkonservensaft und 2) mit 5 ml zerstörter Lösung.

Bleigehalt geringer als 5 mg/kg, kann man das infolge der Bleiverunreinigung auftretende Ansteigen der Zinnwelle ebenfalls vernachlässigen. Etwa vorhandenes Natriumchlorid stört die Zinnbestimmung nicht.

### Polarographische Bestimmung des Zinngehaltes

#### Notwendige Reagenzien und Lösungen.

Schwefelsäure: konzentriert, „zur Analyse“.

Salpetersäure: etwa 65%-ig, „zur Analyse“.

Grundlösung: 12%-ige Salzsäure (durch Verdünnung konzentrierter Salzsäure „zur Analyse“) mit einem Gelatinegehalt von 0,2%.

Zinn-Stammlösung: 1 g reine Zinnspäne (höchstens 0,1% Blei enthaltend) werden in einem mit Uhrglas bedeckten, bzw. mit einem Trichter versehenen Erlenmeyerkolben in etwa 18%-iger Salzsäure unter Erwärmung aufgelöst. Nach vollständigem Auflösen wird die Lösung mit 12%-iger Salzsäure in einen Liter-Messkolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Die 1 mg/ml Zinn enthaltende Stammlösung ist unseren Erfahrungen gemäss monatelang unverändert haltbar.

Quecksilber: reine Qualität. Reinigung durch Destillation oder durch Waschen mit Salpetersäure von Quecksilber unbekannter Reinheit wurde nach [9] durchgeführt.

#### Photographisches Material:

Photopapier: Silberbromidpapier, harte Sorte.

Entwickler: Metol-Hydrochinon.

Fixierbad: Konzentrierte Natriumthiosulfat-Lösung.

### *Vorbereitung des Versuchsmaterials*

#### *a) Vorbereitung zur unmittelbaren Bestimmung ohne Zerstörung.*

Vom Tomatenmark und anderen streichbaren Obsterzeugnissen (z. B. Obstmus) wird 1 g der Durchschnittsprobe auf ein  $3 \times 4$  cm grosses gehärtetes Filtrierpapier gestrichen und auf einer empfindlichen Tarierwaage abgewogen. Das Papier wird zwischen den Fingern zylindrisch geformt und in einen 50 ml fassenden Messkolben gebracht. Die Probe wird mit wenig Grundlösung gut geschüttelt, dann mit der selben bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung wird unmittelbar zum Polarographieren verwendet.

#### *b) Zerstörung des Versuchsmaterials.*

5—10 g der Durchschnittsprobe werden in einem 100 ml fassenden Kjeldahlkolben mit 5 ml Salpetersäure über freier Flamme unter ständigem Schütteln solange erwärmt bis ein einheitlicher Brei entsteht. Nun wird tropfenweise 1 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und weiter erhitzt. Falls sich die Substanz bräunt (schwarz wird), werden noch einige Zehntel ml Salpetersäure zugesetzt und weiter erhitzt, bis die Lösung farblos oder schwach gelblich wird. Wenn bei weiterem Erhitzen die Farbe unverändert bleibt, ist die Zerstörung beendet. Die Lösung wird nun zweimal mit je 5 ml Wasser gekocht und dann bis zum Erscheinen der Schwefelsäuredämpfe erhitzt.

Die erkaltete Lösung wird mit der Grundlösung in einen 50 ml fassenden Messkolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung ist zum Polarographieren unmittelbar geeignet.

### *Durchführung der Bestimmung*

In das Elektrolysengefäss giesst man soviel Quecksilber, dass es eine  $1/2$  cm dicke Schicht bildet, dann 10—15 ml von der nach *a)* oder *b)* vorbereiteten, mit der Grundlösung auf 50 ml verdünnten Versuchslösung. Die als Quecksilbertropfelektrode dienende Kapillare wird mittels eines Gummistopfens so eingestellt, dass das Ende von der Quecksilberfläche 0,5—1,0 cm entfernt sei. Zur Abstumpfung der anfänglichen Sauerstoffwelle ist es angezeigt ein solches Elektrolysengefäss zu verwenden, worin das Durchleiten von Wasserstoff möglich ist. Um die Sauerstoffwelle zu vermindern, wird vor dem Versuch etwa 5 Minuten lang Wasserstoff durch die Lösung geleitet und nach dem Einstellen der entsprechenden Empfindlichkeit des Polarographen wird das Polarogramm aufgenommen.

Die Auswertung des Polarogrammes erfolgt zwischen den durch den Tangenten bestimmten Endpunkten der Zinnstufe, und aus der abgemessenen Wellenhöhe (mm) wird die Zinnmenge mit Hilfe von Kalibrationskurven bestimmt. Die Kalibrationskurve wird mit Hilfe von mit bekannten Zinnmengen bereiteten Polarogrammen aufgenommen. Selbstverständlich müssen die Kalibrationsmessungen mit derselben Kapillare (gleiche Quecksilbersäulen-Höhe), bei gleicher Temperatur durchgeführt werden, da die Wellenhöhen nur so vergleichbar sind.

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Die beschriebene polarographische Methode zur Bestimmung der Zinnverunreinigung in Lebensmitteln und anderen biologischen Substanzen ist gegenüber der allgemein gebräuchlichen schwerfälligen und langwierigen Methoden in kurzer Zeit, einfach mit Mindestaufwand an Chemikalien und mit hinreichender Genauigkeit durchführbar.

2. Dahin gerichtete Versuche erwiesen, dass eine Reduktion des Zinns vor dem Polarographieren nicht nötig ist. Die gemessene Stufe ist die Abscheidungsstufe des metallischen Zinns. Die Sauerstoffstufe am Anfange des Polarogrammes bewirkt, dass das Polarogramm des Zinns auch ohne Messung des Abscheidungs potentials charakteristisch ist.

3. Zur Zinnbestimmung wird das Versuchsmaterial auf nassem Wege zerstört und die mit Salzsäure versetzte Lösung unmittelbar polarographiert. Im Tomatenmark und im flüssigem Teil einiger supziger Konserven kann das Zinn auch ohne vorangehender Zerstörung, in salzsaurer Suspension, innerhalb einer Fehlergrenze von 10% bestimmt werden. Der Zeitbedarf für 25—30 Bestimmungen beträgt 8 Stunden.

## SCHRIFTTUM :

1. N. Z. Ivanov : Vopr. Pitaniya **III**, (9), 78 (1940).
2. J. Schormüller : Z. f. Lebensmittel Unters. u. Forsch. **88**, 154 (1948).
3. H. R. Kenwood und H. Kerr : Hygiene and Public Health (1929. London).
4. Ö. Szép und É. Grusz : Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 318 (1950).
5. M. Kalousek : Collection **XI**, 592 (1939).
6. J. Heyrovsky : Polarographie (1941, Wien).
7. J. P. Alimarin, B. N. Ivanov-Emin und S. M. Pevzner : Trudy Vsesoyuz Konferentsii Anal. Khim. **2**, 471—492 (1943).
8. Edit M. Godar und O. R. Alexander : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 681 (1946); ref. Z. anal. Chem. **129**, 458 (1949).
9. V. Cielezky und Gy. Josepovits : Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 199 (1950).

## НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ОЛОВА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Вилмош Циелески и Кароли Линднер

(Научный Пищевой Институт, Будапешт.)

Поступило : 22. XI. 1950.

## ВЫВОДЫ

1. Обычно применяемые методы для определения примеси олова являются длительными и затруднительными, и следовательно, менее пригодными для серийных качественных проверок.

Помощью разработанного нами полярографического метода является возможность определить примесь олова в пищевых продуктах (а также в остальных биологических веществах) сравнительно небольшим числом химических операций, применением незначительного количества химических реактивов, в течении короткого времени и с соответствующей практическим требованиям точностью.

2. Исследования, произведенные нами в чистых растворах, содержащих известное количество олова и полученных путем разложения и последующего восстановления исходного продукта, показали, что восстановление перед полярографированием является излишним. Измеренная волна является волной отделения металлического олова. Вследствие начальной кислородной волны, полярограмма является характерной для олова и без измерения потенциала отделения.

3. Образец пищевых продуктов в количестве 5—10 г разлагается в течении 20—40 минут 1—2 мл серной кислоты и 50 мл азотной кислоты. Данный раствор непосредственно применяется для полярографирования. Содержание олова определяется в среднем с точностью  $\pm 3\%$ , даже при колебании комнатной температуры ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ).

В сгущенных томатных продуктах (а также в соке некоторых сочных продуктов) определение содержания олова производится и без разложения, непосредственно (с погрешностью  $\pm 10\%$ ), следовательно, в течении одного рабочего дня (8 часов) одна рабсила может сделать 25—30 определений.

# ДАННЫЕ О ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

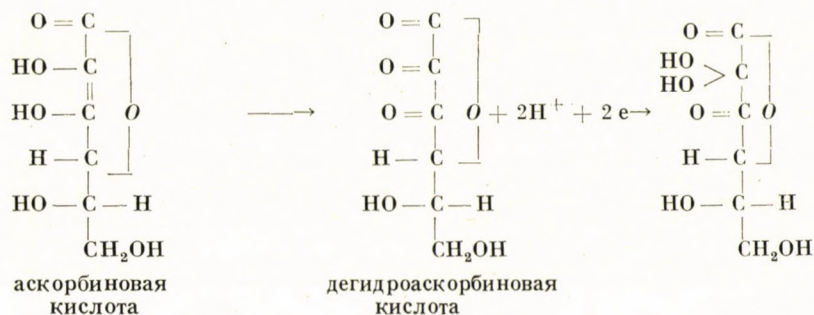
Эмиль Шанди

(Научный Пищевой Институт, Будапешт)

Поступило: 30. XI. 1950.

Определение аскорбиновой кислоты производится вообще по одному из многих видоизменений титрования 2,6-дихлорфенолиндофенолом по Тилмансу. Постоянно растущее число видоизменений данного метода указывает на то, что для определения аскорбиновой кислоты дихлорфенолиндофенолом до сих пор не удалось разработать надежного метода (1—7.) В цветных или мутных растворах такое определение особенно затрудняется. Дихлорфенолиндофеноловые методы характеризуются субъективностью; надежность полученных данных в значительной степени зависит от личных способностей лица, производящего определение. Предпосылкой получения повторяемых результатов является весьма хорошее ощущение цвета и быстрая работы (титрование должно производиться в течение нескольких секунд). Дальнейшим недостатком данного метода является то, что целый ряд находящихся в исследуемых веществах соединений обесцвечивает индикатор, таким же образом как аскорбиновая кислота.

Восстановительная способность аскорбиновой кислоты открывает возможность для полярографического определения. Окисляющаяся на капельном аноде полярографа, аскорбиновая кислота создает анодную волну тока, высота которой пропорциональна концентрации (при  $R_H = 6$ , напряжение полуволны, в пересчете на насыщенный каломельный электрод, равно  $+0,1$  вольт (8—16). Необратимость происходящего на аноде процесса впервые установлена Кодицеком и Венигом (8). Продукт окисления электролитическим путем не может быть восстановлен следовательно катодную волну обнаружить нельзя. Выделяющаяся при окислении дегидроаскорбиновая кислота быстро гидратируется и образующаяся кислота полярографическим путем не восстанавливаема. Следовательно, анодный процесс следующий:



При полярографическом определении раствор может быть цветным, или даже мутным. Включая подготовку и оценку, при последовательных

испытаниях в течение часа возможно произвести 10—15 определений в пищевых продуктах, в фармацевтических же продуктах гораздо больше. В отличие от дихлорфенолиндофенольного метода, результаты не зависят от цветоощущения производящего испытание лица и в значительной мере независимы от продолжительности проведения испытания. Кроме того, необходимо еще указать на общие преимущества полярографических исследований: пределы изменяемости диапазона измерения изменением чувствительности весьма широкую возможность изготовления в любое время контролируемых фотосъемок о результатах испытаний и многократная повторяемость съемок из того же самого раствора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### ИСПЫТАНИЯ В РАСТВОРАХ ЧИСТОЙ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Для приготовления основного раствора аскорбиновой кислоты автором считается удобным предложенный и в литературе (11, 16) 0,25%-ый раствор щавелевой кислоты. Щавелевая кислота в отличие от предлагаемой многими авторами метафосфорной кислоты не разлагается, сохраняется в растворенном состоянии и предохраняет аскорбиновую

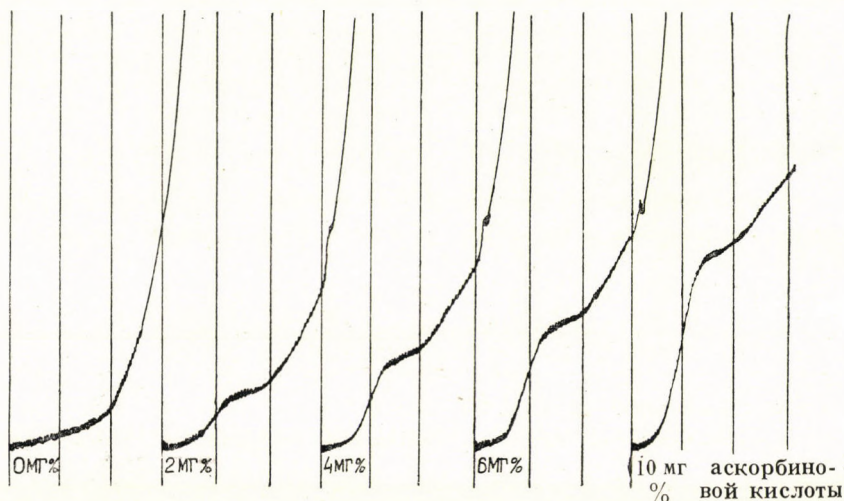


Рисунок 1. Полярограммы аскорбиновой кислоты, растворенной в 5 мл 0,25%-го раствора щавелевой кислоты и 5 мл буферного раствора кислого фталевокислого калия  $pH = 5$ .

кислоту от влияния атмосферного кислорода. Щавелевокислый раствор аскорбиновой кислоты, согласно нашим наблюдениям, при комнатной температуре, на свете, и даже на солнечном свете, в течение 9 суток обнаружил всего только 70-0%е разложение, при хранении в холодильном шкафу в течение суток разложение совсем пренебрегаемо. Для приготовления и разбавления растворов нами всегда применялась дистиллированная из стеклянной посуды, свободная от металлов вода.

Установка  $pH$  исследуемого раствора производилась по методу Сэрензена и Клерк[17]  $pH$  помощью раствора кислого фталевокислого калия-гидроксида натрия. Согласно произведенным серийным исследованиям, величина  $pH$  свободно меняется в пределах 4—6 без изменения результатов определения. В этих пределах при меньшем значении  $pH$  анодная волна сдвигается в сторону более высокого напряжения. Это в случае применяемого нами полярографа Лейболя является выгодным, так как в этом случае волна начинается дальше от «точки нуля» — и лучше оцениваема.

\* Все указанные напряжения относятся к насыщенному каломельному электроду.

Полярографирование производилось в посуде М а с с е н а [18], насыщенным каломельным электродом. Снабженная диафрагмой полярографирующая посуда М а с с е н а более удобна и обеспечивает более быструю работу, чем предлагаемый в литературе мост КСI-агарагар.

Растворяя кристаллическую аскорбиновую кислоту в 0,25%-ом растворе щавелевой кислоты, мы изготовили растворы различной концентрации. К 5 мл раствора аскорбиновой кислоты прибавлялось 5 мл буферного раствора (РН=5) и производилось полярографирование общим напряжением в 2,0 вольт, при капельноманод. Съемки показанные на рис. 1., изготовлены при чувствительности 1/10.\*\*

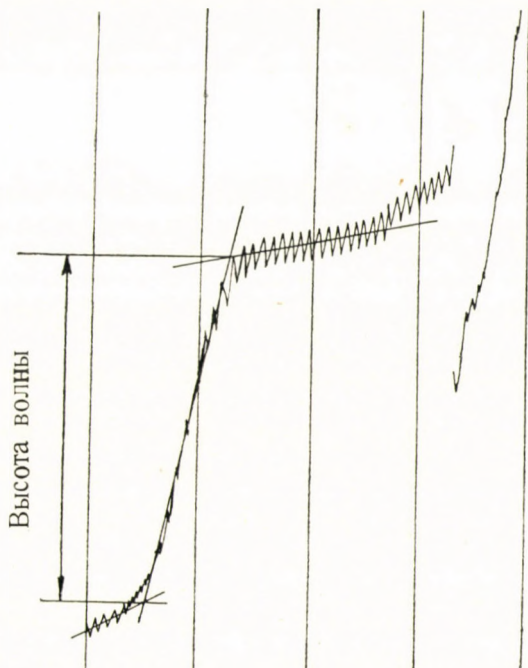


Рисунок 2. Метод оценки анодной волны аскорбиновой кислоты.

Измерение высоты анодной волны производится графическим путем, показанным на рисунке 2.

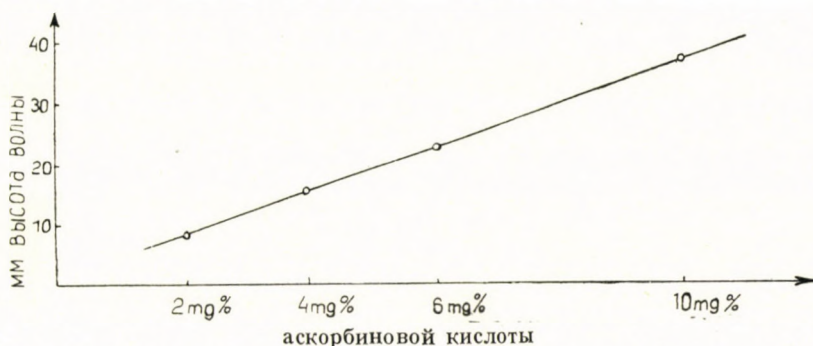


Рисунок 3. Калибрационная кривая, изготовленная на основе фотосъемок рисунка 1.

\*\*Чувствительность зеркального гальванометра равна  $6 \times 10^{-9}$  ампер, расстояние от светочувствительной бумаги примерно 80 см.

Оценивая съемки, приведенные на рисунке 1., получается калибрационная кривая, показанная на рисунке 3.

В случае испытания растворов чистой аскорбиновой кислоты, при средней концентрации (20–30 мг<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), погрешность метода равна  $\pm 2\%$ .

В литературе для устранения образования мешающего максимума предлагается желатиновый раствор. Согласно нашим исследованиям, анодная волна аскорбиновой кислоты и без желатины появляется неискаженно, а максимум, появляющийся после анодной волны аскорбиновой кислоты — как это видно на рисунке 1. — не мешает оценке.

Атмосферный кислород не мешает определению.

Анализируя анодные волны растворов аскорбиновой кислоты различной концентрации, мы наблюдали, что расстояние между двумя характерными точками волны всегда пропорционально концентрации аскорбиновой кислоты. Результаты исследований

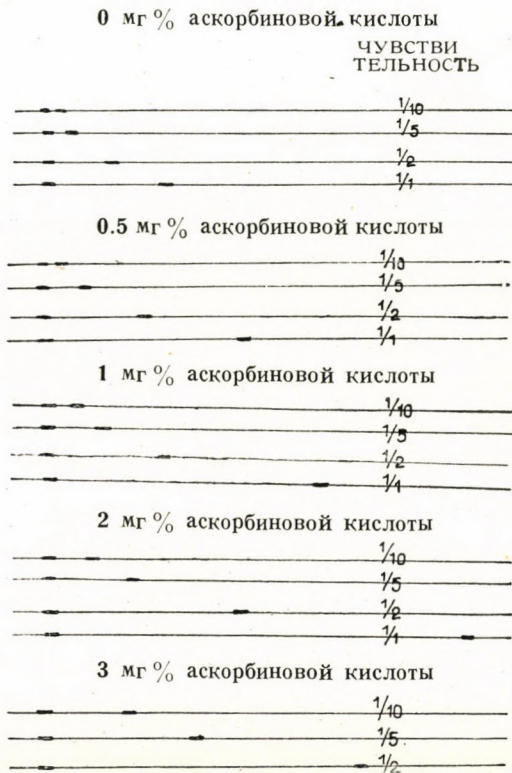


Рисунок 4. Съемка двух характерных точек анодной волны аскорбиновой кислоты при различной концентрации.

показывают, что в случае применения буфера  $F_n=5$ , одной точкой всегда удобно принять «0,001» вольт. Вторая точка выбирается свободно в пределах 0,100–0,120 вольт, но в одной и той-же серии опытов она должна быть тщательно сохранена до точности  $\pm 0,001$  вольт. Следовательно вместо всей кривой достаточно, съемка последних двух точек. Методика изготовления фотосъемок сводится к следующему:

Соответственно буферированный испытуемый раствор, помещается в электролизующую посуду; ток включается, гальванометр освещается и освещение абсциссы выключается. Вращением руки, барабан сопротивления устанавливается на напряжение 0,001 вольт, оставляется несколько секунд и производится экспозиция в 5 секунд. Пятисекундное время освещения соответствует приблизительно 1 секундному времени капания; в случае применения более длинного времени капания необходимо соответственно увеличить время освещения. Затем вращая рукой барабан сопротивления, последний устанавливаем на напряжение, соответствующее второй точке, например на напряжение 0,100



вольт. Через несколько секунд экспозиция производится, как раньше. Повернув на несколько миллиметров катушку, прибор вновь пригоден для изготовления фотосъемка.

Выше описанным методом чувствительность прибора используется в полной мере. Слишком плоская волна не мешает оценке результатов. На рисунке 4. показана серия таких фотосъемок.

Как видно на фотосъемках, стрелка гальванометра отклоняется и без присутствия аскорбиновой кислоты. Это отклонение (слепой опыт данного метода) получается в результате остаточного тока. Калибрационные кривые, соответствующие фотосъемкам рисунка 4., показаны на рисунке 5.

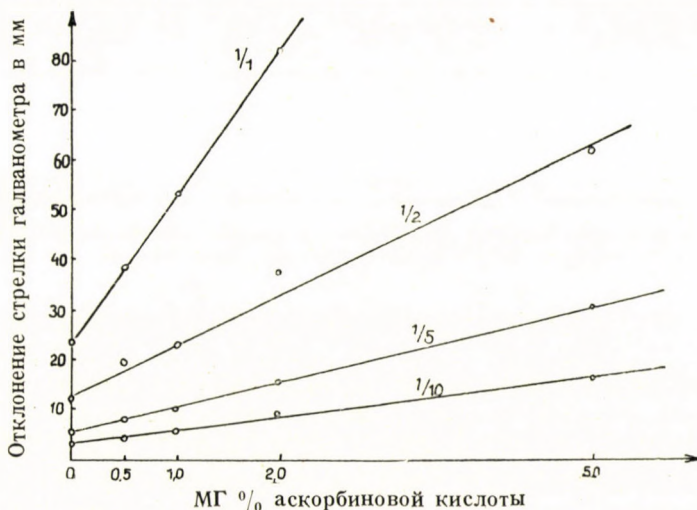


Рисунок 5. Калибровочные кривые, изготовленные на основе рисунка 4.

При помощи указанного метода на одну светочувствительную бумагу можно снять 50—60 фотографий. Точность приема, вследствие возможности полного использования чувствительности полярографа, превосходит точность определений, произведенных путем съемки всей кривой.

Указанный упрощенный метод применен нами только для растворов чистой аскорбиновой кислоты. Образцы меняющегося состава, содержащие различные мешающие вещества, данным методом нельзя испытать. Однако, для последовательного испытания растворов постоянного состава, содержащих одни и те же сопутствующие вещества, метод оказывается применяемым. В первую очередь, этот метод пригоден для определения содержания аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах.

### ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АНОДНУЮ ВОЛНУ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Нами было проверено влияние нескольких веществ на образование анодной волны аскорбиновой кислоты. Перечисленные ниже вещества в указанной концентрации не мешают определению аскорбиновой кислоты:

- 5%-ный раствор арабинозы
- 5%-ный » глюкозы
- 5%-ный » галактозы
- 5%-ный » фруктозы
- 5%-ный » мальтозы
- 5%-ный » маннита
- 5%-ный » рафинозы
- 5%-ный » сахарозы
- 5%-ный » сорбита
- 5%-ный » лактозы
- 5%-ный » ксилозы

2,5%-ный	»	картофельного крахмала (растворенного кипячением)
2,5%-ный	»	»растворимого« крахмала (Мерк)
0,5%-ный	»	мочевины
0,5%-ный	»	гликоколя
0,5%-ный	»	креатина
0,5%-ный	»	пептона (Витте)
0,5%-ный	»	аланина
0,5%-ный	»	метионина
насыщенный раствор тирозина		
насыщенный раствор цистина		
0,5%-ный	раствор	яичного альбумина
0,5%-ный	»	лимонной кислоты
0,5%-ный	»	малоновой кислоты
0,5%-ный	»	янтарной кислоты
0,5%-ный	»	яблочной кислоты
0,01%-ный	»	бетанигидрохлорида
0,02%-ный	»	галловой кислоты
0,5%-ный	»	хлористого натрия

Однако, определению мешает 0,01%-ный раствор дубильной кислоты.

Из числа веществ мешающих согласно данным литературы определению аскорбиновой кислоты (редуктон, редуктиновая кислота, и т. д.) нами более подробно изучено влияние меланоидинов. Меланоидины образуются при одновременном нагревании углеводов и азотистых веществ, следовательно, могут образоваться и при варении и печении пищевых продуктов. Эти вещества восстанавливают дихлорфенолиндофенол и таким образом мешают определению аскорбиновой кислоты. Для полярографических испытаний автором изготовлен меланоидин по сути дела по методу А й л е р у<sup>[19]</sup>. Полученным меланоидином дихлорфенолиндофенол сильно восстанавливается и в случае полярографирования последнего в аналогичных с аскорбиновой кислотой условиях, не получается *анодная волна*; но с другой стороны, *анодная волна добавленной аскорбиновой кислоты подавляется*. Полярографическое определение аскорбиновой кислоты невозможно произвести, и в присутствии 0,6% меланоидина.

### ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Для определения аскорбиновой кислоты к жидким веществам добавляется 0,25%-ов твердой пылеобразной шавелевой кислоты, твердые же вещества гомогенизированы четырехкратным количеством 0,25%-го раствора шавелевой кислоты. Гомогенизация произведена прибором «Турмикс» (А. О. Турмикс, Швейцария) или в фарфоровой ступке химически чистым кварцевым песком. После гомогенизации вещество отстаивалось; образец для проверки взят с верхней или нижней части вещества, доступной для пипетки. Образец перемешан с идентичным количеством буферного раствора и вышеуказанным способом полярографирован. В таблице 1. приведены результаты испытания нескольких пищевых продуктов.

Приведенные в таблице параллельные величины получены путем оценки полярограмм, снятых при различных концентрациях раствора. Как видно, параллельные испытания дают практически одинаковые результаты. Оценка произведена ежедневно вновь снятыми, калибрационными кривыми. Изготовление новых калибрационных кривых (съемкой 2—3 величин), проще чем создание при каждом новом испытании аналогичных условий съемки (температура, время капания, и т. п.).

В некоторых веществах (моча, жирная пища) полярографическое определение аскорбиновой кислоты пока еще не удалось.

Т а б л и ц а 1.

	аскорбиновая кислота в мг%
1. Картофель .....	38,8 36,2 36,5
2. Картофель .....	37,0 35,6
3. Картофель вареный .....	26,0 23,6

4. Кольраби .....	50,0 46,0
5. Кольраби .....	85,0 78,0
6. Кольраби вареный .....	60,0 65,0 64,0
7. Земляника .....	45,8 41,0
8. Черешня .....	22,0 17,0
9. Горох зеленый .....	20,7 18,2
10. Кожура гороха .....	21,3 23,7
11. Горох зеленый вареный .....	20,0 19,0
12. Вареная кожура гороха .....	10,0 6,0
13. Молоко .....	0,0

Определению различных количеств аскорбиновой кислоты молоко ее мешает.

#### ВЫВОДЫ

Полярографическое определение аскорбиновой кислоты, по сравнению с известными в литературе методами, можно значительно упростить. Атмосферный кислород при указанных условиях не мешает определению. Для подавления максимумов кривой нет необходимости в желатине, так как анодная волна аскорбиновой кислоты появляется и без желатины в неискаженном виде.

Определение в чистых растворах, а также в веществах постоянного состава (в фармацевтических препаратах и, вероятно, в некоторых пищевых продуктах) значительно упрощается, если регистрируется не вся кривая, а только две характерные ее точки. Тем самым становится возможным и использование максимальной чувствительности полярографа. Кажется целесообразной разработка данного метода и для других полярографических исследований.

Вышеописанным методом определения аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах достигается точность в  $\pm 4-5\%$ ; нижний предел чувствительности равен примерно 2 мг% аскорбиновой кислоты.

В статье указано влияние нескольких сопутствующих веществ на образование анодной волны аскорбиновой кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. W. Souci: Z. Lebensmitt. Untersuch. u. Forsch. **83**, 190 (1948).
2. W. Diemair & E. Lötzbeier: *ibid.* **89**, 125 (1949).
3. G. H. Satterfield, Biological Symposia, XII, vol. 387 (1947).
4. В. А. Девятнин, Витамины, Москва, 1948, стр. 146—196.
5. В. А. Лавров и А. В. Штенберг, Методическое руководство по определению витаминов, Москва, 1947.
6. G. Vastagh & É. Iván, Magyar Kémikusok Lapja 2, 442 (1947).
7. G. Vastagh & E. V. Varga, Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 234 (1950).
8. Kodicek, & Wenig, Nature **142**, 35 (1938).
9. K. Schwarz, Z. Anal. Chem. **115**, 161 (1938).
10. Cozzi, Ann. Chim. Appl. **29**, 434 (1939).
11. W. S. Gillam, Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 217, (1945).
12. H. Hasselbach, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **39**, 27 (1947).
13. D. M. Coulson, W. R. Crowell & S. L. Friess, Anal. Chem. **22**, 525 (1950).
14. F. Santavy & B. Bitter, Coll. czech. chem. comm. **15**, 112 (1950).

15. *M. Kalousek*, *ibid.* **13**, 105 (1948).
16. *B. Willberg*, *Z. Untersuch. Lebensmitt.* **76**, 128 (1938).
17. *F. W. Küster*, *Logarithmische Rechentafeln*, 51—55. *Ausg. S.* 160.
18. *J. Heyrovsky*, *Polarographie*, Springer 1941. S. 224.
19. *H. Euler*, *Chimia*, **3**, 209 (1949).

После того, как данная работа уже поступила в редакцию, автор узнал, что в двух статьях занимаются также похожей, упрощенной, двух- или трехточечной полярографией. Эти работы утверждают так-же пригодность полярографа в упрощенном виде для последовательных заводских исследований (E. B. Offut & L. V. Sorg, *Anal. Chem.* **22**, 1234, 1950). Определение тетраэтилсвинца в бензине; L.C. Copeland & F.S. Griffith, *Anal. Chem.* **22**, 1269, 1950. Определение свинца и кадмия в цинке.)

## DATA TO THE POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF ASCORBIC ACID

EMIL SÁNDI

(Research Institute for Nutrition, Budapest)

Received: 30. XI. 1950.

### SUMMARY

The methods for the polarographic determination of ascorbic acid described in the literature can be simplified to a great extent. The method as modified by the author is not affected by atmospheric oxygen under the conditions defined. No gelatin is required for suppressing the maxima of the curve since the anodic wave of ascorbic acid appears without deformation even in the absence of gelatin.

When testing pure solutions or substances of stable composition (drug preparations and probably certain food products as well) the routine work of serial determinations can be considerably simplified by registering only two characteristic points instead of the whole wave. This procedure makes possible at the same time the utilization of the maximal sensitivity of the polarograph. It would be advisable to test the suitability of this modification also for other types of polarographic investigations.

The modified method for the determination of ascorbic acid ensures the assay of foods with an accuracy of  $\pm 4-5$  per cent. The lowest limit of sensitivity of this method is about 2 mg. per cent. ascorbic acid.

The effect of several accompanying substances on the shaping of the anodic wave of ascorbic acid is also included in the treatise.

# INVESTIGATIONS ON CATALYSTS. VIII. INHIBITOR EFFECT IN AUTOOXIDATION PROCESSES\*

ZOLTÁN CSÜRÖS and ZOLTÁN HAJÓS

(Org.-chem. Technol. Institute of the Technical University, Budapest)

Received: 12. XII. 1950.

## A. Introduction and literature

In connection with studies on the autooxidation of benzaldehyde [1] the possibility arose to extend the research of inhibitor effects to the examination of catalytic processes. One of the peculiar features of autooxidation is namely the inhibiting and under certain conditions, preventing effect caused by the presence of minute amounts of certain alien substances.

Substances inhibiting autooxidation processes were denominated by *Moureu* and *Dufraisse* [2—11] *antioxygens*, agents promoting autooxidation *pro-oxygens*. *Young* applied the name *inhibitor* instead of antioxygen [12]. *Moureu* and *Dufraisse* carried out a systematic investigation on the antioxygen, or prooxygen effect of various inorganic and organic compounds on autooxidation processes. The results can be summarized as follows:

1. Any autooxidation process can be inhibited under adequate conditions by using adequate inhibitors [13].

2. Antioxygens consist of a great number of substances of different properties. No possibility seems to exist for classifying antioxygens on the basis of their chemical structure. The strongest effects were observed in iodine, sulphur, phosphorus, arsenic and their compounds, mono- and multivalent phenols, amines, etc. »As a rule any substance with chemical reactivity may exert antioxygen effects under adequate conditions« [3, 4, 5, 11, 13].

3. Oxidizability seems to be the only common feature characterizing antioxygens and presenting a criterion of antioxygen effects. The stronger the affinity of a given substance to oxygen the higher the probability to be a good antioxygen [6, 7, 8, 9]. This, however, does not imply that any substance easily oxidizable may exert an antioxygen effect under any circumstances.

4. Antioxidants must be grouped without doubt as catalysts. The inhibiting mechanism is based upon the decomposition of active peroxides of the substrate the presence of which — as already shown by *Bach* [14] and *Engler* [15, 16] — is essential for the induction of autooxidation, i. e. the antioxidants act as catalysts at the decomposition of peroxides.

5. "Inversion" is a common and characteristic property of antioxidants. It has been often observed that during an autooxidation process a substance

\*See: Investigations on catalysts. VII. Acta Chim. Hung. 1, 168 (1951).

acting for a while as antioxidant suddenly behaves as prooxidant. Similar phenomena occur when the amount of substance added to the substrate was varied. The addition of certain amounts resulted at one time in antioxidant effects, and at another time in prooxidant effects. Moreover, there exist substances which act on certain substrates as antioxidants whereas they show prooxidant effects when used with other substrates [8, 9, 10].

Many research workers studied the inhibition of autooxidation processes and the mechanism of this inhibition.

According to *Titoff* [17] autooxidation processes can only occur if a certain positive catalyst — being present possibly in minute amounts — promotes the reaction. *Titoff* postulates that negative catalysts produce addition products with positive catalysts resulting in inactivating the latter. *Taylor* [18] and *Dhar* [19] share the opinion that antioxidants form addition products with the activated molecules of the substrate thus preventing the formation of peroxides. This hypothesis seems to be affirmed by the fact that the temperature coefficient of negative catalytic processes is always considerably higher than that observed in non-catalytic, respectively in positive catalytic processes. This fact points to the formation of addition products. *Perrin* [20] believes that antioxidants as easily oxidizable substances carry electrons of loose bonds and are able therefore to act as deactivators of activated molecules of the substrate.

*Rideal* [21], *Brunner* [22] and *Reiff* [23] assume that autooxidation processes are performed under wall effects. Negative catalysis is explained by these authors on the supposition that a selective adsorption of inhibitors takes place on the active spots of the walls of containers or of catalysts of extensive surface, and this phenomenon prevents the adsorption of the molecules of the substrate. Since only a relatively small portion of the adsorbing surfaces is active *Reiff* is ready to accept that low amounts of inhibitors are sufficient to prevent the process.

*Milas* [24] explains the mechanism of autooxidation processes and of negative catalysis from a uniform viewpoint by considering the electron configuration. In connection with the mechanism of autooxidation *Milas* affirms the theory of *Bach* and *Engler*, and in connection with inhibitors the theory of *Perrin*. According to the investigations of *Moureu* and *Dufraisse* [3], *Backström* [25] and *Milas* [26] the velocity of autooxidation processes is reduced in proportion to the increasing concentration of the inhibitor. This observation seems to be generally valid being approved by most of the investigators.

*Bäckström* [25] demonstrated autooxidation processes as chain reactions initiated by photochemical or other (thermic or catalytic) activation.

The existence of reaction chains was actually affirmed in the study of negative catalysis. As *Christiansen* [27] supposed the activity of a negative catalyst (inhibitor) consists in discontinuing the chains of reaction or preventing their formation. Each molecule of the inhibitor takes up energy from the initiat-

ing member of the reaction chain in the actual moment of formation and thus inhibits the reaction process. *Bäckström* [27] studied the photochemical oxidation of benzaldehyde, heptaldehyde and aqueous sodium sulfite solutions by means of oxygen and on the basis of the yields observed arrived at the conclusion that chain reactions are involved. Very minute amounts of inhibitors (1 : 10 000 in respect of the amount of substrate) were sufficient to reduce perceptibly the velocity of photochemical reactions and thus the length of chains. Such inhibitors were anthracene and diphenylamine in the case of benzaldehyde, alpha- and beta-naphthol in the case of heptaldehyde, and various alcohols in the case of sodium sulfite.

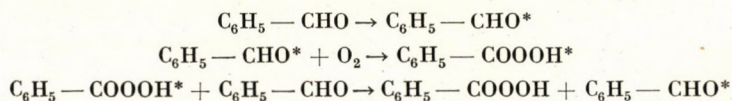
It was of great importance when the fact was revealed that the inhibiting action of inhibitors on the velocity of reaction is the same when performed in the dark under thermic effects. This led to the conclusion — in conformity with *Christiansen's* theory — that in the case of thermic oxidations the activity of negative catalysts results in the rupture of reaction chains. *Bäckström* and *Alyea* [27] studied the details of the inhibiting effects of isopropyl-, secondary butyl- and benzylalcohols on the oxidation of sulfite solutions as well. These alcohols were oxidized to acetone, methyl-ethylketone, i. e. to benzaldehyde respectively, simultaneously with the oxidation of sulfite solutions. Calculations showed the formation of two molecules of oxidation product to each chain ruptured. This led to the conclusion that the molecules of alcohols break the chains which develop during the oxidation of sulfite and at the same time these alcohol molecules are oxidized. Although these results were observed in liquids and solutions, certain conclusions referring to negative catalysis proved important for some gas reactions as well. Negative catalysis is not always caused by the rupture of chains. Negative catalysts play in certain cases an active part in the reaction and so they can remove a positive catalyst. Both possibilities should be taken into account when studying negative catalysis [27].

The experience that substances belonging to the same group of compounds prevent oxidation, resin formation due to polymerisation, or peroxide effect developing in addition and substitution processes, i. e. the fact that they show inhibiting action in processes caused by peroxide effect affirms the conclusion that the mechanism of their protecting effect is similar [28]. The inhibitor in such reactions can only affect one single type of substance which may be the promoter of peroxide type itself. It is not impossible that not the organic peroxides themselves, but their activated derivatives (probably in the form of radicals) act as reaction promoters. The number of active peroxide molecules is generally very low excepting the case when extreme conditions develop many activated organic molecules. Peroxides are formed as a first stage in this process. The formation of peroxides depends thus on the number of activated molecules of the organic compounds. This is valid for both oxidation and polymerisation. If the activation energy of these few active centers is taken away

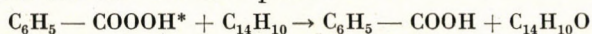
it is sufficient to prevent the initiation of the reaction and thus even traces of inhibitors may be sufficient to exert inhibiting effects. Each reaction has its optimal inhibitors. Not all inhibitors are capable to prevent any kind of reaction of peroxidic origin. Inhibitors are to be classified on the basis of the various energy contents of promoters. The mechanism of chain reaction explains why inhibitors are consumed very slowly, since they actually do not consume the total oxygen amount introduced into the reaction area and their activity does not consist in extracting oxygen from the system before the substance to be protected. In certain cases it is possible that inhibitors inactivate (poison) the positive catalysts [28].

*Wittig* [28] examined the oxidation of aldehydes in the presence of olefine and polyene inhibitors and observed a consumption of inhibitors. The effect proved to be increasing with the number of double bonds until a maximum value was reached then it declined since the hydrocarbon itself took up oxygen in increasing rates. Hydrocarbons when applied in higher concentrations are converted from inhibitors to "autooxidators". Investigations on benzaldehyde and diphenylethylene showed that the measure of inhibiting effect on the oxidation of aldehyde was reduced in proportion to the consumption of inhibitors.

*Bäckström* [29] proposed following scheme for the autooxidation of benzaldehyde :



The collision of an activated molecule of benzoperacid with the molecule of an inhibitor results in the loss of a peroxidic O-atom leading to the rupture of chain. In the case of anthracene inhibitor *Bäckström* and *Beatty* [29] give following reaction for the chain rupture :



Besides benzaldehyde numerous other compounds and substances of industrial importance are inclined to autooxidation, thus increasing the importance of the inhibition problem.

*Dufraisse* [30] qualified the aging of vulcanised rubber as autooxidation process. The oxidative decomposition of natural fats and oils leading to rancidity is caused by a chain reaction initiated by peroxides [31].

The fading of organic dyes under light effects is based on an oxidative conversion as well [31]. Besides the decomposition also an oxidative destruction of filaments may occur and this latter effect can be increased by the presence of certain dyes. It appears to be certain that peroxides act here as promoters, respectively they play a mediating role. *Bogatirew*, *Lubimowa* and *Sobolewa* [31] observed similar detrimental effects of peroxides in fabrics treated with oils liable to autooxidation.



The prevention — during storage — of the decomposition of petrolether (gasoline) produced by thermal cracking presents another problem of great importance [32]. This decomposition is due to the autooxidation of unsaturated hydrocarbons present in the gasoline initiating polymerisation and condensation.

## B. Discussion of experiments

A 50% solution of benzaldehyde in  $\text{CCl}_4$  served as a model substance in our examinations studying inhibitor effects. The total volume of the solution was 5 ml. in each experiment. Benzaldehyde was chosen since its autooxidation is a typical reaction and the phenomena observed in connection with this reaction are also valid for the autooxidation processes of several aldehydes and of many other compounds. The equipment applied in the experiments may be suitable for the investigation of other substances to be protected against autooxidation.

The amount of oxygen taken up by benzaldehyde served as the rate of the relative inhibiting efficiency of the various materials examined, respectively of the velocity of oxidation. All experiments were performed at room temperature at 21–23° C.

### I. Plotting the basic curve

The oxygen uptake of the solution of benzaldehyde in carbon tetrachloride without any added agents was established. In the course of further experiments the efficiency of the substances tested (the curves showing  $\text{O}_2$  absorption) were compared to this basic curve of oxygen uptake since in all experiments the concentration and volume of the solutions was identical.

### II. Study of the inhibiting effect of carbon and carbon black types

Two data served as basis for these examinations. One originates from Brunner [22] observing inhibiting effect on benzaldehyde when blood charcoal was added. The other was described by Csűrös, Géczy and Lengyel [1] also using benzaldehyde as a model substance and bone black added. Experiments on bone black affirmed its relatively strong inhibiting effect (Fig. 1).

Further tests aimed at finding other types of carbon or carbon black showing inhibiting effects similar to that exerted by bone black. *Vegetable carbon* proved to have certain effect as well ranging, however, below that of bone black. In the latest phase of the experimental period this effect turned into a slight catalytic action (Fig. 1). The same was observed by Brunner when using blood charcoal. According to Brunner's investigations the effect of promoter spots comes into prominence when the active spots decomposing peroxides (or at least a part of these spots) is poisoned. According to his investigations this poisoning may be caused by benzoic acid as well which can be formed also during the induction period.

As a next step the types of carbon black applied in the rubber industry as load were tested. The physical properties of rubber loaded with carbon black change. Its elasticity modulus increases, its tearing stress becomes higher, its resistance to wear and ageing increases, the stretching is reduced and during the elongation work more energy is converted to heat, i. e. the rubber becomes

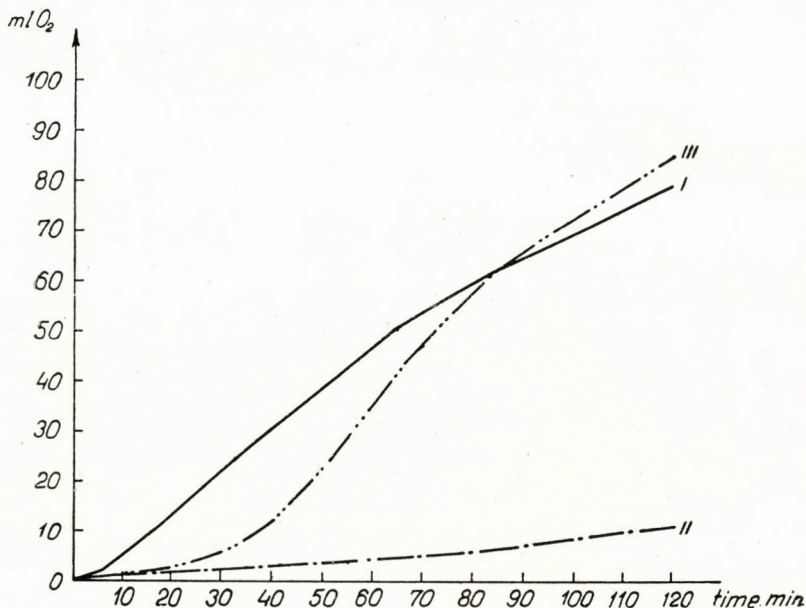


Fig. 1. (cf. Table 1).

I = basic curve, II = bone black, III = vegetable charcoal

warmer than the unloaded type. When the amount of load is increased some of these properties attain an optimal value (tearing stress, wear resistance), while others show an uninterrupted increase (modulus, hysteresis), respectively a decrease (stretching). The optimal tearing stress is obtained e. g. in the case of gas black when the amount of load applied is 25 per cent. referred to the amount of rubber [30].

Cassie, Jones and Naunton [33] tried to draw conclusions as to the ageing of rubber and the causes of ageing from folding experiments. The results obtained indicated that the reduction in the value of resistance to folding, i. e. the ageing of the testing rod of rubber is caused not only by the oxidation but also by internal friction developed in the material tested. This latter depends almost entirely upon the quality and dispersion of the load applied. The tests showed that the resistance to folding in the case of ageing was not essentially ameliorated by applying gas black deoxygenated *in vacuo* or in a nitrogen atmosphere.

Dannenberg and Collyer conclude that carbon black makes rubber the stronger the smaller the particles of carbon black. In one special case the carbon

black type of larger particle size showed better results. This was explained by the fact that this type of carbon black does not absorb so much oxygen chemically on the surface. The differences in the behaviour of carbon blacks

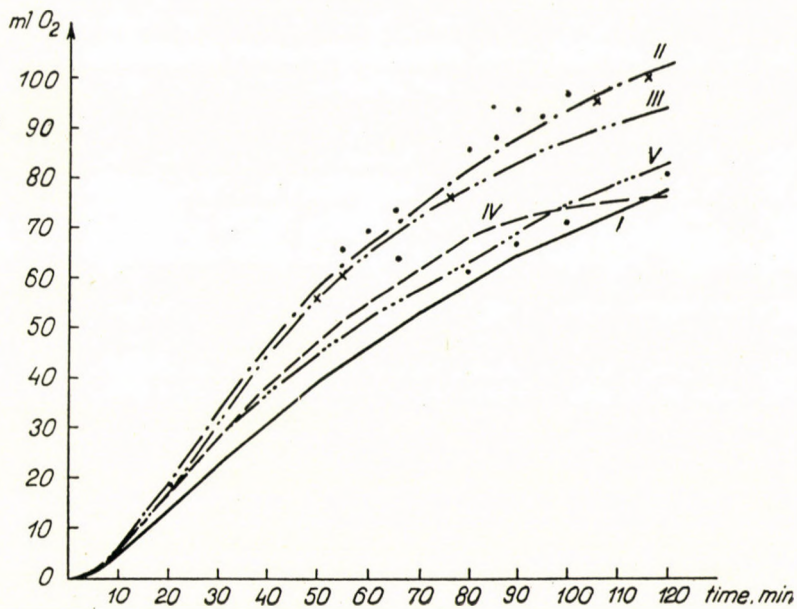


Fig. 2. (cf. Table 1).

I = basic curve, II = Kosmos 40, III = Dixiedensed 77, IV = Pelletex, V = Kosmobile

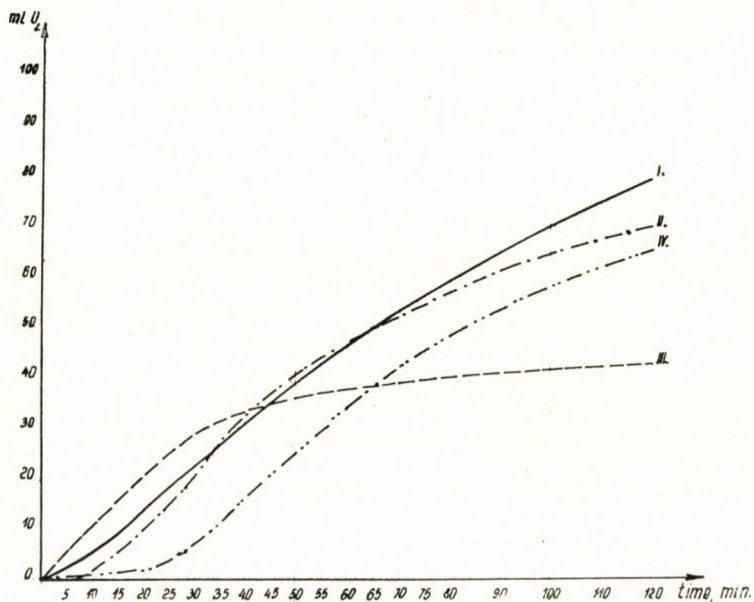


Fig. 3. (cf. Table 1). I = basic curve, II = Micronex, III = Kg. I, IV = Hungarian gas black

can be eliminated to a great extent — as *Dannenberg* and *Collyer* state on the contrary to other authors mentioned above — to a great extent by removing chemisorbed oxygen by calcinating at about 760°C for 30 minutes in a nitrogen atmosphere [34].

The examination of carbon black types used by the Hungarian rubber industry consisted of tests studying the effect on the autooxidation applying benzaldehyde as a model substance.

A definite catalytic effect was observed during the course of these investigations in four instances ("Kosmos 40", "Dixiedensed 77", "Pelletex" and "Kosmobile") (Fig. 2). Certain inhibiting effect was proved in three cases "Mikronex", "Kg. I.", "Hungarian gas black" (the strongest effect being shown by "Hungarian glas black") (Fig. 3). An interesting phenomenon was observed when using the Hungarian lamp black denoted "Kg. I.": in the first third of the experimental period a strong catalytic action was shown converted later

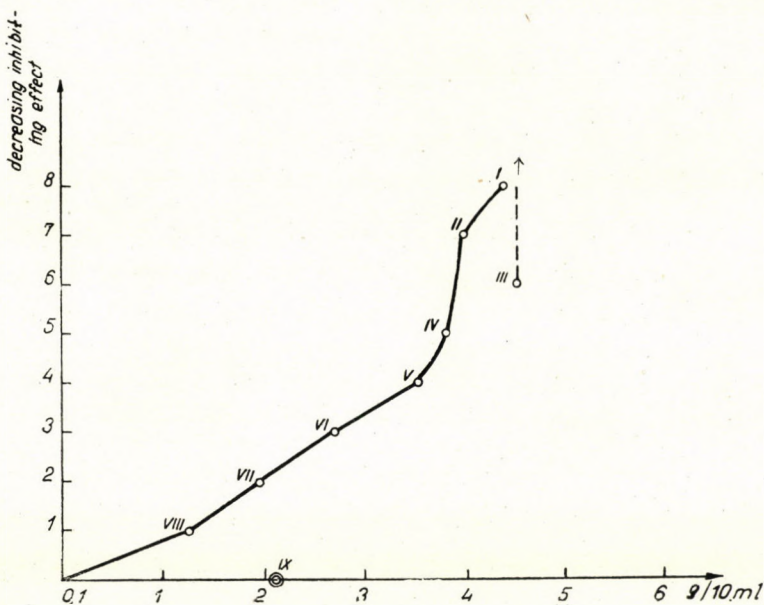


Fig. 4. (cf. Table 2).

III = deviating point which should be at the end of the arrow on the basis of its volume weight

to a considerable inhibiting effect. The catalytic action observed in the beginning of the experiment was probably due to the presence of oxygen bonded on the surface of carbon black by chemisorption.

### III. Conclusions

After the termination of the experiments the problem arose which are the causes leading to the differences observed when applying various types of carbons and carbon blacks. We first assumed that the particle size of carbon

respectively of carbon black must certainly affect the course of autooxidation in the heterogenous phase. Microscopic investigation yielded no exact results thus the volume weight of carbon types, respectively of carbon black types applied was determined. The values obtained are shown by Fig. 4 and Table 2. The points represent the correlation of inhibitor effect to volume weight for the various types of carbon respectively carbon blacks applied. These points denote following types :

- |                    |  |
|--------------------|--|
| I. Kosmos 40       | VI. Carbovagan   |
| II. Dixiedensed 77 | VII. Kg. I. (Hungarian lamp black)                             |
| III. Pelletex      | VIII. "Magyar gázkorom" Hungarian<br>active undensed gas black |
| IV. Kosmobile      | IX. Bone black (Ingelheim).                                    |
| V. Mikronex        |  |

The rate of inhibition is denoted by whole numbers showing only the relative values of inhibiting effects. The deterioration respectively the amelioration of inhibiting effect may have various percentual values between the whole numbers.

The inhibiting effect seems to improve with decreasing volume weights. Carbon black "Pelletex" does not figure on the right spot on the graph: it should show the worst effect on the basis of its actual volume weight, its action however proved to exceed those of the types "Kosmos 40" and "Dixiedensed 77". The effect of these three types of carbon black is however in close correlation to each other — as shown by Fig. 2 — and the deviation of the point of "Pelletex" does not alter the conclusion to be drawn from the graph: in the case of a smaller volume weight an identical amount (0,2 g) of carbon respectively of carbon black has larger volume and can exert stronger surface effects in autooxidation.

Brunner [22] investigated the autooxidation of benzaldehyde in benzene under the addition of blood charcoal and arrived at the conclusion that no extractable substance of inhibiting effect is possibly present. Inhibition is purely due to surface action. This statement agrees with our findings mentioned above.

The other deviating point on the graph is not carbon black but bone black, whose effect on the autooxidation should be located on the basis of its volume weight between the effect of vegetable carbon and that of carbon black "Kg. I.". Its action, on the contrary, exceeds the effect of both carbon black "Kg. I." and "Hungarian natural gas black".

When evaluating this experience the surface action alone is insufficient to explain the surprising inhibiting effect since bone black proved to be the best inhibitor despite its relatively high volume weight. Further experiments were introduced to explain this behaviour and to find experimental proof in favour of the probable explanation.

#### IV. Explanation of inhibiting effect of bone black

Initiating this series of experiments we considered the fact that bone black prepared by calcination of degreased animal bones consists mostly of calcium phosphate and its carbon content is only about 10% [35].

Therefore we studied in a series of experiments the effect of various phosphates both in heterogeneous and in homogeneous phase. We applied in heterogeneous phase various amounts of calcium and sodium phosphate, and phosphoric acid, whereas in homogeneous phase various amounts of triphenyl

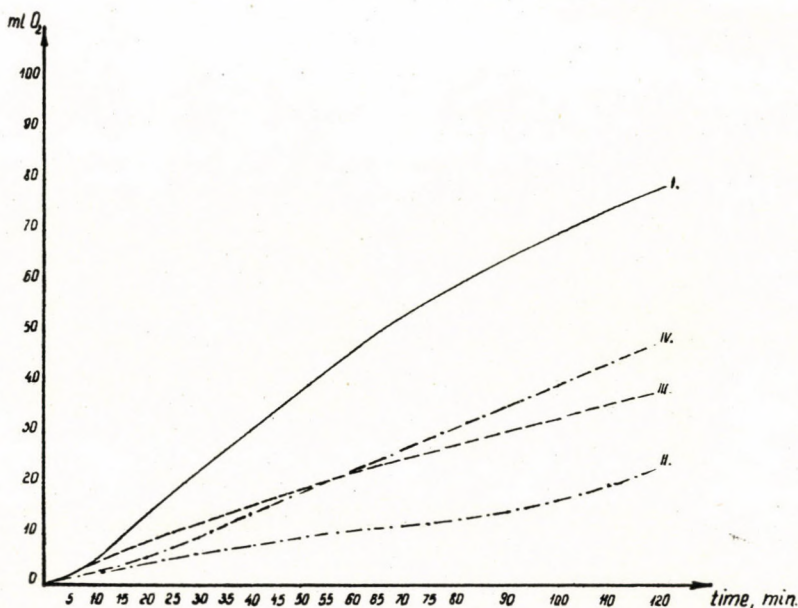


Fig. 5. (cf. Table 3).

I = basic curve, II =  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , III = phosphoric acid, IV = triphenyl phosphate

and tricresyl phosphate were used. Definite inhibiting action was observed in every case excepting the experiment with trisodiumphosphate where the benzaldehyde crystallized completely in the tenth minute of the experiment probably due to the alkaline reaction of phosphate. The inhibiting action depended upon the quality and quantity of phosphate applied (Fig. 5). The inhibiting effect of phosphates is known in the industry for the protection of fats and synthetic rubber types against oxidizing actions. Cox [36] applied phosphoric acid for the prevention of rancidity in fats. Lea [37] proved the activity of sodium pyrophosphate as an inhibitor of decomposition processes of fats. A method is known for the protection of synthetic rubbers against the detrimental effects of heat, light and oxygen by the addition of organic esters of phosphoric acid [38].

Our first series of experiments showed that the phosphate present in bone black is actually one of the causes leading to the inhibiting effect observed also in benzaldehyde. In a second series of experiments we combined a certain type of carbon black of relatively good physical properties (with large surface ratio) with various amounts of phosphate. In the flask used for our experiments 0.2 g. carbon black was thoroughly mixed with 0,1, 0,01, respectively 0,001 ml. tricresyl phosphate in a  $\text{CCl}_4$  solution, prior to the addition of benzaldehyde.

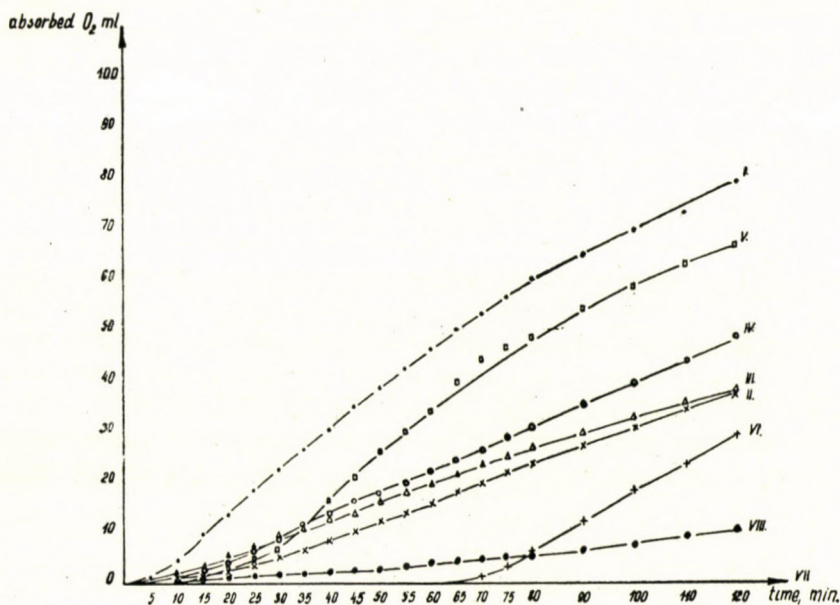


Fig. 6. Oxygen absorption by 2,5 ml. benzaldehyde in 2,5 ml. carbon tetrachloride. I = without any admixture, II = 0,1 ml. tricresyl phosphate added, III = 0,05 ml. tricresyl phosphate added, IV = 0,01 ml. tricresyl phosphate added, V = 0,2 g. Hungarian gas black, VI = 0,2 g. Hungarian gas black and 0,001 ml. tricresyl phosphate, VII = 0,2 g. Hungarian gas black and 0,1, resp. 0,01 ml. tricresyl phosphate, VIII = bone black

No oxygen consumption was observed during the experimental period when applying 0,1 or 0,01 ml. phosphate. Oxygen uptake began only in the 60th minute when 0,001 ml. phosphate was present.

Experiments proved that both effects (surface inactivation and chemical inactivation as well) play significant role in the inhibition process. This simultaneously explains the relatively strong inhibiting effect of bone black. It soon became obvious that in the case of a carbon black type of better surface effects than those of bone black (types of smaller volume weight) satisfying inhibiting action can be produced by the application of relatively small amounts of phosphate.

It was, however, surprising to find here in place of a simple addition of surface and chemical actions a much more complicated mechanism of action.

This is quite obvious when considering the case of carbon black mixed with 0,1, respectively 0,01 ml. tricresyl phosphate : where synergetic superposition was observed instead of a simple addition. The resulting curves lie on the abscissa since no oxygen absorption took place during the experimental period (Fig. 6). The presence of reinforcing synergetic effect in connection with catalyst was observed by *Price* [39] when studying the reaction of potassium persulfate and potassium iodide, respectively the catalysis of this reaction. Copper sulfate and ferrous sulfate showed much better effects when combined than when applying only one type of sulfate. *Brode* [40] observed during examining the reaction of hydrogen peroxide and hydrogen iodide that copper and ferrous sulfates had almost no effect when applied alone, they, however, proved very active when applied simultaneously. Such combined effect was observed on other catalysts as well. *Bredig* and *Brown* [41] stated in connection with *Kjeldahl* determinations that the combined admixture of copper and ferrous sulfates is more effective than the same sulfates when applied alone. *Buligina* and *Shilow* [42] proved in several cases that very minute amounts of another catalyst can considerably increase the activity of a certain catalyst. Mostly the combined action of ferrous and cupric ions was studied and the combined effect was explained by kinetic laws. *Spitalsky* [43] gives a valuable theoretical summary of it with a study of the kinetic laws of combined effects. *Spitalsky* ascertains that the simultaneous effect of two catalysts is only very rarely, in extremely special cases a simple additive process whereas in the overwhelming majority of cases a most intricate process is present chiefly governed by special affinity and lability constants.

Although the synergetic effect exceeding the simple additive actions has been known in connection with the catalysis, it seems not have been studied in connection with the inhibitor effects. Therefore, the described inhibiting action observed in our experiments seemed worthy of further studies.

The results of our second series of experiments seem to show certain correlations to the experiences of *Pisarenko* and *Mishustin*, observing an increase in elasticity of rubber at unchanged strength values when the carbon black applied was pre-treated with a 5% solution of  $K_2HPO_4$  and a 5% solution of sodium stearate [44].

#### V. Effect of inhibitors applied in the rubber industry on the autooxidation of benzaldehyde

Experiments were introduced to prove the suitability of inhibitors applied generally in the rubber industry as agents preventing the autooxidation of benzaldehyde.

The experiments were made under conditions identical to those applied in the former series of experiments, in a homogeneous phase, using 2,5 ml. benzaldehyde in 2,5 ml.  $CCl_4$  and adding 0,1, 0,01, respectively 0,001 g. of the



inhibitors *Agerite Alba* (monobenzyl ether of hydroquinone), *BNA* (beta-phenyl-naphtylamine) and *ARD* (Agerite Resin D: polymethyl-quinoline). No oxygen absorption was observed in any of these experiments during the experimental period (120 minutes), excepting — as mentioned before — the case of 0.2 g. Hungarian natural gas black mixed with 0,1, respectively 0,01 ml. tricresyl phosphate.

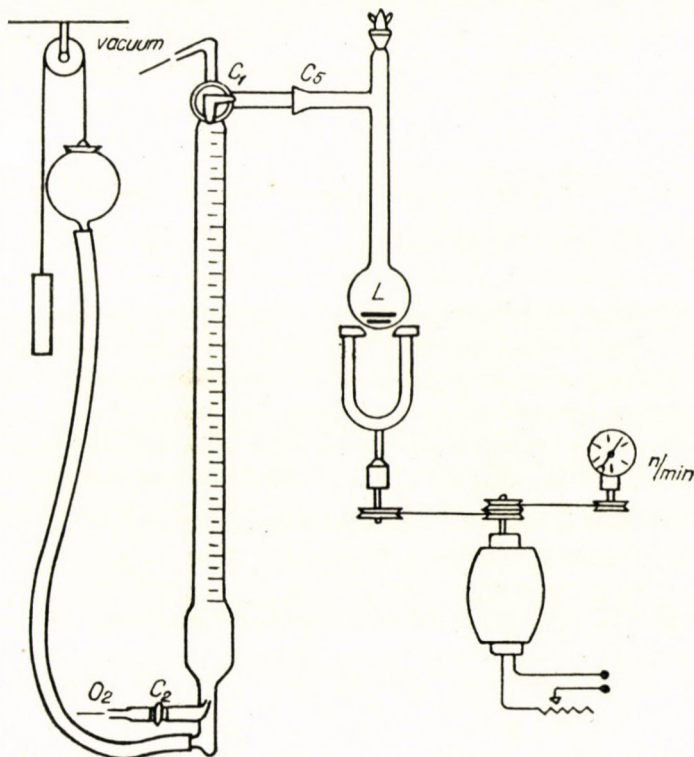


Fig. 7.

## C. EXPERIMENTAL

### I. Apparatus used in the experiments

Initiating the experiments an equipment was required which proved suitable for the necessary measurements, combining simplicity of manipulations with a quickness and relative reliability of the determinations. After a critical study of the apparatus proposed by C. Dufrasse [45], I. Williams, A. M. Neal, L. B. Morgan, W. S. J. Naunton, A. G. Milligan, G. J. Amerongen, G. T. Kohman [46], R. B. French, H. S. Olcott and H. A. Mattill [47] we decided to use the apparatus originally applied by Csürös, Zech and Géczy [48] for hydrogenations and later modified for the measurement of oxygen absorption [1]. This apparatus seemed to be well adapted for the purpose since it was suitable for the study of inhibition in the heterogeneous phase as well. No use was made of the side-tube of the flask with the liquid container as it was not required for such experiments and this simplified the apparatus. Since it was established that in case of heterogeneous catalysis the rate of catalysis proved to depend upon the velocity of stirring applied every effort was made to keep stirring at a constant velocity. This was secured by coupling a cyclometer to the motor of the stirring device (Fig. 7). In all experiments the stirring magnet had 260 r. p. m.

A concentrated solution of NaCl served as closing liquid since oxygen is poorly soluble in this solution. The values were read on the 200 ml. burette of the apparatus, with scale readings of 0,5 ml.

The pressure in the apparatus was always identical to atmospheric pressure since the container regulating the level was raised parallel to the rising rate of gas level.

### II. Substances applied and their purifying

Benzaldehyde: "Benzaldehyde puriss. DAB 6, Schuchardt" was used for the experiments. It was twice redistilled in an N atmosphere and distributed into 10 ml. bottles with glass stoppers in an N atmosphere. In a single run about 100 ml. distillate was prepared. The contents of a closed bottle were consumed within two days after opening.

Carbon tetrachloride: "Carbon tetrachloride puriss., free of sulfur, D. Ap. V., Schuchardt" was used. The reagent was twice redistilled before use. About 100 ml. distillate was prepared in a single run and it was stored in a brown bottle with glass stopper.

Bone black: Carbo med. Ingelheim.

Vegetable charcoal: Carbovagan of domestic manufacture.

Dixie densed 77 (EPC): active carbon black of the United Carbon Co.

Kosmobile (HPC): active carbon black of the United Carbon Co.

Mikronex (MPC): active carbon black of Columbian Carbon Co.

Kosmos 40 (HMP): semi-active carbon black of United Carbon Co.

Pelletex (SRF): semi-active carbon black of General Atlas Carbon Co.

Hungarian undensed active carbon black made from natural gas.

Kg. I. Hungarian flame carbon black.

The samples of carbon black were submitted by the Ruggyantaárügyár NV (Hungarian Rubber Factory). Both the carbon samples and the carbon black samples were kept in glass stoppered bottles.

Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Merck puriss.

Tricresyl phosphate: Thurm and Beschke make, showing a refractory index 1,553 at 21°C, reported: 1,561 at 20°C [49].

Triphenyl phosphate: m. p. at 49°C.

Phosphoric acid: Merck puriss. conc.

### III. Tables summarizing results of experiments

Table I.  
Oxygen absorption of 2,5 ml. benzaldehyde in 2,5 ml. carbon tetrachloride

Time, minutes	No admixture	Admixture of 0,2 g.								
		Bone black	Carbovagan	Kosmos 40	Dixie-densed 77	Pelletex	Kosmobile	Mikronex	Kg. I.	Hung. gas black
5	1,5	0,5	0,7	2,2	2,5	1,1	1,7	0,5	5,2	0,6
10	4,7	1,0	1,2	6,2	7,5	5,5	7,5	2,1	10,3	1,2
15	10,0	1,2	2,0	12,2	12,5	10,9	13,0	5,5	16,0	1,9
20	13,7	1,5	3,5	19,7	18,5	15,8	18,5	10,7	20,8	2,3
25	18,5	1,7	4,5	26,7	24,5	22,3	23,7	16,8	25,0	3,2
30	22,2	1,9	6,5	33,7	32,0	28,0	28,5	22,0	28,1	6,6
35	26,7	2,2	8,0	40,7	39,5	33,7	32,2	27,5	30,9	11,3
40	30,5	2,7	12,5	45,5	45,5	38,5	36,3	32,0	33,2	16,6
45	35,0	3,0	17,5	51,2	50,5	42,7	40,5	36,7	34,9	20,8
50	38,5	3,5	23,0	56,2	56,0	47,0	44,3	40,7	35,9	25,1
55	42,5	4,0	29,5	61,1	61,0	50,7	48,0	43,0	36,9	29,6
60	46,7	4,5	36,0	64,2	65,5	54,2	51,8	47,7	37,7	33,6
65	50,0	4,7	41,5	70,7	69,0	58,5	55,5	50,7	38,6	39,5
70	53,5	5,0	47,0	74,7	73,0	61,5	59,0	53,3	39,4	43,5
75	56,5	5,5	52,5	78,5	76,3	64,2	62,5	55,5	39,9	46,0
80	60,0	6,2	59,0	84,7	79,2	67,3	65,0	57,8	40,4	48,1
90	64,5	7,0	66,0	89,5	83,7	71,5	70,5	61,7	41,1	53,5
100	69,3	8,0	72,5	94,5	87,8	75,3	76,0	65,0	41,5	58,0
110	73,0	9,5	79,0	99,0	91,3	77,8	80,8	68,0	42,0	62,2
120	79,0	10,8	85,0	103,0	95,0	79,0	85,0	70,5	43,0	66,0

Table II.  
Correlation between volume weight and inhibiting effect (cf. Table I.)

Material tested	Volume weight grams per 10 ml.	Rate of inhibition (8 denoting the slightest effect)	Notes
Kosmos 40 .....	4,5999	8	(This value should be 8 on the basis of volume weight)
Dixiedensed 77 .....	3,9788	7	
Pelletex .....	4,7782	6	
Kosmobile .....	3,8703	5	(Not exclusively sur- face effect)
Mikronex .....	3,5246	4	
Carbovagan .....	2,7069	3	
Kg. I. ....	1,9508	2	
Hungarian active gas black .....	0,7795	1	
Bone black .....	2,1578	0	

Table III.  
Autooxidation of 2,5 ml. benzaldehyde in 2,5 ml.  $CCl_4$

Time, minutes	No admixture	0,2 g. $Ca_3(PO_4)_2$ added	0,01 ml. phosphoric acid added	0,1 g. triphenyl phosphate added
5	1,5	1,1	1,8	0,7
10	4,7	2,1	3,7	2,5
15	10,0	2,8	5,8	4,2
20	13,7	3,9	7,5	6,2
25	18,5	5,1	9,5	8,0
30	22,2	6,2	11,5	9,7
35	26,7	7,2	13,3	11,7
40	30,5	7,7	15,6	13,8
45	35,0	8,6	16,5	16,2
50	38,5	9,3	18,5	18,7
55	42,5	9,8	20,5	20,8
60	46,7	10,3	22,0	23,0
65	50,0	11,0	23,5	25,3
70	53,5	11,6	25,3	27,3
75	56,5	11,8	26,8	29,7
80	60,0	12,3	28,0	31,8
90	64,5	14,4	31,0	36,5
100	69,3	17,2	33,5	40,8
110	73,0	19,7	36,3	44,7
120	79,0	23,0	39,0	48,5

Table IV.

*Oxygen absorption of 2.5 ml. benzaldehyde in 2.5 ml. CCl<sub>4</sub>*

Time, minutes	No admixture	0.1 ml.	0.05 ml.	0.01 ml.	Hungarian gas black added	0.2 g. Hung. gas black and		0.2 g. bone black added
		tricresyl phosphate added				0.1 and 0.01 ml. tricresyl. phosphate added	0.001 ml. tricresyl phosphate	
5	1.5	0.5	0.9	0.8	0.6	—	—	0.5
10	4.7	1.0	2.1	1.8	1.2	—	—	1.0
15	10.0	1.9	3.7	3.3	1.9	—	—	1.2
20	13.7	2.8	5.2	4.8	2.3	—	—	1.5
25	18.5	3.9	7.2	6.8	3.2	—	—	1.7
30	22.2	5.4	9.0	9.0	6.6	—	—	1.9
35	26.7	6.9	10.6	11.3	11.3	—	—	2.2
40	30.5	8.4	12.5	13.8	16.6	—	—	2.7
45	35.0	10.4	14.1	15.6	20.8	—	—	3.0
50	38.5	12.2	16.0	18.0	25.1	—	—	3.5
55	42.5	13.9	18.0	19.8	29.6	—	—	4.0
60	46.7	16.4	19.9	22.0	33.6	—	—	4.5
65	50.0	18.2	21.5	24.3	39.5	—	—	4.7
70	53.0	19.5	23.1	26.5	43.5	—	1.0	5.0
75	56.5	21.9	24.8	28.8	46.0	—	3.0	5.5
80	60.0	23.7	26.3	31.0	48.1	—	5.7	6.2
90	64.5	27.4	29.4	35.8	53.5	—	12.0	7.0
100	69.3	30.9	32.3	39.8	58.0	—	18.0	8.0
110	73.0	34.6	35.0	44.3	62.2	—	23.5	9.5
120	79.0	38.4	38.4	48.3	66.0	—	29.0	10.8

No oxygen consumption observed during the experimental period (120 minutes)

## SUMMARY

1. A striking correlation was observed between the rate of inhibition and the volume weight when examining the effect of various types of carbon, respectively of carbon black on the autooxidation of benzaldehyde. The increase in the rate of inhibition proved to be in proportion to the decrease of volume weight. This correlation is probably due to surface effects.

2. Application of bone black presents a peculiar case: the surface action of carbon being combined with the effect of phosphate contained by the carbon.

3. The effectiveness of phosphates was examined both in heterogeneous and in homogeneous phase. The experiences proved that phosphates show inhibiting effects also in the presence of benzaldehyde.

4. Mixing gas black with tricresyl phosphate improved to a great extent the inhibiting properties of gas black. The statement in respect of bone black mentioned under 2 is based upon the result of these experiments.

5. The combined action of tricresyl phosphate and gas black is not based upon a simple addition of the effects of the single components but is caused by an intricate mechanism probably correlated to former observations relating to the combined effect of two simultaneously applied catalysts.

6. Antioxidants generally used in the rubber industry proved to be strong inhibitors also in the case of benzaldehyde.

7. The semi-micro apparatus applied for the investigation of catalytic processes was suitable for studying inhibiting effects, for testing the inhibiting action of certain substances and for determining the relative efficiency rates of inhibitors. The apparatus proved suitable for examining inhibition in heterogeneous phase as well.

## LITERATURE

1. Z. Csűrös, I. Géczy and Á. Lengyel, née Faragó : Hung. Acta Chim. I, (4—5), 45—84 (1949).
2. Ch. Moureu and Ch. Dufraisse : Compt. Rend. **174**, 258 (1922).
3. " " " " Compt. Rend. **176**, 797 (1923).
4. " " " " Compt. Rend. **178**, 824 (1924).
5. " " " " Compt. Rend. **179**, 237 (1924).
6. " " " " Compt. Rend. **180**, 993 (1925).
7. " " " " Bull. Soc. Chim. (4) **33**, 424 (1923).
8. " " " " Compt. Rend. **176**, 624 (1923).
9. " " " " Bull. Soc. Chim. (4) **35**, 446 (1924).
10. " " " " Bull. Soc. Chim. (4) **33**, 420 (1923).
11. Ch. Moureu, Ch. Dufraisse and M. Badoche : Compt. Rend. **187**, 157 (1928).
12. S. W. Young : J. Am. Chem. Soc. **24**, 297 (1902).
13. Ch. Dufraisse and P. Chovin : G. M. Schwab : Handbuch der Katalyse II. 339. (1940).
14. A. Bach : Compt. Rend. **124**, 951 (1897).
15. C. Engler and W. Wild : Ber. **30**, 1669 (1897).
16. C. Engler : Ber. **33**, 1097 (1900).
17. A. I. Titoff : Z. physik. Chem. **45**, 691 (1903).
18. H. S. Taylor : J. Phys. Chem. **27**, 322 (1923) ; C. **1923**, III. 344.
19. N. R. Dhar : Z. anorg. Chem. **139**, 194 (1924) ; C. **1924**, II. 2316 and 2631 ; J. Phys. Chem. **28**, 948 (1924).
20. F. Perrin : Compt. Rend. **184**, 1121 (1927).
21. E. K. Rideal : Rapport du Congress Solvay. 1925; See: 22.
22. M. Brunner : Helv. Chim. Acta **10**, 707 (1927).
23. O. M. Reiff : J. Am. Chem. Soc. **48**, 2893 (1926).
24. N. A. Milas : J. Phys. Chem. **33**, 1204 (1929) ; C. **1929**, II. 2144.
25. H. L. J. Bäckström : J. Am. Chem. Soc. **49**, 1460 (1927).
26. N. A. Milas : J. Phys. Chem. Soc. **52**, 739 (1930).
27. S. Glasstone : Recent advances in physical chemistry (1938) 314—316.
28. A. Rieche : G.-M. Schwab : Handbuch der Katalyse (1943) VII. 1. Hälfte 168—170.
29. N. Semenov : Chemical kinetics and chain reactions (1935) 350—358.
30. H. Barron : Modern Rubber Chemistry (1937).
31. A. Rieche : G.-M. Schwab : Handbuch der Katalyse (1943) VII. 1. Hälfte 149—151.
32. C. J. Pedersen : Ind. Eng. Chem. **41**, 924 (1949).
33. A. B. D. Cassie, M. Jones, W. J. S. Naunton : C. A. **30**, 8685 (1936).
34. E. M. Dannenberg and H. J. Collyer : Ind. Eng. Chem. **41**, 1607 (1949).
35. J. F. Thorpe : Dictionary of applied chemistry (1946) II. 311.
36. E. Cox : USP 1,938,999.
37. C. H. Lea : Rep. Food Invest. Bd., London (1934) 41 ; J. Soc. Chem. Ind., London **55**, 293 (1936) ; K. Vas : Műgyetemi Közlemények **1**, 79 (1947).
38. L. H. Howland and B. A. Hunter : C. A. **41**, 4672 (1947).
39. T. S. Price : Z. phys. Chem. **27**, 474 (1898).
40. J. Brode : Z. phys. Chem. **37**, 257 (1901).
41. G. Bredig and J. W. Brown : Z. phys. Chem. **46**, 512 (1903).
42. N. Buligina and N. Schilow : Chem. Ztg. **37**, 512 (1913).
43. E. Spitalsky : Z. phys. Chem. **122**, 257 (1926).
44. A. N. Pisarenko and I. U. Mishustin : C. A. **30**, 3273 (1936).
45. C. Dufraisse : C. A. **32**, 4003 (1938).
46. A. S. Carpenter : Ind. Eng. Chem. **39**, 187 (1947).
47. R. B. French, H. S. Olcott and H. A. Mattill : Ind. Eng. Chem. **27**, 724 (1935).
48. Z. Csűrös, K. Zech and I. Géczy : Hung. Acta Chim. I. (1) 1—23 (1946).
49. T. H. Durrans and O. Merz : Lösungsmittel und Weichmachungsmittel (1933) 163.

## ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ. СООБЩЕНИЕ VIII. ВЛИЯНИЕ ПАРАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ

Золтан Чюреш и Золтан Хайош

(Институт органической химической технологии при Техническом Университете, Будапешт.)

Поступило : 12. XII. 1950.

### В Ы В О Д Ы

1. При проверке влияния различных сортов угля и копоты на самоскисление бензальдегида, оказалась интересной связь между степенью парализации и объемным весом. Степень влияния закономерно возрастала по мере уменьшения объемного веса. Причиной этой связи является вероятно поверхностное влияние.

2. При применении костяного угля мы встречаемся со специальным случаем: наряду с поверхностным влиянием угля, проявляется и влияние фосфата, имеющегося в нем.

3. Поэтому проверена эффективность фосфатов как в гетерогенной, так и в гомогенной фазах. Обнаружено, что фосфаты и в случае бензальдегида обладают противоокислительными свойствами.

4. В случае обработки газовой копоты парализатором трикрезилфосфатом, противоокислительные свойства копоты в значительной мере улучшаются. Именно эти опыты подтвердили изложенное мнение о костяном угле в пункте 2.

5. Общая эффективность трикрезилфосфата и газовой копоты обусловлена не сложением составляющих влияний, а более сложным механизмом действия, что может быть в связи с ранее высказанным мнением о совместном влиянии двух катализаторов.

6. Противоокислители, применяемые в резиновой промышленности, оказались резкими противоокислителями и в случае бензальдегида.

7. Применявшийся при исследованиях катализаторов полумикроаппарат является удобным и для исследования парализаторов. Помощью указанного аппарата можно было легко решить, является-ли данное вещество противоокислителем, или-же нет, а также оценить степень относительной эффективности данных веществ. Прибор полностью пригоден также для исследования влияния парализатора в гетерогенной фазе.

# CONFIGURATIONAL CORRELATION OF PHARMACOLOGICALLY ACTIVE 1.2-AMINO ALCOHOLS. PART I. CONVERSION OF N-METHYL-DL-EPHEDRINE INTO DL-EPHEDRINE AND $\psi$ -EPHEDRINE

GÁBOR FODOR, KÁROLY KOCZKA and LÁSZLÓ SZEKERES  
(Institute of Organic Chemistry of the University of Szeged)

Received: 5. I. 1951.

In previous papers N $\rightarrow$ O acyl migration reaction was reported to be stereospecific in the chemistry of the diastereoisomeric 1.2-amino alcohols [1]. In the case of N-acyl derivatives of ephedrine the reaction rate is either slow [2] or it does not take place at all, whereas in the pseudo ephedrine series this acyl shift occurs instantaneously [1]. In the case of several nor-ephedrine resp.  $\psi$ -ephedrine derivatives similar differences could be observed. This stereospecificity caused us to assume that among the theoretically possible conformations [3] of ephedrine derivatives in the case of certain diastereoisomers some can be considered as more probable than others. Thus we assumed that in the pseudo-ephedrines and their derivatives the most probable conformation is that in which the hydroxyl and substituted amino group arrange themselves in space relatively the most closely (B) to each other [4]. Experimental evidences obtained in another series of compounds [5] strongly suggest the intermediate formation of  $\mu$ -hydroxy-oxazolidines in the course of acyl migration N $\rightleftharpoons$ O. Since cyclic derivatives of this type are from the point of energetics only stable when formed from neighbouring substituents it was concluded from comparative acyl migration experiments that in pseudoephedrines the *cis*- (B) in N-acyl-ephedrines the *trans*-conformation [9] (D) in respect of amino and hydroxyl groups occurs.

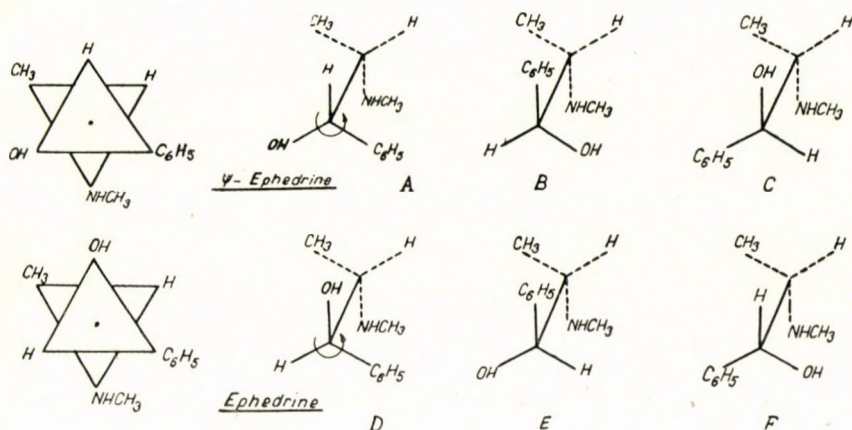


Fig. 1.

The different *conformation* does not necessitate in every case the difference of *configurations* in systems containing two asymmetric centers [6]. Our experiments suggested [7], however, that the *cis* conformation in respect of acylamido and hydroxyl groups — needed for the rapid occurrence of acyl migration reaction [5] — always occurs in the case of a configuration related to that of pseudo-ephedrine.

*Welsh* [8] and independently *Close* [9] assume, in order to explain these and their own results that the phenyl and methyl groups tends to orient themselves *trans* to each other for the sake of stability. This condition is only fulfilled if in the case of pseudo-ephedrine configuration the hydroxyl and methylamino groups are placed *cis* and in the case of ephedrine configuration *trans* to each other [9].

The chemical stereospecificity recognized for the occurrence of acyl migration and recently — according to *Close* also for the carbamide-fusion—of ephedrine and  $\psi$ -ephedrine [9], seems to be in connection with the stereospecific pharmacological action, e. g. pressor activity in the amino alcohol series.

However, the identical steric configuration of pharmacologically active 1.2-amino alcohols (e. g. ephedrine I, nor-ephedrine, corbasil, N-methyl-ephedrine II, p-hydroxy-nor-ephedrine) was only anticipated [10] but their stereochemical correlation was not proved experimentally up to date.

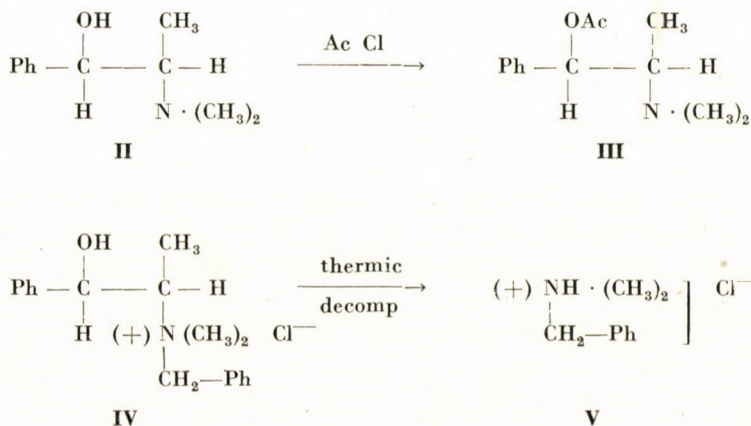
Analogously, although the identical *conformation* of certain 1.2-amino alcohols could be proved by their similar behaviour regarding acyl migration reaction [1] [4], their stereochemical correlation has as yet not been exactly proved by chemical interconversions. Consequently, we undertook to establish experimentally the stereochemical correlation of biologically active 2-amino-1-aryl-propanols.

DL-nor-ephedrine was earlier converted into DL-ephedrine [11] thus their configurational correlation was elucidated.

This paper deals with the conversion of pharmacologically active DL-N-methyl-ephedrine [12] into DL-ephedrine. Although methylation of L-ephedrine into native N-methyl-ephedrine was already carried out in this process the quaternary salt is always formed simultaneously [13]. On the other hand, racemic ephedrine was as yet not converted into DL-N-methyl-ephedrine. Industrially produced ephedrine was incidentally contaminated with some methyl-ephedrine — owing to the dimethylamine impurity of methylamine used for the synthesis. This fact has particularly contributed to the actuality of this work, considering that it has revealed the chemical character of this product. In the course of these investigations the separation of ephedrine and methyl-ephedrine was carried out as well as the identification of N-methyl-ephedrine. It was established that under Schotten—Baumann conditions this separated by-product could not either be benzoylated or nitrobenzoylated. Two moles of the base and 1 mole of the corresponding acid chloride yielded, however,



pure O-benzoyl-N-methyl-ephedrine, as well as its *p*-nitro derivative. **III a** and **b**. The fact that ephedrine is actually contaminated by a tertiary amine was proved by submitting the hydrochloride of the separated by-product to thermic decomposition in the course of which dimethylamine hydrochloride formed. To gain further proof the compound was treated with benzyl chloride. The salt of the benzyl derivative **IV** obtained in this manner behaved like a quaternary ammonium salt: on the action of alkali the free base could not be liberated, whereas thermic decomposition of the hydrochloride lead to N-benzyl-dimethylamine [14] hydrochloride **V**.



Ac = benzoyl (a)  
 Ac = *p*-nitrobenzoyl (b)

It was found desirable to convert the in this manner doubtlessly identified N-methyl-ephedrine into DL-ephedrine. Degradation had to be applied as in the course of the methylation of ephedrine the reaction could not be arrested at the tertiary amine stage [13].

In order to realize direct stereochemical correlation between ephedrine and N-methyl-ephedrine the treatment of the latter with cyanogen bromide [15] was contemplated, anticipating that this would enable the removal of one of the methyl groups from the nitrogen. Considering that the conversion of N-methyl-ephedrine with cyanogen bromide could not be restricted to the nitrogen atom, but that the hydroxyl group also participated partially in the reaction, it was attempted to use O-benzoyl-N-methyl-ephedrine **III a** as starting material. This compound yielded with cyanogen bromide a very good yield of O-benzoyl-N-cyano-ephedrine **VI** in addition to methyl bromide. On treating this crystalline product with 2 *N* NaOH it decomposes probably *via* the corresponding carbamide derivative and carbamic acid into ephedrine





Genetic correlation between the antibiotic "chloramphenicol" and  $\psi$ -nor-ephedrine was recently established [22]. Finally, realisation of a stereochemical connection between corbasil and nor-ephedrine *via* p-methoxy and dimethoxy-nor-ephedrine will also be reported later.

## EXPERIMENTAL

### *O-Benzoyl-N-Methyl-DL-ephedrine*

N-methyl-ephedrine (40 g) was dissolved in 200 ml. benzene and 15 ml. benzoyl chloride added. On shaking, a white precipitate of N-methyl-DL-ephedrine hydrochloride separated. Subsequently it was boiled for 4 hours with reflux condenser, then the precipitate was filtered and washed in portions with benzene. The mother-liquor was freed of benzene and the oily residue dissolved in 20 ml. petroleum ether and was allowed to stand for 12 hours in the refrigerator. The crystals were filtered and washed with 10 ml. portions of ice-old petroleum ether and dried over paraffin, yield : 15 g. O-benzoyl derivative, m. p. 72—4°, which rose on recrystallization to 75°.

Calcd. for  $C_{11}H_{21}O_2N$ : C, 76.42; H, 7.75; N, 4.98

Found: C, 76.27; H, 7.92; N, 5.02, 5.13.

Cyanogen bromide was prepared according to E. Schulek [20].

### *O-Benzoyl-N-cyano-DL-ephedrine*

O-Benzoyl-N-methyl-DL-ephedrine (44.9 g) was dissolved in 225 ml. ether and a solution of 16.68 g. BrCN in 90 ml. ether solution was added under stirring at room temperature; shortly white crystals separated. Then stirring was continued for 30 minutes and after 3 hours it was filtered. The precipitate was slightly oily and crystallized slowly. Yield: 3.5 g. The ethereal mother-liquor of the precipitate was evaporated, the residual oil weighed 34.4 g. The first yield was recrystallized from petroleum ether, giving a white crystalline compound m. p. 79—80°. The oily residue (34.4 g.) was recrystallized from a mixture of 250 ml. petroleum ether and 50 ml. ether, yield: 32 g., m. p. 78—79°. The two products melted undepressed by each other.

Calcd. for  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ : C, 73.43; H, 6.12; N, 9.77

Found: C, 75.64; H, 5.78; N, 9.99.

### *DL-Ephedrine from O-benzoyl-N-cyano-DL-ephedrine*

O-Benzoyl-N-cyano-DL-ephedrine (10 g) was dissolved in 40 ml. methanol and a solution of 2.7 g. NaOH in 40 ml. water was added. It was heated for 6 hours on the steam-bath. Subsequently the alcohol was distilled *in vacuo* and the residue shaken with 4×50 ml. benzene; the combined benzenes dried over sodium sulfate and evaporated, yield: 5.4 g. (93.5%). On recrystallizing from 70 ml. petroleum ether, 4 g. pure DL-ephedrine, m. p. 72—75° was obtained.

Ana. Calcd. for  $C_{10}H_{15}ON$ : N, 8.48.

Found: N, 8.61.

### *O-(p-Nitro-benzoyl)-N-methyl-DL-ephedrine*

N-Methyl-ephedrine (5 g) was dissolved in 35 ml. benzene, then 2.8 g. p-nitrobenzoyl chloride was added and refluxed on the water bath for 4 hours.

The precipitate which separated was filtered and thoroughly washed with benzene. The crystalline product was dried at 70°, yield: 2.6 g. (85.2%) of white N-methyl-DL-ephedrine-hydrochloride, m. p. 204—208°. Crystals slowly separated from the mother-liquor. This product N-methyl-DL-ephedrine-p-nitro-benzoate, was filtered, washed with benzene and dried at 70°, m. p. 78—81°.

Calcd. for  $C_{18}H_{22}O_5N_2$ : C, 62.11; H, 6.40; N, 8.09.

Found: C, 62.48; H, 7.06; N, 8.01.

The mother-liquor of this p-nitro-benzoic acid salt was evaporated *in vacuo*. The residue consisted of 6.6 g. reddish-brown oil. This was dissolved in 5 ml. petroleum ether and allowed

to stand for 24 hours in the refrigerator. The crystals which separated were filtered and washed with a small amount of cooled petroleum ether, yield: 1.4 g., yellow crystals of *O*-(*p*-nitrobenzoyl)-*N*-methyl-DL-ephedrine, m. p. 81°.

Calcd. for  $C_{18}H_{20}O_4N_2$ : C, 65.85; H, 6.14; N, 8.53.  
Found: C, 65.97; H, 7.01; N, 8.6.

*Thermic degradation of N-methyl-DL-ephedrine hydrochloride and identification of dimethylamin*

*N*-Methyl-DL-ephedrine hydrochloride (50 g) was introduced into a vessel — provided with a still-head — of 250 ml. and then heated. On melting, a part distilled over and was taken up with 300 ml. of ether. The undistilled residue was heated and on the introduction of 20% NaOH dimethylamine was liberated and distilled into 200 ml. of ether. The distillate (dimethylamine) weighed 5.85 g. It was identified by pouring an ethereal solution (50 ml.) of 12.5 g of *p*-toluenesulfonyl chloride to the previously obtained solution; after standing for an hour a white precipitate separated. The ethereal solution was filtered and the filtrate evaporated. The residue crystallizes on rubbing, yield: 12.1 g., m. p. 78–80° C.

On repeated recrystallization from methanol m. p. 80–81° C, undepressed by *p*-toluenesulfonyl dimethylamine, whereas in an admixture with *p*-toluenesulfonyl mono-methylamine m. p. 48–56. C. was observed.

*3,4-Dimethyl-5-phenyl-2-imido-oxazolidinium chloride*

*O*-Benzoyl-*N*-cyano-DL-ephedrine (10 g) was refluxed with 100 ml. 2 *N* HCl for six hours, then cooled. The oily oxazolone base separated by the addition of excess 2 *N* NaOH under freezing. It was taken up in 200 ml. ether and the ethereal solution evaporated, to be finally converted with absolute alcoholic hydrogen chloride into the hydrochloride. On the distillation of alcohol it yields 6.8 g. (88%) crystals, m. p. 232–234° C.; this is recrystallized from a mixture of 20 ml. acetone and methanol by adding 20 ml. of ether; m. p. 235° C. was reached.

Calcd. for  $C_{18}H_{19}O_2NCl$ : C, 58.54; H, 6.65; N, 12.35; Cl, 15.29.  
Found: C, 59.39; H, 7.18; N, 12.55; Cl, 15.60.

*DL-Pseudoephedrine from 3,4-dimethyl-5-phenyl-2-imino-oxazolidinium chloride*

3,4-dimethyl-5-phenyl-2-imino-oxazolidinium chloride (5 g) was boiled for 4 hours in 100 ml. of an aqueous solution of 1.77 g NaOH on the steam-bath under shaking. Subsequently it was extracted with benzene in portions of 50 ml. The benzene was dried and evaporated, yield: 3.5 g. DL-pseudoephedrine (85%). Recrystallized from ether, yield: 3.1 g, m. p. 117–118°, undepressed by an authentic specimen.

Calcd. for  $C_{10}H_{15}ON$ : N, 8.48.  
Found: N, 8.61.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Hungarian Academy of Science. The authors are indebted to Drs. Margaret Kovács Oskolás and Eva Fodor-Varga for the microanalyses.

SUMMARY

DL-*N*-Methyl-ephedrine was converted *via* *N*-cyano-*O*-benzoyl-DL-ephedrine into ephedrine providing a proof of their configurational correlation. The same intermediate cyanamide furnished on treatment with acid 2-imino-3,4-dimethyl-5-phenyl-oxazolidine, *ψ*-ephedrine configuration of which was proved by its alkaline hydrolysis into *ψ*-ephedrine.

For this inversion an  $S_N2$  mechanism was suggested. The dependence of a steric conformation upon the configuration at the single asymmetric centers is discussed.

LITERATURE

1. G. Fodor and J. Kiss: Nature, **163**, 287 (1949); *ibid.* **164**, 917 (1949).
2. L. H. Welsh: J. Amer. Chem. Soc., **69**, 128 (1947).
3. Regarding the concept of conformation cf. Wheland, Advanced Organic Chemistry, 176 p. (1949). Cf. also 9.

4. G. Fodor, J. Kiss and M. Szekerke, *J. Org. Chem.*, **15**, 227 (1950).
5. G. Fodor and J. Kiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3495 (1950).
6. K. Freudenberg, *Stereochemie*, p. 667 and 688, Leipzig, (1932).
7. G. Fodor, J. Kiss and I. Sallay, Part III. of this series, in the press.
8. L. H. Welsh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3500 (1949).
9. J. W. Close, *J. Org. Chem.*, **15**, 1131 (1950).
10. G. Fodor, *Magyar Kémikusok Lapja*, **4**, (1949).
11. F. W. Hoover and H. B. Hass, *J. Org. Chem.*, **12**, 509 (1947).
12. J. Hopkins, *J. Pharmac. Exp. Therap.*, **36**, 363—400; C. Pak, B. E. Read, *Quart. J. Pharmacol.*, **9**, 256—267 (1936); F. Hanschild, *Naunyn-Schmiedeberg's, Arch. Exp. Pharmacol.*, **190**, 177—178 (1938).
13. E. R. Miller, *Arch. Pharmaz.*, **240**, 481—492 (1902); H. Emde, *Arch. Pharmaz.*, **244**, 241—250 (1906).
14. Jackson, Wing, *J. Amer. Chem. Soc.*, **9**, 79 (1887); cf. H. Emde, *Ber.* **42**, 2593 (1909).
15. J. Braun, *Ber.*, **33**, 1438, 2728, 2734 (1900).
16. A. F. Childs, L. J. Goldsworthy, G. F. Harding, S. G. Plant and G. A. Weeks, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2321; S. Gabriel, *Ber.*, **50**, 826 (1917).
17. a. L. Birkenbach and M. Linhard; *Ber.* **64**, 1986, 961 (1931).
17. b. Jiro Takeda and Sarjuro Kuroda; *J. Pharm. Soc. Japan No. 449* (1919), No. 467 (1921).
18. S. Winstein and R. Boshan; *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4669 (1950).
19. A. E. Remick; *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, p. 74—75, London (1949).
20. E. Schulek; *Magyar Kémikusok Lapja*, **4**, (1949).
21. Part III. of this series, G. Fodor, J. Kiss *Acta Chim. Hung.* **1**, 385 (1951)
22. G. Fodor, J. Kiss and I. Sallay, *Nature*, **167**, 690 (1951).
23. G. Fodor and K. Koczka; *Research* **4**, 381 (1951)

## КОНФИГУРАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ 1,2-АМИНОСПИРТОВ. ЧАСТЬ I. ПРЕВРАЩЕНИЕ *N*-МЕТИЛ-*DL*-ЭФЕДРИНА В *DL*-ЭФЕДРИН И *Ш*-ЭФЕДРИН

Габор Фодор, Карой Коцка и Ласло Секереш  
(Институт органической химии при Университете, Сегед)

Поступило: 5. I. 1951.

### [Выводы

По мнению Фрейденберга, между диастереоизомерными 1,2-аминосспиртами не может быть различие в химических свойствах, так как вследствие свободного вращения в обоих изомерных формах может произойти перегруппировка аминогруппы и гидроксильной группы в положение *цис*.

Как авторы, так и другие исследователи, обнаружили в подобном роде соединениях ряд реакций, как например миграция ацильного радикала  $N \rightarrow O$ , в которых по отношению скорости реакции наблюдаются большие, часто качественные отличия. При изучении механизма этой реакции установлено, что для внутримолекулярного превращения необходимо сближение аминогруппы и гидроксильного радикала. Следовательно, различаем две группы 1,2-аминосспиртов, в пределах которых фаза их динамического состояния (конформация) одинакова. По мнению авторов, соединения, обладающие одинаковыми химическими свойствами, т. е. соединения, находящиеся в аналогичной фазе динамического состояния, являются одновременно соединениями аналогичной конфигурации. Это мнение подтверждено конфигурационной корреляцией. В настоящей работе *DL-N*-метил-эфедрин помощью бромистого циана преобразовался в *DL*-эфедрин, при чем реакция проходит через цианамидное соединение. При кислотном гидролизе цианамидного производного путем инверсии Вальдена было получено оксазолон-имидное производное, конфигурация которого аналогична конфигурации псевдоэфедрина; выяснен также механизм данной реакции. Для разработки общего метода изменения конфигурации, авторы решили произвести ряд исследований.

Согласно дотеперешним исследованиям авторов, можно судить о результатах, которые повидимому несовпадают с результатами Фрейденберга. 1,2-аминосспирты цепного строения показывают также стереоспецифические реакции, которые подтверждают именно то, что данная конфигурация двух асимметрических атомов углерода обуславливает также пространственное сближение или удаление аминогрупп и гидроксильных групп.

CONFIGURATIONAL CORRELATION  
OF PHARMACOLOGICALLY ACTIVE AMINO  
ALCOHOLS. PART III. CONVERSION OF  
DL-NOR-EPHEDRINE INTO 4-HYDROXY-AND  
4-METHOXY-DL-NOR-EPHEDRINE

GÁBOR FODOR, JÓZSEF KISS, ÉVA FEHÉR and DEZSÓ BÁNFI

(Institute of Organic Chemistry of the University of Szeged)

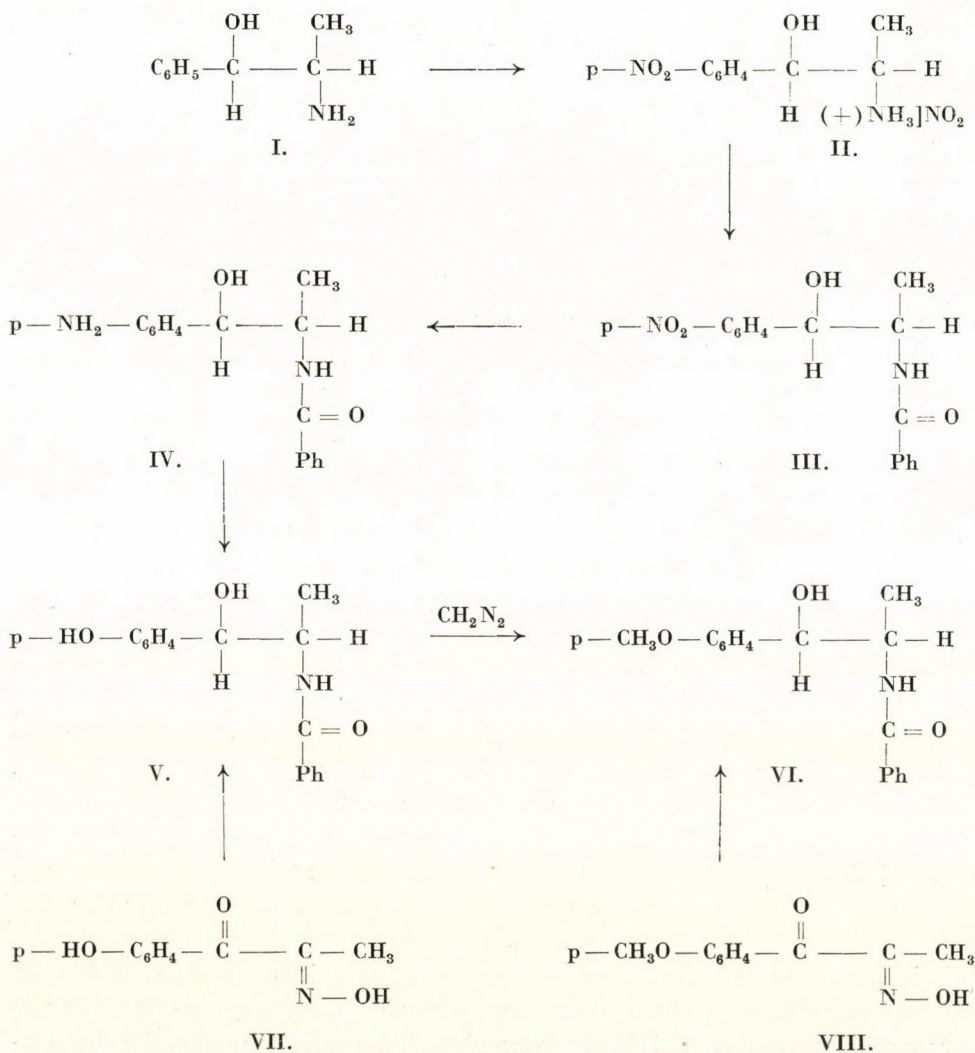
*Received: 5. I. 1951*

The first paper [1] of this series of publications set forth the aim to elucidate the stereochemical, respectively configurative correlation of all pharmacologically significant 1,2-amino alcohols. The same article also described the conversion of DL-N-methyl-ephedrine into DL-ephedrine with retention of configuration, whereas we succeeded by means of a new inversion reaction in converting N-methyl-ephedrine *via* an oxazolidone-imide almost quantitatively into DL-pseudo-ephedrine. Recently in a preliminary report [2], the configurative correlation of the antibiotic chloramphenicol [3] with nor-pseudo-ephedrine was proved [2].

The present contribution deals with the correlation of the configuration of p-hydroxy-nor-ephedrine with that of DL-nor-ephedrine **I** and thus also with that of DL-ephedrine. In order to accomplish this purpose N-acyl-derivatives resp. salts of DL-nor-ephedrine had to be converted into p-nitro-nor-ephedrine and this in turn, had to be reduced to the p-amino derivative. Subsequent replacement of the aromatic amino group by hydroxyl had to be carried out in order to obtain p-hydroxy-DL-nor-ephedrine.

First the nitration of N-acetyl-DL-nor-ephedrine was attempted. The recovered crystalline nitro derivative was successfully reduced into N-acetyl-p-amino-nor-ephedrine. However, it was not readily purified and only its picrate could be obtained in a crystalline form. Nitration of DL-nor-ephedrine-nitrate [4], respectively that of its hydrochloride and benzylation of the obtained nitro-amino compound led to a product which could be purified. The crystalline N-benzoyl-para-nitro-DL-nor-ephedrine **III** was converted in turn by catalytical hydrogenation into the N-benzoyl-p-amino-DL-nor-ephedrine **IV**. The latter compound furnished the corresponding diazonium sulfate in the usual manner. In order to avoid a hydrolysis of the amide group the excess of sulfuric acid was neutralized before heating on the water-bath. On heating p-hydroxy-N-benzoyl-DL-nor-ephedrine **V** separated in crystals under evolution of nitrogen. Its analytical data conformed to the expected values. Considering the route of the synthesis this compound should have had an identical configuration with DL-nor-ephedrine and consequently also with DL-ephedrine. The next task was identification of this compound with the N-benzoyl derivative of the pharmaceutically active [5] (1-p-hydroxyphenyl)-2-amino-propanol. For this pur-

pose 1(p-hydroxy-phenyl)-2-amino-propanol was prepared according to Hartung's method [6] from p-hydroxy- $\alpha$ -oximino-propiofenone VII by a two step hydrogenation. On treatment of two molecules of the base with 1 mole of benzoyl chloride in absolute ethyl alcohol the N-benzoyl-derivative (m. p. 176<sup>0</sup>) was prepared. This benzoyl derivative proved to be identical with that prepared from nor-ephedrine. Consequently, in accordance with our previous assumption [7] Hartung's synthesis [6] led also in this case to the formation of an amino-alcohol of the configuration of nor-ephedrine. To control the validity of this suggestion and to extend the configurative correlation, p-hydroxy-N-benzoyl-DL-nor-ephedrine was methylated with diazomethane into p-methoxy-N-benzoyl-DL-nor-ephedrine VI. To decide as to the configu-





ration 1-(*p*-methoxyphenyl)-2-amino-propanol was prepared according to Hartung's synthesis [6] from the corresponding oximino-ketone. On benzylation this diastereoisomer yielded an acyl derivative m. p. 144—145° which proved to be identical with *N*-benzoyl-*p*-methoxy-DL-nor-ephedrine VI. prepared by methylation of the hydroxy derivative, the configuration of which had previously been established to be identical with that of ephedrine. Therefore, also in this case Hartung's amino alcohol synthesis led to the formation of an amino alcohol of ephedrine configuration.

The preparation of a *p*-methoxy derivative and the proving of its configurational correlation with nor-ephedrine also enabled us to establish — using this compound as an intermediate — the stereochemical correlation of 1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-amino-propanol [6, 8] of great pharmacological interest (corbasil) with ephedrine. A following paper of this series will treat this problem in detail.

## EXPERIMENTAL

### *p*-Nitro-DL-nor-ephedrine

Nor-ephedrine nitrate (10.63 g) was added within 30 minutes under mechanical stirring to a mixture of 10.6 ml. of nitric acid (sp. gr. 1.42) and 10.6 ml. sulfuric acid. The mixture was kept in a salt-ice mixture at 10°. After introducing the substance the viscous reaction mass was mixed for a few minutes and then poured under mixing into 25 g. ice. To the aqueous solution, from a part of which the nitrated product separated as a fine powder, 60 ml. of 50% NaOH was added under cooling and mixing; then it was extracted several times with ether. The combined ethereal extracts were neutralized and washed with water. The oily residue was ground with a few drops of methanol-ether. The white powder was recrystallized from a mixture of 30 ml. abs. methanol and 9 ml. of chloroform, yield: 1.65 g. pale yellow prisms, m. p. 207°.

Anal.: Calcd. for  $C_9H_{13}O_6N_3$ : N, 16.22%.

Found: N, 16.17%.

*p*-nitro-nor-ephedrine was liberated from its nitrate by aqueous alkali, crystals: m. p. 139°.

### *p*-Nitro-*N*-benzoyl-DL-nor-ephedrine

*p*-Nitro-DL-nor-ephedrine (0.936 g) was dissolved in 10 ml. *N* hydrochloric acid and then 1 g. benzoyl chloride dissolved in 1 ml. benzene at 40° was added. Subsequently it was alkalinized with 10% of NaOH under mechanical stirring, the separated benzamide compound was filtered after mixing for 15 minutes. It was well washed on the filter first with dilute acid and then with water, yield: 1.0208 g (71.2%) of a white crystalline powder, m. p. 160°.

Anal.: Calcd. for  $C_{16}H_{16}O_4N_2$ : N, 9.33%.

Found: N, 9.29%.

### *p*-Amino-*N*-benzoyl-DL-nor-ephedrine

The nitro derivative (1.004 g) was dissolved in 150 ml. abs. ethanol and hydrogenated over 1 g. of Pd. charcoal in a suspension saturated with hydrogen under shaking in 30 min. The solution was filtered hot from the catalyst and then evaporated i. v. The residual crystals were filtered and washed with 1 ml. of alcohol, yield: 0.6584 g. (73.1%) *p*-amino-derivative, m. p. 170°.

Anal.: Calcd. for  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ : N, 10.37%

Found: N, 10.4%.

### *p*-Hydroxy-*N*-benzoyl-DL-nor-ephedrine.

#### a) From *p*-amino-DL-nor-ephedrine.

*p*-Amino-*N*-benzoyl-DL-nor-ephedrine (0.353 g) was dissolved in 7.8 ml. *N* sulfuric acid and then an aqueous solution of 0.09021 g.  $NaNO_2$  was added in 1 ml. portions at 0° under stirring. The excess sulfuric acid was neutralized with *N*  $Na_2CO_3$  and the mixture was heated to 80°. The diazonium salt decomposed, evolving nitrogen vigorously. After 30 minutes heating

it was cooled in ice, the separated crystals 0.35 g., m. p. 168—176°, filtered, and recrystallized from aqueous methanol, yield: 0.12 g., m. p. 176°.

*Anal.*: Calcd. for  $C_{16}H_{17}O_3N$ : C, 70.85; H, 6.27%  
 Found: C, 70.31; H, 7.14%

b) *By benzylation of 4-hydroxy-phenyl-2-amino-propanol*

4-Hydroxyphenyl-2-amino-propanol (3.4 gr), (m.p. 164°) obtained according to Hartung was dissolved in 40 ml. abs. ethanol and 1.4 g. of benzoyl chloride was added at room temperature. The mixture was then refluxed for 60 minutes and then evaporated to a volume of 15 ml. to which finally 40 ml. ether was added in portions. After standing for a few hours the separated crystals were filtered, weight 3.5 g., m. p. 168—172°. The filtered crystals were recrystallized from aqueous methanol. Yield: 1.5 g. colourless prisms, m. p. 175—176° alone and in an admixture with the product obtained by diazotation under a).

*p-Methoxy-N-benzoyl-DL-nor-ephedrine*

To a solution of abs. methanol 1 g. of p-hydroxy-N-benzoyl-DL-nor-ephedrine under cooling a conc. ethereal solution of diazomethane was added until the evolution of gas could be observed. After standing for 24 hours the solution was evaporated in vacuo. The oily residue was taken up with hot benzene, the solution washed with dilute alkali, acid and water. The dried benzenic solution was evaporated in vacuo and recrystallized from 5 ml. of 96% alcohol, yield, 0.23 g., m. p. 144—145°. This compound did not give depression with the product obtained by benzylation from DL-1-(4-methoxy-phenyl)-2-amino-propanol synthesized according to Hartung.

*p-Nitro-N-acetyl-DL-nor-ephedrine*

N-acetyl-DL-nor-ephedrine (4.5 g) was added under mixing and cooling in ice to a mixture of 9 ml.  $HNO_3$  (1.4) and 9 ml.  $H_2SO_4$  in the ratio to 1. Subsequently it was poured into ice and extracted with  $2 \times 40$  ml. ether. The ethereal solution was shaken with diluted  $NaHCO_3$  and water. The evaporated residue was first recrystallized from alcohol-ether and then from a mixture of 20 ml. benzene and 15 ml. absolute ethanol. Yield: 0.5 g, m. p. 160°.

*Anal.*: Calcd. for  $C_{11}H_{14}O_4 N_2$ : N, 11.76%  
 Found: N, 11.69%

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Hungarian Academy of Science. The authors are indebted to Drs. Margaret Kovács Oskolás for the microanalyses.

SUMMARY

Configurational correlation of nor-ephedrine with the pharmaceutically employed diastereoisomer 1-p-hydroxyphenyl-2-amino-propanol was established *via* the corresponding nitro and amino-compounds. Methylation of the phenolic hydroxyl led to 1-p-methoxy-nor-ephedrine, identical with the diastereoisomer prepared by Hartung's method. The former assumption of the authors i. e. that all 1-phenyl-2-amino-propanol with pressor activity prepared from the appropriate oximino-ketones are of nor-ephedrine configuration was thus proved to be correct. Simultaneously, it was proved that owing to the identical conformations related configurations cause a similar behaviour in acyl migration  $N \rightarrow O$  and other stereospecific reactions.

LITERATURE

1. G. Fodor, L. Szekeres and K. Koczka: *Acta Chim. Hung.* **1**, 377 (1951).
2. G. Fodor, J. Kiss and I. Sallay: *Nature* 1951. **167**, 690.
3. J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2458 (1949). For chloramphenicol trade mark "Chloromycetin" has been adopted.
4. Dalmer and Oberlin to Merck: German Patent, 521729 (1931).
5. Tainter et al.: *J. Pharm. Exp. Therap.*, **67**, 56 (1939). *Ellis*: *J. Pharm. Exp. Therap.*, **96**, 365 (1949).
6. W. H. Hartung, J. C. Munch, E. Miller and F. Crossley: *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 4149 (1931).
7. G. Fodor, V. Bruckner, J. Kiss and G. Óhegyi: *J. Org. Chem.* **14**, 337 (1949).
8. V. Bruckner and G. Fodor: *Ber.* **76**, 466 (1943).

КОНФИГУРАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ  
АМИНОСПИРТОВ. ЧАСТЬ III. ПРЕВРАЩЕНИЕ *DL*-НОР-ЭФЕДРИНА  
В 4-ГИДРОКСИ- И 4-МЕТОКСИ-*DL*-НОР-ЭФЕДРИН

Габор Фодор, Ёжеф Киш, Эва Фехер и Деже Банфи  
(Институт органической химии при Университете, Сегед)

Поступило: 5. I. 1951.

Авторы помощью соответствующих нитро- и amino-соединений определили конфигурационные соотношения между эфедрином и применяющимся в медицине его диастереоизомером, 1-п-гидроксифенил-2-амино-пропанолом. Метилирование фенолгидроксила привело к 1-п-метокси-нор-эфедрину, который является идентичным с диастереоизомером, полученным методом Гартунга. Тем самым авторы подтвердили правильность раннего своего предположения, согласно которому конфигурация всех, полученных из соответствующих оксиминокетонов и повышающих давление крови, 1-фенил-2-амино-пропанолов, аналогична конфигурации нор-эфедрина. Одновременно доказали и то, что вследствие аналогичной фазы динамического состояния, при ацильной миграции  $N \rightarrow O$  и в случае остальных стереоспецифических реакций, поведение родственных конфигураций является аналогичным.



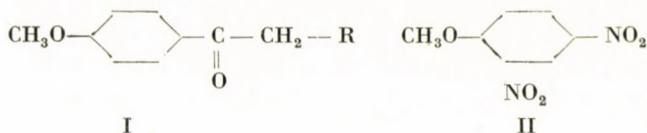
# ANOMALOUS NITRATION OF P-METHOXY-PROPIOPHENONE

LÁSZLÓ SZEKERES and GÁBOR FODOR

(Institute of Organic Chemistry of the University of Szeged)

Received: 5. I. 1951.

p-Methoxy-m-nitro-propiofenone was used as starting material to synthesize employing the method of *Földi* and *Fodor* [1b] several new diphenylhexane derivatives [1a]. On nitration of p-methoxy-propiofenone, besides the expected nitroketone, the formation of another yellow crystalline compound, with a m. p. similar to the former could be observed. Assuming that the original C<sub>10</sub>-carbon skeleton of the ketone was not destroyed, the analytical data (especially C-H determinations) corresponded to the empirical formula C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> which is in agreement, e. g., with the structure of 3,5-dinitro-4-methoxy-*α*-oximino-propiofenone. The ketonic character of the compound seemed to be supported by its reaction with hydrazine yielding a red-coloured condensation product. Unexpectedly the latter contained no methoxyl group. This property pointed to the fact that the nitration product contains a highly reactive methoxy group. The nitro compound could also be partly hydrogenated (with stannous chloride) to a mono amine or completely hydrogenated (catalytically) to a diamino compound. In order to ascertain as to whether the compound contains a side chain on the aromatic ring, oxidations were attempted with potassium permanganate and chromic acid. However, in both cases the starting material was recovered. Thus we came to the conclusion that we are dealing with a simple nitrated benzene derivative. On heating the compound with potassium bichromate and sulphuric acid a compound of acid character was finally obtained, not containing any methoxyl group, but which could be sharply titrated with alkali. Its high acid equivalent revealed that it could not be a carboxylic acid, but that it was probably a nitro-phenol. Its analytical data corresponded to that of dinitrophenol and its m. p. to the m. p. of 2,4-dinitrophenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) described in the literature [4]. Therefore, the by-product which formed on nitration of p-methoxy-propiofenone should only have been 2,4-dinitro-anisole [5],



- (a) R = CH<sub>3</sub>  
(b) R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

although the m. p. of our product was 15° higher than that recorded formerly.

This was also proved by the fact that our compound was identical to a dinitro derivative synthesized from anisole, by another route [6]. With hydrazine our compound (= dinitro anisole) was converted into 2,4-dinitro-phenyl hydrazine [7] which could also be identified as its condensation product formed with acetone. The reduction products mentioned above were consequently 2-amino-4-nitro-anisole [8] and 2,4-diamino-anisole [9], respectively.

Anomalous nitrations of benzene hydrocarbons involving the exchange of the alkyl side chain by a nitro group could be observed in several cases. Similarly, on nitration of *p*-methoxy-desoxy-benzoïn [10] **I b** the formation of 2,4-dinitro-anisole could be observed and the same applies in the case of 4,4'-dimethoxy-benzophenone [11] as well as in that of *p*-methoxy-*m*-nitro-benzaldehyde [12]. The circumstance that under certain conditions, on the action of nitric acid anisic acid [13] and *m*-nitro-anisic acid [14] also yield 2,4-dinitro-anisole, made possible the elucidation of the mechanism of the side reaction observed by us. On this basis it seems justified to assume that *p*-methoxy-*m*-nitro-propiofenone is first oxidized to *m*-nitro-anisic-acid, the second subsequent step being its decarboxylation and further nitration into 2,4-dinitro-anisole. A similar anomalous reaction was observed in this Laboratory by Bánfi who obtained on the nitration of *p*-methoxy-DL-nor-ephedrinium nitrate 15% 2,4-dinitro-anisole as a by-product.

It is interesting to note that in nitration of *p*-methoxy-propiofenone, if the temperature is only slightly modified, the ratio of the expected nitro-ketone in respect to 2,4-dinitro-anisole, which was doubtlessly formed by oxidation changes fundamentally. At  $-5^{\circ}$  practically only the nitro-ketone forms the main bulk, while at  $0^{\circ}$  solely 2,4-dinitro-anisole is present.

## EXPERIMENTAL

### 2,4-Dinitro-anisole [4] II

Five hundred moles nitric acid (sp. gr. 1.5) was cooled to  $-1^{\circ}$  in a Walter flask, equipped with a strirrer. Then 100 g 4-methoxypropiofenone was added drop by drop under constant rapid stirring within 100 minutes, the temperature was kept below  $+1^{\circ}$ . The mixture was stirred for another 15 minutes and then poured onto powdered ice; the reddish oil which separated first crystallized soon. It was filtered, washed with water, then suspended in a solution of 500 ml. of 1%  $\text{NaHCO}_3$  and again filtered, washed and dried at  $40-50^{\circ}$ , yield: 75 g of a yellow crystalline mass melting at about  $60^{\circ}$ . Recrystallized from 250 ml. methanol, yield 30 g. yellow crystalline needles m. p.  $93-97^{\circ}$ . The mother liquor of this product yields further 22 g. of 2,4-dinitro-anisole, m. p.  $80-90^{\circ}$ , recorded m. p.  $86^{\circ}$  for dinitro-anisole prepared by nitration of anisole.

On recrystallizing the product which melts at  $93-97^{\circ}$  from benzene 20-25 g. of a yellow crystalline mass m. p.  $95-97^{\circ}$  is obtained.

Calcd. for  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ : C, 42.42; H, 3.02; N, 14.42  
 Found: C, 42.58; H, 3.35; N, 14.12.

### Catalytic Hydrogenation

2,4-dinitro-anisole (0.332 g) which had been dissolved in 60 ml. methanol and acidified with 2 ml. alcoholic hydrogen chloride (20%) were hydrogenated in the presence of 1 g. of palladium

charcoal catalyst. This operation consumed 255 ml. hydrogen gas at a temperature of 25 C° and at a pressure of 750 mm.

Consumption, calcd. for 2,4-dinitro-anisole: 225.4 N, ml. Found: 230 ml.

*4-Nitro-2-acetamido-anisole IV a.* [9]

Tin (20.8 g) was dissolved in a mixture of 108 ml. of hydrochloric acid (sp. gr. 1.19) and 24 ml. water on the steam bath, subsequently 8.8 g. of 2,4-dinitro-anisole dissolved in 24 ml. hot glacial acetic acid was added. The mixture turned red. After the mixture had been heated for an hour on the water-bath it was cooled and cautiously alkalinized (under benzene) with concentrated alkali, subsequently the aqueous phase was extracted with 6 × 25 ml. of benzene. The combined extracts were evaporated yielding as residue 5.3 g. of a black oil. On recrystallizing from methanol 1.2 g. of an orange coloured crystal was obtained, m. p. 115—117°, consisting of pure 2-amino-4-nitro-anisole.

Calcd. for  $C_7H_8O_3N_2$ : C, 50.0; H, 4.76; N, 16.16

Found: C, 49.81; H, 4.98; N, 16.1.

Two tenths grams was dissolved in 1.2 ml. acetic anhydride and allowed to stand at room temperature for three hours, then the mixture was poured onto ice, yield, 0.18 g. crystalline needles, m. p. 178°. 2-Acetamino-4-nitro-anisole has m. p. 178°.

Calcd. for  $C_9H_{10}O_4N_2$ : C, 51.43; H, 4.76; N, 13.33

Found: C, 51.62; H, 5.5; N, 13.1.

*2,4-Dinitrophenylhydrazine III* [7]

2,4-Dinitro-anisole (20 g) was dissolved in 100 ml. ethanol and 5 ml. of hydrazinehydrate as well as a solution of 8 ml. of glacial acid dissolved in 50 ml. ethanol, was added drop by drop on the water-bath. After boiling for 30 minutes the mixture became quite red and the 2,4-dinitrophenyl-hydrazine separated as well-formed red crystals. The product was washed with ethanol and dried, yield 19.2 g. long crystalline needles m. p. 190—200°. Two grams were recrystallized from 80 ml. of benzene, yield 1.9 g red needles m. p. 198—199°. 2,4-dinitro-phenylhydrazine has m. p. 198—200°.

Calcd. for  $C_6H_6O_4N_4$ : C, 36.36; H, 3.03; N, 28.28.

Found: C, 36.72; H, 3.58; N, 28.05.

Recrystallization from acetone yielded as a by-product orange-yellow crystals, m. p. 126—128°, identical with acetone-2,4-dinitrophenyl-hydrazone [15].

Calcd. for  $C_9H_{10}O_4N_4$ : C, 45.38; H, 4.20; N, 23.53.

Found: C, 44.45; H, 4.59; N, 23.06.

*Treatment of 2,4-dinitro-anisole with chromic acid*

Four grams of crystalline — at the time not yet identified — 2,4-dinitro-anisole was suspended in 29 ml. water, then 13 g. commercial sodium bichromate was added, furthermore, drop by drop, under stirring 29 ml. 98% sulfuric acid. Considerable heat developed; the mixture showed a green colour. After further stirring for 60 minutes the mixture was diluted with small pieces of ice to 300 ml., the crystals were filtered and thoroughly washed. The wet crystals obtained by filtering were dissolved on boiling with 5% NaOH and separated from the insoluble 2,4-dinitro-anisole. The filtrate was acidified with concentrated hydrochloric acid using Congo red as an indicator and the precipitate was filtered. The crystals were recrystallized from a small amount of ethanol. Yield 0.56 g. 2,4-dinitrophenol m. p. 114—116° [4].

Calcd. for  $C_6H_4O_5N_2$ : C, 39.13; H, 3.17; N, 15.2; COOH, 24.45%

Found: C, 41.48; H, 3.19; N, 15.65; COOH, 24.09%

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are indebted to the Hungarian Academy of Science for a grant and to Dr. Margaret Kovács Oskolás for the microanalyses.

SUMMARY

Nitration of p-methoxy propiophenone above 0° led to 2,4-dinitro-anisole, which was identified by its conversion into 2,4-dinitrophenol as well as into 2,4-dinitrophenylhydrazine. This replacement of the side chain by a nitro-group was recently also recognized in the case of p-methoxy-nor-ephedrine. An explanation of the anomalous course of reaction is given.

## LITERATURE

1. a. *Szekeres*: Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 114 (1950).
1. b. *Földi and Fodor*: Ber. **74**, 589, (1941), cf. *Fodor and Wein* J. Chem. Soc. **1948**, 684 and 890
2. *Holleman*: Rec. Trav. Chim. Pay-Bas **11**, 258 (1892).
3. *Keneford and Simpson*: J. Chem. Soc. **1948**, 356.
4. *Laurent*: Ann. **43**, 213 (1840). *Post*: Ber. **8**, 1552 (1875).
5. *Willgerodt*: Ber. **12**, 736 (1879).
6. *Meldola*: J. Chem. Soc. **69**, 1330 (1896).
7. *Borsche*: Ber. **56**, 1940 (1919).
8. *Woolcott and Wray*: J. Chem. Soc. **69**, 1330 (1896).
9. *Vermeulen*: Rec. Trav. Chim. Pay-Bas **25**, 18 (1906).
10. *Steenis*: Rec. Trav. Chim. Pay-Bas **66**, 29—46 (1947).
11. *Killen and Macbeth*, J. Chem. Soc. **1937**, 982. *Pohlmann*, Rec. Trav. Chim. Pay-Bas **55**, 737—752 (1936).
12. *Hodgson and Smith*, J. Soc. Chem. Ind. 49. Transact. 408 (1930).
13. *Cahours*, Arch. (3) **27**, 441 (1849), Ann. **74**, 299 (1850), *Salkowsky*, Ber. **4**, 870 (1871), **5**, 872 (1872), Ann. **163**, 7 (1872).
14. *Schmidt*, Ber. **38**, 3208 (1905).
15. *Curtius and Dedichen*, J. pr. Chem. (2) **50**, 266 (1894).

## НЕНОРМАЛЬНОЕ НИТРОВАНИЕ П-МЕТОКСИ-ПРОПИО-ФЕНОНА

Ласло Секереш и Габор Фодор

(Институт органической химии при Университете, Сегед)

Поступило: 5. I. 1951.

## ВЫВОДЫ

Кроме 4-метокси-3-нитро-пропиофенона, нормального продукта нитрования 4-метокси-пропиофенона, образовался и продукт с более высоким содержанием азота. Этот продукт в результате кипячения уксуснокислым гидразином, образовал кристаллическое соединение красного цвета. Продукт нитрования оказался устойчивым по отношению к окислителям, но при кипячении с концентрированной хромовой смесью в конечном итоге преобразовался в нитро-соединение кислотного характера. Оказалось, что последнее является 2,4-динитрофенолом. Из этого следует, что при ненормальном нитровании окислением вероятно образуется м-нитроанисовая кислота, которая путем декарбонирования и последующего нитрования превращается в 2,4-динитро-анисол.

Соединение, полученное с гидразином, является 2,4-динитрофенил-гидразином.

Было изготовлено также несколько производных данного продукта, еще перед несомненным установлением строения соединения.

В этой же лаборатории подобный случай ненормального нитрования обнаружил Банфи, когда между продуктами нитрования 4-метокси-нор-эфедрина нашел в большом количестве 2,4-динитроанисол.



# A NEW SYNTHESIS OF DL-NOR-ADRENALINE AND OF RELATED AMINO ALCOHOLS WITH A PRIMARY AMINO GROUP

GÁBOR FODOR, ÖDÖN KOVÁCS and TIBOR MECHER  
(Institute of Organic Chemistry of the University of Szeged)

Received: 8. II. 1951

Recently a new synthesis of adrenaline-like amino alcohols containing a secondary amino group involving reductive condensation of hydroxy-aryl-glyoxals with alkylamines was described [1]. A more recent work [2] dealt with the elucidation of the mechanism in the course of which the intermediate  $\omega$ -alkylamino-acetophenones formed were separated. The synthesis was extended also to the preparation of adrenaline itself as well as to a great number of its effective derivatives [2]. In the course of this investigation, the reductive condensation of the bisulfite compounds instead of the sensitive ketoaldehydes was also elaborated. The salts of the 1-alkyl-amino-1-hydroxy-2-aryl-2-oxo-sulfonic acids could be isolated as intermediates from the latter process.

The physiological importance recently attributed to nor-adrenaline [3,4,5] as well as the consideration of the problems relating to its biosynthesis [6] prompted us to extend the methods described above to the synthesis of nor-adrenaline **IVb** and of similar aryl-ethanol derivatives containing a *primary* amino group. Thus we contemplate to work out a new synthesis of nor-adrenaline as well as of nor-synephrine **IVa**.

The pharmacological interest justified in addition to nor-adrenaline, the preparation of its hitherto not yet synthesized two isomeric monomethyl ethers. On the other hand, these compounds, on removal of their hydroxyl group in alpha-position, will presumably be most suitable intermediates for a new synthesis of salsoline [7, 8] and of its isomer.

In the first place the preparation of nor-synephrine was attempted. This compound had already been prepared in an impure state by *Tutin* [9] from p-hydroxy-phenacyl-bromide by way of the phtalimido compound with poor yield. It is also theoretically included in a patent application of *Kamlet* [10] based on the reduction of 1-aryl-2-nitro-ethanols. Considering that our synthesis [1, 2] could not be carried out with ammonia owing to the formation of the heterocyclic by-products [11], the reductive condensation experiments were performed with benzylamine and the benzyl-group was subsequently removed by hydrogenolysis.

p-Hydroxyphenyl-glyoxal **Ia** as well as its bisulfite compound was converted with good yield into  $\omega$ -benzylamino-p-hydroxy-acetophenone **II**. The latter was first converted through benzylamino-alcohol **IIIa** in two steps, apply-

ing successively Raney-nickel and Pd-charcoal as catalysts, into nor-synephrine **IVa**. Later, using Pd-charcoal as catalyst, the benzylamino-ketone was directly converted into nor-synephrine with absorption of 2 moles of hydrogen.

On the basis of these results the experiments were extended to the synthesis of nor-adrenaline. First of all 3,4-dibenzoyloxy-phenyl-glyoxal [1] described in our first paper was condensed in a hydrogen atmosphere with benzylamine over Pd-charcoal; however, owing to the slight solubility of the resulting Schiff-base the reaction did not progress satisfactorily. Therefore the 3,4-dihydroxy-phenyl-glyoxal **IIb** previously prepared was allowed to react in a hydrogen atmosphere with benzylamine over Raney-nickel furnishing  $\alpha$ -benzylamino-acetopyrocatechol **IIIb** with a 73% yield. *Simonoff* and *Hartung* [12] did not succeed in preparing this compound from  $\alpha$ -chloraceto-pyrocatechol with benzylamine. Hydrogenation of compound **IIIb** over Pd-charcoal led to nor-adrenaline **IVb** through hydrogenolysis.

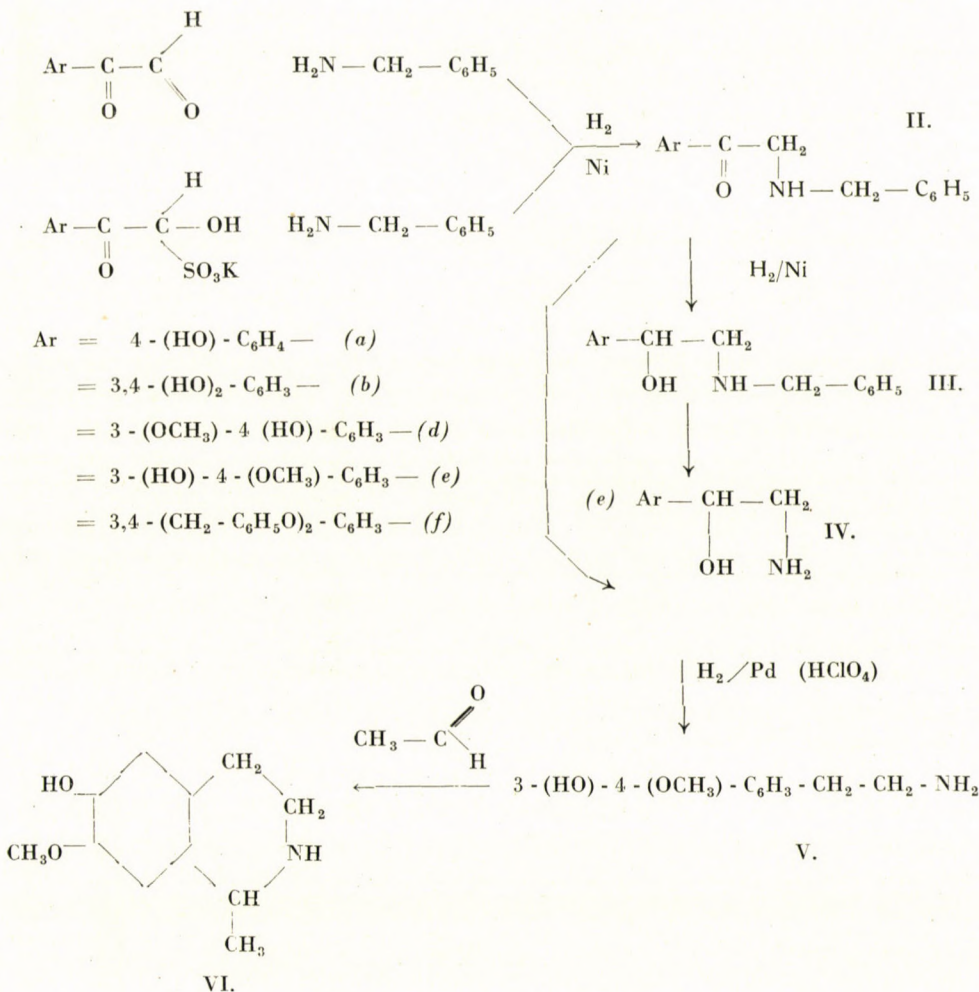
Among the numerous methods dealing with the preparation of nor-adrenaline [13, 14, 15, 16, 17] the simplicity of this method is approximated only by the method starting with the condensation of  $\alpha$ -chloraceto-pyrocatechol with dibenzylamine [12].

In order to prepare the hitherto unknown 3-methylether of nor-adrenaline **IVc** 3-methoxy-4-hydroxyphenyl-trichloromethyl-carbinol was prepared in the usual manner from guajacol with chloral [18]. Hydrolysis of the latter according to *Boehringer* [19] leads to 3-methoxy-4-hydroxyphenyl-glyoxal **Ic** isolated as its potassium bisulfite adduct. This salt was submitted to reductive condensation with excess benzylamine, thus  $\alpha$ -benzylamino-aceto-vanillone **IIc** was obtained with good yield. The saturation of its oxo-group to **IIc** and the hydrogenolysis of the benzyl radical was carried out in a single step and pure nor-adrenaline-3-methylether **IVc** was obtained.

For the preparation of the isomeric nor-adrenaline-4-methyl ether **IVd** O-acetyl-*iso*-aceto-vanillone was prepared from guajacol in the usual manner [20], but with an improvement of the experimental technique. The former compound furnished by oxidation with selenium dioxide the ketoaldehyde. This yielded through reductive condensation with benzylamine  $\alpha$ -benzylamino-aceto-*iso*-vanillone **IIId**. This compound was hydrogenated analogously to the previous experiments in one step over Pd-charcoal to furnish nor-adrenaline-4-methyl-ether **Vd**.

We succeeded in this manner in securing a rational synthesis of *nor*-synephrine, *nor*-adrenaline, and of the mono-methyl-ethers of the latter, involving the possibility to extend the method to other 2-amino-1-hydroxyaryl-ethanols. A further task will be to extend the synthesis to the 2-aryl-ethylamine derivatives **V**, essentially by the combination of our process with the *Rosenmund* procedure [21]. The same line of approach is also suggested for the synthesis of *salso*-line **V** [23] and of related compounds.

Extension of the method to the synthesis of *tertiary*-amines could not be realized. **Ia**-bisulfite was converted by reduction in the presence of several secondary amines, e. g. of diethylamine into 4-*a*-dihydroxy-acetophenone instead of the expected 4-hydroxy-*a*-diethylamino-acetophenone.



EXPERIMENTAL

*p*-Hydroxy- $\omega$ -*N*-benzylamino-acetophenone **IIa**.

a) From *p*-hydroxyphenylglyoxal hydrate

The reductive condensations were carried out in a ground glass threenecked flask provided with a ground glass stirrer, with a calibrated dropping-funnel and with a gas conducting tube. Fifteen grams wet Raney-nickel was introduced into this apparatus and saturated with hydrogen in 100 ml. alcohol. At 40° subsequently 8.0 g (0.075 mole) benzylamine dissolved in 40 ml. alcohol was introduced through the dropping funnel. In the meantime 8.9 g (0.05 mole) of *p*-hydroxyphenyl-glyoxal hydrate [1], was dissolved in alcohol and the solution completed

to 110 ml. The glyoxal solution was added under stirring drop by drop at such a rate that the introduced amount should be proportional to the absorption of one mole of hydrogen.

After filtering the catalyst the pH of the obtained solution was adjusted to 4 by adding 6 N alcoholic hydrogen chloride. Allowing to cool for a night the hydrochloride crystallized in long needles. It was filtered and washed with a small amount of iced alcohol; yield: 7.1 g, m. p. 237—239°.

The evaporation of the mother-liquor yielded a further amount (5.2 g) which then recrystallized from water showed a m. p. of 236—238° (4.3 g), after recrystallization from water m. p. 240°. (Total yield 11.4 g, 82%.) When the lukewarm aqueous solution of the hydrochloride was weakly alkalinized with ammonia a crystalline substance separated. Washed with water and then with a small amount of cold alcohol the calculated amount of p-hydroxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone was obtained, m. p. 132—133°.

Calcd. for  $C_{15}H_{15}O_2N \cdot HCl$ : C, 64.84; H, 5.45; N, 5.05, Cl, 12.77.

Found: C, 64.50; H, 5.78; N, 5.11; Cl, 12.54.

b) From potassium 2-p-hydroxyphenyl-2-oxo-1-hydroxy-ethane-sulfonate

Twenty five grams Raney-nickel was suspended in 150 ml. alcohol (84%) in the apparatus described above and then saturated with hydrogen at 45°.

Subsequently 13.5 g (0.05 mole) p-hydroxyphenylglyoxal potassium-bisulfite [2] was suspended in 60 ml. alcohol and 13.4 g (0.125 mole) benzylamine added, thus the bisulfite compound dissolved. The liquid was completed to 110 ml. by the addition of alcohol (84%). It was introduced into the round bottomed flask in 115 minutes.

After filtering the catalyst 0.175 mole hydrochloric acid was added to the reddish-yellow solution obtained which was then evaporated to dryness *in vacuo*. The residue was dissolved in hot water and after treatment with charcoal the solution was adjusted with concentrated ammonia to pH 8.0. On cooling and grinding, it furnished 9.5 g (79%) p-hydroxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone, m. p. 131—132°. The hydrochloride prepared from it showed m. p. 239°, in an admixture with the compound obtained under a) it melted undepressed.

1-p-Hydroxyphenyl-2-benzylamino-ethanol-1 IIIa

The suspension of 4.82 g (0.02 mole) p-hydroxyphenyl- $\omega$ -benzylamino-acetophenone IIa in 80 ml. alcohol, was hydrogenated in the presence of 4 g Raney-nickel under atmospheric pressure at room temperature until 1 mole hydrogen was absorbed. The hydrogenation proceeded at a constant rate in 210 minutes; the compound meanwhile underwent complete solution. The colourless solution was filtered off the catalyst and evaporated at 50° under diminished pressure. The oily residue crystallized after standing for 2 days; yield: 4.35 g (89%), m. p. 126—129°, slightly soluble in water, readily in alcohol, its hydrochloride is readily soluble in both solvents. Recrystallized from hot water m. p. 138°.

Calcd. for  $C_{15}H_{17}O_2N$ : C, 74.03; H, 7.05; N, 5.76.

Found: C, 73.84; H, 7.32; N, 5.88.

1-p-Hydroxyphenyl-2-amino-ethanol-1 (Nor-synephrine) IVa

a) From 1-(p-hydroxyphenyl)-2-benzylamino-ethanol-hydrochloride IIIa

The solution of 2.43 g (0.01 mole) 1-(p-hydroxyphenyl)-2-benzylamino-ethanol-1 in 30 ml. alcohol was converted to its hydrochloride. The light yellow-coloured solution was hydrogenated at room temperature over Pd-charcoal at atmospheric pressure. Subsequent to the absorption of the equivalent amount of 1 mole of hydrogen the hydrogenation ceased. After filtering from the catalyst the solution was evaporated *in vacuo*, yield: 1.75 g, (93%), m. p. 156—158°. Recrystallized from a mixture of abs. methanol and abs. ether m. p. 177—178°. Asscher recorded for nor-synephrine hydrochloride m. p. 178—179° [22].

Calcd. for  $C_8H_{11}O_2N \cdot HCl$ : C, 50.65; H, 5.85; N, 7.74; Cl, 18.71.

Found: C, 50.85; H, 6.00; N, 7.98; Cl, 18.65.

b) From p-hydroxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone-hydrochloride IIa

One gram of Pd-charcoal was saturated with hydrogen in 60 ml. alcohol at room temperature. 11.1 g (0.04 mole) p-hydroxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone hydrochloride was suspended in 50 ml. alcohol and then introduced into the apparatus. Within 410 minutes the absorption of 2 moles of hydrogen was completed and the compound dissolved. Subsequent to filtering

from the catalyst the colourless solution was evaporated to dryness at 50°. The residue consisted of crystals with a yellow tint, 7.2 g, (95%), m. p. 168—169°. On recrystallization from abs. methanol and abs. ether yield: 5.3 g, m. p. 177—178°. When mixed with the compound obtained under a) no depression was observed.

#### 3.4-Dihydroxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone IIIb

Fifteen gram Raney-nickel was suspended in 300 ml. alcohol and prehydrogenated in the hydrogenating flask at 30° water-bath temperature. Then 8 g (0.075 mole) benzylamine was dissolved in 100 ml. alcohol and added to the suspended catalyst. 50 ml. 1 N alcoholic stock-solution containing 3.4-dihydroxy-phenyl-glyoxal [I] (0.05 mole) was diluted with 300 ml. alcohol and the obtained reddish-brown solution was added through a dropping-funnel, in 200 minutes as described before. After the completion of the hydrogenation 0.075 mole alcoholic hydrogen chloride was added to the filtered solution. It was evaporated to dryness on the water-bath at 45° and the residue dissolved in 50 ml. water. The aqueous solution was shaken with 2  $\times$  50 ml. of ether, again evaporated in *vacuo*, and then dissolved in anhydrous alcohol in the ratio 1 : 1, finally 70 ml. of ether was added. When cooled, the crystals formed were filtered and washed with 3  $\times$  20 ml. ether containing 10% abs. alcohol, yield: 10.8 g (73%) crystals; m. p. 184—185°.

The compound was dissolved in 60 ml. water and the free base liberated with ammonia. The slightly sticky compound was washed with water and recrystallized from 25 ml. abs. alcohol. After cooling and filtering it was washed with a slight amount of cold abs. alcohol, m. p. 147—148°. The base was reconverted with absolute alcoholic hydrogen chloride into the hydrochloride, and then recrystallized, its m. p. reached 220—221°.

Calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N . HCl: C, 61.31; H, 5.15; N, 4.77; Cl, 12.08.

Found: C, 61.75; H, 5.15; N, 4.43; Cl, 11.97.

#### 1-(3.4-dihydroxyphenyl)-2-amino-ethanol-1. IVb (nor-adrenaline) [5]

Pd-charcoal (0.40 g) was saturated with hydrogen in 30 ml. of 96% alcohol, then an alcoholic suspension of 2.94 g (0.01 mole) 3.4-dihydroxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone-hydrochloride was introduced. The hydrogenation was carried out at room temperature and atmospheric pressure, within 135 minutes. After the absorption of 2 moles hydrogen the colourless solution filtered from the catalyst was evaporated on a water-bath at 40° in *vacuo* and the residual yellow coloured oil dissolved in 20 ml. water and then a calculated amount of ammonia was added (pH = 9). Nor-adrenaline separates in light drab coloured crystals. Weight 1.38 g. (82%), m. p. 188—189° [12].

Calcd. for C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N: C, 56.77; H, 6.56; N, 8.28.

Found: C, 56.26; H, 6.92; N, 8.10.

#### 3-Methoxy-4-hydroxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone IIIc

Raney-nickel catalyst (75 g) was mixed in 500 ml. of 83% alcohol and saturated on the water bath at 45° with hydrogen.

3-Methoxy-4-hydroxy-phenylglyoxal-potassium bisulfite 45 g. (0.15 mole) was suspended in 180 ml. water and then 40 g. (0.375 mole) benzylamine added in one portion. After it had dissolved an orange-red-solution was obtained to which alcohol (84%) was added supplementing it to 330 ml, it was then introduced into the usual apparatus through a calibrated dropping-funnel. The hydrogenation was completed within 105 min. The slightly violet coloured solution was filtered from the catalyst, acidified with 0.52 mole of hydrochloric acid and evaporated to 150 ml. on the water-bath at 50°. Allowed to stand for a day crystals of the hydrochloride separated, yield, 34.9 g. (76%), m. p. 205—211°. The residue was recrystallized from 90 ml. of water and then washed with abs. alcohol-ether (1 : 4), yielding the salt of m. p. 221—222°. Recrystallized from water, m. p. 230°.

Calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N . HCl: C, 62.42; H, 5.57; N, 4.55.

Found: C, 62.18; H, 5.75; N, 4.63.

#### 1-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-2-amino-ethanol IVc

Pd-charcoal (3 g.) was prehydrogenated in 150 ml. of 90% ethanol at room temperature and atmospheric pressure, then 30.7 g. (0.1 mole) 3-methoxy-4-hydroxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone hydrochloride, suspended in 300 ml of 90% alcohol, was introduced into the hydrogenating flask. After the absorption of 2 moles of hydrogen (290 min.) the catalyst was filtered and the solution evaporated in *vacuo*, yield: 21.2 g. crystals of the hydrochloride. Recrystallized from alcohol-ether, 17.9 g, (82%), m. p. 192—193°.

Anal. Calcd. for  $C_9H_{13}O_3N \cdot HCl$ : C, 49.30; H, 5.96; N, 6.38; Cl, 16.15.  
 Found: C, 49.86; H, 6.32; N, 6.38; Cl, 16.19.

*O*-Acetyl-iso-acetovanillon (3-Acetoxy-4-methoxy-acetophenone)

On modifying *A. W. Schneider* and *E. Kraft*'s method [20] in our experiments, the yield was 36.2%, in contrast to the recorded yield of 24%. Taking into consideration 85 g. unchanged acetylguajacol i. e. 25.4% of the initial material, yield: 50.5%.

3-Hydroxy-4-methoxy-phenylglyoxal Id

Selenium dioxide (55 g.) was dissolved in a mixture of 300 ml. of dioxane and 10 ml. of water at 60° under stirring. Thereafter 104 g. (0.5 mole) of 3-acetoxy-4-methoxy-acetophenone [20] was introduced in one amount. The reaction mixture was kept boiling gently for 6 hours and stirred. On cooling, the dioxane solution was decanted from the selenium and the solvent removed at reduced pressure. The oily residue was stirred on the steam bath with 800 ml. water for ten hours; the main bulk of the oil turned into solution with simultaneous hydrolysis of the acetyl group. This was tested from time to time with an extracted sample, as the deacetylated product furnished an instantaneously crystallising quinoxaline-derivative.

The aqueous portion was diluted and then twice cleared with charcoal and evaporated *in vacuo*. The glyoxal content of the solution was determined by the amount of quinoxaline formed with ortho-phenylenediamine. This showed that the solution contained 54.5 g of 3-hydroxy-4-methoxy-phenylglyoxal, in a yield of 60.5%. On evaporating the aqueous solution and dissolving it in an adequate amount of ethanol (96%) 1*N* stock-solution was reached.

The residue of the aqueous solution was dissolved in absolute methanol and then a mixture of ether-petroleum ether (1:1) was added and the solution was kept for two days in the refrigerator, 3-hydroxy-4-methoxy-phenylglyoxal crystallized for two days in needles. On repeated recrystallization it furnished lemon-yellow needles m. p. 126°.

2-(3-Hydroxy-4-methoxy-phenyl)-quinoxaline

Pure 3-hydroxy-4-methoxy-phenylglyoxal 1.8 g. (0.01 mole) was dissolved in 10 ml. water and 10 ml. of a hot aqueous solution of 1.2 g. (0.11 mole) of *o*-phenylenediamine was added. Within 1 minute a crystalline yellow compound separated, 2.18 g, m. p. 142—143°. This could be recrystallized from dilute alcohol.

Anal. Calcd. for  $C_{15}H_{12}O_2N_2$ : C, 70.28; H, 4.72; N, 10.94.  
 Found: C, 70.10; H, 4.54; N, 11.24.

3-Hydroxy-4-methoxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone IId

Raney-nickel (25 g.) was saturated with hydrogen in 200 ml. ethanol then 16 g. (0.15 mole) benzylamine dissolved in 100 ml. ethanol was added. Subsequently 18 g. (0.1 mole) 3-hydroxy-4-methoxy-phenylglyoxal was dissolved in ethanol and completed to 220 ml. On completion the reaction proceeded in the usual manner at 45°, the absorption of 1 mole of hydrogen lasted 45 min. When hydrogenation and filtering off the catalyst was completed the reaction mixture was neutralized with ethanolic hydrogen chloride, then evaporated *in vacuo* at 50° C to dryness. The crystalline residue was treated with acetone, filtered, and washed with cold acetone, yielding 16.6 g. 3-hydroxy-4-methoxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone hydrochloride, (54%), m. p. 218°. Recrystallized from ethanol m. p. 226°.

The reaction could also be carried out without the separation of the glyoxal from the stock-solution, but with a yield lower by 6—8%.

Calcd. for  $C_{16}H_{16}O_3N \cdot HCl$ : C, 62.45; H, 5.57; N, 4.55; Cl, 11.53.  
 Found: C, 62.75; H, 5.86; N, 4.80; Cl, 11.47.

1-(3-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-2-amino-ethanol-1

3-Hydroxy-4-methoxy- $\omega$ -benzylamino-acetophenone 30.76 g. (6.1 moles) hydrochloride was hydrogenated over 3 g. Pd-charcoal in 500 ml. of 85% ethanol. After the required 2 moles of hydrogen had been absorbed (335 min.) the colourless solution was filtered from the catalyst and evaporated at low temperature to dryness *in vacuo*. The oily residue was recrystallized from methanol-ether furnishing 16.8 g. (76.5%), 1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2-amino-ethanol-1-hydrochloride, m. p. 159—163°. On repeated crystallization the m.p. rose to 170—171°.

Calcd. for  $C_9H_{13}O_3N \cdot HCl$ : C, 49.30; H, 5.96; N, 6.38; Cl, 16.15.  
 Found: C, 49.68; H, 6.17; N, 6.68; Cl, 16.27.

In the experiments described above the reduction does not cease after the absorption of 2 moles of hydrogen, care must therefore be taken, not to continue the hydrogenation on account of the splitting off of the unstable hydroxyl group in alpha position.

#### Attempts to prepare *p*-hydroxy- $\omega$ -dialkylamino-acetophenones

Wet Raney-nickel (40 g.) was suspended in 340 ml. alcohol (84%) and then saturated with hydrogen at 45°. 27 g. *p*-Hydroxy-phenylglyoxal-potassium-bisulfite was dissolved in a solution of 18.7 g. (0.25 mole) diethylamine in 120 ml. water then completed to 220 ml. with alcohol. The obtained solution was added drop by drop in the manner described above into the hydrogenating flask. One mole hydrogen was absorbed within 90 min. To the solution 37.4 g. (0.25 mole) tartaric acid was added, thus 10.5 g. potassium hydrogen tartrate separated and this was eventually filtered. The light yellow filtrate was evaporated *in vacuo* and the sirupy residue dissolved in 50 ml. water, cleared with charcoal. The pH was then adjusted to 8 with conc. ammonia, first ammonium hydrogen tartrate separated, which later, owing to the alkaline pH, turned into solution. After cooling the separated yellow substance was filtered, and washed with water and with a slight amount of iced alcohol, 12.5 g, m. p. 141—142°. Recrystallized a few times from acidified water m. p. 170—177°. This does not contain nitrogen and reacts like a hydroxy-ketone. On the basis of the analytical data it can be considered to be 4- $\omega$ -di-hydroxy-acetophenone.

Calcd. for  $C_8H_8O_3$ : C, 63.13; H, 5.30.  
Found: C, 63.56; H, 5.20.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Hungarian Academy of Science. The authors wish to express their thanks to Drs. M. Kovács Oskolás and F. Éva Varga for the microanalyses.

#### SUMMARY

The new synthesis of adrenaline and of related N-substituted amino-alcohols starting from hydroxyaryl-glyoxals was extended to nor-adrenaline and similar compounds. Reductive condensation of *p*-hydroxyphenyl-glyoxal with benzylamine and subsequent hydrogenolysis furnished *nor*-synephrine, 3,4-dihydroxy-phenylglyoxal yielded *nor*-adrenaline, 3-methoxy-4-hydroxy-phenylglyoxal produced the as yet unknown *nor*-adrenaline-3-methylether, 4-methoxy-3-hydroxy-phenylglyoxal lead to *nor*-adrenaline-4-methylether with good yields.

Selective hydrogenation could be first effected in each stage of the synthesis, then the procedure was simplified by combining several hydrogenation steps. E. g. N-benzyl- $\omega$ -amino-*p*-hydroxy-acetophenone could be converted in one step into *nor*-synephrine.

#### LITERATURE

1. G. Fodor and Ö. Kovács: J. Am. Chem. Soc. **71**, 1045 (1949).
2. G. Fodor, D. Beke and Ö. Kovács: Acta Chim. Hung. **1**, 149 (1951).
3. H. Blashko: Journ. Physiol. **101**, 337 (1942).
4. P. Holton: Nature, London, **163**, 534 (1949).
5. M. Goldenberg et al.: Science **109**, 534 (1949). B. F. Tullar: Science. **109**, 536 (1949).
6. H. Blashko, P. Holton, S. Stanley: British Journ. Pharm. and Chemother. **3**, (1948).
7. A. Orechhoff and N. Proskurnina: Ber. **66**, 841 (1933). Ber. **67**, 878 (1934).
8. E. Späth, A. Orechhoff and F. Kuffner: Ber. **67**, 1214 (1934).
9. F. Tutin: J. Chem. Soc. **95**, 2117 (1909).
10. J. Kamlet: Chem. Zentr. **1939**, II, 3451.
11. Phenylglyoxal furnishes analogous compounds, cf.  
H. Müller and H. Pechmann: Ber. **22**, 2559 (1889).  
A. Pinner: Ber. **35**, 1134 (1902).
12. R. Simonoff and W. H. Hartung: J. Am. Pharm. Assoc. **35**, 306 (1946).
13. H. Pauly: Ber. **42**, 763 (1909). Fritsch.: D.R.P. 162,822 (1903). G. Barger: Ber. **42**, 1049 (1909). K. W. Rosenmund: Ber. **46**, 1049 (1913).
14. Höchst Co.: D. R. P. 193,634 (1906).
15. Höchst Co.: D. R. P. 185,598 (1907). D. R. P. 195,814 (1907).
16. C. Mannich and F. L. Hahn: Ber. **44**, 1548 (1911).
17. K. W. Rosenmund: D. R. P. 244,321 (1910).

18. *H. Haack* and *A. Smola*: Österr. P. 141,159. *G. Fodor, D. Beke, Gy. Gaál, Ö. Kovács, G. Tokár*: Supplementary Patent Application to Hungarian Patent No. 139,554.
19. *H. Boehringer* and *Soehne*: D. R. P. 496,646.
20. *W. Schneider* and *E. Kraft*: Ber. **55**, 1892 (1922).
21. *K. W. Rosenmund* and *E. Karg*: Ber. **75**, 1850 (1942).
22. *M. Asscher*: Rec. Trav. Chim. **68**, 960 (1949).
23. After this paper had been submitted for publication, the planned new synthesis of salsoline was accomplished. Cf. a preliminary report in Doklady Akad. Nauk. USSR., [1951.]
24. A preliminary report on the same subject appeared in Research. **4** 241 (1951).

## НОВЫЙ СИНТЕЗ DL-НОР-АДРЕНАЛИНА И РОДСТВЕННЫХ С НИМ АМИНО-СПИРТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРВИЧНУЮ АМИНОГРУППУ

Габор Фодор, Эден Ковач и Тибор Мехер

(Институт Органической химии при Университете, Сегед)

Поступило: 8. II. 1951.

### ВЫВОДЫ

Свой новый метод, оказавшийся пригодным при синтезе 1-оксиарил-2-алкиламиноэтанолов (симпатола, адреналина), авторы применили и в связи с спиртами, содержащими первичную аминогруппу. Таким образом, путем совместно производимой восстановительной конденсации соответствующих окси-арилглиоксалов и бензиламина, помощью последовательного гидрогенолиза, получили нор-симпатол, нор-адреналин и 3'- или 4'-монометиловый эфир последнего. Указанные эфиры до сих пор не были известными, а выход нор-симпатола и нор-адреналина с помощью разработанного метода получается лучшим, чем в случае применения известных до сих пор методов.

Помощью изготовляемого из нор-адреналин-4'-метилового эфира диокси-производного, повидимому, станет возможным новый синтез салсолина, обнаруженного Ореховым.<sup>23</sup>

Соединение п-окси-фенил-глиоксала и кислого сернистокислого калия не конденсируется с вторичными аминами. При восстановлении вместо ожидаемого третичного amino-кетона получается 4-*o*-диоксиацетофенон.



# BEITRAG ZUM THERMOELASTISCHEN VERHALTEN VON WEICHGUMMI

PÉTER SZÓR

(Zentralforschungslaboratorium für die Gummiindustrie, Budapest)

Eingegangen : 23. III. 1951.

Die Gummielastizitätstheorie besagt, dass die elastische Spannung von der Temperatur abhängig ist. Über die Art dieses Zusammenhanges gibt die thermodynamische Zustandsgleichung Auskunft. Die thermodynamische Zustandsgleichung des Gummis wird gewöhnlich in folgender Form angegeben :

$$F = F(p, T, l) \text{ bzw. } F = F(V, T, l) \quad (1)$$

wo  $F$  die Dehnungs- oder Kompressionskraft,  $p$  den äusseren Druck,  $T$  die absolute Temperatur des Probekörpers,  $l$  die Länge des zusammengedrückten, bzw. gestreckten Probekörpers, und  $V$  dessen Rauminhalt bedeutet. Dieser Zusammenhang wurde vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus bereits früher durch *Wiegand* und *Schneider* [1], *Elliot* und *Lippmann* [2], ferner durch *G. Gee* [3] untersucht.

*Wiegand* und *Schneider* stellten folgenden Zusammenhang fest

$$\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l \quad (2)$$

wo  $E$  die innere Energie des Probekörpers bedeutet.

Sowohl aus den Versuchen von *Meyer* und *Ferri* [4], als auch von *Guth* und *Mitarbeitern* [5] geht hervor, dass die Grösse  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l$  von der Temperatur unabhängig ist, da sich  $F$  mit der Temperatur linear ändert. Ausserdem fanden *Meyer* und *Ferri* [4], ferner *Anthony*, *Caston* und *Guth* [6] auf Grund ihrer Dehnungsversuche, dass einesteils  $\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T > 0$ , anderenteils  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l$  bis zu ungefähr 10% Dehnung negativ ist, bei etwa 10% Dehnung Null, und nach Überschreitung dieses Wertes positiv wird. Dies bedeutet, dass die Spannung bis zu 10% Dehnung bei festgehaltener Länge des Gummis während des Versuches mit dem Anwachsen der Temperatur abnimmt, sich bei 10%-iger Dehnung nicht ändert, und bei Dehnungen über 10% zunimmt. Diese Erscheinung wurde von den Forschern mit der Wärmeausdehnung des Gummis erklärt.

Aus diesem Grunde nahmen *Elliot* und *Lippmann* [2], ferner *G. Gee* [3] weitere Analysen der thermodynamischen Zustandsgleichung des Gummis vor und berücksichtigten dabei auch die Wärmeausdehnung des Gummis. Auf diesem Wege gelangten sie zu folgendem Zusammenhang :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{T,p} = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda} + \beta l T \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{p,T} \quad (3)$$

wobei  $\beta$  den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Gummis,  $\lambda$  die relative Längenänderung und  $H$  die Enthalpie des Gummis bedeutet. Die Versuche von *G. Gee* führten zum Ergebnis, dass bis zu etwa 100% Dehnung

$$F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{d,\gamma} = 0 \quad (4)$$

*gilt, d. h.*

$$\left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{T,p} = \beta l T \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{p,T} \quad (5)$$

Dies bedeutet, dass im Falle nicht zu grosser Dehnungen bei gleichbleibender Temperatur und gleichbleibendem Druck bei der Verformung des Probekörpers eine Änderung nicht der inneren Energie, sondern der Enthalpie eintritt, wie dies auch aus der von *Wiegand* und *Schneider* angegebenen Gleichung [2] hervorgeht. Da aber

$$\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_{V,T} \cong F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda} \quad (6)$$

(siehe *G. Gee* [3]) ist, folgt aus den Versuchen von *G. Gee*, dass bei der Verformung des Gummis bei gleichbleibendem Rauminhalt und Temperatur bis zu 100% Dehnung keine Änderung der inneren Energie auftritt.

Ausser den oben erwähnten Forschern (*Wiegand* und *Schneider*, *Elliot* und *Lippmann*, sowie *G. Gee*), befasste sich auch *G. M. Bartenjew* [7] mit der thermodynamischen Zustandsgleichung des Gummis. Von den Vorgenannten abweichend wählte er jedoch als unabhängigen dritten Parameter neben  $T$  und  $p$  nicht  $l$ , sondern  $\lambda$ . *G. M. Bartenjew* gelangte zu folgendem Zusammenhang:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = f V_T - T \left(\frac{\partial V_T f}{\partial T}\right)_{p,\lambda} \quad (7)$$

wobei  $V_T$  den Rauminhalt des Probekörpers bei Temperatur  $T$ ,  $f$  die auf die Einheit des Querschnittes wirkende Kraft darstellt. Diese Gleichung unterscheidet sich von der durch *Elliot* und *Lippmann*, und später durch *G. Gee* aufgestellten Gleichung (3) insofern, als das aus der linearen Wärmeausdehnung stammende Korrektionsglied fehlt. In Wirklichkeit ist es jedoch gleichfalls in der Gleichung berücksichtigt, da es in  $V_T$  enthalten ist, welches eine Funktion der Temperatur ist.

*G. M. Bartenjew* [8] stellte experimentell fest, dass  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T}$  bis zu 170% Dehnung null ist, dass sich also die innere Energie bei gleichbleibender Temperatur und äusserem Druck bis zu einer Dehnung von 176% nicht verändert.

Wie ersichtlich, hatte auch G. Gee festgestellt, dass sich die innere Energie des Probekörpers infolge Verformung nicht ändert.

Im Sinne der obigen Ausführungen lässt sich Gleichung (7) bei kleinen Verformungen folgendermassen formulieren :

$$f V_T = T \left( \frac{\partial V_T f}{\partial T} \right)_{p, \lambda} \quad (8)$$

G. M. Bartenjew stellt jedoch fest, dass die Gleichung gilt :

$$\left( \frac{\partial V_T f}{\partial T} \right)_{p, \lambda} = - \left( \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{p, T}$$

wo  $S$  die Entropie des Probekörpers bedeutet. Da sich auf Grund der molekularkinetischen Theorie des Kautschuks ergibt, dass

$$- \left( \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = B \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

ist, so muss

$$\left( \frac{\partial V_T f}{\partial T} \right)_{p, \lambda} = B \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (9)$$

sein, wobei  $B$  eine konstante Zahl darstellt. Auf diese Art nimmt Gleichung (8) folgende Form an :

$$f V_T = T B \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (10)$$

Vergleich von Gleichung (3) von Elliot und Lippmann, bzw. G. Gee und Gleichung (10) von G. M. Bartenjew. Auslegung der experimentellen Ergebnisse von Meyer und Ferri [4], sowie Guth und Mitarbeitern [6].

Meyer und Ferri, bzw. Anthony, Caston und Guth stellten experimentell fest, dass  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, \lambda}$  bei gewissen  $\lambda$ -Werten negativ ausfällt. Diese Tatsache lässt sich auf Grund der von Elliot, Lippmann, ferner von G. Gee angegebenen Gleichung (3) folgendermassen auslegen. Aus Gleichung (3) folgt, dass

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, l} = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, \lambda} - \beta l \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_{p, T} \quad (11)$$

Ist daher  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, \lambda} < \beta l \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_{p, T}$  dann ist  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, l} < 0$  d. h. es kann sich ergeben, dass  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, l}$  negativ wird. Da aus den Versuchen hervorgeht, dass  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, \lambda}$  mit  $\lambda$  wächst, lässt sich durch Erhöhung von  $\lambda$  erreichen, dass  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, l}$  verschwindet,

ja sogar einen positiven Wert annimmt. Aus Gleichung (11) lässt sich jedoch nicht feststellen, bei welchen  $\lambda$ -Werten  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  zu Null wird.

Soll dieses experimentelle Ergebniss durch die von G. M. Bartenjew abgeleitete Gleichung (10) erklärt werden, dann ist vorerst  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  entsprechend auszudrücken. Auf Grund von Gleichung (10) wird  $F$  wie folgt ausgedrückt:

$$F = \frac{TB}{l_T} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (12)$$

Da  $\lambda_T = \frac{l}{l_T}$  ist, ferner  $l_T$  mit der Temperatur linear zunimmt, ergibt sich folgende Gleichung:

$$F = \frac{TB}{l_{T_1}[1 + \beta(T - T_1)]} \left[ \frac{l}{l_{T_1}[1 + \beta(T - T_1)]} - \frac{l_{T_1}^2 [1 + \beta(T - T_1)]^2}{l^2} \right] \quad (13)$$

Da  $\beta$  sehr klein ist, können die höheren Potenzen von  $\beta$  enthaltenden Glieder vernachlässigt werden.

Wird nach  $T$  differenziert und hernach  $T_1$  dem  $T$  genähert, dann ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l} = \frac{B}{l_T \lambda_T} \left[ \lambda_T^3 - 1 - 2\beta T \lambda_T^3 - \beta T \right] \quad (14)$$

Hieraus folgt, dass bei einem Werte von

$$\lambda_T^3 = \frac{1 + \beta T}{1 - 2\beta T} \quad (15)$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l} = 0$  ist. Hieraus hinwiederum ist sofort ersichtlich, dass  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  bei einem Werte von  $\lambda_T > 1$  gleich Null ist, bei kleineren Werten von  $\lambda_T$  negativ, bei grösseren dagegen positiv wird. Ausserdem ist auch ersichtlich, dass der  $\lambda_T$ -Wert, bei welchem  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  das Vorzeichen ändert, auch eine Funktion von  $T$  ist. Der Unterschied im Werte von  $\lambda_T$  zwischen  $T = 273 \text{ K}^0$  und  $T = 343 \text{ K}^0$ , in welchem Bereich Meyer und Ferri, sowie Guth und Mitarbeiter ihre diesbezüglichen Messungen ausführten, ist jedoch so gering, dass sie ihn bei ihren Messungen nicht wahrnehmen konnten. Im Falle des von ihnen verwandten Probekörpers mit einem Wert von  $\beta = 2,10^{-4}$  ergibt sich nämlich

$$\text{bei } T = 273 \text{ K}^0: \quad \lambda = 1,066$$

$$\text{bei } T = 343 \text{ K}^0: \quad \lambda = 1,079.$$

Aus ihren Versuchen jedoch ergab sich  $\lambda_{293} = 1,1$ . Ausserdem folgt auch noch aus Gleichung (14), dass  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  von der Temperatur nicht unabhängig ist. Jedoch ist die temperaturbedingte Änderung in dem Bereich, in welchem die Messungen ausgeführt wurden, so gering, dass sie innerhalb der Versuchsfehlergrenzen bleibt. So kann in Gleichung (14)  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  als von der Temperatur praktisch unabhängig betrachtet werden. Aus diesen Berechnungen ist ersichtlich, dass aus der Gleichung von G. M. Bartenjew bei gegebenen  $\lambda_T$ -Werten im voraus auf das Vorzeichen von  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  geschlossen werden kann. Ist jedoch der Wert von  $B$  bekannt, dann kann auch der Wert von  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  berechnet werden (siehe den experimentellen Teil). Dahingegen lassen sich mit Hilfe der Gleichung (11) aus den Messungsangaben bezüglich  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$  auf das Vorzeichen von  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  nur annähernde Folgerungen ziehen.

Des weiteren geht aus Gleichung (14) noch hervor, dass im Falle von  $\lambda < 1$ , d. h. bei Kompression,  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  immer negativ sein muss, was aus der anderen Gleichung nicht ersichtlich ist.

Ausserdem kann aus Gleichung (12) sowohl das Vorzeichen als auch der Wert von  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$  bestimmt werden. Aus Gleichung (12) ergibt sich nämlich, dass

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda} = \frac{B}{l_{T_1}} \frac{1 - \beta T_1}{[1 + \beta(T - T_1)]^2} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \quad (16)$$

Hieraus ist ersichtlich, dass  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$  im Falle von  $\lambda = 1$  verschwindet, im Falle von  $\lambda < 1$  negativ, und im Falle von  $\lambda > 1$  positiv wird. Aus Gleichung (16) ergibt sich auch, dass  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$  von der Temperatur abhängig ist. Es gilt jedoch für  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$  in Gleichung (16) das gleiche, wie für  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$ , d. h. dass beide praktisch als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden können.

*Zusammenhang zwischen  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  und  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$*

Über die Art des zwischen diesen zwei Ausdrücken bestehenden Zusammenhanges gibt schon Gleichung (11) Auskunft. Ist bei gegebenem  $\beta$ -Wert bloss  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  oder  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$  bekannt, dann kann das andere bestimmt werden.

Bei festgesetzten  $\lambda_T$ -Werten hingegen gibt Gleichung (11) keine Auskunft über den Zusammenhang der Grössen  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  und  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$ . Durch Annäherung von  $T_1$  an  $T$  geben die Gleichungen (14) und (16) hierauf Antwort. Aus diesen zwei Gleichungen folgt, dass

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda} \frac{\lambda_T^3 - 1 - 2\beta T \lambda_T^3 - \beta T}{(1 - \beta T)(\lambda_T^3 - 1)} \quad (17)$$

ist. Im Grunde genommen besagt Gleichung (17) dasselbe wie Gleichung (11). Dies ist ohne weiteres ersichtlich, wenn aus Gleichung (12) und (16) die Grösse  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,T}$  ausgedrückt und in Gleichung (11) substituiert wird.

*Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur.*

Die Gleichungen (2) und (3) geben keine Auskunft über die Abhängigkeit des Moduls von der Temperatur. Da jedoch  $f$  in der Gleichung (10) eine Funktion von  $\lambda$  ist, lässt sich hieraus der Modul ( $M$ ) leicht ausdrücken:

$$M = \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \frac{BT}{V_T} \left(1 + \frac{2}{\lambda_T^3}\right) \quad (18)$$

Hieraus folgt, dass  $M$  mit der absoluten Temperatur linear zunimmt (s. den experimentellen Teil).

Aus obigen Ausführungen geht hervor, dass der von Elliot und Lippmann [2] und von G. Gee [3] angegebene thermodynamische Zusammenhang die Temperaturabhängigkeit des elastischen Verhaltens des Gummis nicht so allgemein zum Ausdruck bringt, wie der von G. M. Bartenjew angegebene Zusammenhang.

*Experimenteller Teil  
Kurze Beschreibung der Messmethode*

Da die angeführten Forscher ihre thermoelastischen Versuche nur mit Dehnungsverfahren ausgeführt hatten, wurden die Untersuchungen des Verfassers unter Kompression ( $\lambda < 1$ ) durchgeführt, um feststellen zu können, ob die oben erwähnten Gesetzmässigkeiten auch bei Kompression gültig bleiben.

Zu den Messungen wurde ein 2,5% Schwefel enthaltender, mit Mercaptobenzthiazol beschleunigter und beim Optimum vulkanisierter Gummiprobekörper verwandt. Der untersuchte Probekörper bildete einen Zylinder von 1 cm Höhe und 1 cm<sup>2</sup> Bodenfläche. Das Ausmass der Kompression wurde mit Hilfe eines Höpplerschen Konsistometers bestimmt. Mit Hilfe des am Apparat angebrachten Indikators mit 0,01 mm Einteilung konnten sogar 0,001 mm geschätzt werden. Die Temperatur konnte mit einem Höpplerschen Ultrathermostat bis zu einer Genauigkeit von 0,1 Grad eingestellt werden. Bei den Messungen wurde nach G. Gee verfahren, welcher beobachtet hatte, wie sich bei einer bestimmten Belastung die Länge des Probekörpers der Erhöhung bzw. Abnahme der Temperatur entsprechend veränderte. Auf Grund der Erfahrungen Bartenjews [8] wurde das thermodynamische Gleichgewicht derart zu erreichen versucht, dass die Temperatur mehrmals langsam erhöht und wieder verringert wurde, bis der Vorgang sich reversibel gestaltete. Die bei solcher reversiblen Vorgängen gemessenen Ergebnisse wurden in Betracht gezogen. Aus der temperaturbedingten Änderung der Höhe wurde dann die Druckkraftänderung berechnet, welche zu erwarten gewesen wäre, wenn die Höhe des Probe-

körpers keiner Veränderung unterworfen wäre. Die Kraftzunahme  $\Delta F$  wurde folgendermassen berechnet :

$$\Delta F = \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_{p,T} \Delta l \quad (19)$$

wobei  $\Delta l$  die bei  $\Delta T$  Temperaturänderung auftretende Änderung der Höhe,  $\left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_{p,T}$  jedoch die

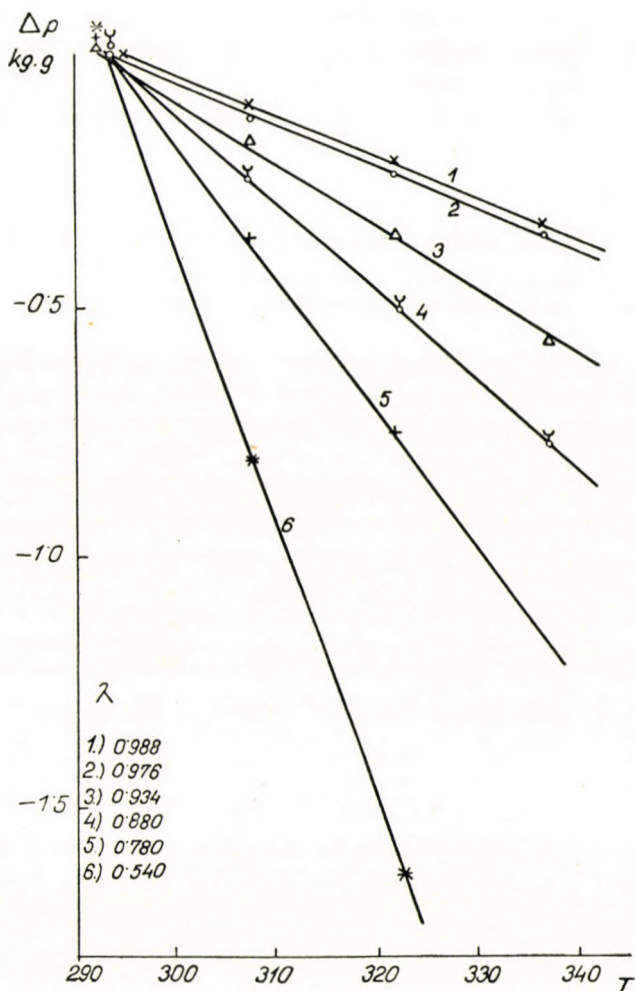


Abb. 1.

bei der Temperatur  $T$  auftretende Elastizitätskonstante darstellt. Bei der Messung der Elastizitätskonstante wurde derart verfahren, dass die Druckkraft bei der gegebenen Temperatur und bei gemessener Kompression erhöht, und die Kraftzunahme mit der dazu gehörigen Höhenabnahme dividiert wurde.

#### Messergebnisse

Die bei verschiedenen prozentualen Kompressionen, doch bei gleicher Höhe gemessenen Druckkraftänderungen sind in Abbildung 1. als Funktionen der Temperatur wiedergegeben (da es sich um eine Kompression handelt, ist der Kraftwert natürlich negativ).

Wie aus der Abbildung ersichtlich, kann die Abhängigkeit der Druckkraft von der Temperatur als linear betrachtet werden. Wird aber die Lage der Punkte des Diagrammes genauer untersucht, dann sieht man, dass sie nicht vollständig auf eine Gerade fallen, sondern auf eine Kurve, deren Richtungstangente mit der Zunahme der Abszisse ständig abnimmt. Die gleiche Eigenschaft ergibt sich auch aus Gleichung (14), wenn  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)$  daraus ausgedrückt wird. In

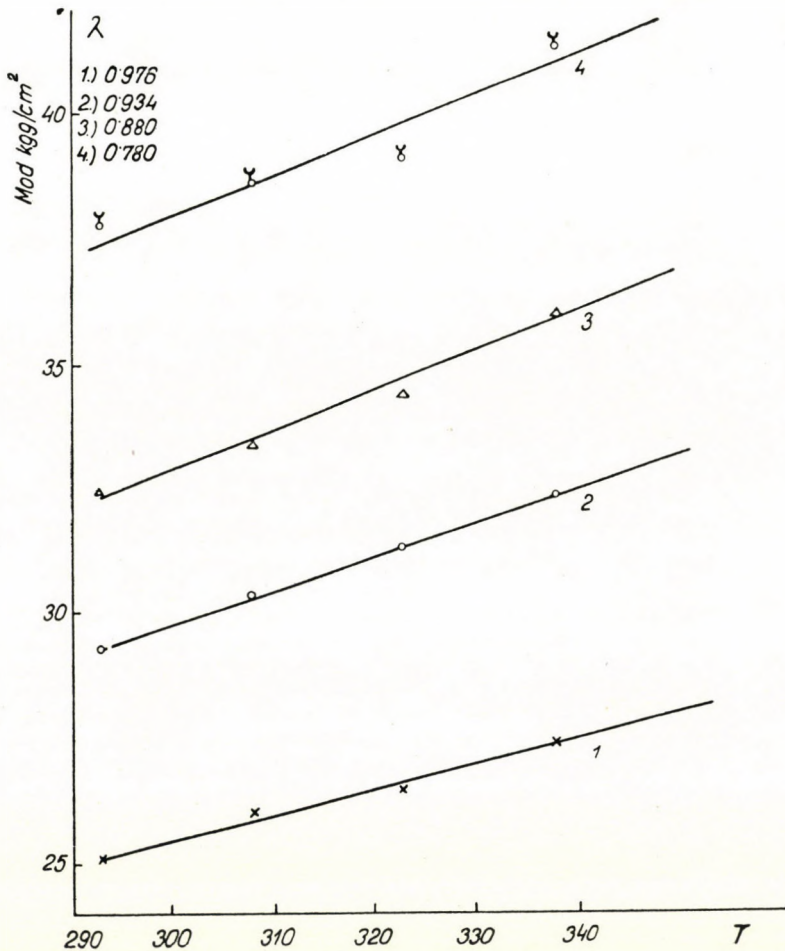


Abb. 2.

diesem Falle stellt sich nämlich heraus, dass  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right) < 0$  ist. Die tatsächlichen Abweichungen von den Geraden sind jedoch so gering, dass ein quantitativer Vergleich mit der Gleichung (14) nicht möglich ist.

Aus Abbildung 1. ist ausserdem auch noch ersichtlich, dass die Richtungstangenten der Geraden, d. h.  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  umso kleiner sind, je kleiner der Wert von  $\lambda_T$  wird (Tabelle 1).



Tabelle 1.

$\lambda$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$ gemessen	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$ berechnet
0,988	— 7,9 gGewicht/Grad	— 6,8 gGewicht/Grad
0,976	— 8,25 „	— 8,0 „
0,934	— 12,3 „	— 11,0 „
0,880	— 17,2 „	— 15,9 „
0,780	— 26,2 „	— 27,0 „
0,540	— 55,4 „	— 79,0 „

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurde mit Hilfe der Gleichung (12) der Wert von  $B$  bestimmt und als Mittelwert

$$B = 24 \text{ Grammgewicht/Grad}$$

gefunden. Der mit Hilfe des so erhaltenen  $B$ -Wertes auf Grund der Gleichung (14) berechnet Wert  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  ist gleichfalls in Tabelle 1. angeführt, wobei für  $\beta$  der Wert von  $2,8 \times 10^{-4}$  eingesetzt wurde (s. weiter unten). Aus den Angaben ist ersichtlich, dass, mit Ausnahme der zu  $\lambda=0,54$  Verformung gehörigen Werte, die gemessenen und berechneten Werte  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  innerhalb der Fehlergrenzen gut übereinstimmen. Hieraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die Gleichung (14) bei Kompressionsverformungen, welche den Wert von etwa 20%, d. h. einen Wert von  $\lambda \approx 0,8$  nicht überschreiten, richtig ist, bei grösseren Kompressionen jedoch ihre Gültigkeit verliert.

$$\text{Bestimmung von } \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T}$$

Zur Bestimmung des Wertes von  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T}$  muss  $\left(\frac{\partial V_T f}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$  bekannt sein, welches Letzteres auf Grund der Gleichung (16) (da  $\beta$  sehr klein ist)  $l_T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{f,\lambda}$  gleichgesetzt werden kann. Da der Wert von  $\beta$  nicht gemessen werden konnte, musste auf die Berechnung von  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$  aus  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  verzichtet werden. Aus diesem Grunde musste zwecks Bestimmung von  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T}$  folgender Weg eingeschlagen werden.

Da aus den Streckungsversuchen bekannt war, dass bei kleinen Verformungen  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = 0$  ist, wurde vorausgesetzt, dass  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T}$  auch bei der Kompression vernachlässigt werden kann. Auf Grund dieser Annahme wurde  $\beta$  aus Gleichung (17) berechnet. Aber  $\beta$  kann auch aus der Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstante bestimmt werden. Stimmen die auf beiden Wegen berechneten Werte überein, dann ist obige Annahme stichhaltig, d. h.  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T}$  kann tatsächlich gleich Null gesetzt werden.

Wenn daher  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = 0$  ist, kann  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda}$  folgendermassen berechnet werden (siehe Gleichung (7) und die obige Bemerkung):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,\lambda} = \frac{F}{T}$$

Auf diese Weise werden in Gleichung (17), mit Ausnahme von  $\beta$ , alle Grössen bekannt, da ja  $\lambda$ ,  $F$ ,  $T$  und  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,l}$  messbare Grössen sind. Die aus Gleichung (17) berechneten  $\beta$ -Werte sind aus Tabelle 2. ersichtlich.

Tabelle 2.

$\lambda$	$\beta$ auf Grund von Gleichung (17) berechnet	$\beta$ aus den Änderungen der Elastizitätskonstante berech- net
0,988	$3,1 \times 10^{-4}$	—
0,976	$2,83 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{-4}$
0,934	$2,89 \times 10^{-4}$	$2,73 \times 10^{-4}$
0,880	$2,56 \times 10^{-4}$	$2,66 \times 10^{-4}$
0,780	$1,85 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-4}$
0,540	$1,03 \times 10^{-4}$	—

Der  $\beta$ -Wert kann aber auch aus der Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstante in folgender Weise berechnet werden. Die zu den Temperaturen  $T_1$  bzw.  $T_2$  gehörenden Elastizitätskonstanten seien als  $R_1$  bzw.  $R_2$  bezeichnet. Hieraus ergibt sich dann, dass für die Höhenänderung bei einer gegebenen Belastung  $F$ :  $l_1 = \frac{F}{R_1}$  und  $l_2 = \frac{F}{R_2}$  ist. Folglich beträgt die sich bei Temperatursteigerung aus der Änderung der Elastizitätskonstante ergebende Änderung der Höhe:  $l_1 - l_2$ . Die gemessene Änderung der Höhe  $\Delta l$  ist jedoch grösser als  $l_1 - l_2$ , so dass die sich ergebende Differenz

$$\Delta l_\beta = \Delta l - (l_1 - l_2)$$

von der linearen Wärmeausdehnung stammt. Aus der linearen Wärmeausdehnung folgt hinwiederum, dass

$$\Delta l_\beta = \beta l_{T_1} (T_2 - T_1)$$

ist. Dies führt zu

$$\beta = \frac{\Delta l_\beta}{l_{T_1}(T_2 - T_1)} \quad (20)$$

Die in der dritten Spalte von Tabelle 2. angegebenen  $\beta$ -Werte wurden auf Grund der Formel (20) bestimmt. Bei den Berechnungen fanden die Angaben der hier folgenden Tabellen 3. und 4. Verwendung.

Tabelle 3.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{p,T} \text{ in kgGewicht/cm}$$

T	$\lambda = 0,976$	0,934	0,880	0,780
293	25,1	29,3	32,4	37,8
308	26,0	30,3	33,4	38,6
323	26,5	31,3	34,35	39,2
338	27,3	32,35	36,0	41,4

Tabelle 4.

F, kgGewicht	$\lambda$	$\Delta l$ , cm
0,5	0,976	0,0136
1,5	0,934	0,0171
3,0	0,880	0,0208
6,0	0,780	0,0275

$\Delta l$  bedeutet in Tabelle 4 die Änderung der Höhe für eine Temperaturänderung von  $T_2 - T_1 = 338 \text{ K}^6 - 293 \text{ K}^0$ .

Bei dieser Berechnung ist jedoch in Betracht zu ziehen, dass die Gleichung (20) nur bis zu kleinen, ungefähr 20% betragenden Verformungen zu Recht besteht, d. h. insofern als die Elastizitätskonstante noch kaum eine Veränderung mit der Verformung erleidet.

Aus Tabelle 2. ist zu ersehen, dass die  $\beta$ -Werte bei kleinen Verformungen ungefähr bis zum Wert von  $\lambda = 0,88$ , d. h. bis zu einer 12%-igen Kompression übereinstimmen, darüber hinaus sind die zwischen den auf zwei verschiedene Arten berechneten Werten auftretenden Abweichungen von entgegengesetzter Richtung. Bei diesen Berechnungen wurde vorausgesetzt, dass  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = 0$  ist. Aus der Übereinstimmung der  $\beta$ -Werte lässt sich der Schluss ziehen, dass diese Annahme zutrifft. Dies bedeutet, dass im Falle geringer Verformungen  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T}$  sowohl bei Kompression, als auch bei Streckung verschwindet.

#### *Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur*

Aus den vorgenommenen Messungen folgt des weiteren, dass die Elastizitätskonstante mit der Temperatur zunimmt (Tabelle 3). Aus Abbildung 2. ist ersichtlich, dass innerhalb der Messfehlergrenzen die Elastizitätskonstante mit steigender Temperatur linear zunimmt, so wie dies schon durch G. M. Bartenjew auf Grund seiner Streckungsversuche festgestellt wurde. Diese Zunahme ergibt sich übrigens auch schon aus Gleichung (18). Obwohl sich diese Gleichung unmittelbar auf den Modul bezieht, erstreckt sich ihre Gültigkeit doch auch

auf die Elastizitätskonstante, da letztere sich vom Modul nur durch einen von den Dimensionen des Körpers abhängigen Faktor unterscheidet. Zwischen beiden Grössen besteht nämlich folgender Zusammenhang :

$$M = R \cdot \frac{l}{q}$$

Im vorliegenden Falle waren  $q = 1 \text{ cm}^2$  und  $l = 1 \text{ cm}$ , folglich stimmen die Zahlenwerte der Elastizitätskonstanten mit denen der Elastizitätsmoduli überein.

Die auf Grund der Gleichung (18) berechneten Modulwerte sind in Tabelle 5. angeführt und stehen bis zu  $\lambda \approx 0,8$  mit den gemessenen Moduli in gutem Einklang.

Tabelle 5.

	M gemessen	M berechnet
	T = 293 K°	
0,988	24,0 kgGewicht/cm <sup>2</sup>	21,6 kgGewicht/cm <sup>2</sup>
0,976	25,1    „	22,2    „
0,934	29,3    „	24,3    „
0,880	32,4    „	27,7    „
0,780	37,8    „	36,6    „
0,540	54,6    „	96,0    „

Diese Tabelle bezeugt gleichfalls, dass die Gleichungen (11) bzw. (18) für kleine Verformungen Gültigkeit besitzen, und dass Abweichungen nur bei grösseren Verformungen auftreten.

Ausser Obigem folgt aus Gleichung (18) auch noch, dass der Quotient der bei  $T_1$  bzw. bei  $T_2$  gemessenen Moduli

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

ist. Ist  $T_2 = 338 \text{ K}^\circ$  und  $T_1 = 293 \text{ K}^\circ$ , dann ergibt sich das berechnete Verhältnis zu 1,15. Aus den Versuchsdaten hingegen errechnet sich der Mittelwert dieses Verhältnisses zu 1,1. Diese Übereinstimmung beweist, dass der Modul in Übereinstimmung mit der vorhergehend erwähnten Feststellung von G. M. Bartenjew mit der absoluten Temperatur linear zunimmt.

Aus den angestellten Untersuchungen geht hervor, dass die von Bartenjew abgeleitete Gleichung meinen Messungen gemäss auch bei Kompression bis zu einer etwa 20%-igen Verformung gültig ist. Grössere Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Werten treten nur bei diese Grenze überschreitenden Verformungen auf. Ausserdem konnte auch festgestellt werden, dass bei kleinen Verformungen in der inneren Energie auch bei Kompression keine Veränderung auftritt.

Schliesslich möchte ich nicht verabsäumen, auch an dieser Stelle dem Leiter des Zentralforschungslaboratoriums für die Gummiindustrie, Prof. Géza Schay, der meine Arbeit mit wertvollen Ratschlägen förderte und die Ausführung der Experimente in dem unter seiner Führung stehenden Laboratorium ermöglichte, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Gleichzeitig danke ich auch Ingenieur Hugó Macskássy, welcher meine Aufmerksamkeit auf die Abhandlungen von G. M. Bartenjew lenkte.

### ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Abhandlung wurden die von Elliot und Lippmann, G. Gee und G. M. Bartenjew abgeleiteten, auf die Elastizität des Gummis bezüglichen thermodynamischen Zusammenhänge einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Es konnte festgestellt werden, dass beide Zusammenhänge ein und dasselbe besagen, wobei jedoch die durch G. M. Bartenjew abgeleitete Gleichung ein allgemeineres Bild über das thermische Verhalten des Gummis gibt.

Um feststellen zu können, ob im Falle einer Kompression die aufgestellten Gleichungen gültig sind, und bis zu welchen prozentualen Kompressionen  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = 0$  ist, wurden eine Reihe von Messungen angestellt. Es zeigte sich, dass sich die innere Energie bis zu einer Kompression von ungefähr 20% nicht verändert, und dass bis zu dieser Kompression die Gleichung von G. M. Bartenjew gut zu verwenden ist. Bei obigen Messungen wurde  $\beta$  aus der Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstante bestimmt. Es konnte weiter bewiesen werden, dass der Elastizitätsmodul auch im Falle von Kompression mit der absoluten Temperatur linear wächst.

### SCHRIFTTUM

1. *Wiegand und Schneider* : I. R. I. Trans. 1934. X. 234.
2. *Elliot und Lippmann* : Rubber Chem. Technol. 1944. XVII. 597.
3. *G. Gee* : Rubber Chem. Technol. 1947. XX. 442.
4. *Meyer und Ferri* : Rubber Chem. Technol. 1935. VIII. 319.
5. *Guth* : Rubber Chem. Technol. 1941 XIV. 596.
6. *Anthony, Caston und Guth* : Rubber Chem. Technol. 1943. XVI. 297.
7. *G. M. Bartenjew* : Kolloidnij Journ. 1950. XII. 81.
8. *G. M. Bartenjew* : Kolloidnij Journ. 1950. XII. 241.
9. *Wall* : Rubber Chem. Technol. 1942. XV. 806.

### ДААННЫЕ О ТЕРМОЭЛАСТИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ РЕЗИНЫ

Пэтэр Сёр

(Центральный Исследовательский Институт Резиновой Промышленности, Будапешт.)

Поступило : 24. III. 1951.

### ВЫВОДЫ

Автор сравнивал термодинамические связи упругости резины, найденные Элиотом и Липменом, Г. Ги и Г.М. Бартенвьевым. Установил, что обе связи выражают то-же самое, только с той разницей, что уравнение, полученное Г. М. Бартенвьевым характеризует в более общем виде термоэластическое поведение резины.

Автор произвел измерения для определения того, что полученные уравнения действительны-ли в случае сжатия, и что  $\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{p,T}$  до какого процентного сжатия равен нулю. Обнаружил, что внутренняя энергия не меняется примерно до 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-го сжатия, и что уравнение Бартеньева хорошо применимо до той же степени сжатия. При указанных измерениях  $\beta$  определялась из температурных изменений константы упругости.

Автор доказал, что даже модуль в случае сжатия увеличивается линейно по мере изменения абсолютной температуры.



# INVESTIGATIONS ON CATALYSTS. IX.\*

## CATALYTIC HYDROGENATION OF ACETYLENE DERIVATIVES

ZOLTÁN CSÜRÖS, ISTVÁN GÉCZY and JÁNOS POLGÁR

(Experiments performed in the years 1945—1947\*\* in the Org. chem. Technol. Institute of the  
Technical University, Budapest)

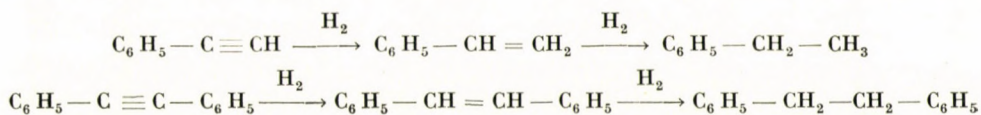
*Received : 11. V. 1951.*

The problem of the catalytic hydrogenation of acetylene derivatives was studied by many research workers. These investigations are also very interesting from a theoretical point of view since acetylene and its derivatives are capable to absorb consecutively two moles  $H_2$ . Many experiments were performed in order to establish the so-called partial hydrogenation (catalytic semi-hydrogenation), respectively to determine the proper conditions under which such reactions take place.

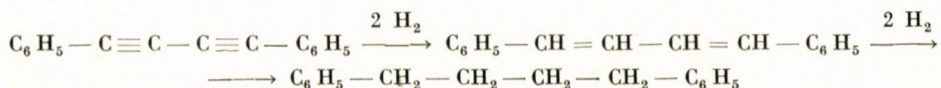
*Paal* and his co-workers made a detailed study of the hydrogenation of acetylene derivatives which gradually absorb  $H_2$  in two consecutive steps. This process slows down considerably after the absorption of one mole  $H_2$  as affirmed by the shape of the so-called hydrogenation curve of acetylene derivatives shown in Fig. 1. [1].

From among the acetylene derivatives, the acetylene hydrocarbons (phenyl-acetylene, tolane, diphenyl-acetylene, etc.) and acetylene-alcohols were the main objects of study [2, 3].

In connection with these investigations *Kelber* and *Schwartz* observed that the catalytic hydrogenation of phenyl-acetylene dissolved in acetic acid at first yields styrene, then ethylbenzene. A similar treatment of tolane produces stilbene, then dibenzyl [4].



From diphenyl-diacetylene through  $\alpha, \delta$ -diphenyl-butadiene  $\alpha, \delta$ -diphenyl-butane can be obtained [4]:

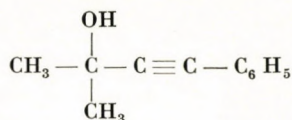


According to *Salkind* and *Kwapichewsky* the behaviour of acetylene alcohols is quite similar. Thus e. g. dimethyl-diphenyl-butine-diol can be converted in two steps into unsaturated, then into saturated glycol [5]. Moreover, as a

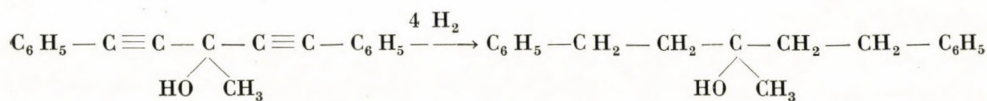
\* *Z. Csűrös* and *Z. Hajós* : Investigations on catalysts. VIII. Acta Chim. Hung. 1, 359 (1951).

\*\* *J. Polgár* : Dissertation, (Budapest) January 1948.

result of the numerous substitutions the capacity to react increases in 2-methyl-4-phenyl-3-butene-2-ol



to the extent that it immediately takes up  $2\text{H}_2$  and is converted directly into saturated alcohol [6]. *Salkind* likewise found a direct conversion into a saturated derivative when hydrogenating catalytically 3-methyl-1,5-diphenyl-penta-1,4-dien-3-ol [6]:



When the hydrogenation was interrupted after the absorption of 1 mole H besides both the original unsaturated alcohols saturated alcohol was found present in the product. "When hydrogenating these triple bond glycols the reaction speed generally increases parallel to the amount of catalyst applied, at times, however, the speed appears to be completely independent" — states *Salkind* [8].

Certain abnormality can be observed in the hydrogenation of acetylene carboxylic acids. It is surprising to find contradictory statements in the literature even regarding the hydrogenation of one of the simplest acetylene carboxylic acids, sometimes by the very same author. *Paal* and *Hartmann* [9] state that cinnamic acid is formed when hydrogenating phenylpropionic acid, and cinnamic acid is converted to hydrocinnamic acid upon further hydrogenation. However, 9 years later *Paal* and *Schwartz* [10] assert that cinnamic acid is obtained in poor yield as a result of hydrogenation of phenyl-propionic acid, and they add that the hydrogenation does not go as far as to produce hydrocinnamic acid.

Essentially the purpose of our investigations was to clear this contradiction. Therefore, we studied the behaviour of aliphatic, respectively of aromatic acetylene carboxylic acids (acetylene dicarboxylic acid, isopropyl-acetylene-carboxylic acid, phenyl-propionic acid) during hydrogenation in a first series of experiments. In a second series the behaviour of aliphatic, respectively aromatic acetylene hydrocarbons (isopropyl-acetylene, phenylacetylene) corresponding to the afore mentioned compounds was examined during hydrogenation.

*Bourguet* [11] observed that amongst the mentioned compounds the acetylene-dicarboxylic acid is converted to maleic acid, then further to succinic acid when hydrogenated in an aqueous solution or in a water-ethylacetate mixture, in the presence of colloidal Pd as catalyst. The data from available literature do not mention any hydrogenation of isopropyl-acetylene carboxylic acid nor of isopropyl-acetylene. The hydrogenation of phenylacetylene — as



mentioned before — was already studied by *Salkind* [6] and *Kelber* and *Schwartz* [4] in detail.

Colloidal Pd [12] and Pd on bone black [13] were applied as catalysts in our experiments. The apparatus used in our investigations was identical to the semi-micro apparatus applied and described repeatedly in our former papers [14].

When hydrogenating phenyl-propionic acid, acetylene-dicarboxylic acid and isopropyl-acetylene-dicarboxylic acid in an aqueous solution, in the form of the respective sodium salts, in the presence of colloidal Pd, we observed that the actual hydrogen absorption remains considerably below the value of 2 moles  $H_2$  calculated theoretically (*cf.* Figures 2, 3, 4 and points *a*, *b* and *c* of series of experiments No. 1). We also observed that the "step-like" shape of hydrogenation curves of this type can be classified as a limit case only. Both steps may be more or less indistinct in certain cases and this leads to a slight flexion point in the hydrogenation curve.

We attributed these phenomena to the presence of carboxyl radical, based on the well known fact that carboxyl radicals close to the acetylene group have strong reactivity and are susceptible to various conversions (as decarboxylation [15], polymerisation [16], etc).

To affirm our hypothesis we hydrogenated in a similar manner — in the presence of colloidal Pd —, phenylacetylene in alcoholic and iso-propyl-acetylene in glacial acetic acid solution. The hydrogenation was performed quite readily until the absorption of 2 moles  $H_2$  calculated theoretically for both phenylacetylene and isopropyl-acetylene. As expected, the absorption of the first mole  $H_2$  was faster, whereas the second mole was absorbed slower (*cf.* Figures 5, 6 and points *a*, *b* of series of experiments No. II).

As previously stated, acetylene carboxylic acid very readily loses  $CO_2$  when heated. Thus we assumed in explaining our experimental results that in the presence of colloidal Pd catalyst of large surface the process takes place without any heating.

According to our hypothesis the fact that acetylene carboxylic acids do not absorb 2 moles  $H_2$  is only an apparent phenomenon due to certain experimental conditions. During (respectively besides) the catalytic hydrogenation a decarboxylation process also occurs. Therefore the apparent volume decrease of  $H_2$  observed at the termination of the experiment is the result of the difference between the volume of  $H_2$  absorbed and  $CO_2$  developed.

To prove our hypothesis we hydrogenated the mentioned carboxylic acids in a strongly alkaline medium free of  $CO_2$ . The process of hydrogenation was readily performed until the absorption of both moles  $H_2$  as shown by the hydrogenation curves (*cf.* Figures 7, 8, 9 and points *a*, *b* and *c* of experiment series No. III).

In order to detect decarboxylation we coagulated Pd catalyst in the hydrogenated solutions by heating, then we filtered the liquid, treated the filtrate with baryte water and compared the liquid to a blank test. The formation of a precipitate affirmed the presence of decarboxylation when hydrogenating acetylene carboxylic acids by the application of colloidal Pd as catalyst.

We examined further whether similar phenomena occur in the presence of catalyst precipitated on a carrier as e. g. Pd on bone black. Phenyl-propionic acid was chosen as a substance for these experiments.

We found that phenyl-propionic acid when hydrogenated in alcoholic solution in the presence of a catalyst consisting of Pd on bone black does not absorb two moles  $H_2$  (Experiment No. IV). No absorption of 2 moles  $H_2$  was observed in an alkaline medium in the presence of Pd on bone black catalyst — contrary to the behaviour observed by the use of colloidal Pd catalyst — (points *a* and *b* of series of experiments No. V.) when hydrogenated in an aqueous or alcoholic solution. When the solution hydrogenated under alkaline conditions was filtered to remove Pd on bone black and the filtrate tested by addition of baryte water, the presence of  $CO_2$  could not be detected.

It is quite clear from these facts that even under such conditions a certain side reaction occurs during hydrogenation. The tests applied affirm, however, that in this case the side reaction is not decarboxylation but a reaction of another type.

For a more accurate clarification of this problem we hydrogenated phenyl-propionic acid in glacial acetic acid medium as well, applying Pd on bone black as catalyst. We observed that the absorption of  $H_2$  was reduced almost to one mole (point *c* in Experiment No. V.).

Data of literature suggest [16] that in case of phenyl-propionic acid the considerable decrease of hydrogen absorption during the process of hydrogenation is due to dimerisation or probably to the effect of Pd on bone black catalyst.

This assumption appears to be strengthened by the observation that the decrease of  $H_2$  is less in an acidic medium (where the rate of dimerisation is higher according to data of literature) than in an alkaline medium.

According to our supposition the  $H_2$  absorption should be still less if phenyl-propionic acid is allowed to stand for longer or shorter periods in an alkaline, respectively in an acidic medium with Pd on bone black — immediately prior to hydrogenation — since this treatment should increase the rate of dimerisation. Therefore we allowed phenyl-propionic acid with Pd on bone black in acetic acid, respectively in alkaline medium to stand for 48 hours (*cf.* *a* and *b* of series of experiments No. VI.), respectively we shook it for 6 hours (*c* and *d* of series of experiments No. VI.) before starting hydrogenation. As a result the quantity of hydrogen absorbed was considerably reduced and at times did not amount to 20—33% of the theoretical value (experiments *a* and *b*).

It is interesting to note that the last series of experiments was also performed with cinnamic acid and resulted in a similar high decrease in hydrogen absorption.

It can be determined by the results of our experiments that Pd on bone black does not only act as a hydrogenating catalyst on phenyl-propionic acid but under suitable conditions as a dimerising (eventually polymerising) catalyst as well.

We proved in our former papers [7, 14] that by changing the amount of catalyst certain selectivity can be attained provided the catalyst catalyses simultaneously more than one hydrogenation processes which take place at approximately equal velocities. Therefore we examined whether certain selectivity could be attained in this case as well by changing the amount of catalyst applied (although here only one of the processes is actually hydrogenation). We succeeded in observing a *definite correlation of the amount of hydrogen absorbed to the amount of catalyst applied*. This proves that the side reaction is more or less pronounced as related to the actual hydrogenation process which can be affected by changing the amount of catalyst applied.

We plotted a curve on the basis of experiments with changing amounts of catalysts (cf. Figure 10, series of experiments No. VII.). One of the coordinates in this graph denotes the absorption of hydrogen in ml, the other the amount of catalyst applied in grams. This graph affirms that the correlation of the amount of catalyst applied to the quantity of hydrogen absorbed follows a typical maximum-minimum curve. This phenomenon shows again that certain selectivity can be attained between the hydrogenation process and the side reactions by changing the quantity of catalyst applied. Both the actual process and the phenomenon should require further investigations.

## EXPERIMENTAL

### Description of the series of experiments

#### Experiment No. I.

a.) *Hydrogenation of phenyl-propionic acid with colloidal Pd.* We prepared a 0,1 mol aqueous solution of phenyl-propionic acid ( $C_6H_5-C \equiv C-COOH$ ) by dissolving 1,46 g. (= 0,01 mol) of the substance and 0,40 g. NaOH in distilled water by heating and completed this solution in a measuring flask to 100 ml. We hydrogenated 5,0 ml. of this stock solution in a total volume of 15 ml.

Catalyst : 2,5 ml. colloidal Pd.

5 ml. stock solution and 7,5 ml. distilled water.

Theoretically calculated  $H_2$  absorption : 12,5 respectively 25,0 ml.

Absorbed  $H_2$  : 16,5 ml.

Period of hydrogenation : 120 minutes.

*Amounts of H<sub>2</sub> absorbed at 5 minute intervals (cf. Figure 2):*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
5	1,8	65	12,7
10	3,2	70	13,2
15	4,5	75	13,5
20	5,5	80	14,0
25	6,3	85	14,5
30	7,0	90	15,0
35	7,5	95	15,5
40	8,0	100	15,7
45	8,5	105	15,8
50	9,5	110	15,9
55	10,5	115	16,0
60	11,5	120	16,0

*b.) Hydrogenation of acetylene-dicarboxylic acid with colloidal Pd.* A 0,1 molar solution of acetylene-dicarboxylic acid was prepared by dissolving 1,14 g. (0,01 mole) of the acid and 1,06 g. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in distilled water, heating, and completing the solution to 50 ml. Then 10 ml. of this solution was hydrogenated in a total volume of 15 ml. The readings were made by means of a 250 ml. hydrogenating burette.

Catalyst : 1,5 ml. colloidal Pd.

10 ml. solution and 3,5 ml. distilled water.

H<sub>2</sub> absorption calculated : 100 ml. H<sub>2</sub>.

Absorbed : 90 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period : 90 minutes.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 5 minute intervals (cf. Fig. 3)*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
5	12,5	55	71,2
10	20	60	75
15	30	65	78,6
20	37	70	81,5
25	42	75	83,7
30	45	80	85,0
35	50	85	86,3
40	55	90	87,5
45	65	95	87,5
50	68,7	100	87,5

*c.) Hydrogenation of isopropyl-acetylene carboxylic acid with colloidal Pd.* Weighed: 0,134 g. (0,01 mole) of the sodium salt of isopropyl-acetylene carboxylic acid in 10 ml. water and further 2,5 ml. water.

Catalyst : 2,5 ml. colloidal Pd.

H<sub>2</sub> absorption calculated : 25, respectively 50 ml. H<sub>2</sub>.

Absorbed : 42 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period : 100 minutes.

Amount of  $H_2$  absorbed at 10 minute intervals (cf. Fig. 4):

Time, minutes	$H_2$ ml.	Time, minutes	$H_2$ ml.
10	9,3	60	29,8
20	14,8	70	35,3
30	18,6	80	38,4
40	20,4	90	39,7
50	21,7	100	39,8
55	24,9		

## Experiment No. II.

a.) Hydrogenation of phenyl-acetylene with colloidal Pd.

Weighed: 0,2 g. phenyl-acetylene.

Solvent: 12,5 ml. alcohol.

Catalyst: 1,5 ml. colloidal Pd.

$H_2$  absorption calculated: 50, respectively 100 ml.  $H_2$ .

Absorbed: 98 ml.  $H_2$ .

Total hydrogenation period: 18 hours.

 Amount of  $H_2$  absorbed at one hour intervals (cf. Fig. 5):

Time, hours	$H_2$ ml.	Time, hours	$H_2$ ml.
1	8,8	10	62,5
2	18,8	11	68,8
3	25,0	12	78,8
4	31,2	13	85,0
5	37,5	14	90,85
6	43,8	15	93,7
7	46,2	16	96,2
8	47,5	17	97,5
9	53,7	18	98,2

b.) Hydrogenation of isopropyl-acetylene with colloidal Pd.

Weighed: 0,34 g. isopropyl-acetylene.

Solvent: 10 ml. glacial acetic acid.

Catalyst: 3,0 ml. colloidal Pd.

$H_2$  absorption calculated: 125, respectively 250 ml.  $H_2$ .

Absorbed: 248 ml.  $H_2$ .

Total hydrogenation period: 11 hours.

 Amount of  $H_2$  absorbed (cf. Fig. 6):

Time, hours	$H_2$ ml.	Time, hours	$H_2$ ml.
0,5	30	6	185
1	50	7	210
2	90	8	225
3	110	9	235
3,5	120	10	245
4	135	11	248
5	155		

*Experiment No. III.*

a.) *Hydrogenation of phenyl-propionic acid in a strong alkaline medium.*

Weighed: 5 ml. of a 0,1 molar aqueous solution of phenyl-propionic acid and 2,5 ml. 0,1 *N* NaOH solution.

Catalyst: 2,5 ml. colloidal Pd.

H<sub>2</sub> absorption calculated: 12,5, respectively 25 ml. H<sub>2</sub>.

Absorbed: 12,5, respectively 25 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period: 55 minutes.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 5 minute intervals (cf. Fig. 7):*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
5	5	25	15
10	8,2	30	18,5
15	11	35	21,0
20	12,5	40	23 0
22,5	14,0	45	24,0
		50	24,5
		55	25,0

b.) *Hydrogenation of acetylene-dicarboxylic acid in a strong alkaline medium.*

Weighed: 0,228 g. acetylene-dicarboxylic acid and 0,70 g NaOH.

Solvent: 10 ml. water.

Catalyst: 1,5 ml. colloidal Pd.

H<sub>2</sub> absorption calculated: 50, respectively 100 ml. H<sub>2</sub>.

Absorbed: about 3 per cent over the theoretical values.

Total hydrogenation period: 55 minutes.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 5 minute intervals (cf. Fig. 8):*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
5	18	35	83
10	30	40	90
15	43	45	97
20	50	50	101
25	38	55	103
30	71		

c.) *Hydrogenation of isopropyl-acetylene-carboxylic acid in a strong alkaline medium.*

Weighed: 0,134 g. of the sodium salt of isopropyl-acetylene-carboxylic acid.

Solvent: 10 ml. 0,1 *N* NaOH.

Catalyst: 2,5 ml. colloidal Pd.

H<sub>2</sub> absorption calculated: 25, respectively 50 ml. H<sub>2</sub>.

Absorbed: 50,5 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period: 50 minutes.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 5 minute intervals (cf. Fig. 9):*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time minutes	H <sub>2</sub> ml.
5	11,6	25	28,6
10	17,0	30	33,6
15	21,4	35	38,4
17,5	23,1	40	42,7
20	25,0	45	45,8
22,5	26,2	50	50,5

*Comparison test to detect decarboxylation:*

The hydrogenated solutions were heated on the water bath at 40—50° for 5—10 minutes, simultaneously placing a U-shaped tube filled with KOH on the tube of the hydrogenation vessel. The catalyst precipitated under the effect of heating. We allowed the liquid to stand. After sedimentation and cooling the supernatant clear liquid was poured into a saturated aqueous solution of Ba(OH)<sub>2</sub>. The appearance of a slight precipitate shows the presence of CO<sub>2</sub>. A blank test run simultaneously showed no precipitation.

*Experiment No. IV.*

Weighed: 5 ml of a 0,1 molar alcoholic solution of phenyl-propionic acid (prepared by dissolving 1,46 g. = 0,01 mole acid in alcohol and completing to 100 ml.) and 10 ml. ethanol.

Catalyst: 0,3 g. Pd precipitated on bone black.

H<sub>2</sub> absorption calculated: 12,5, respectively 25 ml. H<sub>2</sub>.

Absorbed: 15,5 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period: 22 minutes.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 2 minute intervals:*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
2	1,5	14	12,4
4	3,5	16	14,1
6	5,2	18	15,1
8	7,1	20	15,4
10	8,8	22	15,5
12	10,6	24	15,5

*Experiment No. V.*

a.) *Hydrogenation of phenyl-propionic acid in alkaline medium with Pd on bone black.*

Weighed: 5 ml. of 0,1 molar aqueous alkaline solution of phenyl-propionic acid and 10 ml. 10% aqueous NaOH solution.

Catalyst: 0,5 g. Pd precipitated on bone black.

H<sub>2</sub> absorption calculated: 12,5, respectively 25 ml. H<sub>2</sub>.

Absorbed: 16,0 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period: 3 hours.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 10 minute intervals :*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
10	0,9	100	9,6
20	2,0	110	10,2
30	3,1	120	11,0
40	4,2	130	12,1
50	5,1	140	13,1
60	6,2	150	14,0
70	7,1	160	14,9
80	8,1	170	15,4
90	9,2	180	16,0

*b.) Hydrogenation of phenyl-propionic acid in an alcoholic alkaline medium.*

Weighed : 5 ml. of a 0,1 molar alcoholic alkaline solution of phenyl-propionic acid and 10 ml 5% alcoholic KOH.

Catalyst : 0,5 ml. Pd on bone black.

H<sub>2</sub> absorption calculated : 12,5, respectively 25 ml. H<sub>2</sub>.

Absorbed : 14,5 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period : 35 minutes.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 2 minute intervals :*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
2	1,3	16	12,4
4	3,1	18	13,2
6	4,8	20	13,8
8	6,7	22	14,2
10	8,5	25	14,3
12	10,3	30	14,4
14	11,5	35	14,5
		40	14,5

*c.) Hydrogenation of phenyl-propionic acid in glacial acetic acid.*

Weighed : 5 ml. of a 0,1 molar solution of phenyl-propionic acid in glacial acetic acid, further 10 ml. glacial acetic acid.

Catalyst : 0,3 g. Pd on bone black.

H<sub>2</sub> absorption calculated : 12,5, ml., respectively 25 ml. H<sub>2</sub>.

Absorbed : 11,3 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period : 68 minutes.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 2 minute intervals :*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
2	2	24	9,7
4	4,1	26	9,9
6	5,0	28	10,1
8	5,7	30	10,4
10	6,6	36	10,6
12	7,3	46	10,9
14	7,8	50	11,0
16	8,3	56	11,1
18	8,8	60	11,2
20	9,2	68	11,3
22	9,5	70	11,3



*Experiment No. VI.*

*a.) Hydrogenation of phenyl-propionic acid previously kept in glacial acetic acid.*

We placed 5 ml. of a 0,1 molar glacial acetic acid solution of phenyl-propionic acid, 5 ml. glacial acetic acid and 0,1 g. Pd on bone black catalyst in the hydrogenating apparatus and allowed the mixture to stand for 48 hours in air, then performed the catalytic hydrogenation as usual.

Absorbed : 4,2 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period : 24 minutes.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 2 minute intervals :*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
2	0,7	18	5,5
4	1,3	20	5,8
6	2,1	22	5,9
8	2,7	24	6,0
10	3,2	26	6,0
12	3,7	28	6,0
14	4,3		
16	4,9		

The amount of H<sub>2</sub> adsorbed by the catalyst is in this experiment included in the observed values. The quantity of H<sub>2</sub> actually absorbed by phenyl-propionic acid was obtained by running a blank test and deducting the amount of H<sub>2</sub> adsorbed by the catalyst.

The blank test consisted of 10 ml. glacial acetic acid and 0,1 g. Pd on bone black which were hydrogenated as usual. The quantity of H<sub>2</sub> absorbed by this mixture was 1,8 ml.

*Thus the amount of H<sub>2</sub> actually absorbed by phenyl-propionic acid equals 4,2 ml.*

*b.) Hydrogenation of phenyl-propionic acid previously kept in alkali.*

We placed 5 ml. of a 0,1 molar aqueous alkaline solution of phenyl-propionic acid, 5 ml. alcohol and 0,1 g. Pd on bone black catalyst in the hydrogenating apparatus and allowed the mixture to stand for 48 hours in air, then performed the catalytic hydrogenation as usual.

Absorbed : 8,3 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period : 90 minutes.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed :*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
2	0,8	50	9,0
4	1,6	55	9,3
6	2,3	60	9,5
8	2,9	65	9,6
10	3,5	70	9,7
15	4,7	75	9,8
20	5,9	80	10,6
25	7,0	85	10,7
30	8,0	90	10,8
35	8,3	95	10,8
40	8,6		
45	8,8		

On the basis of blank tests, the amount of H<sub>2</sub> adsorbed by the catalyst until complete saturation was 2,5 ml.

*Therefore the amount of H<sub>2</sub> absorbed during hydrogenation by phenyl-propionic acid equals 8,3 ml.*

c.) *Hydrogenation of alkaline solution of phenyl-propionic acid with catalyst which have been stirred prior to hydrogenation.*

We placed 5 ml. of a 0,1 molar aqueous alkaline solution of phenyl-propionic acid, 5 ml. alcohol and 0,1 g. Pd on bone black catalyst in the hydrogenating apparatus and stirred the mixture for 6 hours in air, then performed the hydrogenation.

Absorbed : 8,9 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period : 90 minutes.

Calculated H<sub>2</sub> absorption : 25 ml. H<sub>2</sub>.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 5 minute intervals :*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
5	1,5	50	7,2
10	2,5	55	7,6
15	3,5	60	8,4
20	3,9	65	9,2
25	4,4	70	10,0
30	5,0	75	10,8
35	5,6	80	11,2
40	6,6	85	11,3
45	7,2	90	11,4

The quantity adsorbed by the catalyst until complete saturation amounted to 2,5 ml. H<sub>2</sub> (cf. the blank test run in experiment b).

*Therefore the amount absorbed during the hydrogenation of phenyl-propionic acid equals 8,9 ml. H<sub>2</sub>.*

d.) *Hydrogenation of a glacial acetic acid solution of phenyl-propionic acid with catalyst which have been stirred prior to hydrogenation.*

We placed 5 ml. of a 0,1 molar glacial acetic acid solution of phenyl-propionic acid, 5 ml. glacial acetic acid and 0,1 g. Pd on bone black catalyst in the hydrogenating apparatus and stirred the mixture for 6 hours in air then performed the hydrogenation.

Absorbed : 4,8 ml. H<sub>2</sub>.

Total hydrogenation period : 30 minutes.

Calculated H<sub>2</sub> absorption : 25 ml.

*Amount of H<sub>2</sub> absorbed at 2 minute intervals :*

Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.	Time, minutes	H <sub>2</sub> ml.
2	0,6	18	5,6
4	1,2	20	5,9
6	2,0	22	6,2
8	2,6	24	6,3
10	3,2	26	6,4
12	3,8	28	6,5
14	4,4	30	6,6
16	4,9	32	6,6

On the basis of blank tests in experiment a) the quantity of H<sub>2</sub> adsorbed amounted to 4,8 ml.

#### *Experiment No. VII.*

*Hydrogenation of phenyl-propionic acid by applying varying amounts of Pd on bone black catalyst.*

Weighed : 5 ml. of a 0,1 molar alcoholic solution of phenyl-propionic acid.

Solvent : 10 ml. ethanol.

Catalyst : 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7 g Pd on bone black.  
 Calculated  $H_2$  absorption : 12,5, respectively 25 ml  $H_2$ .

Amount of  $H_2$  absorbed until completion of hydrogenation (cf. Fig. 10) :

Quantity of catalyst applied :	Amount of $H_2$ absorbed :
g.	ml.
0,1	16,9
0,2	16,7
0,3	15,5
0,4	16,0
0,5	15,7
0,6	15,0
0,7	14,5

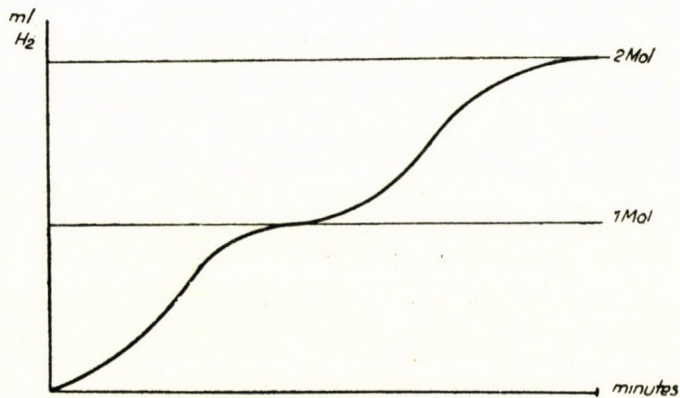


Fig. 1.

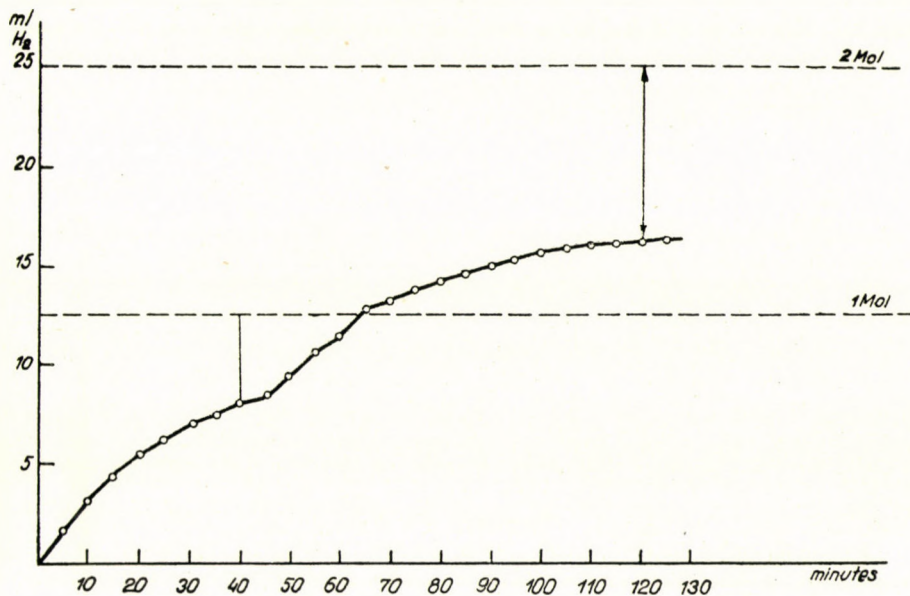


Fig. 2. Hydrogenation curve of phenyl-propionic acid in a neutral medium

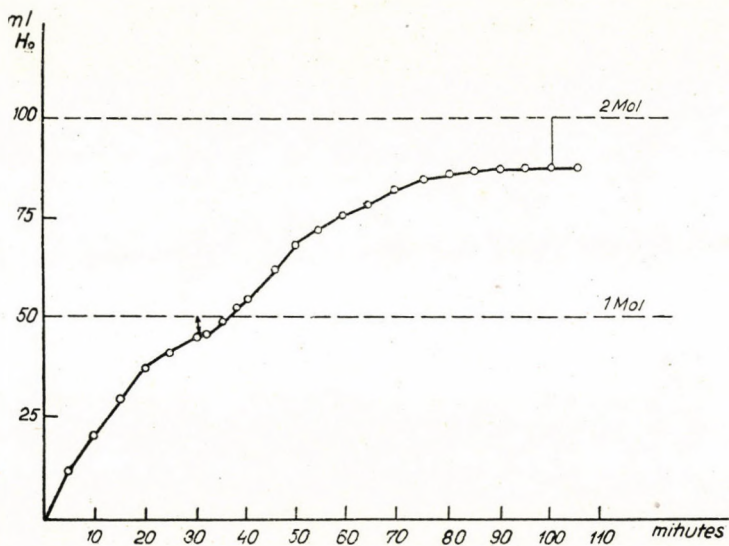


Fig. 3. Hydrogenation of acetylene-dicarboxylic acid in a neutral medium

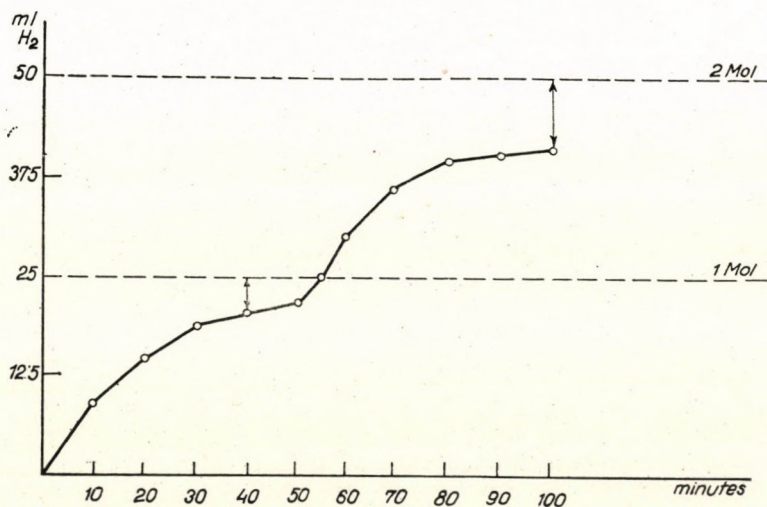


Fig. 4. Hydrogenation curve of isopropyl-acetylene-carboxylic acid in a neutral medium

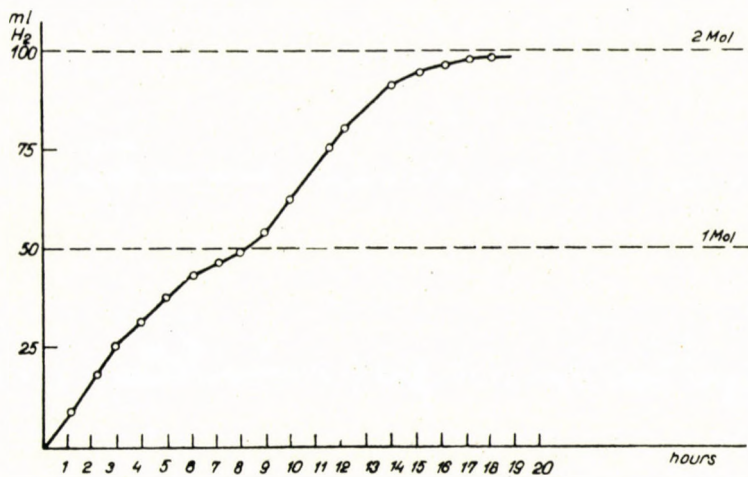


Fig. 5. Hydrogenation curve of phenyl-acetylene.

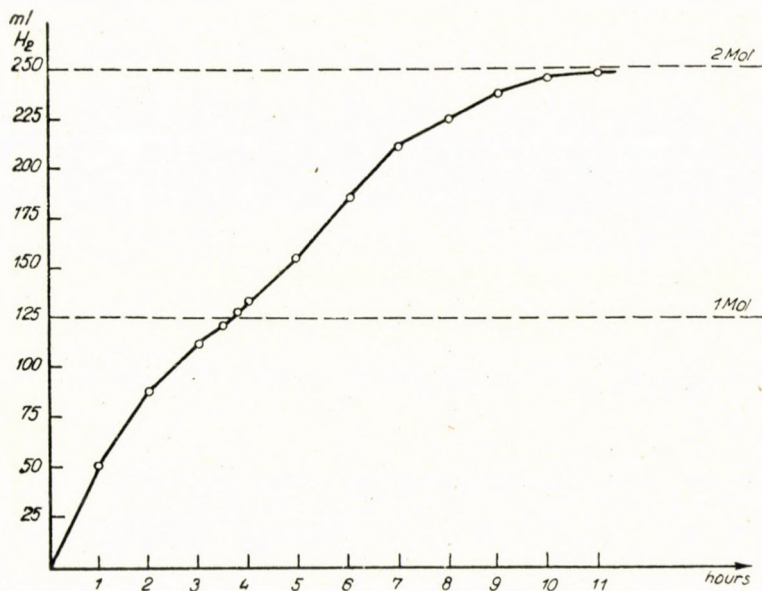


Fig. 6. Hydrogenation curve of isopropyl-acetylene

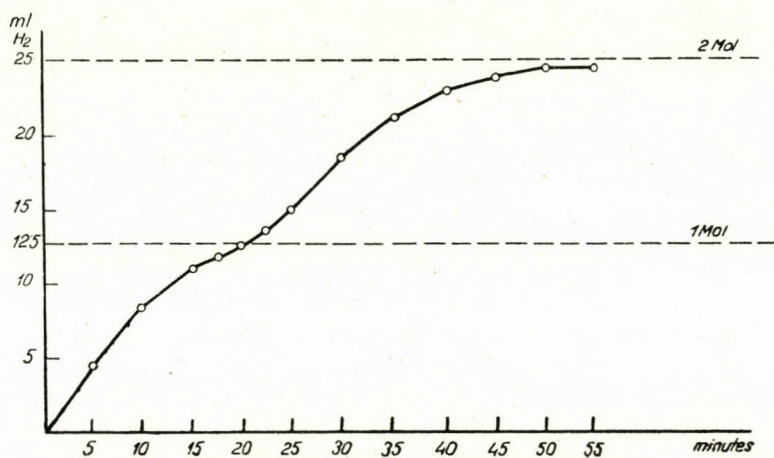


Fig. 7. Hydrogenation of phenyl-propionic acid in a strong alkaline medium

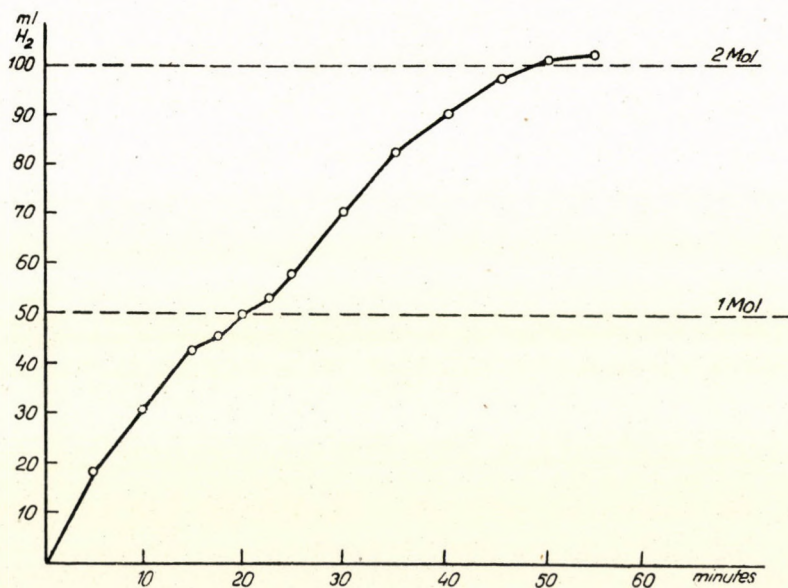


Fig. 8. Hydrogenation of acetylene-dicarboxylic acid in a strong alkaline medium

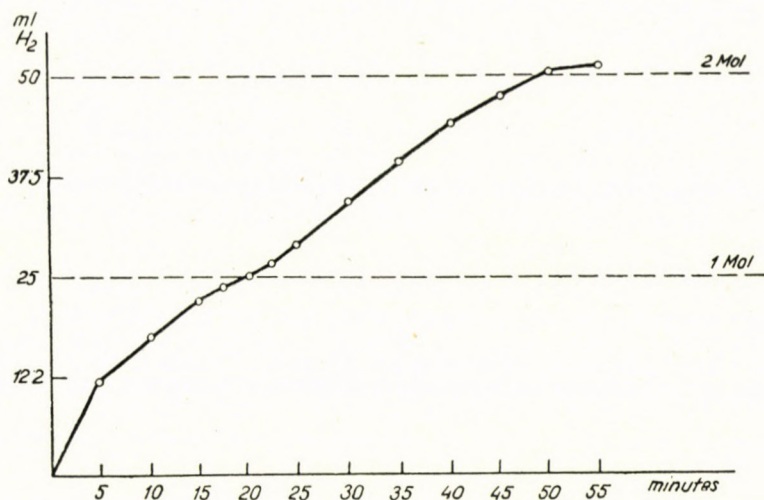


Fig. 9. Hydrogenation of isopropyl-acetylene-carboxylic acid in alkaline medium

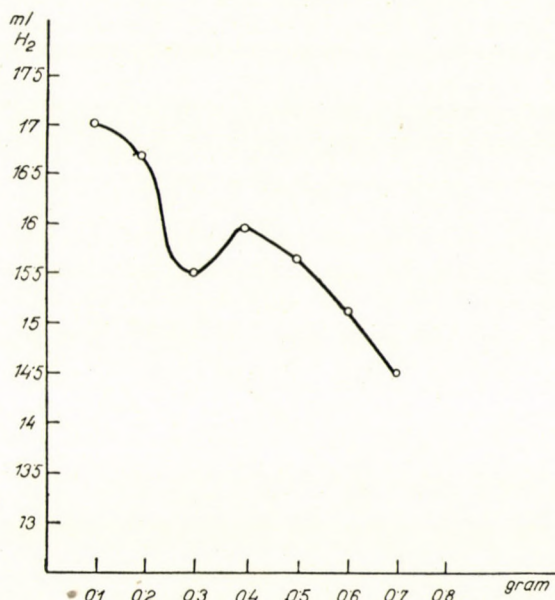


Fig. 10. Hydrogen absorption curve of phenyl-propionic acid with varying amounts of catalyst applied

#### SUMMARY

*Paal* and *Hartmann* observed in studying the hydrogenation of acetylene carboxylic acids that hydrogenation of phenyl-propionic acid in a neutral medium in the presence of Pd catalyst prepared according to *Paal* yields (*cis*)-cinnamic acid and that the hydrogenation is accomplished until hydrocinnamic acid is formed. However, in contradiction, according to *Paal* and *Schwartz* (*cis*)-cinnamic acid is produced only in a moderate yield when hydrogenating catalytically in the presence of colloidal Pd prepared according to *Paal*, and that the hydrogenation does not go as far as to form hydrocinnamic acid.

Starting from the above contradictory observations we made as the object of our examinations the hydrogenation of acetylene-carboxylic acids and the study of the side reactions occurring there.

For this purpose we hydrogenated phenyl-propionic acid, isopropyl-acetylene carboxylic acid and acetylene-dicarboxylic acid in the presence of colloidal Pd catalyst in a neutral medium. We found that the quantity of  $H_2$  absorbed is not equal to 2 moles as established by *Paal* and *Hartmann* in case of phenyl-propionic acid nor equal to one mole as established under identical conditions by *Paal* and *Schwartz* but apparently between one and two moles. Amongst the above mentioned three compounds isopropyl-acetylene-carboxylic acid has not been hydrogenated until the present. Since the carboxyl group close to the acetylene bond has a strong reactivity according to the literature [15, 16], moreover, it can be readily decarboxylated by heating, we investigated the flow of the hydrogenation process in acetylene compounds with configurations identical to the three mentioned compounds, however, without the carboxyl group. As a typical example we hydrogenated phenyl-acetylene and isopropyl-acetylene in the presence of colloidal Pd. Isopropyl-acetylene has not been hydrogenated until the present. Both compounds absorb two moles hydrogen affirming that the abnormal behaviour is due to the presence of carboxyl group. From this observation and conclusions drawn from data on literature led us to recognise that this sort of behaviour of acetylene carboxylic acids is due to decarboxylation. Therefore we hydrogenated phenyl-propionic acid, isopropyl-acetylene-carboxylic acid and acetylene-dicarboxylic acid in an alkaline medium free of  $CO_2$  and observed that both moles  $H_2$  were absorbed quickly in alkaline medium. The presence of carbonates was detected in comparison tests of hydrogenated solutions. With this it was verified that acetylene carboxylic acids decarboxylate when hydrogenated in a neutral medium in the presence of colloidal Pd catalyst. The contradictory observations of *Paal* and *Hartmann*, respectively of *Paal* and *Schwartz* are due to the volume of  $CO_2$  present in the gaseous phase.

Hydrogenation in the presence of a catalyst consisting of an active agent precipitated on a carrier (as Pd on bone black) does not attain absorption of two moles  $H_2$  even in an alkaline medium. We demonstrated in our experiments with phenyl-propionic acid selected as our model substance that the absorption of complete two moles hydrogen is prevented in the case of a catalyst consisting of Pd on bone black by dimerisation (eventually polymerisation) which is considerably high in acidic medium and less in alkaline medium. Decarboxylation does not occur under such conditions.

By varying the quantity of catalyst applied we succeeded in attaining certain degree of selectivity. *The quantity of hydrogen absorbed follows a maximum-minimum curve in correlation to the variation of the amount of catalyst applied*, i. e. the ratio of velocity of the hydrogenation reaction to the velocity of reaction of the side reaction can be shifted by the variation of the amount of catalyst applied.

## LITERATURE

1. *P. Sabatier* : Handbuch der Katalyse. 156 ; *W. Hückel* : Katalyse mit kolloiden Metallen (1927).
2. *C. Kelber* and *A. Schwartz* : Ber. **45**, 1946 (1912) ; *R. Strauss* : Ann. **342**. 201 (1905).
3. *J. Salkind* : Ber. **56**, 187 (1923), **60**, 1925 (1927) ; *E. Ott* and *R. Schröter* : Ber. **60**, 625 (1927).
4. *C. Kelber* and *A. Schwartz* : Ber. **45**, 1966 (1912).
5. *J. Salkind* and *K. Kwapichewsky* : J. Russ. phys. chem. Ges. **47**, 688 (1915) ; C. **1916**, I. 922.
6. *J. Salkind* : J. Russ. phys. chem. Ges. **47**, 2045 (1915) ; C. **1916**, II. 384.
7. *Z. Csürös*, *K. Zech* and *T. Pfliegel* : Hung. Acta Chim. I. (1) 23 (1946).
8. *J. Salkind* : J. Russ. phys. chem. Ges. **45**, 1875 (1913) ; C. **1914**, I. 1813.
9. *C. Paal* and *W. Hartmann* : Ber. **42**, 3930 (1909).
10. *C. Paal* and *A. Schwartz* : Ber. **51**, 640 (1918).
11. *C. Bourgel* : Ber. **45**, 1075 (1912) ; Compt. rend. **180**, 1754 (1925).
12. *A. Skita* : Ber. **42**, 1627 (1909).
13. *L. Gattermann* and *H. Wieland* : Die Praxis des organischen Chemikers (1943) 368.
14. *Z. Csürös*, *K. Zech* and *I. Géczy* : Hung. Acta Chim. I. (1), 1 (1946).
15. *Lagermark* and *Eltekov* : J. Russ. phys. chem. Ges. **11**, 123 (1879) ; Ber. **12**, 854 (1879).
16. *P. Pfeifer* and *W. Möler* : Ber. **40**, 3841 (1907).



## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ. IX. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА

З. Чюрэш, И. Геци и Я. Полгар

(Институт технологии органической химии при Техническом Университете, Будапешт.)

Поступило: 11. V. 1951

## ВЫВОДЫ

При исследовании ацетиленкарбоновых кислот Пал и Гартман обнаружили, что из фенол-пропиоловой кислоты при гидрировании в нейтральной среде в присутствии палладиевого катализатора Пала, образуется (цис)-коричная кислота; гидрирование продолжается до образования гидрокориичной кислоты. С другой стороны, по мнению Пала и Шварца, при каталитическом гидрировании в присутствии коллоидного палладиевого катализатора Пала (цис)-коричная кислота образуется только в незначительном количестве, а гидрирование не продолжается до образования гидрокоричной кислоты.

Исходя из этих противоположных наблюдений, нами проверялось гидрирование ацетиленкарбоновых кислот и изучались промежуточные реакции.

Для этого нами проведено гидрирование фенол-пропиоловой, изопропил-ацетилен-карбоновой и ацетилен-дикарбоновой кислот в присутствии коллоидного палладиевого катализатора, в нейтральной среде. Нами доказано, что количество присоединенного  $H_2$  не соответствует полученным Палом и Гартманом для пропиоловой кислоты двум грамм-молекулам, а также не соответствует обнаруженной Палом и Шварцом в аналогичных условиях одной грамм-молекуле, а находится — по видимому — между одной и двумя грамм-молекулами. Из указанных трех соединений изопропил-ацетилен-карбоновая кислота до сих пор не была гидрирована. Смотря на то, что — согласно литературным данным — карбоксильная группа при ацетиленовой связи является весьма реакционноспособной [15, 16], и при нагревании даже легко декарбоксилируется. Мы проверяли гидрирование ацетиленовых производных аналогичного указанным трем соединениям строения, но несодержащих карбоксильную группу. Для примера произведено гидрирование фенолацетилена и изопропил-ацетилена в присутствии коллоидного палладиевого катализатора. Изопропил-ацетилен до сих пор также не был гидрирован. Оба соединения присоединяют две грамм-молекулы водорода, как будто подтверждая этим, что причиной ненормального поведения является карбоксильная группа.

Судя из вышеизложенного, а также на основании литературных данных, отмеченное поведение ацетилен-карбоновых кислот считаем декарбоксилированием. Поэтому нами было произведено гидрирование фенол-пропиоловой, изопропил-ацетилен-карбоновой и ацетилен-дикарбоновой кислот в щелочной среде, несодержащей  $CO_2$ . Указанные соединения в щелочной среде быстро присоединяют две грамм-молекулы  $H_2$ . Гидрированные растворы в сравнительной пробе давали карбонатную реакцию. Этим одновременно считаем доказанным, что ацетилен-карбоновые кислоты при гидрировании в нейтральной среде в присутствии коллоидного палладиевого катализатора, декарбоксилируются, и что из-за наличия в газовой фазе объема  $CO_2$  наблюдали Пал и Гартман, а также Пал и Шварц противоположное положение.

При наличии катализатора, осажденного на носитель (костяноугольный Pd,) гидрирование также не проходит — даже в щелочной среде — до расчетных двух грамм-молекул. Произведенными нами исследованиями доказано, что при костяноугольном катализаторе фенол-пропиоловая кислота, избранная нами в качестве экспериментальной модели, не присоединяет две полных грамм-молекулы водорода в результате происходящей под влиянием катализатора димеризации (или полимеризации), которая особенно в кислой среде оказывается большей, в щелочной среде является меньшей. В этом случае декарбоксилирование не происходит.

Помощью изменения количества катализатора удалось получить некоторую избирательность, а именно: в зависимости от изменения количества катализатора количество присоединенного  $H_2$  меняется согласно кривой максимум-минимум, т. е. изменением количества катализатора имеется возможность для сдвига соотношения между скоростью реакции гидрирования и скоростью промежуточных реакций.

Akadémiai Kiadó (Budapest VI, Sztálin-út 31.) Felelős: Mestyán János

---

Budapest nyomda, Gerlóczy-utca 2. — 12571 — Felelős vezető: Ifj. Puskás Ferenc

Les Acta Chimica paraissent en russe, français, anglais et allemand et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiées sous forme des fascicules qui seront réunis en tomes de 300 à 500 pages. Il paraît, en général, un tome par an.

Les manuscrits, écrits à la machine, doivent être envoyés à l'adresse suivante :

*Acta Chimica, Budapest, V., Géza-utca 2.*

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est 110.— forints (\$ 6.50) par tome.

L'abonnement est effectué auprès de l'entreprise de commerce extérieur des livres et journaux »Kultúra« (Budapest, VIII., Rákóczi-út 5. Compte courant No.: 929 040) ou chez tous les représentants ou dépositaires.

---

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

The Acta Chimica appear in parts of various size making up volumes of 300—500 pages. On the average, one volume is published yearly.

Manuscripts should be typed and addressed to :

*Acta Chimica, Budapest, V., Géza-utca 2.*

Correspondance with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110.— forint (\$ 6.50) a volume. Orders may be placed with »Kultúra« Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VIII., Rákóczi-út 5. Account No. 929 040) or with representatives abroad.

---

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

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band von 20—30 Bogen. Im allgemeinen erscheint jährlich ein Band.

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

*Acta Chimica, Budapest, V., Géza-utca 2.*

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

Abonnementspreis pro Band 110.— forint (\$ 6.50). Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs- Aussenhandels-Unternehmen »Kultúra« (Budapest, VIII., Rákóczi-út 5. Bankkonto Nr. : 929 040) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

## INDEX

- A. Gerecs und J. Kollonitsch* : Über neue Disteryl-Acetale und Steryl-Enolaether. Darstellung von Testosteronestern aus Dehydro-Epiandrosteron. — А. Гереч и Я. Коллонич : О новых дистерил-ацеталах и стерил-энолаэфирах. Получение тестостеронэфиров из дегидро-эпи-андростерона ..... 281
- T. Török* : Spektralanalytische Bestimmung der Verunreinigungen im Aluminium und seinen Legierungen. — Т. Тёрёк : Количественный спектральный анализ примесей алюминия и алюминиевых сплавов ..... 289
- E. Vinkler und F. Klivényi* : Die bimolekulare Reduktion des Benzol-Sulfochlorids als Mechanismus der Thiophenolbildung. 1. Mitteilung. — Э. Винклер и Ф. Кливеньи : Двумолекулярное восстановление бензолсульфохлаорида, как механизм образования тиофенола ..... 319
- M. Székely* : Reinigung der Kartoffel-Amyrase und Untersuchung ihrer Wirkungsweise. — М. Секель : Очистка картофельной апиразы и испытание механизма ее действия ..... 325
- K. Vas* : Detection of certain organic acids by partition chromatography on paper. — К. Ваш : Определение нескольких органических кислот при помощи распределительной хроматографии ..... 335
- V. Cielezsky und K. Lindner* : Unmittelbare polarographische Bestimmung von Zinnverunreinigungen in Lebensmitteln. — В. Циелески и К. Линднер : Непосредственное полярографическое определение примеси олова в пищевых продуктах ..... 343
- Э. Шанди : Данные о полярографическом определении аскорбиновой кислоты — *E. Sándi* : Data to the polarographic determination of ascorbic acid. .... 351
- Z. Csűrös and Z. Hajós* : Investigations on catalysts. VIII. Inhibitor effect in auto-oxidation processes. — З. Чюреш и З. Хайош : Исследования катализаторов. Сообщение VIII. Влияние парализатора в процессах окисления. .... 359
- G. Fodor, K. Koczka and L. Szekeres* : Configurational correlation of pharmacologically active 1,2-amino alcohols. Part I. Conversion of N-methyl-DL-ephedrine into DL-ephedrine and  $\psi$ -ephedrine. — Г. Фодор, К. Кошка и Л. Секереш : Конфигурационные соотношения фармацевтически активных 1,2 аминспиртов. Часть I. Превращение N-метил-DL-эфедрина в DL-эфедрин и  $\psi$ -эфедрин ..... 377
- G. Fodor, J. Kiss, É. Fehér and D. Bánfi* : Configurational correlation of pharmacologically active amino alcohols. Part III. Conversion of DL-nor-ephedrine into 4-hydroxy- and 4-methoxy-DL-nor-ephedrine. — Г. Фодор, Й. Киш, Э. Фехер и Д. Банфи : Конфигурационные соотношения фармацевтически активных аминспиртов. Часть III. Превращение DL-нор-эфедрина в 4-гидрокси- и 4-метокси-DL-нор-эфедрин ..... 385
- L. Szekeres and G. Fodor* : Anomalous nitration of p-methoxy-propiofenone. — Л. Секереш и Г. Фодор : Ненормальное нитрование п-метокси-пропиофенона ..... 391
- G. Fodor, Ö. Kovács and T. Mecher* : A new synthesis of DL-nor-adrenaline and of related amino alcohols with a primary amino group. — Г. Фодор, Э. Ковач и Т. Мехер : Новый синтез DL-нор-адреналина и родственных с ним аминспиртов, содержащих первичную аминогруппу ..... 395
- P. Ször* : Beitrag zum thermoelastischen Verhalten von Weichgummi. — П. Сёр : Данные о термоэластическом поведении резины ..... 403
- Z. Csűrös, I. Géczy and J. Polgár* : Investigations on catalysts. IX. Catalytic hydrogenation of acetylene derivatives. — З. Чюреш, И. Геци и Й. Полгар : Исследование катализаторов. Сообщение IX. Каталитическое гидрирование производных ацетилена ..... 417

Technikai szerkesztő : Dr Finály István

Akadémiai Kiadó (Budapest, VI, Sztálin-út 31.) Felelős : Mestyán János

Budapest nyomda, Gerlőczy-utca 2. — 12571 — Felelős vezető : Ifj. Puskás Ferenc