ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, Á. KISS, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, J. VARGA, L. VARGHA, G. ZEMPLÉN

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 10. FASCICULI 1—3.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

BUDAPEST, 1956

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ
FINÁLY ISTVÁN
BUDAPEST, XI., MÉNESI ÚT 96.

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

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Több füzet alkot egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok, géppel írva, a technikai szerkesztő címére küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető a belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (Budapest, V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), a külföld számára pedig a „Kultura" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Sztálin út 21. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

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

«*Acta Chimica*» выходит отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи (в напечатанном на машинке виде) следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultura» (Budapest, VI., Sztálin út 21. текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, Á. KISS, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 10.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1957

INDEX

Acta Chim. Hung. Tomus 10.

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE – POLAROGRAPHIE – CHROMATOGRAPHIE – INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY – POLAROGRAPHY – CHROMATOGRAPHY

A. Almásy: Stepwise Elution Analysis for the Separation of Rare Earth Metals (Preliminary Communication) 303

J. Bitskei: Oxydimetrische Titrationen in alkalischen Lösungen 313

J. Bitskei: Bestimmung des Wasserstoffperoxyds neben Oxalsäure 327

J. Bognár and *O. Jellinek:* Titration of Silver and Iodide Ions, respectively, with an End Point Indication by Reversible Redoxy-adsorption, I 125

J. Bognár und *Zs. Nádler:* Anwendung von Menthanylgelb-, Astrablau-, Xylenblau- und Setoglaucin-Indikatoren in der Cerimetrie 51

J. *Bognár* and *L. Nagy:* Titration of Silver and Iodide Ions, respectively, with an End Point Indication by Reversible Redox-sorption, II 259

S. Cséti: Eine neue mathematische Lösung des Additionsverfahrens in der Spektralanalyse (Kurze Mitteilung) 307

L. Erdey, F. Paulik und *J. Paulik:* Ein neues thermisches Verfahren: die Derivationsthermogravimetrie 61

I. Gyenes: Data on the Comparative Investigation by Fluorimetry of the Glycosides of *Digitalis lanata* 267

L. Jankovits: Bestimmung kleiner Calciummengen mittels jodanilsauren Hemiäthers ... 99

B. Jámbor and *E. Bajusz:* Polarographic Investigation of Ditetrazolium Salts 27

M. K. Mikhailov: A Study of Polyphenols in Tobacco by Paper Chromatography, I. Flavone Derivatives 421

E. Pungor und *E. É. Zapp:* Beiträge zur flammenphotographischen Bestimmung der Alkalimetalle 179

I. Sajó und *L. Barna:* Massanalytische Schnellbestimmung der Kieselsäure in fluorhaltigen Stoffen 19

E. Schulek, E. Kőrös und *L. Maros:* Beitrag zur Hydrolyse des Schwefels und zur Chemie der Polysulfide 291

T. Török: Auswertegerät für Spektralanalyse 357

Gy. Vágó und *I. Malovecz:* Die papierchromatographische Untersuchung der synthetischen Gerbstoffe 169

PHYSIKALISCHE CHEMIE. KATALYSE – PHYSICAL CHEMISTRY. CATALYSIS

A. Buzágh und *S. Rohrsetzer:* Über den Einfluss der Tieftemperatur auf die Eigenschaften der Kolloide, I. Über den Einfluss des Gefrierens auf die Stabilität der Sole 427

A. Buzágh und *S. Rohrsetzer:* Über den Einfluss der Tieftemperatur auf die Eigenschaften der Kolloide, II. Über den Einfluss der Tieftemperaturbedingungen auf das Verhalten der Kolloidlösungen 447

Z. Csűrös, I. Géczy and *J. Morgós:* Investigations on Catalysts, XIV. Catalytic Oxidation of p-Cymene at Room Temperature 193

J. Fodor and *Z. Hajós:* Esterification Catalyzed by Ion Exchangers, II 141

Á. Kiss: Über den Mechanismus der Lichtabsorption von hydratisierten Atomionen .. 39

Á. Kiss: Über die Beeinflussung der Lichtabsorption durch sterische Hinderung, I. Systematik der Wirkungsarten 207

Á. Kiss: Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit elektrostatischen Bindungen 373

G. Schay: Remarks on the Adsorption of the Components of Binary Liquid Mixtures 281

I. Sugár: Eine neue Dispersionstechnik zur Herstellung von elektronenmikroskopischen Präparaten 413

Z. G. Szabó and *D. Gál:* On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, I. General Remarks. Experimental Technique 387

Z. G. Szabó and *D. Gál:* On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, II. The Non-catalyzed Oxidation of Ethane 395

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

M. Bodánszky: Synthese von Peptiden durch Aminolyse von Nitrophenylestern 335

Z. Földi: Über 5-Aryl-oxazolidine 1

V. Gábor, J. Kollonitsch und *A. Hajós:* Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols, IV. Eine neuere Synthese des Chloramphenicols 233

F. Kállay: Oxidation of Furfural by Hydrogen Peroxide 157

I. Mondvai und *I. Géczy:* Synthetische lineare Polymere, I. Blockpolymerisation von Methylmethacrylat bei 37° mit Hilfe von Initiator-Aktivator-Systemen 111

J. Nyilasi: Biuretreaktion der Proteine, VI. Prüfung der Racemisation von verschiedene Kupfermengen enthaltenden Gliadin-Biuretkomplexen 347

J. Nyilasi: Mikrobiologische Untersuchung der Protein-Racemisation, III. Racemisation des Gliadins 353

Gy. Oláh and *I. Kuhn:* Synthesis and Investigation of Organic Fluorine Compounds, XIX. Formylation by Formyl Fluoride 233

A. Pavláth and *Gy. Oláh:* Synthesis and Investigation of Organic Fluroine Compounds, XVIII. Synthesis of Several New Di- and Trihalogen Fluorobenzenes by the Balz-Schiemann Reaction 227

I. Simonyi, G. Tokár and *Gy. Gál:* The Role of Aluminium Halogen Alcoholates in the Meerwein—Ponndorf—Verley Reduction, III. Determination of the Oxo-group by a Modified Meerwein Reduction 217

G. Zemplén, L. Mester und *E. Móczár:* Über die Synthese von Glykogenkwanin 369

CHEMISCHE TECHNOLOGIE—CHEMICAL TECHNOLOGY

J. Varga, Gy. Rabó und *P. Steingaszner:* Wärmespaltung asphalthaltiger Erdöle in Gegenwart von Verdünnungsmittel und Wasserstoff 245

СОДЕРЖАНИЕ

Acta Chimica

Tomus 10.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ПОЛЯРОГРАФИЯ, ХРОМАТОГРАФИЯ

А. Алмаши: Аналитический метод ступеньчатой эльюции для отделения редкоземельных металлов 303

Й. Бичкеи: Оксидиметрические титрования в щелочной среде 313

Й. Бичкеи: Определение перекиси водорода в присутствии щавелевой кислоты 327

Я. Богнар и *О. Еллинек:* Титрование ионов серебра и иодида обратимой окислительно-восстановительной адсорбционной сигнализацией конечной точки .. 125

Я. Богнар и *Ж. Надлер:* Применение индикаторов метанил-желтого, астра-синего, ксиленового синего и сето-глауцина в цериметрии 51

Я. Богнар и *Л. Надь:* Титрование ионов серебра и иодида обратимой окислительно-восстановительной адсорбционной сигнализацией конечной точки. II. 259

Дь. Ваго и *И. Маловец:* Исследование синтетических дубильных веществ методом бумажной хроматографии 169

И. Дьенеш: Данные к флуорометрическому сравнительному исследованию глюкозидов «Dig talis Lanata» 267

М. К. Михайлов: Исследование полифенолов табака методом бумажной хроматографии. I. Производные флавонов 421

Э. Пунгор и *Э. Э. Цапп:* Данные к пламенно-фотометрическому определению щелочных металлов 179

Т. Тёрёк: Станок для оценки спектра 357

Ш. Чети: Новое математическое решение метода присоединения в спектральном анализе 307

И. Шайо и *Л. Барна:* Быстрый метод объемного определения кремневой кислоты во фтористых веществах 19

Э. Шулек, Э. Кёрёши и *Л. Марош:* Данные к гидролизу серы и к химии полисульфатов 291

Л. Эрдеи, Ф. Паулик и *Й. Паулик:* Дифференциальная термогравиметрия 61

Б. Ямбор и *Э. Байюс:* Исследование солей дитетразолиума методом полярографии 27

Л. Янкович: Определение малого количества кальция хемиэфиром диоддиоксихинона 99

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, КАТАЛИЗ

А. Бузаг и *Ш. Рорзетцер:* Влияние вымораживания на свойства коллоидов I. Влияние вымораживания на стабильность золей 425

А. Бузаг и *Ш. Рорзетцер:* Влияние низких температур на свойства коллоидов II. Влияние условий вымораживания на свойства золей 445

А. Кишш: Механизм поглощения света гидратированными атомными ионами ... 39

А. Кишш: Воздействие на поглощение света путем пространственного торможения 207

А. Киши: О механизме поглощения света комплексами с электростатической связью 373

З. Г. Сабо и *Д. Гал:* Исследования кинетики окисления углеводородов. I. Общие замечания. Экспериментальная методика 387

З. Сабо и *Д. Гал:* Исследования кинетики окисления углеводородов. II. Некаталитическое окисление этана 395

Й. Фодор и *З. Хайош:* Образование сложного эфира, катализированного ионообменниками. II. 141

З. Чюрёш, И. Геци и *Й. Моргош:* Исследование по катализи, XIV. Каталитическое окисление п-симола при комнатной температуре 193

Г. Шай: Замечания относительно адсорбции компонентов бинарных жидких смесей 281

И. Шугар: Новая дисперсионная техника для приготовления электронномикроскопических препаратов 413

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Бодански: Синтез пептидов путем аминолиза нитрофенолового эфира 335

В. Габор, Й. Коллонич и *А. Хайош:* Исследование в области хлорамфеникола. IV. Новый способ синтеза хлорамфеникола 239

Г. Земплен, Л. Мештер и *Э. Моцар:* Синтез глюкогенкванина 369

Ф. Каллаи: Окисление фурфурола перекисью водорода 157

И. Мондваи и *И. Геци:* Блочная полимеризация метилметакрилата при 37°С с помощью окислительно-восстановительных систем 111

Я. Ньилаши: О биуретовой реакции белков. VI. Исследование рацемизации глиадин-биуретового комплекса, содержащего различное количество меди 347

Я. Ньилаши: Микробиологическое исследование рацемизации белков. III. Рацемизация глиадина 353

Дь. Олах и *И. Кун:* Исследование и изучение органических соединений фтора. XIX. Формилирование при помощи фтористого формила 233

А. Павлат и *Дь. Олах:* Изготовление и изучение органических соединений фтора. XVIII. Изготовление некоторых ди- и тригалоидных фторобензолов путем реакции Бальца—Шимана 227

З. Фёльди: О 5-арил-оксазолидинах 1

И. Шимоньи, Г. Токар, Дь. Гал: Роль галоидоалкоголятов алюминия при восстановлении методом Мервейна—Пондорфа—Верги. III. Определение оксогруппы при помощи видоизмененного метода восстановления Мервейна 217

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

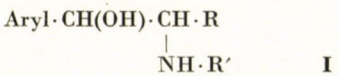
Й. Варга, Дь. Рабо и *П. Штейнгаснер:* Термическое разложение нефти асфальтового основания в присутствии разбавителя и водорода 245

ÜBER 5-ARYL-OXAZOLIDINE

Z. FÖLDI

Eingegangen am 27. Oktober 1954

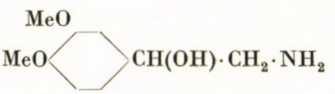
Der experimentelle Teil der vorliegenden Abhandlung wurde vor mehr als zwei Jahrzehnten durchgeführt ; den Ausgangspunkt zu den hier zu besprechenden Untersuchungen bildeten einige Beobachtungen, die ich betreffs des Verhaltens der Benzalacetale von Phenyl-alkyl-carbinolen zu machen Gelegenheit hatte. Die verhältnismässig wohldefinierte thermische Spaltung [1] der obenerwähnten Acetale veranlasste mich in den Kreis der Untersuchungen auch Acetale von Phenyl-aminoalkyl-carbinolen einzubeziehen. Es stellte sich jedoch heraus, dass Aminoalkyl-carbinole vom Typ **I**



(R, R′ = Wasserstoff oder Alkyl)

I

mit aromatischen Aldehyden, wie Benzaldehyd, keineswegs eine Acetal-Bildung, sondern eine Fünfringbildung (Oxazolidine) eingehen. Die damalige Zielstellung richtete sich auf die nähere Studie dieser Oxazolidine. Als Oxy-amine vom Typ **I** dienten Ephedrin, ψ-Ephedrin und besonders das mir reichlich zur Verfügung stehende rac. 1-(3′,4′-Dimethoxy-phenyl)-2-amino-äthanol **Ia**

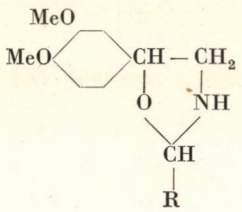


Ia

Über Benzal-Derivate des Ephedrins und ψ-Ephedrins lagen damals nur spärliche (betreffs ihrer Struktur entweder gar keine [2] oder nur irrtümlich [3] interpretierte) Angaben vor. Später (1932) zeigte DAVIES [4] auf die Oxazolidin-Struktur dieser Ephedrin-Derivate richtig hin. Aus den meiner Untersuchungen folgenden Zeiten findet man reichlichere Angaben über verschiedentlich gebaute Oxazolidin-Verbindungen ; eine Zusammenstellung der Literatur findet man in der neuerlich erschienenen Monographie von BERGMANN [5] über Oxazolidine.

5-Aryl-oxazolidine sind jedoch noch immer in spärlicher Zahl bekannt, so dass es wünschenswert erscheint, über das chemische Verhalten solcher Oxazolidine zu berichten und dabei einige Konformationsfragen zu besprechen.

Wenn **Ia** mit Benzaldehyd, mit einem substituierten Benzaldehyd, Furfurol, Zimtaldehyd reagiert, entstehen die ensprechend substituierten 5-Phenyl-oxazolidine (**II**)* meistens in ausgezeichneter Ausbeute. Über die gewonnenen Verbindungen, ihre physikalischen Eigenschaften und über die erzielten Ausbeuten geben die untenstehenden Formeln und die Tabelle Auskunft.

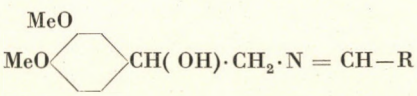


II

	R	Schmp	Farbe	Ausbeute %
IIa	Phenyl	92,5—93°	farblos	99
b	4-Methoxy-phenyl	112,5°	farblos	98
c	4-Nitro-phenyl.....	140°	schwachgelb	65
d	2-Oxy-phenyl	119°	citronengelb	94
e	3-Methoxy-4-oxy-phenyl	161—161,5°	kanariengelb	98
f	3,4-Methylendioxy-phenyl	133,5—134°	farblos	99,9
g	α-Furyl	107°	fast farblos	69
h	Styryl	154°	gelblich weiss	61

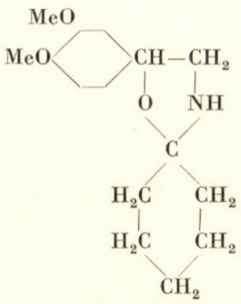
Es wurden noch zwei Ringketone, Cyklohexanon und α-Äthoxycarbonyl-cyklopentanon, sowie das 1,3-Diketon, Acetylaceton, mit **Ia** in Oxazolidine (**IV**, **V** und **VI**) überführt :

* Ob die mit Formel **II** wiedergegebene Struktur oder aber die offene Struktur der Schiffschen Base



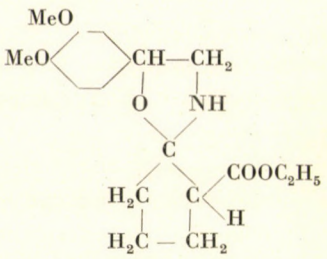
III

der neuen Verbindung zukommt, wurde durch Messen physiko-chemischer Daten (Molekular-Refraktion, Absorptions-Spektren) nicht geprüft.



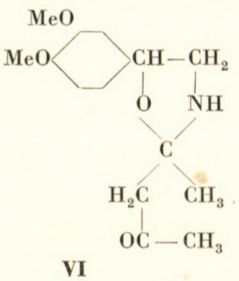
IV

Schwachgelbe, glasige Masse.* Sdp. 160—165°/1 mm Ausbeute 45%



V

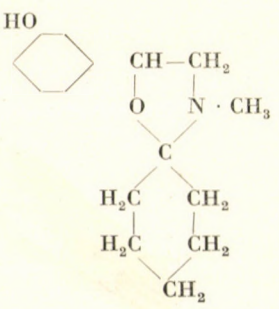
Fast farblos. Schmp. 133—134° Ausbeute 65%



VI

Farblos. Schmp. 104,5° Ausbeute 86%

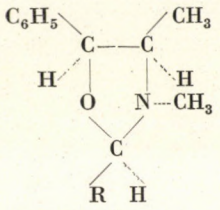
Oxazolidine wurden weiters aus dl-Ephedrin und aus dl-ψ-Ephedrin und l-ψ-Ephedrin mit Benzaldehyd, bzw. mit substituierten Benzaldehyden dargestellt :



IVa

* Ein mit dem glasigen Körper **IV** analog gebautes Oxazolidin ebenfalls mit einem Spiro-C-Atom, jedoch mit einem tertiären Stickstoff wurde von BRETSCHNEIDER[12] gleichfalls als eine glasartige Masse (Sdp. 160°/0,02 mm) erhalten.

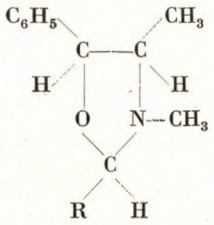
Ephedrin-Reihe



VII

		R	Schmelzpunkt	Ausbeute %
VIIa	dl-Form	4-Nitro-phenyl	gelbliches Öl	—
b	«	3-Nitro-phenyl	gelbes Öl	99
c	«	2-Oxy-phenyl	93,5—94°	89

ψ-Ephedrin-Reihe



VIII

		R		Ausbeute
VIIIa	dl-Form	Phenyl	Schmp. 42—45° Sdp. 140—145°/0,05 mm	94%
b	l-Form	Phenyl	Schmp. 68—68,5° $[\alpha]_D^{20} = -45{,}3°$ (abs. Alk., c=8)	—
c	dl-Form	3-Methoxy-4-oxy-phenyl	Schmp. 141,5°	85%

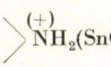
Die aus l-Ephedrin, bzw. d-ψ-Ephedrin gewinnbare optisch aktive Form von **VIIc** bzw. **VIIIc** ist in der Literatur bereits verzeichnet [2], desgleichen auch der d-Antipode der Verbindung **VIIIb** [2, 3].

Die angeführten Verbindungen liessen sich unter milden Bedingungen darstellen ; das Chlorhydrat von **I** wird in Wasser von etwa gleichem Gewicht gelöst, der Lösung konz. Natronlauge, nachher der Aldehyd, bzw. das Keton zugegeben und gerührt. Es entsteht meistens nach kurzer Zeit ein dicker Kristallbrei des Oxazolidins. In manchen Fällen ist es zweckmässiger **I** in Form der freien Base zu verwenden und die Umsetzung in heisser, alkoholischer Lösung durchzuführen ; das Oxazolidin kristallisiert nach Abkühlen nahezu quantitativ aus.

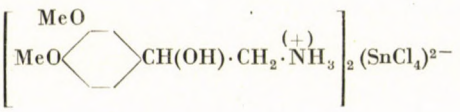
Das chemische Verhalten der Verbindungen **II** wurde hauptsächlich am Repräsentanten **IIa** untersucht. Die Basizität des Stickstoff-Atoms ist stark

abgeschwächt. Alkoholische Lösungen von **IIa** reagieren an Lackmus neutral. In Gegenwart von Wasser färbt sich Lackmus langsam blau. **IIa** und die anderen Oxazolidine lassen sich in wässrig-alkoholischer Lösung auf Methylrot mit 0,1 n HCl glatt titrieren. Die meisten der 5-Aryl-Oxazolidine lösen sich leicht in verdünnter Oxalsäure, viel weniger jedoch in verdünnter Salzsäure ; Hydrolyse (Abscheidung von Aldehyd) tritt bald auf, oft schon während des Auflösungsvorgangs. Bei den Verbindungen vom Typ **II** wird die Auflösung durch Gelbfärbung begleitet; besonders intensiv ist diese Färbung, wenn konzentriertere Säuren, wie konz. Salzsäure, 70—85%ige Schwefelsäure verwendet werden. Das Auftreten der gelben Farbe in wässrigen, verdünnten oder konzentrierten Säuren wird einer teilweisen Abspaltung von Wasser unter Ausbildung einer mit der Azingruppierung —CH=N—N=CH— analogen Gruppierung —CH= =CH—N=CH— zugeschrieben, wo die beiden Doppelbindungen mit den beiden Benzolringen in Konjugation stehen. Bei sonst gleichgebauten Oxazolidinen (wie bei **VII** und **VIII**), jedoch mit methyl-substituiertem Stickstoff-Atom — wo daher die Ausbildung der zu ununterbrochener Konjugation notwendigen —N=CH— Doppelbindung unmöglich ist —, bleiben diese Farbenerscheinungen aus. Das gleiche gilt für **IV**, **V** und **VI**, wo sich das Ausbleiben der Farbenerscheinung nicht durch ein methyliertes Stickstoff-Atom, sondern durch das Fehlen eines zweiten Benzolrings erklären lässt.

IIa, wie auch **IIf**, bildet, auf Einwirkung einer 2-molaren Lösung von Stannochlorid in konz. Salzsäure, in ausgezeichneter Ausbeute ein orangefarbiges, unscharf schmelzendes Trichlorostannit der Zusammensetzung



wo nur die stickstoffhaltige Gruppe des Ausgangsstoffs abgebildet ist. (Ein analog gebautes, zitronengelbes Salz des Benzalanilins, gebildet mit der Trichlorostannosäure wurde von SONN und MÜLLER [6] beschrieben.) Das den Oxazolidinen **II** zugrundeliegende **Ia** liefert bei gleicher Behandlung farblose, ziemlich scharfschmelzende Kriställchen von der Zusammensetzung



d. h. ein Salz der zweiwertigen Tetrachloro-stannosäure. BRINTZINGER und HESSE [7] erhielten aus dem einfacher gebauten Äthanolamin das ziemlich komplizierte Komplex-Salz $(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{(+)}{N}H_3)_3\ (SnCl_5)^{3-}$ mit einer — für Sn^{II} ungewöhnlichen — Koordinationszahl 5.

Infolge der schwachen Basizität des Stickstoff-Atoms schlugen die Versuche, das Chlorhydrat von **IIa** in abs. alkoholischer Lösung herzustellen fehl; es entstand hiebei das Chlorhydrat von **Ia**. In apolaren Lösungsmitteln, wie Benzol, liefert **IIa** auf Einwirkung von trocknem HCl einen dicken Brei eines chromgelben, amorphen Chlorhydrats, dessen Menge auf eine Aufnahme von 2 bis 3 Molekülen HCl hinweist. MOORE und GALE [8] berichten über gelbfarbige Dihydrochloride von substituierten Benzalanilinen, d. h. über die Fähigkeit von Schiffschen Basen, sich mit mehreren Molekülen HCl zu verbinden. Das obige analoge Verhalten von **IIa** lässt auf eine Öffnung des Fünfrings auch in apolaren Lösungsmitteln schliessen.

Die Oxazolidine vom Typ **II** liessen sich nicht am Stickstoff, ohne Schädigung des Rings, acylieren. Das Benzoylieren von **IIa** durch die Schotten—Baumann'sche Methode führte zu dem N-Monobenzoyl-Derivat von **Ia**. Ein Versuch, **IIa** in Pyridin-Lösung zu benzoylieren, führte zu einem gelblichen Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid (ohne Verdünnungsmittel) auf **IIa** und Eindampfen bis zur Gewichtskonstanz in Vakuum (0,1 mm) ohne jedwede Erwärmung lässt eine orangerote glasige Masse zurück, deren Menge die Aufnahme einer Acetyl-Gruppe und noch eines Moleküls von Acetyl-chlorid andeutet. (JAMES und JUDD berichten [10] über eine kristalline Verbindung von Benzalanilin mit Benzoylchlorid.)

Da sich das N-Atom in **IIa** ohne Spaltung des Rings nicht acylieren liess,* wurden nun Alkylierungsversuche durchgeführt. Methylierung mittels Dimethylsulphat in methylalkoholischer Lösung und in Gegenwart von NaOH liess **IIa**, wie auch **VIIIa** unverändert. Ein Verschmelzen von **IIa** auf dem Wasserbad mit äquimolarer Menge von Dimethylsulphat führte zu einer Umsetzung; aus der orange-roten Schmelze konnten jedoch keine wohldefinierten Stoffe abgesondert werden.

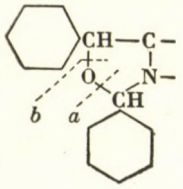
Es wurde weiters das Verhalten der Oxazolidine gegen einige halogenierende Agenzien geprüft; **IIa**, wie auch **VIIIb** verbrauchen, in $CHCl_3$-Lösung, Brom begierig ohne Bromwasserstoff-Bildung; (desgleichen verhält sich auch Benzalanilin). Die entstehenden Produkte wurden nicht untersucht. Phosphorpentachlorid wirkt auf **IIa** schon in der Kälte ein, ohne jedoch definierbare Stoffe zu liefern.

Eine Benzol-Lösung von **IIa** wurde mit Na-Drätchen versetzt. Die Oberfläche des Natriums, wie auch die Benzol-Lösung nahmen langsam eine intensive gelbe Färbung unter kaum bemerkbarer Wasserstoffentwicklung auf. Mit Wasser zusammengeschüttelt entfärbte sich die abfiltrierte gelbe benzolische Lösung

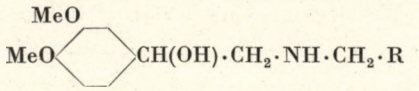
* BERGMANN und Mitarbeiter berichten [5] über einen Versuch, das 2-Methyl-2-isobutyl-oxazolidin mittels Anisoyl-chlorid zu acylieren; sie erhielten unter Öffnung des Ringes das O,N-Dianisoylderivat des Äthanolamins.

vollkommen ; die abgetrennte wässrige Schicht zeigte sich stark alkalisch auf Phenolphthalein. Eine gleich durchgeführte Probe mit **Ia** verhielt sich gleich, wogegen weder das aus ψ-Ephedrin mit Benzaldehyd erhaltene Oxazolidin, noch das Benzalanilin diese gelbe Farberscheinung und eine alkalische Reaktion der Benzol-Lösung zeigten. Diese Erscheinung kann so gedeutet werden, dass das metallische Natrium die Oxazolidin-Struktur in die Schiffsche Base Struktur überführen kann. DALGLIESH [11] führte eine derartige Umwandlung in entgegengesetzter Richtung durch, indem er eine durch Natrium-Dispersion erhaltene Schiffsche Base durch Stehenlassen in Alkohol in die Oxazolidin-Struktur überführte.

Es wurde nun der Oxazolidin-Ring gegen reduktive Einwirkung geprüft. Die Reduktion von **IIa** mit Natrium in alkoholischer Lösung oder mit aktiviertem Aluminium in ätherischer Lösung lieferte in mässiger Ausbeute das N-Benzyl-Derivat **(IXa)** von **Ia** ; die katalytische Hydrierung erwies sich jedoch als viel günstiger. Die meisten der im vorigen beschriebenen Oxazolidine wurden der katalytischen Hydrierung (Palladium-Kohle) unterworfen. Bei Zimmertemperatur unter gewöhnlichem Druck war bei den meisten die Wasserstoffaufnahme ziemlich rasch. Meistens konnten bei den Oxazolidinen mit phenolischem OH oder mit NO_2 am Kern keine wohldefinierten Hydrierungsprodukte erfasst werden. Bei den Hydrierungen wurde neben Öffnung des Oxazolidin-Ringes in manchen Fällen reduktive Abspaltung der am Stickstoff gebundenen Benzylgruppe beobachtet. Die hydrogenolytische Spaltung des Fünfrings bei den 2,5-Diphenyl-oxazolidinen wirft die Frage auf, an welcher Seite des O-Atoms die Spaltung stattfinden wird. Wie aus der nachfolgenden Formel ersichtlich

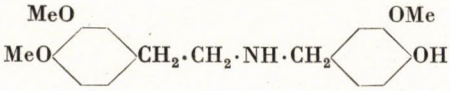


ist das O-Atom *beiderseitig* eigentlich an eine Benzylgruppe gebunden ; die Öffnung des Ringes könnte hienach ebensogut bei *a* oder *b* erfolgen. Bei den untersuchten Oxazolidinen konnte ich nur solche Hydrierungsprodukte gewinnen, die ihre Entstehung einer Spaltung bei *a* verdanken. Nur bei Hydrierung von **IIe** wurde neben diesem »normalen« Hydrierungsprodukt auch ein solches erfasst (Verbindung **X**), wo eine Spaltung ebenso bei *a*, wie auch bei *b* stattfand. In der nachfolgenden Tabelle sind die aus Oxazolidinen vom Typ **II** erhaltenen Amine **(IX** und **X)** angeführt :



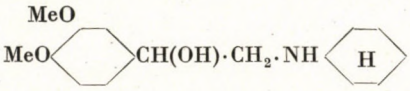
IX

	R	Schmelzpunkt der Base	Schmelzpunkt des HCl-Salzes	Schmelzpunkt des Dibenzoats
IX a	Phenyl	87°	170,5°	135,5°
b	4-Methoxy-phenyl	111,5°	204,5°	
c	4-Amino-phenyl	—	147° (?)	
d	2-Oxy-phenyl	—	—	
e	3-Methoxy-4-oxy-phenyl	—	176—177°	
f	3,4-methylen-dioxy-phenyl	82—83°	182°	
g	α-Furyl	96°	—	
h	Styryl	100—101°	172—173°	



X Schmp . 197°

Von den mit Ringketonen aufgebauten Oxazolidinen liess sich unter Bildung von **XI** nur **IV** hydrieren :



XI Schmp. 94—94,5°

Das aus Acetylaceton dargestellte Oxazolidin **VI** konnte unter den bei den übrigen Oxazolidinen erfolgreich verwendeten Reaktionsbedingungen nicht hydriert werden.

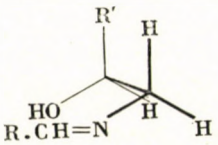
Über die katalytische Hydrierung von Oxazolidinen findet man in der Literatur einige Angaben [5, 14 und 16]. Es sind zahlreiche N-Benzyl-Derivate von 1-Aryl-2-amino-alkoholen in der Literatur verzeichnet, diese wurden jedoch nicht über Oxazolidine erhalten [17—20].

Vor kurzem (1952) haben BERGMANN und Mitarbeiter [13] aus Äthanolamin und seinen mit *aliphatischen* Gruppen substituierten, die primäre NH_2-Gruppe noch enthaltenden Derivaten ausgehend zahlreiche, meistens flüssige Oxazolidine hergestellt und diesen — je nach den gefundenen Spektren im Infrarot- und Ultraviolett-Gebiet — entweder eine feste Oxazolidin-Struktur oder einen Gleichgewichts-Zustand zwischen einer Oxazolidin- und Schiffschen-Base-Struktur zugeschrieben. Schon früher (1942) konnten COPE u. HANCOCK [14] unterscheidende Merkmale finden (Siedepunkt, Molekular-Refraktion) zwischen der Oxazolidin- und Alkyliden-äthanolamin-Struktur. Die in vor-

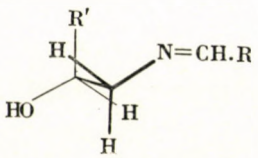
liegender Veröffentlichung beschriebenen 2,5-Diphenyl-oxazolidine (erhalten aus **Ia**) können wohl in ihren Reaktionen ein dynamisches Gleichgewicht der beiden Strukturformen zur Geltung kommen lassen. Das gleiche kann auch für **IIg** zutreffen. Für **IV** und **V** ist die feste Oxazolidin-Struktur anzunehmen, insofern man Analogie-Regeln aus den obenerwähnten zwei Arbeiten von BERGMANN und COPE überhaupt ableiten darf. Für Verbindungen vom Typ **VII** und **VIII** bleibt nur die feste Oxazolidin-Struktur zur Wahl.

Wünscht man der Ursache des leichten Übergangs Schiff-Base ⇌ Oxazolidin nachzugeben, so ist es zweckmässig vorerst die Konformationsfrage der Schiff-Basen zu prüfen.

Die praktisch freie Drehbarkeit ringsum die Bindungslinie zwischen den C-Atomen der Äthanol-Gruppe lässt zwei gut unterscheidbare Grenzformen (*cis*- und *trans*-Form bezüglich OH und N-haltige Gruppe) zu :

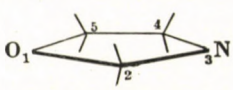


XIII



XIV

In der Anordnung **XIII** — wie man es an Hand von STUART-BRIEGLEB-Kalotten leicht feststellen kann — gelangt das H-Atom des Hydroxyls dem Stickstoff so nahe, dass die hier vorherrschenden begrenzten Raumbedingungen die Ausbildung einer Wasserstoff-Brücke zwischen O und N zu einer Notwendigkeit machen. Der Übergang zwischen der Schiffschen Base und Oxazolidin bedeutet daher nur eine Elektronenwanderung, die in der räumlichen Lage der Atome selbst keine nenneswerte Änderung fordert. Auch METZGER [15] nimmt in den mit den Oxazolidinen mesomeren Schiffschen-Basen das Vorliegen einer Wasserstoffbrücke an. Es sei noch daran erinnert, dass die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Oxazolidine zumindest zwei optisch aktive Zentren aufweisen, so dass zwei Diastereomer-Paare aufzufinden wären (auch beim Vorliegen einer Schiff-Base-Struktur sollten wegen einer [durch die C = N Doppelbindung bedingten] *cis-trans* Isomerie-Möglichkeit zwei Isomere existieren). Da immer, auch bei den quantitativ verlaufenden Reaktionen, nur ein einziges Produkt erhalten werden konnte, kann man darauf schliessen, dass in bestimmten Fällen die Oxazolidin-Bildung hinsichtlich des Entstehens des neuen Asymmetriezentrums stereospezifisch ist. Die Ursache dieser Stereospezifizität ist in den nachfolgend zu besprechenden Konformationsverhältnissen des Oxazolidinringes zu suchen. Die uniplanare, mit dem perspektivischen Bild **XV** wiedergegebene Form des Ringes stellt nicht die am meisten spannungsfreie



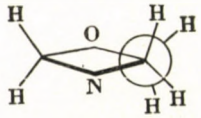
XV



XVI



XVII

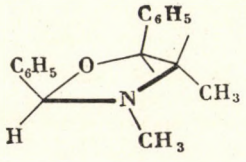


XVIII

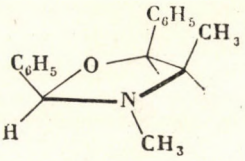
bzw. energieärmste dar ; es gibt zwei energieärmere, multiplanare Formen, bei welchen die Zentren der Sauerstoff- und Stickstoffatome etwas ausserhalb der durch die drei C-Atome bedingten Ebene liegen (Formel **XVI** und **XVII**). Beide dieser Formen sind gleichbegünstigt, insofern am Ring, oder wenigsten an den C-Atomen 4 und 5 nur Wasserstoffatome vorliegen. In den Formen **XVI** und **XVII** nehmen die sechs Wasserstoffatome zur ursprünglichen Ebene des Fünfrings **XV** schon keine symmetrische Lage ein. (Siehe Projektionsbild **XVIII**.) Dies wirkt besonders für die relative Lage der H-Atome an den C-Atomen 4 und 5 wichtig aus. Während diese Wasserstoffatome in Konformation **XV** zueinander genau ekliptisch angeordnet sind, nähern sie sich in **XVI** oder **XVII** der Gauche-Lage an (sie nehmen genau die Semigauche, d. h. eine mit 30° verdrehte Lage an). Dieser Umstand ist dann von Wichtigkeit, wenn an den Kohlenstoff-

atomen 4 und 5 einen grösseren Raum beanspruchende Gruppen, wie Phenyle, Alkyle (schon die Methyl-Gruppe ist hiezu zu rechnen), ja sogar in grösserer Zahl vorliegen. Bei der Semigauche-Lage kann eine gegenseitige Hinderung, die sonst bei ekliptischer Lage auftreten würde, entfallen. Infolge des im Verhältnis zum Sechsring des Cyclohexans sowieso gedrängten Baues des Fünfrings und weiters des Fehlens einer Möglichkeit eine ausgesprochene Sessel- oder Wannen-Form anzunehmen, können einen grösseren Raum beanspruchende Gruppen nur in begrenzter Zahl am Ring Platz nehmen; wenn aber bei der Ausbildung des Fünfrings hiezu die Möglichkeit gegeben ist, wählen diese grösseren Gruppen die günstigere, mehr Platz sicherende Seite des Fünfrings für sich aus. Dies ist eben der Fall, wenn ein *aromatischer* Aldehyd an einer Oxazolidin-Bildung teilnimmt; von den zwei theoretisch ableitbaren Angliederungsarten des aromatischen Rings wird die eine bevorzugt.

Bei der vorangehenden Besprechung wurde die Lage des siebenten, am Stickstoff sitzenden Wasserstoffatoms noch nicht berührt. Dieses Wasserstoffatom kann entweder in der Ebene oder an der einen Seite des Fünfrings liegen. Nimmt jedoch am Stickstoff des Oxazolidins nicht der wanderungsfähige Wasserstoff, sondern eine andere Gruppe, wie z. B. Methyl Platz (wie dies bei den aus Ephedrin oder aus ψ-Ephedrin aufgebauten Oxazolidinen vom Typ **VII** bzw. **VIII** der Fall ist), so ist noch mit einem weiteren sterisch hindernden Faktor zu rechnen. Man kann mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass in den Oxazolidinen vom Typ **VII** und **VIII** das 2-ständige Phenyl und das 3-ständige Methyl an verschiedenen Seiten des Fünfringes haften:

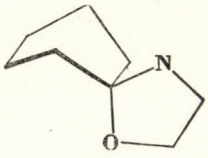


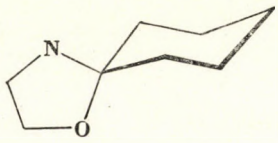
ψ-Ephedrin-Reihe



Ephedrin-Reihe

Im Zusammenhang mit **IV** und **IVa** ergeben sich gleichfalls Konformationsfragen, da hier zwei Ringe — ein asymmetrischer Fünfring und ein verschiedene Konformationen zulassender Sechsring — in Spiro-Bindung vorliegen. In Anbetracht dessen, dass der Cyclohexan-Ring eine Sessel- oder Wannen-Form aufnehmen kann und dass bei der Wannen-Form drei räumlich unterscheidbare C-Atome vorliegen, kann man mit der Möglichkeit von insgesamt 8 Stereomeren (6 mit Wannen-Form, 2 mit Sessel-Form) rechnen, die Spiegelbild-Isomerie ausser Acht lassend. Von den Wannen-Formen können nur drei und von den Sessel-Formen nur die eine (nämlich die mit quasi-äquatorialem, bzw. äquatorialem N-Atom) dem Raum-Anspruch der NH- und besonders der NCH_3-Gruppe ohne grössere Spannung im Sechsring Genüge leisten. (Der Fünfring nimmt hiebei eine der Formen **XVI** bzw. **XVII** an.) Zwei dieser Formen sind hier perspektivisch dargestellt.





Beschreibung der Versuche*

2-Phenyl-5-(3',4'-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (IIa)

Dem Chlorhydrat von **Ia** (23,3 g), gelöst in Wasser (20 ml), wurden 40%-ige Natronlauge (8 ml) und Benzaldehyd (11 g) zugegeben und umgeschüttelt. Nach viertelstündigem Stehen wurde das dicke Öl angeimpft, die harten Kristallbröckchen in einem Mörser verrieben, am Filter

* Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur bei 0,1 mm bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. **IIa** (28,2 g, 99%) wurde als farbloses Pulver, Schmp. 90—91° gewonnen. Umkristallisieren aus wässrigem Methanol lieferte **IIa** in farblosen Nadeln (26,8 g), Schmp. 92,5—93°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, mässig löslich in Äthanol, schwerer in Äther, kaum löslich in Petroläther. Es löst sich in wässriger Oxalsäure mit schwach kanariengelber Farbe. Nach einigem Stehen bleicht sich die Lösung, unter Abscheidung von Benzaldehyd, vollkommen aus.

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,33). Ber. Äquiv.-Gew. 285,33 ; N 4,91. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titrieren mit 0,1 n-HCl gegen Methylrot 286,5 ; N 5,03.

Trichlorostannit von IIa

IIa (142,5 mg) wurde in einem Mörserchen mit 1 ml einer 2m Lösung von Stannochlorid in konz. Salzsäure verrieben. Die anfänglich entstandene klebrige, chromgelbe Masse verwandelte sich in etwa 30 Minuten in körnige Kristalle, die an einem Filter gebracht, abgeschleudert, nachher dreimal mit konz. Salzsäure (0,1 + 0,2 + 0,2 ml) gewaschen und bei 0,1 mm Druck vorerst über NaOH, nachher über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Ausbeute 228,5 mg orangefärbiges Pulver mit unscharfem Schmp. 195—200° (Aufschäumen).

$C_{17}H_{19}O_3N \cdot HSnCl_3$ (511,41). Ber. Sn 23,21. Gef. Sn 22,3.

Tetrachlorostannit von Ia

Das Chlorhydrat von **Ia** (116,8 mg), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (113,1 mg) und konz. Salzsäure (0,2 ml) wurden verrieben und die nicht ganz klare Lösung über Nacht stehengelassen. Es entstanden körnige, ziemlich durchsichtige Kristalle. Es wurden noch 0,25 ml einer 2 m Stannochlorid-Lösung in konz. Salzsäure zugegeben und nach etwa dreistündigem Stehen die Kristalle durch Schleudern abgesondert, mint konz. Salzsäure (zweimal 0,1 ml) gewaschen und über NaOH bei 0,1 mm Hg bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 140,3 mg (85%); farbloses, körniges Pulver, Schmp. 235—236° (unter Aufschäumen zu einer schwarzen Masse).

$(C_{10}H_{15}O_3N)_2 \cdot H_2SnCl_4$ (657,04). Ber. Sn 18,07. Gef. Sn 18,22.

Versuch der Herstellung des Chlorhydrats von IIa

1. **IIa** (4 g) gelöst in heissem abs. Äthanol (4 ml) wurden mit 8 n abs. äthanolischer Salzsäure (2,5 ml) und mit abs. Äther (10 ml) versetzt. Aus dem zitronengelben Gemisch wurden durch Filtrieren 3 g (91%) des Chlorhydrats von **Ia** als farbloses Pulver erhalten. Schmp. 164°.

$C_{10}H_{15}O_3N \cdot HCl$ (233,69). Ber. Cl 15,17. Gef. Cl 15,3.

2. **IIa** (112,6 mg) wurde in trockenem Benzol (1 ml) bei gelinder Wärme gelöst, abgekühlt und die so erhaltene Aufschwemmung mit trocknem HCl gesättigt. Der ursprüngliche käsige Niederschlag verwandelte sich in eine klebrige, orangegelbe Masse. Das Reaktionsgemisch wurde vorerst bei 20 mm, nacher bei 0,1 mm ohne Erwärmen zu einer amorphen, aufgeblähten Masse eingetrocknet (152,1 mg). Bei Aufbewahren für mehrere Tage über P_2O_5 bei 0,1 mm war eine ständige Abnahme des Gewichts, wie auch des Chlorgehalts, feststellbar.

$C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl$ (321,80). Ber. Cl 11,02.

$C_{17}H_{19}O_3N \cdot 2\ HCl$ (358,27). Ber. Cl 19,83.

$C_{17}H_{19}O_3N \cdot 3\ HCl$ (394,73). Ber. Cl 26,96. Gef. am ersten Tag Cl 25,6; am zweiten Tag Cl 22,55; am dritten Tag Cl 18,00.

Benzoylieren von IIa

IIa (2,8 g), gelöst in Chloroform (5 ml), wurde mit 5n NaOH (7,5 ml) versetzt und Benzoylchlorid (1,5 g), gelöst in Chloroform (5 ml), portionsweise und unter Kühlen zugegeben. Auf jede Zugabe trat sofort eine Gelbfärbung auf, die auf weiteres Schütteln langsam verschwand. Nach Beendigung der Reaktion kristallisierte das Produkt aus der abgetrennten Chloroformschicht durch Zugabe von Petroläther und nach Stehen über Nacht aus (2,9 g). Vorerst aus Benzol (20 ml) und nachher aus fünffacher Mege von Äthanol umkristallisiert, schmolz das Produkt scharf zwischen 137 und 138°. Ausbeute 2 g des Monobenzoats von **Ia**. (Zum Vergleich wurde das Dibenzoat des Oxyamins **Ia**, in genauer Verfolgung der KINDLERschen Vorschrift [9], hergestellt ; Schmp. des so erhaltenen Dibenzoats 144,5—145,5° [KINDLER'S Angabe : 141°]

Mischschmelzpunkt mit dem Monobenzoat sehr unscharf: 129—140°.) Das Monobenzoat zeigt mit 10%iger Salzsäure übergossen keine Gelbfärbung und nach Aufkochen weder eine Lösung noch ein Auftreten von Benzaldehyd-Geruch.

$C_{17}H_{19}O_4N$ (301,34). Ber. N. 4,65. Gef. N 4,46.

Acetylieren von IIa

IIa (285,6 mg) wurde mit frisch destilliertem Acetylchlorid (1 ml) übergossen. Es entstand unter heftigem Aufschäumen und Gelbfärbung ein feines, anscheinend kristallines Pulver. Nach einem Stehen von etwa 10 Minuten wurde die Mischung durch Erwärmen auf etwa 45° vollkommen in Lösung gebracht und die tief-orange gefärbte Lösung auf etwa eine Stunde stehengelassen. Da nichts auskristallisierte, wurde ohne jedwedes Erwärmen bei etwa 0,2 mm eingetrocknet und nachher unter 0,05 mm bis zu annähernder Gewichtskonstanz (406,6 mg) gehalten. Die helle, harzartige, aufgeblähte Masse roch nur sehr schwach nach Benzaldehyd und schwach nach Essigsäure. Nach fünftägigem Stehen über P_2O_5 war die Masse teilweise kristallinisch, grösstenteils jedoch noch amorph (Gewicht jetzt 386 mg). Eine Analyse wurde nicht durchgeführt.

2-(4′-Methoxy-phenyl)-5-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (IIb)

Aus dem Chlorhydrat von **Ia** (11,6 g) in Wasser gelöst (10 ml), mit 40% iger Natronlauge (5 g) und Anisaldehyd (6,8 g) versetzt, wurden 15,5 g **IIb** erhalten. Aus wässerigem Methanol umkristallisiert, Schmp. 112,5°. Löslich in 10% iger warmer Salzsäure mit zitronengelber Farbe und nachheriger Trübung; löslich in 80% iger Schwefelsäure unter orangegelber Färbung.

$C_{18}H_{21}O_4N$ (315,36). Ber. Aquiv.-Gew. 315,36. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 312.

2-(4′-Nitro-phenyl)-5-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (IIc)

Dargestellt wie **IIb**, jedoch mit p-Nitro-benzaldehyd. Aus Äthanol umkristallisie rt blassgelbe Nadeln; Schmp. 140°. Mit 10% iger Salzsäure übergossen, trat eine tief orangegelbe Farbe auf.

$C_{17}H_{18}O_5N_2$ (330,33). Ber. Äquiv.-Gew. 330,33. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 324.

2-(2′-Oxy-phenyl)-5-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (IId)

Aus **Ia** (9,9 g der freien Base) und aus Salicylaldehyd (6,1 g) in Äthanol (20 ml) wurden 14,1 g als kanariengelbe Kristalle erhalten. Schmp. 119°. Schwerlöslich in heissem Wasser mit kanariengelber Farbe; löslich mit gelber Farbe in verdünnter Natronlauge. Leicht löslich in heissem Benzol, schwer löslich in Petroläther. Mit 10% iger Salzsäure übergossen, blieben die gelben Kristalle längere Zeit ungelöst; auf Stehen tritt langsam Lösung und Entfärbung, unter Ausscheidung von Salicylaldehyd auf.

$C_{17}H_{19}O_4N$ (301,33). Ber. Äquiv.-Gew. 301,33. Gef. Äquiv. Gew. durch Titr. 310.

2-(3′-Methoxy-4′-oxy-phenyl)-5-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (IIe)

Dargestellt wie **IId**; aus **Ia** (19,7 g der freien Base), und Vanillin (15,2 g) in Äthanol (80 ml) wurden 32,5 g **IIe** (98%) als gelbe, körnige Kristalle erhalten. Schmp. 161—161,5°. Leicht löslich in n NaOH unter Verschwinden der gelben Farbe. Mit 10% iger Salzsäure übergossen, löst es sich unter Abscheidung von gelben Öltropfen langsam auf.

$C_{18}H_{21}O_5N$ (331,36). Ber. Äquiv.-Gew. 331,36. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 329.

2-(3′,4′-Methylendioxy-phenyl)-5-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (IIf)

Aus dem Chlorhydrat (11,6 g) von **Ia** wurden nach der für **IIa** angegebenen Arbeitsweise 16,4 g **IIf** (99,9%) mit Schmp. 132,5—133,5° gewonnen. Aus Chloroform-Methanol (1 : 2) umkristallisiert, wurden 14 g **IIf** als schneeweisse Kristalmasse erhalten. Schmp. 133,5—134°. Löslich in 80%iger Schwefelsäure mit tief orangegelber Farbe. Mit 10%iger Salzsäure übergossen, färben sich die Kristalle gelb, backen sich zusammen und zerfallen nach Reiben zu einem schwachgelblichen Pulver.

$C_{18}H_{19}O_5N$ (329,34). Ber. Äquiv-Gew. 329,34. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 328.

2-Furyl-5-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (IIg)

Aus dem Chlorhydrat (11,6 g) von **Ia**, gelöst in Wasser (10 ml), mit Furfurol (5 g) und mit 20%iger Natronlauge (10 g) versetzt, wurden — aus wässerigem Äthanol umkristallisiert — 8,8 g **IIg** als schwach bräunlich gefärbte, feine sphärische Rosetten gewonnen. Schmp. 107°. Mässig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Benzol, kaum löslich in Petroläther. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gummiguttigelber Farbe.

$C_{15}H_{17}O_4N$ (275,29). Ber. Äquiv.-Gew. 275,29. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 270.

2-Styryl-5-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (IIh)

Aus dem Chlorhydrat (12 g) von **Ia**, in Wasser (12 ml) gelöst, mit Zimtaldehyd (6,6 g) und 20%iger Natronlauge (10 g) versetzt, erhalten; das kristallinische Rohprodukt wurde in Alkohol (50 ml) und Chloroform (15 ml) heiss gelöst, mit Wasser (15 ml) versetzt und am folgenden Tage abfiltriert. Das so erhaltene Produkt (9,4 g) wurde aus einem Gemisch von Benzol (80 ml) und Chloroform (30 ml) umkristallisiert. 7,5 g von reinem **IIh**, Schmp. 154°, wurden als kaum gelbliches Pulver erhalten. Mit 10%iger Salzsäure übergossen, backen sich die Kristalle zusammen und verfärben sich intensiv zitronengelb.

$C_{19}H_{25}O_3N$ (311,40). Ber. Äquiv.-Gew. 311,40. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 319.

2,2-Pentamethylen-5-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (IV)

Ia (9,9 g) und Cyclohexanon (5 g) wurden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich Wassertropfen ausschieden, Nachher wurde über Schwefelsäure bei etwa 1 mm bis zur Gewichtskonstanz (14,1 g) gehalten. Die glasige Masse kristallisierte monatelang nicht. Sie wurde bei 1 mm destilliert: Siedepunkt 160—165°. Es bildet eine schwach gelblich gefärbte, glasige Masse; leicht löslich in Benzol, kaum löslich in Petroläther. Es löst sich farblos in verdünnter Salzsäure unter Freisetzung von Cyclohexanon.

$C_{16}H_{23}O_3N$ (277,35). Ber. Äquiv.-Gew. 277,35. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 281.

2,2-(1′-Äthoxycarbonyl-tetramethylen)-5-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (V)

Das Chlorhydrat (6 g) von **Ia** in Wasser (6 ml) gelöst und Cyclopentanon-α-carbonsäureäthylester (3,9 g) wurden mit 20%iger Natronlauge (5 g) versetzt. Es tritt bald Kristallisation ein. Nach eintägigem Stehen wurde filtriert, gewaschen und aus Benzol (18 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 4,6 g farblose Nadeln. Schmp. 133—134°. Löslich in heisser, verdünnter Salzsäure.

$C_{18}H_{25}O_5N$ (335,39). Ber. Äquiv.-Gew. 335,39. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 339.

2-Methyl-2-(2′-oxopropyl)-5-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-oxazolidin (VI)

Das Chlorhydrat (6 g) von **Ia**, in Wasser (6 ml) gelöst, und Acetylaceton (2,5 g) wurden mit 5n NaOH (5 ml) versetzt. Die entstandene Lösung trübte sich rasch und schied ein schweres Öl ab, das auf Stehen in derben Kristallen erstarrte. In heissem Wasser, enthaltend 10% Methanol, löst es sich leicht auf. Langsames Verdunsten liefert prachtvolle, farblose Säulen (7 g). Aus warmem Benzol (14 ml) mit Petroläther (10 ml) versetzt, wurden 6 g schneeweisse Körnchen erhalten. Schmp. 104,5°. Es löst sich farblos in 10%-iger Salzsäure.

$C_{15}H_{21}O_4N$ (279,33). Ber. Äquiv.-Gew. 279,33. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 275.

d,l-2-(4′-Nitro-phenyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-oxazolidin (VIIa)

d,l-Ephedrinchlorhydrat (10 g) in Wasser (10 ml) gelöst, wurde mit gepulvertem p-Nitrobenzaldehyd (7,5 g) und 5n NaOH (10 ml) versetzt und auf dem Wasserbad digeriert. Das abgeschiedene Öl wurde in Benzol aufgenommen; nach Entfernen des Benzols bis zur Gewichtskonstanz blieb **VIIa** in theoretischer Menge (15,0 g) als gelbliches Öl zurück.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298,33). Ber. N 9,39. Gef. N 9,30.

d,l-2-(3′-Nitro-phenyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-oxazolidin (VIIb)

Aus d,l-Ephedrinchlorhydrat (10 g) und m-Nitro-benzaldehyd (7,5 g) wurden genau so wie oben beschrieben 15,0 g **VIIb** als gelbes Öl erhalten.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298,33). Ber. N 9,39. Gef. N 9,27.

d,l-2-(2′-Oxy-phenyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-oxazolidin (VIIc)

d,l-Ephedrin (8,25 g), Salicylaldehyd (6,1 g) wurden in Äthanol (20 ml) heiss gelöst. Aus der zitronengelben Lösung schied sich nach Abkühlen **VIIc** (12 g) aus. Aus wässerigem Äthanol umkristallisiert wurden 11 g farblose Kristalle erhalten. Schmp. 93,5—94°. Es löst sich in heissem Äthanol mit zitronengelber Farbe. Mit 10% iger Salzsäure übergossen, bleibt es farblos, verflüssigt sich und erstarrt wieder kristallinisch. Es löst sich farblos in konz. Schwefelsäure. Mit n NaOH übergossen, bleibt es farblos; auf Erwärmen löst es sich, teilweise, mit gelber Farbe unter Absetzen von öligen Tropfen auf.

$C_{17}H_{19}O_2N$ (269,33). Ber. N 5,20. Gef. N 5,12.

d,l-2,5-Diphenyl-3,4-dimethyl-oxazolidin (VIIIa)

d,l-ψ-Ephedrin (5 g) und Benzaldehyd (3 g) wurden auf dem Wasserbad für 10 Minuten erhitzt (Erscheinen von Wassertröpfchen). Das entstandene Öl wurde bei 0,05 mm destilliert; nach einigen Tropfen von Vorlauf ging alles zwischen 140—145° als eine farblose, viskose Flüssigkeit über. Nach längerem Stehen oder auf Animpfen erstarrt es kristallinisch. Schmp. 42—45°. Äusserst leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{17}H_{19}ON$ (253,33). Ber. N 5,53. Gef. N 5,46.

Methylierungsversuch

Oxazolidin **VIIIa** (2,5 g), in Methanol (5 ml) gelöst, wurde zuerst mit 13,5 n NaOH (0,08 ml), mit Methanol (10 ml) verdünnt, und sodann mit Dimethylsulfat (1,3 g) versetzt. Nach Erwärmen auf dem Wasserbad für 20 Minuten wurde mit Wasser reichlich verdünnt und nach eintägigem Stehen die anfangs ölige, nachher jedoch kristalline Ausfällung abgesondert. 2,3 g unverändertes **VIIIa** (Schmp. 41—42) wurden in farblosen, derben Kristallen zurückgewonnen.

l-2,5-Diphenyl-3,4-dimethyl-oxazolidin (VIIIb)

l-ψ-Ephedrin (6,7 g), Benzaldehyd (4,3 g) wurden auf dem Wasserbad erwärmt (Wasserabscheidung). Die kristallinisch erstarrte Masse wurde aus einem Gemisch von Äthanol (10 ml) und Wasser (1,6 ml) umkristallisiert: 8,5 g **VIIIb**, farblose Nadeln, Schmp. 68—68,5°, $[\alpha]_D^{20} = -45{,}27°$ (abs. Äthanol; c = 7,5).*

Löst sich farblos in verdünnter wässriger Oxalsäure.

d,l-2-(3′-Methoxy-4′-oxy-phenyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-oxazolidin (VIIIc)

d,l-ψ-Ephedrin (16,5 g), Vanillin (15,2 g) und Äthanol (30 ml) wurden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen und Einimpfen kristallisierte **VIIIc** in feinen Nadeln.

Aus Benzol-Petroläther umkristallisiert bilden sich verfilzte, schneeweisse Nädelchen; Schmp. 141,5°.

$C_{18}H_{21}O_3N$ (299,36). Ber. N 4,68. Gef. N 4,59.

1-(3′, 4′-Dimethoxy-phenyl)-2-benzylamino-äthanol (IXa)

IIa (16,8 g) wurde in Äthanol (60 ml) gelöst und mit Hilfe von 0,25 g $PdCl_2$, auf 2,5 g $BaSO_4$ gefällt, bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war äusserst rasch: in den ersten 20 Minuten 1590 ml, in den nachfolgenden 20 Minuten 90 ml (unred. Vol.). Nach Filtrieren und Abtreiben des Lösungsmittels, blieb das rohe **IXa** (15,3 g) als eine weisse, harte Kristallmasse zurück. Aus Methanol-Wasser (2 : 3) oder aus Benzol-Petroläther (3 : 4) kristallisiert es in prachtvollen Nadeln. Schmp. 87°. Die äthanolische Lösung ist kaum alkalisch auf Lakmus, stark alkalisch jedoch nach Zugabe von etwas Wasser.

$C_{17}H_{21}O_3N$ (287,35). Ber. Äquiv.-Gew. 287,35; N 4,87. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 290,5; N 5,05.

4 g der Base, gelöst in 6,5 ml von 3n abs. äthanolischer Salzsäure und mit 10 ml Äther versetzt, lieferten 4 g des Chlorhydrats von **IXa**, Schmp. 170,5°.

$C_{17}H_{21}O_3N \cdot HCl$. Ber. Cl 10,98. Gef. Cl 10,98.

Das Chlorhydrat, da in Wasser nur mässig löslich, kann auch durch überschüssige 20%ige wässrige Salzsäure aus der Base gewonnen werden.

* Dieselbe Lösung zeigte nach siebenmonatigem Stehen noch immer die spez. Rotation —44,6°.

O,N-Dibenzoyl-Verbindung von IXa

Aus **IXa** (0,5 g), Pyridin (5 ml) und Benzoylchlorid (1 g) wurden nach einstündigem Stehen und Versetzen mit Wasser, 0,8 g der Dibenzoyl-Verbindung (umkristallisiert aus Methanol) erhalten. Schmp. 135,5°.

$C_{31}H_{27}O_5N$ (495,55). Ber. N 2,83. Gef. N. 2,90.

1-(3′,4′-Dimethoxy-phenyl)-2-(p-anisyl-amino)-äthanol (IXb)

Oxazolidin **IIb** (7,7 g) in warmem Äthanol (77 ml) wurde bei gewöhnlichem Druck hydriert (Katalysator: 0,2 g $PdCl_2$ auf Kohle). Wasserstoff-Aufnahme: 740 ml in 65 Minuten, wovon 650 ml in den ersten 25 Minuten aufgenommen wurden (unred. Vol.). (Das Hydrierungsprodukt kristallisiert manchmal schon während des Hydrierens aus, was die weitere Wasserstoffaufnahme stark verhindert.) Nach Filtrieren, Abtreiben des Lösungsmittels und Verdünnen mit Wasser fällt **IXb** in Form von farblosen Nadeln rein aus. Schmp. 111,5°. (Schmelzpunktdepression mit dem gleich schmelzenden Ausgangstoff **IIb**). Ausbeute 5,1 g. Es bildet ein schwerlösliches Oxalat.

$C_{18}H_{23}O_4N$ (317,37). Ber. Äquiv.-Gew. 317,37. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 323.

Chlorhydrat von IXb

Aus 1 g **IXb**, 10% iger Salzsäure (10 ml) und Wasser (15 ml), heiss gelöst und abgekühlt, erhielt man 1 g des Chlorhydrats in farblosen, glänzenden Schuppen. Es schmolz unter Aufblähung bei 204,5° zu einer intensiv gelben Schmelze

$C_{18}H_{23}O_4N \cdot HCl$ (353,84). Ber. Cl. 10,04. Gef. Cl 10,00.

1-(3′,4′-Dimethoxy-phenyl)-2-(4′-amino-benzylamino)-äthanol (IXc)

IIc (10 g), aufgeschlämmt in Äthanol (100 ml), wurde unter gewöhnlichem Druck bei Zimmertemperatur hydriert (Katalysator: 0,15 g $PdCl_2$ auf 1,5 g Kohle). Die Wasserstoffaufnahme ist äusserst rasch: 3375 ml in 40 Minuten, wovon 3120 ml in den ersten 19 Minuten aufgenommen wurden (unred. Vol.). Das Filtrat lieferte nach Eintrocknen eine gelbliche Schmelze (9,3 g). In abs. Äthanol (15 ml) gelöst und mit 8n abs. äthanolischer Salzsäure und mit trocknem Äther versetzt, kristallisierte aus der tief orangegelben Lösung das Dichlorhydrat von **IXc** als orange gefärbtes Pulver aus (7,6 g). Es bläht sich bei 147° auf. Es ist noch mit etwas p-Toluidinchlorhydrat verunreinigt (leicht feststellbar durch den beim Alkalisieren auftretenden p-Toluidin-Geruch). Die luftempfindliche freie Base konnte nicht kristallinisch erhalten werden.

$C_{17}H_{22}O_3N_2 \cdot 2HCl$ (375,29). Ber. Cl 18,90. Gef. Cl 19,15.

Hydrieren von IId

7 g von **IId**, in Äthanol (70 ml) aufgeschlämmt, wurden bei gewöhnlichem Druck und Temperatur hydriert (Katalysator: 0,08 g $PdCl_2$ auf Kohle). Wasserstoffaufnahme vorerst sehr langsam (100 ml in den ersten 90 Minuten), nachher bedeutend rascher (600 ml in 150 Minuten), sodann wieder langsam (165 ml in 170 Minuten), insgesamt 865 ml in 410 Minuten (unred. Vol.). Das Filtrat, eingeengt, wurde mit abs. äthanolischer Salzsäure angesäuert und mit abs. Äther versetzt. Es kristallisierten 0,55 g des Chlorhydrats (Schmp. 165°; Cl 15,2%) von **Ia** aus. Aus der Mutterlauge konnte weder das Chlorhydrat, noch die freie Base von **IXd** kristallin abgesondert werden.

Ein zweiter Versuch wurde in alkalischer, wässriger Lösung durchgeführt. 10 g **IId** wurden in 0,4n NaOH (75 ml) heiss gelöst; wegen unvollständiger Lösung wurde noch Äthanol (60 ml) zugesetzt. Die erhaltene, stark gelbe Lösung wurde hydriert (0,15 g $PdCl_2$ auf Kohle). Die Wasserstoffaufnahme war hiebei rasch: 850 ml (unred. Vol.) in 46 Minuten. Nun wurde die Hydrierung — da die ursprügliche gelbe Farbe fast vollkommen ausblich — ohne das Aufhören der Wasserstoffaufnahme abzuwarten, willkürlich abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde in der Hydrierente mit konz. Salzsäure auf Lakmus neutralisiert und nach Filtrieren in Vakuum vorsichtig eingetrocknet. Das Produkt wurde sodann mit abs. Äthanol vom NaCl getrennt. Das Chlorhydrat von **IXd** konnte keineswegs kristallin erhalten werden.

Hydrieren von IIe

10 g von **IIe**, in Äthanol (130 ml) aufgeschlämmt, wurden hydriert (0,15 g $PdCl_2$ auf Kohle). Wasserstoffverbrauch (in 140 Minuten) 900 ml (unred. Vol.). Das Filtrat lieferte auf Eindampfen in Vakuum 10,1 g einer schwach grünlichen, glasigen Masse. In abs. Äthanol ins Chlorhydrat übergeführt und mit Äther versetzt, kristallisierte ein Gemisch (4,4 g) der Chlorhydrate von **IXe** und **X** aus. Aus Wasser umkristallisiert, scheidet sich das Chlorhydrat von **X** mit Kristallwasser aus; es zeigt einen doppelten Schmelzpunkt: bei 120° und bei etva 220°. Die Base (X) [2-(3′,4′-Dimethoxy-phenyl)-N-vanillyl-äthylamin] mit Soda freigemacht und aus wässrigem Äthanol umkristallisiert, bildet glänzende, mikroskopische, kurze Nadeln. Schmp. 197°. Löslich in verdünnter Natronlauge.

$C_{18}H_{21}O_4N$ (317,27). Ber. C 68,12; H 7,30; N 4,40. Gef. C 68,20; H 6,87; N 4,55.

Ein zweiter Versuch wurde in alkalischer Lösung durchgeführt. 10 g **IIe**, in 0,33n NaOH (100 ml) gelöst, wurden hydriert (0,15 g $PdCl_2$ auf Kohle). Wasserstoffaufname 760 ml (unred. Vol.) in 70 Minuten. Nachher wurde, noch in der Ente, mit Salzsäure neutrnlisiert, heiss filtriert und in Vakuum eingeengt. 8,2 g des Chlorhydrats von **IXe** [1-(3′,4′-Dimethoxy-phenyl)-2-(vanillyl-amino)-äthanol] wurden gewonnen. Umkristallisiert aus heissem abs. Alkohol: Schmp. 177°. Mit verdünnter $FeCl_3$-Lösung tritt eine schwache Meerblau-, in konz. Schwefelsäure eine schwache Rosa-Färbung auf.

$C_{18}H_{23}O_5N \cdot HCl$ (369,74). Ber. Cl 9,59. Gef. Cl 9,86.

1-(3′,4′-Dimethoxy-phenyl)-2-piperonylamino-äthanol (IXf)

10 g **IIf** in 450 ml warmem Äthanol gelöst, wurden hydriert (0,15 g $PdCl_2$ auf Kohle). Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr rasch: 960 ml (unred. Vol.) in 10 Minuten. Der glasige, grünliche Rückstand (8,8 g) des eingetrockneten Filtrats lieferte aus wässrigem Methanol 5,3 g **IXf**. Schmp. 82—83°. Das in Wasser ziemlich schwerlösliche Chlorhydrat schmilzt bei 182°.

$C_{18}H_{21}O_5N \cdot HCl$ (367,82). Ber. Cl 9,64. Gef. Cl 9,50.

1-(3′,4′-Dimethoxy-phenyl)-2-furfurylamino-äthanol (IXg)

IIg (6 g) wurde in Äthanol bei gewöhnlichem Druck und Temperatur hydriert (0,12 g $PdCl_2$ auf Kohle). Wasserstoffaufnahme 1020 ml in 130 Minuten. Der Rückstand (5,8 g) des in Vakuum eingetrockneten Filtrats wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, ausgeäthert und alkalisch gemacht. Das abgeschiedene Öl krystallisierte langsam durch. Umkristallisieren aus wässrigem Methanol lieferte 2,6 g von **IXg** in feinen Körnchen. Schmp. 96°. Es bildet ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat.

$C_{15}H_{19}O_4N$ (277,31). Ber. Äquiv.-Gew. 277,31. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 281.

1-(3′,4′-Dimethoxy-phenyl)-2-(3′-phenyl-propylamino)-äthanol (IXh)

IIh (5 g) in Äthanol (50 ml) aufgeschlämmt, wurde, wie üblich, hydriert (0,075 g $PdCl_2$ auf Kohle). Wasserstoffverbrauch: 965 ml (unred.) in 170 Minuten. Das Filtrat lieferte nach Eintrocknen in Vakuum ein hellrosa-gefärbtes Pulver (4,8 g). Mit abs. äthanolischer Salzsäure ins Chlorhydrat übergeführt, wurden 3,8 g des Chlorhydrats von **IXh** als farbloses Pulver erhalten. Schmp. 172—173°. Mässig löslich in Wasser, schwer löslich in 10%-iger Salzsäure. Aus heisser, 10%iger Salzsäure kristallisiert es in glänzenden Schuppen.

$C_{1}H_{25}O_3N \cdot HCl$ (351,97). Ber. Cl 10,07. Gef. Cl 10,17.

Die freie Base **IXh** schmilzt bei 100—101°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Methanol und Benzol, schwer in Petroläther.

$C_{15}H_{25}O_3N$ (315,40). Ber. Äquiv.-Gew. 315,40. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 318.

1-(3′,4′-Dimethoxy-phenyl)-2-cyclohexylamino-äthanol (XI)

IV (3,1 g) wurde in Äthanol (30 ml), wie üblich, hydriert (0,045 g $PdCl_2$ auf Kohle). Wasserstoffaufnahme 245 ml (unred.) in 310 Minuten. Das Filtrat gab auf Eintrocknen in Vakuum

3,3 g eines Öls, das bald in eine schneeweisse Kristallmasse erstarrte. Umfällung aus Methanol mit Wasser lieferte **XI** (2,2 g) mit Schmp. 94—94,5°. Leicht löslich in 10%iger Salzsäure.

$C_{16}H_{25}O_3N$ (279,37). Ber. Äquiv.-Gew. 279,37. Gef. Äquiv.-Gew. durch Titr. 277.

Für die meisten der N- und Cl-Bestimmungen ist der Analytischen Abteilung (Leiter Frau Dr. Flora Wessel) der Chinoin-Werke in Ujpest zu danken; die Elementar-Analysen (Mikro) für C und H wurden vom ehemaligen Laboratorium H. Weyl, München durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Reihe von 5-Phenyl-oxazolidinen — die einerseits von 1-(3′,4 -Dimethoxyphenyl)-2-amino-äthanol, wie auch von Ephedrin und ψ-Ephedrin, anderseits von Benzaldehyd und substituierten Benzaldehyden, sowie von Furfurol, Zimtaldehyd, von cyclischen Ketonen usw. abgeleitet wurden — beschrieben. Das Verhalten von 2,5-Diphenyl-oxazolidinen gegen alkylierende, acylierende, salzbildende, reduzierende und sonstige Einwirkungen wurde untersucht. Das Überführen der beschriebenen Oxazolidine durch katalytische Hydrierung (Pd-Kohle) in N-substituierte Alkanolamine wurde untersucht. Konformations-Fragen des Oxazolidin-Ringes und eine gewisse Stereospezifizität in der Oxazolidinring-Bildung wurden besprochen.

LITERATUR

1. Z. Földi: Acta Chim. Hung. **6,** 191 (1955).
2. Eli Lilly: U. S. P. 1749361 (C. **1930,** I. 3330); U. S. P. 1749452 (C. A. **1932,** 4039).
3. E. Schmidt: Arch. d. Pharm. **252,** 89 (1914); C. **1914,** II. 144.
4. W. Davies: Journ. Chem. Soc. **1932,** 1580.
5. E. D. Bergmann: The Oxazolidines, Chemical Reviews, **1953,** 309.
6. A. Sonn und E. Müller: Ber. **42,** 1929 (1919).
7. H. Brintzinger u. B. Hesse: Z. anorg. allgem. Chem. **248,** 351 (1941); C. A. **1942,** 4434.
8. F. J. Moore u. R. D. Gale: J. Am. Chem. Soc. **30,** 394 (1908).
9. K. Kindler: Arch. d. Pharm. **269,** 595 (1931).
10. X. James u. X. Judd: Journ. Chem. Soc. **1914,** 1436.
11. C. E. Dalgliesh: Journ. Chem. Soc. **1949,** 90.
12. H. Bretschneider: Monatshefte, **78,** 122 (1947).
13. E. D. Bergmann u. Mitarbeiter: Recueil, **71,** 168, 192, 229, 237 (1952).
14. A. C. Cope u. E. M. Hancock: J. Am. Chem. Soc. **64,** 1503 (1942).
15. J. Metzger: Receuil **71,** 243 (1952).
16. M. Senkus: J. Am. Chem. Soc. **67,** 1515 (1945).
17. J. R. Corrigan u. Mitarbeiter: J. Am. Chem. Soc. **71,** 530 (1949).
18. I. G. Farbenindustrie: D. R. P. 644909; C. A. **1937,** 6415.
19. V. Bruckner u. A. Krámli: Arch. d. Pharm. **273,** 372 (1935).
20. A. Krámli und V. Bruckner: Journ. prakt. Chemie **148,** 117 (1937).

О 5-АРИЛ-ОКСАЗОЛИДИНАХ

З. Фёльди

Поступило октября 1954 г.

Резюме

Описана серия 5-арил-оксазолидинов, выводимых из 1—(3',4'-диметоксифенил)-2-аминоэтанола, как напр., с одной стороны, из эфедрина и ψ-эфедрина, а с другой стороны, из бензальдегида и замещенных бензальдегидов, а также из фурфурола, коричневого альдегида, циклических кетонов, и т. д. Изучено также поведение 2,5-дифенил-оксазолидинов под действием алкилирующего, ацилирующего, восстановительного, солеобразующего и других средств. Изучено преобразование описанных оксазолидинов в N-замещенные алканоламины путем кателитической гидрогенизации (палладированный угол). Трактуются, наконец, конформационные проблемы ядра оксазолидина и некоторые стереоспецифичности в образовании ядра оксазолидина.

ON 5-ARYL-OXAZOLIDINES

Z. Földi

Received October 27, 1954

Summary

A number of 5-aryl-oxazolidines, derived from 1-(3′,4′-dimethoxy-phenyl)-2-amino-ethanol, from ephedrine and ψ-ephedrine, on the one hand, and from benzaldehyde and from subsituted benzaldehydes, further from furfural, cinnamic aldehyde, cyclic ketones, etc., on the other hand are described. The behaviour of 2,5-diphenyl-oxazolidines toward alkylating, acylating, salt-forming, reducing and other actions has been studied. Investigations have been carried out to convert the described oxazolidines into N-substituted alkanolamines by way of catalytic hydrogenation (with palladium on carbon). Various conformational problems relating to the oxazolidine ring and certain stereospecific features presenting in the formation of the oxazolidine ring are discussed.

Dr. Zoltán FÖLDI Budapest, II., Ábrányi Emil u. 10.

MASSANALYTISCHE SCHNELLBESTIMMUNG DER KIESELSÄURE IN FLUORHALTIGEN STOFFEN

I. SAJÓ und L. BARNA

(Institut für industrielle Eisenforschung, Budapest)

Eingegangen am 15. November 1954*

In der Betriebspraxis begegnet man oft der Aufgabe den Kieselsäuregehalt von fluorhaltigen Stoffen (Kryolit, Flussspat, Schweisspulver, Emaille, Schlacken usw.) zu bestimmen. Dies gilt auch auf anderen Gebieten der Analytik, wo man den Kieselsäuregehalt von fluorhaltigen Stoffen, wie Natriumfluorid, Flusssäure, Ammoniumbifluorid, usw. zu bestimmen hat. Die Bestimmung der Kieselsäure in obigen Stoffen mit den klassischen Methoden ist jedoch sehr umständlich.

Zur Bestimmung des Kieselsäuregehaltes von fluorhaltigen Stoffen werden meist gewichtsanalytische Methoden benützt, vor allem die schon klassisch gewordene Methode von HOFFMANN und LUNDEL [1]. Diese beruht lediglich auf der Erfahrung, dass die Hauptmenge der Kieselsäure sich in einer neutralen, viel Ammoniumchlorid enthaltenden Lösung samt den Hydroxyden der III. Gruppe abscheidet. Diese Methode erwies sich jedoch als eine äusserst langwierige.

Die andere, von BOROKOWSKI [2] in die Analytik eingeführte und von WASILEW und LEPCHINSKAJA [3, 4] vervollkommnete verlässliche Methode nimmt ebenfalls zu viel Zeit in Anspruch. Das Wesen der Methode ist, dass das Fluor aus der Lösung oder während des Aufschlusses durch Zugabe von Borsäure oder Borax als Bortrifluorid verjagt wird.

Neuerlich wurde ein Verfahren von NAGY [5] zur Bestimmung der Kieselsäure in Anwesenheit von grossen Fluormengen entwickelt, wonach die Kieselsäure an der Oberfläche eines frisch abgeschiedenen Kadmiumhydroxyd-Niederschlages durch Chemosorption gebunden wird.

Zur massanalytischen Schnellbestimmung der Kieselsäure von fluorhaltigen Stoffen erwies sich die von KORDON [6] zur Bestimmung des Siliziums in Stählen ausgearbeitete und später von GOTO und KAKITA [7] in einer etwas veränderten Form mitgeteilte Methode als die geeignetste. Diese beruht auf der Tatsache, dass die Kieselsäure sich in Anwesenheit von Fluor-Ionen aus einer mit Kalium-Ionen gesättigten Lösung in Form von Kaliumsilicohexa-

* Vorgelegt von E. SCHULEK am 29. Juni 1956.

fluorid-Niederschlag quantitativ abscheidet. Der Niederschlag wird filtriert, säurefrei gewaschen und in heisses Wasser übertragen. Das K_2SiF_6 hydrolysiert und die freigewordene Flusssäure wird mit eingestellter Natronlauge gemessen. Al und Ti wirken auf die Bestimmung störend. Diese Methode wurde von uns weiterentwickelt, genauer gemacht und die störende Wirkung der obigen Ionen beseitigt [8].

Im Laufe dieser Untersuchungen wurde die Erfahrung gemacht, dass das Fluor-Ion die Bestimmungen nicht stört, es empfiehlt sich sogar die Konzentration der Fluor-Ionen durch Zugabe von Natriumfluorid oder Flusssäure zu erhöhen. So schien es offenbar, dass diese Methode eben in Fällen vorteilhaft verwendet werden kann, wo die gravimetrische Bestimmung durch das Fluor gestört wird. Aus diesen Grundprinzipien wurde ein Verfahren entwickelt, das sowohl bei wasserlöslichen Fluoriden, als auch bei aufzuschliessenden fluorhaltigen Mineralien verwendbar ist; mit dieser Methode kann der Kieselsäuregehalt in wasserlöslichen Fluoriden binnen 5—6 Minuten, in aufzuschliessenden Fluoriden aber in 15—20 Minuten bestimmt werden.

Die Methode wurde in einer früheren Mitteilung [8] ausführlich beschrieben, folglich werden die Einzelheiten der Methode hier nicht besprochen, sondern nur die Gesichtspunkte behandelt, die bei der Analyse der fluorhaltigen Stoffe in Betracht kommen.

Analyse der wasser- und säurelöslichen Fluoride

30 ml Salpetersäure (sp. G. 1,24) und 10 ml Salzsäure (sp. G. 1,19) werden 1—2 Minuten gekocht, sodann auf 30° abgekühlt in einen Kunststoffbecher übertragen. Der Becher wird auf einen magnetischen Rührapparat gestellt. 1—2 g des zu untersuchenden Fluorids werden gewogen und in den Becher hineingeschüttet. Die zu untersuchende Flusssäure kann so eingewogen werden, dass der Kunststoffbecher zuerst samt der Säuregemenge, sodann nach Zugabe einiger ml der zu untersuchenden Flusssäure nochmals gewogen wird. Die Differenz gibt die Mengen der Flusssäure an. Das Gemisch wird mit einem magnetischen Rührapparat 1—2 Minuten gerührt, sodann mit gut pulverisiertem p. a. Kaliumchlorid gesättigt. Der entstandene Niederschlag wird mit einem Saugfilter (aus Porzellan) durch Filterpapier und Filterbrei filtriert, sodann mit einer 50%-igen alkoholhaltigen, mit Kaliumchlorid gesättigten Waschflüssigkeit von pH 6—7 säurefrei gewaschen, in heisses dest. Wasser gegeben und danach mit Natronlauge-Massflüssigkeit titriert.

Die zur Bestimmung gebrauchten Reagenzien dürfen selbstverständlich keine Kieselsäure enthalten. Enthält einer der Reagenzien doch Kieselsäure, so ist allenfalls ein Blindversuch durchzuführen und der so ermittelte Wert in Abzug zu bringen. Der Blindverbrauch kann sehr einfach festgestellt werden,

indem man die Analyse mit einer zweifachen Menge der fluorhaltigen Substanz wiederholt, wobei die Menge der zur Analyse verbrauchten Reagenzien konstant gehalten wird. Wird nun kein genau zweifaches Ergebnis, sondern ein kleinerer Wert erhalten, so ist es offenbar, dass einer der Reagenzien Kieselsäure enthält. In diesem Fall kann der Blindverbrauch mit der folgenden Gleichung berechnet werden :

$$\text{Blindverbrauch} = \frac{(\text{I. Einwaage } SiO_2 \text{ mg} \cdot 2) - \text{II. Einwaage } SiO_2 \text{ mg}}{2}.$$

Den gesuchten SiO_2-Wert erhält man durch Subtrahieren des Blindversuchwertes von der bei der Titration ermittelten Menge.

In der Tabelle I sind die Ergebnisse einiger Bestimmungen zusammengestellt, die so durchgeführt wurden, dass gewogene SiO_2-Mengen zu den eingewogenen Mengen an Flusssäure und Natriumfluorid zugegeben wurden.

Die Flusssäure wurde vorher gereinigt, mit Kaliumchlorid gesättigt und — nach Abfiltrieren des abgeschiedenen Kaliumsilicohexafluorids — durch Blindversuch auf Reinheit geprüft.

Tabelle I

Einwaage SiO_2 mg	Gef. SiO_2 mg
0,5	0,5
2,0	2,1
10,3	10,2
29,7	29,9
50,0	50,2

Den obigen ähnliche Versuche wurden auch mit Natriumfluorid, Kaliumfluorid und Ammoniumhydrogenfluorid durchgeführt.

Analyse der in Wasser und in Säuren unlöslichen Fluoride

Die in Wasser und in Säuren unlöslichen fluorhaltigen Stoffe müssen vor der Bestimmung aufgeschlossen werden. Unseren Erfahrungen nach kann der Aufschluss am günstigsten in einer Silberschale mit Kaliumhydroxyd vorgenommen werden. Die Grösse der Einwaage hängt vom Typ der Stoffe und der zu erwartenden Kieselsäuremenge ab. Im allgemeinen werden Mengen von 0,1—2,0 g eingewogen. Nach dem Aufschluss wird die Schmelze mit ein wenig (max. 60 ml) Wasser ausgelaugt und die Lösung in einen Kunststoffbecher hinübergetragen. Danach werden 20 ml Salzsäure (sp. G. 1,19), 10 ml

Salpetersäure (sp. G. 1,4) und 10 ml dest. Wasser zugegeben. (Das Säuregemisch wird vor der Zugabe etwa 1 Minute gekocht und dann auf 30° abgekühlt). Wenn die Lösung auf 30° abgekühlt ist, wird der Becher auf einen magnetischen Rührapparat gestellt und die Lösung mit 1 g Natriumfluorid versetzt. Nach Auflösung des Natriumfluorids wird mit pulverisiertem Kaliumchlorid gesättigt. Der entstandene Niederschlag wird durch einen Porzellansaugtrichter filtriert, mit alkoholischer Waschflüssigkeit säurefrei gewaschen, sodann in heisses dest. Wasser geschüttet. Die freigewordene Flusssäuremenge wird in Anwesenheit von Phenolphthalein als Indikator mit 1/15 n Natriumhydroxyd titriert. Zur Kontrolle des Verfahrens wurden Versuche mit klassischen Methoden angestellt. So wurde der Gehalt an Kieselsäure eines Flussspates bestimmt, der auch mit der von MÁRIÁSSY und Mitarbeitern [9] ausgearbeiteten spektralanalytischen Methode überprüft wurde. Zu je 1 g Flussspates wurden verschiedene Mengen an Kieselsäure zugegeben und auf die oben beschriebene Weise analysiert. Die eingewogenen und gefundenen SiO_2-Werte sind in Tabelle II dargestellt. (Der zu den Versuchen verwendete Flussspat enthielt 0,20% SiO_2.)

Tabelle II

Flussspat+SiO_2-Einwaage mg	Gef. SiO_2 mg
5,2	5,0
10,4	10,5
20,3	20,2
21,3	21,4
30,5	30,6
51,3	51,2

Tabelle III

Flussspat	SiO_2 gravimetrisch %	SiO_2 titrimetrisch %
1.	0,20	0,20
2.	1,62	1,64
3.	2,90	2,95
4.	3,25	3,20
5.	14,37	14,30
6.	41,60	41,70
7,	44,50	44,60
8.	66,50	66,40

Der SiO_2-Gehalt mehrerer Flussspate wurde sowohl mit der viel umständlicheren gravimetrischen Methode, als auch massanalytisch bestimmt. Die mit den beiden Methoden erhaltenen Resultate sind in Tabelle III zusammengefasst.

Um die Verlässlichkeit der Methode festzustellen wurden einige massanalytische Bestimmungen wiederholt durchgeführt. Die Ergebnisse waren die folgenden:

Tabelle IV

Flussspat	SiO_2 gravimetrisch %	SiO_2 titrimetrisch %					
1.	0,20	0,20	0,20	0,20	0,22	0,19	0,20
5.	14,37	14,30	14,30	14,40	14,30	14,30	14,40
8.	66,50	66,40	66,40	66,60	66,20	66,40	

Analyse bei Stoffen von hohem Al-Gehalt

Die Bestimmung des SiO_2-Gehaltes der viel Aluminium und Fluor enthaltenden Stoffe (z. B. Kryolit) war bedeutend umständlicher, da die massanalytische Bestimmung der Kieselsäure durch das Al-Ion gestört wurde. Ist der Aluminiumgehalt der eingewogenen Stoffmengen höher als 5 mg, so kann die störende Wirkung des Aluminium-Ions durch Zugabe einer entsprechenden Menge Kalziumchlorid beseitigt werden.

Zur Bestimmung werden 0,5 g Material in eine Silberschale eingewogen, 0,5 g präzipitiertes Kalziumkarbonat zugegeben und die Mischung mit 6—8 g Kaliumhydroxyd aufgeschlossen. Der Aufschluss nimmt 6—8 Minuten in Anspruch. Nach dem Aufschluss wird die Schmelze mit dest. Wasser ausgelaugt und in einen Kunststoffbecher mit ein wenig Wasser (max. 60 ml) hinübergespült. Die Bestimmung wird auf die bei der Flussspatanalyse beschriebene Weise fortgesetzt.

Einige Kryolite wurden sowohl mit den klassischen Bestimmungsmethoden, als auch mit dem von uns ausgearbeiteten Schnellverfahren analysiert. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle V zusammengestellt.

Zur Kontrolle wurden ähnlicherweise abgewogene SiO_2-Mengen zu einem Kryolit zugegeben, dessen SiO_2-Gehalt gravimetrisch, wie auch mit Spektralanalyse festgestellt war. Die zugefügten und gefundenen Werte sind in Tabelle VI ersichtlich.

In Tabelle VII sind die SiO_2-Gehalte einiger in unserer Praxis vorkommender fluorhaltiger Stoffe angegeben, deren SiO_2-Gehalt sowohl mit den klassischen, gravimetrischen Methoden, als auch massanalytisch bestimmt

wurde. Obwohl der Fluorgehalt dieser Stoffe niedriger war als der der früher behandelten Stoffe, war es auch bei diesen unbedingt notwendig das Fluor vor der gravimetrischen Analyse zu entfernen; widrigenfalls fielen die erhaltenen SiO_2-Werte niedriger aus.

Tabelle V

Kryolit	SiO_2 gravimetrisch %	SiO_2 titrimetrisch %
1.	0,22	0,24
2.	0,18	0,18
3.	0,58	0,57
4.	1,30	1,28
5.	8,35	8,30
6.	0,32	0,28
7.	0,24	0,22

Tabelle VI

Kryolit+Einwaage SiO_2 mg	Gef. SiO_2 mg
15,3	15,5
20,4	20,4
40,0	39,4
15,6	15,3
40,3	39,8
2,9	3,1

Tabelle VII

Material	Fluorgehalt %	SiO_2 gravimetrisch %	SiO_2 titrimetrisch %
Elektrodenüberzug	2,00	10,15	10,10
	4,20	10,80	10,72
Deckpulver	3,25	36,52	36,70
	3,70	44,24	44,10
Kolaphosphat (Aufschlussrückstand)	1,00	24,65	24,50
Emaille	6,37	43,16	43,22
Fluorhaltige Schlacken	1,00	46,20	46,40
	5,00	42,75	42,60

Von der Aufschliessbarkeit abhängig nimmt eine Bestimmung 15—20 Minuten in Anspruch.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, dass die zur Bestimmung der Kieselsäure früher ausgearbeitete massanalytische Schnellmethode auch bei fluorhaltigen Stoffen mit Erfolg angewendet werden kann. Die Stoffe werden entweder in einem Gemisch von Salpetersäure—Salzsäure gelöst, oder in einer Silberschale mit Kaliumhydroxyd aufgeschlossen, ausgelaugt und angesäuert, sodann die Kieselsäure nach Zugabe von Natriumfluorid mit Kaliumchlorid abgeschieden. Der entstandene Niederschlag wird säurefrei gewaschen, in heisses Wasser übertragen und die freigewordene Flusssäure azidimetrisch bestimmt.

LITERATUR

1. J. I. Hofmann und G. E. F. Lundell: Bur. Standards I. Research **3**,581 (1929),
2. A. A. Borkowski: Зав. лаб. (Fabrikslabor.) 41172 (1935).
3. A. A. Wasielw, O. B. Lepchinskaja: Заб. лаб. (Fabrikslabor.) **11**, 802 (1945).
4. O. Oroske—H. Blumenthal: Analyse der Metalle, I. Schiedsverfahren, 21 (1942).
5. P. Nagy: Aluminium **4**, 156 (1952).
6. F. Kordon: Arch. f. Eisenhüttenwesen **18**, 139 (1945).
7. H. Goto und Y. Kakita: Science Reports of the Research Institutes, Tohuku University, Sendai (Japan), Serie **A. 1**, 175 (1949).
8. I. Sajó: Kohászati Lapok **9**, 400 (1954).
9. M. Máriássy, V. Borsiczky-Hazai und I. Somogyi: Kohászati Lapok **9**, 267 (1954).

БЫСТРЫЙ МЕТОД ОБЪЕМНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ВО ФТОРИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

И. Шайо и *Л. Барна*

(Железопромышленный исследовательский институт, Будапешт)

Поступило 15 ноября 1954 г.

Резюме

Авторы установили, что разработанный ими ранее метод быстрого объемного определения кремневой кислоты может применяться и при исследовании фтористых веществ. Фтористые вещества растворяются в смеси азотной и соляной кислот, или вскрываются гидроокисью калия в серебряном тигеле, затем выщелачиваются и подкисляются. После добавления фтористого натрия из раствора отделяется кремневая кислота хлористым калием. Образующийся осадок авторы промывают до исчезновения следов кислоты, переносят в горячую воду, а освобождающуюся фтороводородную кислоту измеряют ацидиметрическим путем.

QUICK TITRIMETRIC DETERMINATION OF SILICA IN MATERIALS CONTAINING FLUORINE

I. Sajó and *L. Barna*

(Research Institute for Iron Industry, Budapest)

Received November 15, 1954

Summary

The quick titrimetric method evolved for the determination of silica proved suited for testing materials containing fluorine. The substance is either dissolved in a mixture of nitric and hydrochlorid acids or digested in a silver dish with potassium hydroxide and then acidified. Silica is precipitated of the solution with potassium chloride on addition of sodium fluoride, the precipitate washed acidfree, transferred into hot distilled water and the liberated hydrofluoric acid titrated by acidimetry.

István Sajó
László Barna } Budapest, XI. Fehérvári út 144.

POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF DITETRAZOLIUM SALTS

B. JÁMBOR and E. BAJUSZ

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

Received February 1, 1955*

Triphenyltetrazoliumchloride (TTC) is known to be an oxydation-reduction indicator widely used in biological research ; it is applied, for instance, to reveal the dehydrogenase-active spots in animal and plant tissues ; moreover, it can be used to advantage in determining the activity of those enzymes. Its prudent application being dependent on an adequate knowledge of the chemistry of the reduction, TTC was subjected to a thorough polarographic investigation [5] followed by a study of its photochemical reactions [6].

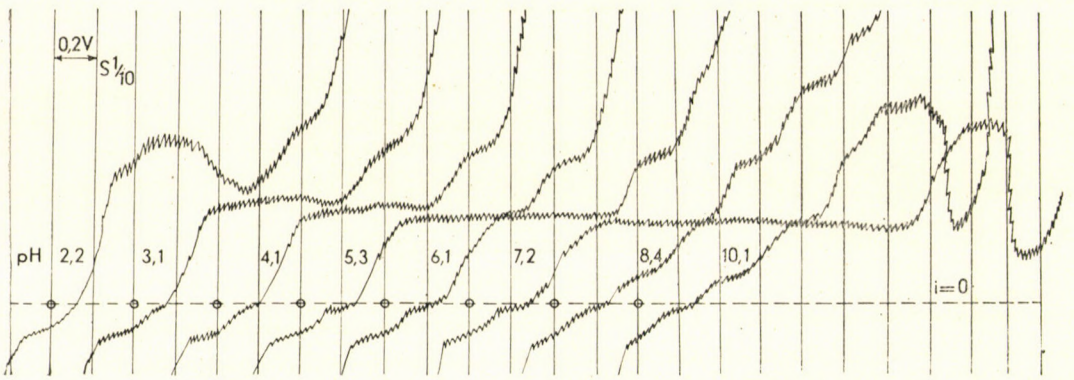


Fig. 1. Polarogram of 10^{-4} *M* BT, at various pH values

Lately, ditetrazolium compounds, the relatives of TTC, are being ever wider used, because they reduce to formazan of deeper colour. They are derived by the combination of two TTC molecules. The best results have so far been obtained with 2,2'-p-(di-o-methoxy)-diphenylene-3,3', 5,5'-tetraphenyl-ditetrazolium-chloride, abbr. : bluetetrazolium (BT), and with 2,2'-p-diphenylene-3,3', 5,5'-tetraphenyl-ditetrazolium-chloride, abbr. : tetrazolpurple (neotetrazolium, NT). The first compound yields blue, the second purple formazan [9—12].

* Presented June 15, 1956 by L. ERDEY

Because of their important role in biology and the attraction attaching to them from the theoretical point of view, these two compounds were likewise subjected to extensive polarographic investigations. The results, reported below, are up to the expectations : all the complications encountered with TTC appear in these double compounds in an enhanced degree, moreover, they are accompanied by new ones.

Experimental

1. Instruments and methods employed were largely the same as described in a previous paper [5].

2. Qualitative investigations of the polarograms. Fig. 1 shows the polarogram of a 10^{-4} molar BT, observed at different pH values. The previous experience with TTC and the assumption that the first small step* appearing in acidic medium is an absorption step and that the single big step corresponds to benzhydrazidine formation. In an alkaline medium the same reaction proceeds in two steps, i. e. the former single step separates into two. The reduction of TTC to benzhydrazidine goes on, as has been seen, by taking up 4 electrons ; the analogous reduction of BT therefore needs 8 electrons. The step corresponding to this process is followed above -1 V by another step half as large. It is not proposed to inquire into the cause of this or to attempt its interpretation, since it is devoid of any biological significance : the reduction corresponding to this step is only possible by electrolytical or special chemical procedures. By hydrating TTC catalytically, JERCHEL and KUHN [8] established the reduction of benzhydrazidine to yield benzamidrazone by taking up two protons. Probably therefore the step in question is related to benzamidrazone formation, yet this cannot be stated definitely, for a number of cases is known [15] in which the reduction on the dropping electrode and the chemical reduction lead each to different products. It is with this reservation that the step in question is designated as the amidrazone step in the subsequent parts of this paper. In mildly basic and strongly acidic medium a catalytic wave is observable, just as with TTC, at a potential of about $-1{,}8$ and $-0{,}8$ V, respectively.

3. Determination of the electron number. The diffusion constant of BT was found to be approximately $0{,}16 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec. Comparing the polarograms of identical concentrations of BT and TTC (Fig. 2) the proportion of step heights is 64 mm : 54 mm, and that of the diffusion constants 0,16 : 0,50.** According to the ILKOVIČ equation,

$$i = k \cdot n \cdot \sqrt{D} \cdot$$

From the data known for TTC :

$$54 = k \cdot 4 \cdot \sqrt{0{,}5},$$

whence

$$k = \frac{54}{2{,}8} = 19{,}3.$$

Applying the same equation to BT :

$$64 = 19{,}3 \cdot n \cdot \sqrt{0{,}16}$$

$$n = \frac{64}{19{,}3 \cdot 0{,}4} = 8{,}3 \cong 8.$$

This agreement proves the supposed analogy with TTC.

* In the figure this step is below the galvanometer zero level, as it would be for an anodic step. This phenomenon finds its explanation in that at the galvanometer sensitivity applied, compensation of the capacitive current became necessary and caused the step to shift downward. In such cases the horizontal part of the polarogram even of an indifferent electrolyte comes to lie below the zero level. Compensation was used in all subsequent polarogram determinations.

** Cf. previous communication [5].

4. Investigation of the adsorption steps. The adsorption step of TTC has been seen to be recognizable [5], first by its height being proportional to the mercury level; secondly, by its height being constant at constant mercury levels, i. e., independent of the concentration. With this latter property in view, polarograms of a series of BT solutions of various concentrations have been prepared (Fig. 3). In preparing these polarograms the galvanometer zero level was adjusted, by shifting the polarograph, so as to be at the same height with the horizontal part in the polarogram of the „indifferent" electrolyte. In this manner it was possible to counter

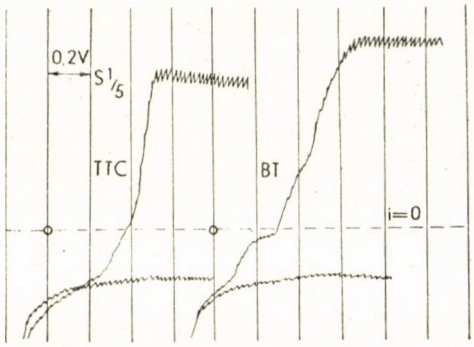


Fig. 2. Determination of the electron number. Polarograms of 10^{-4} *M* TTC and BT, and of the „indifferent" electrolyte (pH = 7,2)

the upward trend of the polarograms at high sensitivity due to capacitive current, and to avoid their shifting upward and falling out of the diagram paper. Another „artifice" to ensure clarity of presentation was to correlate concentrations with galvanometer sensitivities so that their products be always equal, i. e., that the step heights be the same.

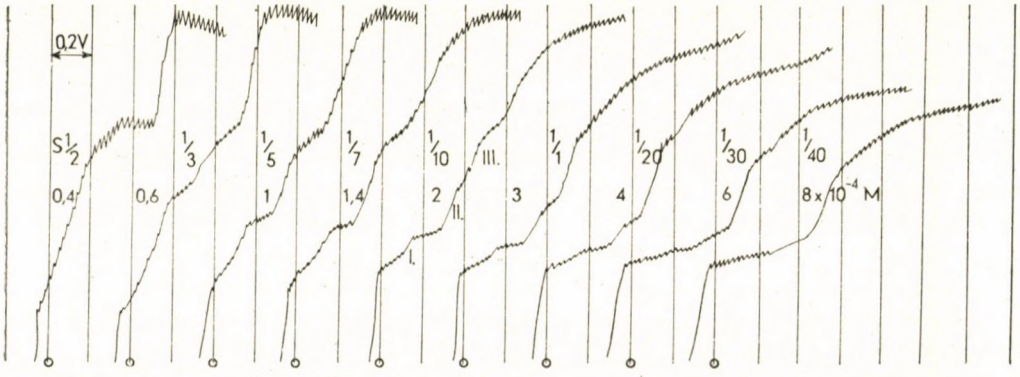


Fig. 3. Polarograms of BT at various concentrations, pH = 9. (The vertical shifts due to capacitive current corrected)

The diagram shows that despite the measures taken step height decreases with increasing concentrations, alike for the first and the second reduction step. This phenomenon had already been observed for TTC. The explanation attributed to it was [5], on the one hand, that part of the formazan produced precipitated and could not be further reduced, wherefore the second step was lower; on the other hand that the precipitated formazans adsorbed part of the diffusing BT around the mercury droplet, wherefore the first step, too, reduced in height.

Reverting to our original aim in preparing the series of polarograms, namely, to the adsorption step, we find *two* such steps in the diagrams ; the first (**I**) is at —0,1 V, its height corresponds to approximately $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ *M* concentration ; the $\pi_{1/2}$ value of the second is approximately —0,3 V, its concentration as deduced from the height is about $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ *M*. This second adsorption step (**II**) surprisingly extends to the second reduction step if the BT concentration is below $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ *M* in the solution. On these grounds, the $\pi_{1/2}$ value of the step which corresponds to the first reduction step in the polarograms in Fig. 1, does in fact correspond not to the real reduction potential, but to the second (**II**) adsorption step. The determination of the reduction potential of the first reductive step should therefore be performed by preparing the polarograms at concentrations as high as feasible, making the real reduction step predominant and avoiding its being obscured by the adsorption steps.

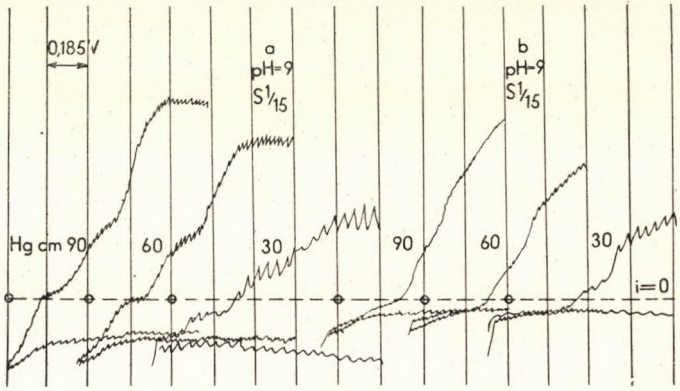


Fig. 4. Polarograms of BT at various mercury levels : a : 10^{-4} *M*, b : $3 \cdot 10^{-4}$

The determination of the reduction potential of the second reductive step presents a much more difficult problem. As can be seen, below a concentration of $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ *M* it is the second adsorption step, and above it, the formazan precipitation that perturbs the corresponding step. The above concentration is unique in the sense that here neither effect is perturbing ; from this it follows that the potential of the second reduction step can only be determined from polarograms prepared at this particular concentration.

Table I

Effect of mercury level on step height (in mm) according to the data in Figs. 4 and 10

Designation of step	Fig.	Mercury level (cm)		
		30	60	90
First adsorption step	4/a	7,5	10	14
Entire 8-electron step	4/a	38	54	64
Sum of both ads. steps	4/b	5	10	15
Entire 4-electron height of the first reduction step	4/b	20	28	34
Amidrazone-step	10/b	8	11	14
Single catalytic wave	10/b	6	12	18

It has already been mentioned that another characteristic feature of the adsorption steps is their dependence on the mercury level. The heights of the adsorption steps determined from

the polarograms in Fig. 4 are presented in Table I. It can be seen that direct proportionality is not obeyed for the first adsorption step, whereas the entire step height is in accordance with the square root law valid for diffusion steps.

Fig. 4/b shows the combined behaviour of both adsorption steps. The sum of the two steps follows the law of direct proportionality. The deviation from direct proportionality of the individual adsorption steps probably finds its explanation in the mutual perturbation of the simultaneously appearing adsorption processes.

On the analogy with TTC, it is only to be expected that BT should have two adsorption steps, since during the reduction mono- and diformazan of obviously different adsorptive capacity may be formed. Characterizing adsorptivity by the height of the adsorption step means, under the given experimental conditions, $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M* for the formazan of TTC, $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ *M* for the monoformazan of BT, as we have seen it, and $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ *M* for the diformazan of BT.

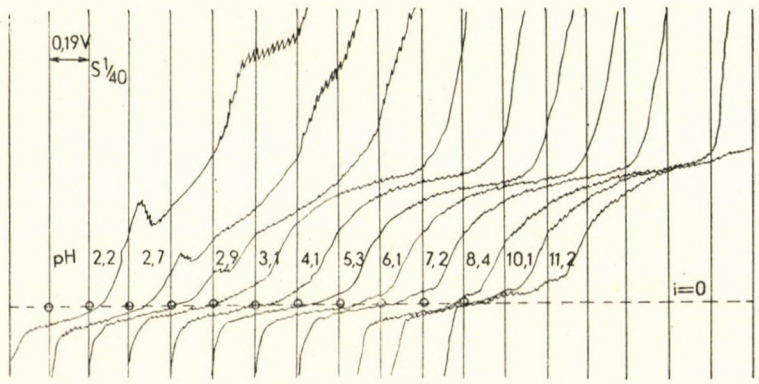


Fig. 5. Polarogram of $8 \cdot 10^{-4}$ *M* BT in solutions adjusted to various pH-s

5. Dependence of reduction potential on pH. It has already been stated that the potential of the first reductive step can only be determined from the polarograms of BT solutions of higher concentrations, which permit of avoiding perturbance by the adsorption step. The set of polarograms in Fig. 5 was prepared at a concentration of $8 \cdot 10^{-4}$ *M*. The halfstep potentials of the first reduction step in dependence on pH are shown by the curve BT I in Fig. 6. It is rather striking that the reduction potential should be independent of the pH of the solution, in contradiction to the corresponding values for TTC [5] and GTC [7]. This would appear to indicate primarily that hydrogen takes no part in the first reductive step. However, in view of the unanimous opinion in the literature that formazan formation involves the uptake of hydrogen [8], this possibility is better discarded. This leaves us with the other explanation, namely, that the electrons of the hydrogen atoms are added to the 2nd and 3rd nitrogens of the BT during the electrode reaction, while the protons are added within a secondary, probably irreversible, reaction. It may be conjectured, as it was done for TTC in the case of an alkaline medium, that the 3rd N atom does not take up hydrogen at all, and a free radical is formed. For TTC this could be explained with the effect of the alkaline medium, but as regards BT, the $\pi^1/_2$ value is independent of the pH in an acid medium as well. Under these circumstances, the second assumption, the retarded reaction of hydrogen, would appear to be the more probable one.

As has also been mentioned in the foregoing, the potential of the second reduction step can be determined from polarograms of $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ molar solutions. As this series is very similar to that in Fig. 1 (10^{-4} *M*), it is not shown separately here, merely the half-wave potentials read from it are indicated in Fig. 6.

It can be seen that the potential of the second step (benzhydrazidine formation) is displaced by 60 mV for each unit of pH. According to the NERNST-formula, the redoxpotential is displaced by 0,06 m/n Volts for unit change of pH, where *m* denotes the number of protons taking part in the reaction, and *n* that of the electrons. As the displacement was found to be 60 mV, m/n = 1, which means that m = n = 4. This statement follows from our previous determination of the electron number for the second step, namely 4, which must agree with the number of protons taken up. In this respect the situation is similar to that prevailing in the case of TTC. Similarity obtains also in that above and below a critical pH value the order of the

two steps is reversed. However, in the formazan formation the analogy with TTC holds only above pH 9; below this value the potential of the TTC→TF reaction suffers a displacement of 30 mV per pH unit, while that of the BT→BF reaction remains constant.

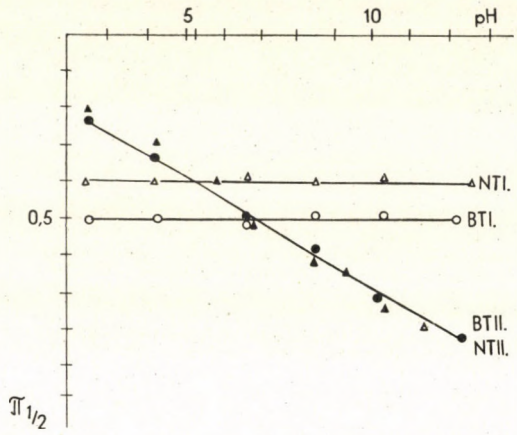


Fig. 6. Potentials of the first and second reductive steps for BT and NT in relation to the n-calomel electrode, determined by polarograms prepared

6. A peculiar phenomenon. Fig. 5 shows that as the pH value of a solution drops below 5, the second (II) adsorption step increases in height until it reaches the height corresponding to the uptake of 4 electrons. On the polarogram, this is followed by a maximum, after which a small portion of the first reductive step is visible on −0,5 V potential. Thereafter another 4-elec-

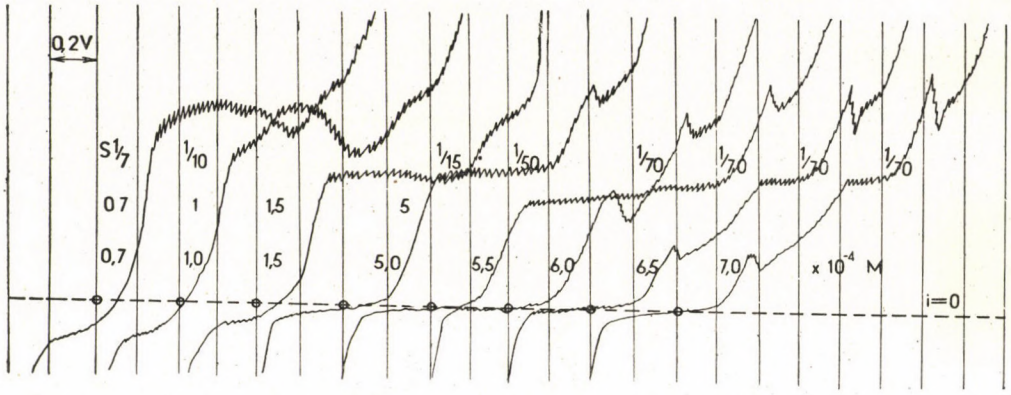


Fig. 7. Polarogram of BT at various concentrations; pH = 2,5

tron step follows which, however, takes an irregular, asymmetric course. With a view to studying more closely the origin and development of this phenomenon, the series of polarograms. n Fig. 7 has been prepared at different concentrations of the BT solution and a constant pH 2,5.

The figure shows that below $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M* concentration the adsorption step occupies the entire 8-electron step. On increasing the concentration, the afore-mentioned maximum appears with a portion of the wave of the first reductive step an ever higher anomalous wave. At the same time, a maximum is also visible on the appr. 4-electron (admidrazone) step situated at about −1 V.

The following tentative explanation is advanced to account for this peculiar phenomenon:

By the uptake of 4-electrons BT is transmuted into an intermediate product prone to dimerization, and as the adsorptive capacity of the dimerized molecule is a very substantial one, the adsorption waves increase in height in the acid medium. On the other hand, a further reduction of the dimerized product can only take place at a greater energy expenditure, i. e., at a more negative potential, and this is why the above-mentioned „anomalous wave" presents itself on the polarogram at a potential appr. —0,7 V. This wave can only develop in acid medium, else the formazan precipitation gives rise to perturbing effects.

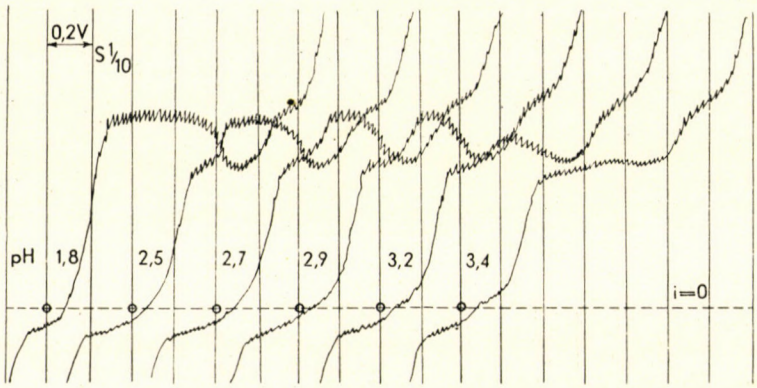


Fig. 8. Polarogram of 10^{-4} *M* BT prepared in solutions of varying pH

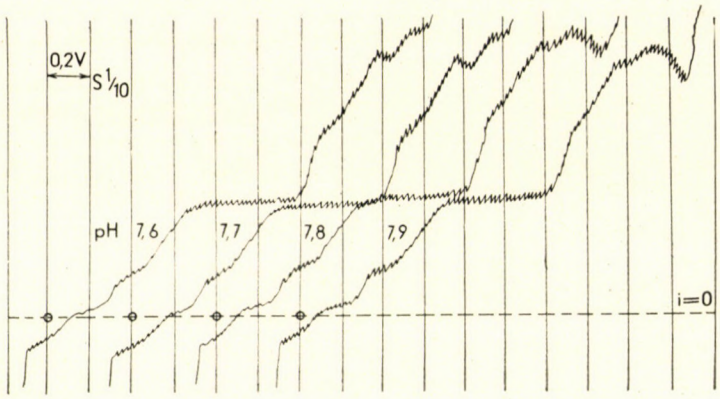


Fig. 9. Polarogram of 10^{-4} *M* BT prepared in solutions of varying pH

It is not proposed to furnish proof in support of this tentative explanation ; the phenomenon being obviously a special one in polarography, its thorough elucidation would involve a multitude of factors and, therefore, time-consuming investigations out of proportion to the significance of the problem in biological applicability.

7. Catalytic waves. It has already been mentioned that in acid and alkaline media the polarograms of BT display a behaviour as if they were catalytic waves. For the purpose of studying the development of these waves polarograms have been prepared by changing the pH of the medium by 0,2 units between 1,8 and 3,4, and by 0,1 units between 7,6 and 7,9 (Figs. 8 and 9). From these it can be seen, that in acid medium the wave appears between —0,3 and 1 V, and in alkaline medium between —1,6 and 1,8 V. The latter is definitely a double wave, while the former can only be supposed to have resulted from a fusion of two waves.

There are 4 criteria by which to identify catalytic waves, but none of them is of universal validity :

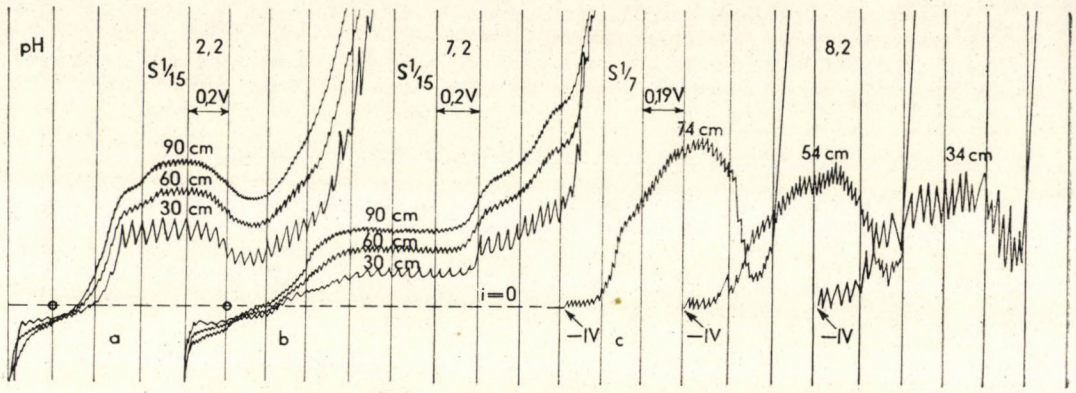


Fig. 10. Polarogram of 10^{-4} *M* BT at various mercury levels

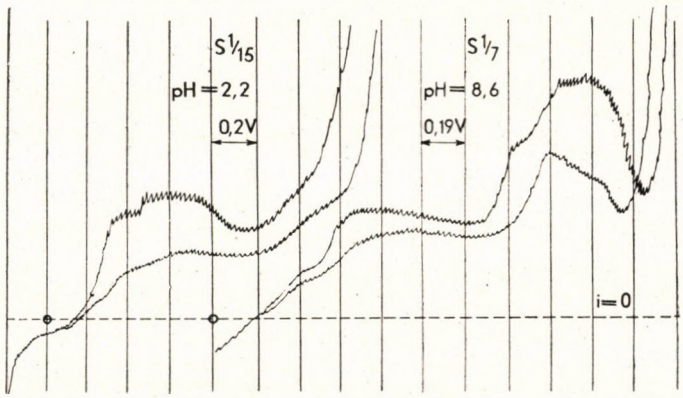


Fig. 11. Polarogram of 10^{-4} *M* BT. The lower curve obtained from a solution containing 0,5% gelatine

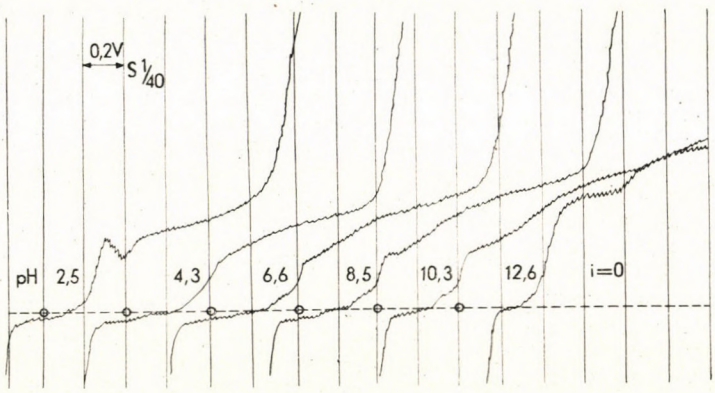


Fig. 12. Polarogram of $8 \cdot 10^{-4}$ *M* NT at various pH values

1. Height is independent of mercury level.
2. Height is decreased by colloids.
3. Wave height is not proportional to concentration ; the correlation reminds one of an adsorption isotherm : with increasing concentrations wave height tends to a limit value.
4. Catalytic waves generally have a peculiar shape of their own.

As regards the first criterion, one set of curves in Fig. 10 shows the double wave that appears in alkaline medium, together with the preceding „amidrazone" waves, at various mercury levels. If we compare the heights with the corresponding mercury levels we find that the height of the amidrazone wave is proportional to the square root of the mercury level (i. e. it is a diffusion wave), the height of the double wave, on the other hand, is more or less independent of the mercury level.

In the other group of curves (pH 7,2), with as yet half of the double wave visible, height is seen to be approximately proportional to mercury level, which would label this wave an adsorption wave, whereas on the evidence in Fig. 8 it is to be regarded as of catalytic origin.

The third set of curves was prepared at pH 2,2. Owing to its peculiar shape, the height of the wave is probably indeterminable, for it is doubtful whether it is not the depth of the wave through that is to be measured, and which is the point of departure for measuring.

Concerning the second criterion, Fig. 11 shows the effect of gelatine on the wave appearing in acid or alkaline medium. It can be seen that neither the reduction step (nor the amidrazone step) are perceptibly influenced by the application of gelatine, whereas the wave is totally quenched in acid medium and substantially reduced in alkaline medium.

Interdependence of wave height and concentration could not be investigated, since only within a very narrow concentration range can BT be polarographed conveniently, whereas the linearity of the interrelation, or the adequacy of the latter to the adsorption isotherm, cannot be established with certainty unless by investigating into concentrations of several orders of magnitudes. But while increasing the concentration is limited by the poor solubility of BT and the anomalies already observed in connection with the formazan precipitation, it is the sensitivity of the polarograph that sets a limit to lowering the concentration.

Applying the last criterion, the waves, in shape, are undisputably typically like catalytic waves, especially in alkaline medium.

Summing up the four aspects, it appears possible, but not safe to say that BT has 4 catalytic waves.

8. Polarographic behaviour of „tetrazol-purple" (neotetrazolium = NT). Polarographic records of NT are largely the same as those of BT; for this reason only those exceptions merit presentation which in behaviour display some essential deviation from BT. Fig. 6 shows the potential of the first reductive step at various pH values, and reveals it to be by about 100 mV more positive than BT, while that of the second step agrees with BT within the limits of error in measurement. It is remarkable, that while the two metoxi-groups of BT have a decisive influence on the colour of the formazan, they exert practically no effect upon the reduction potential of the latter.

In Fig. 12, a behaviour essentially different from that of BT is shown by NT in respect of the above-described „peculiar phenomenon". The asymmetric, anomalous wave increasing to a height corresponding to that of the uptake of 8 electrons is altogether missing. This indicates that the formazan of NF cannot remain as long in the hypersaturated solution of an acid medium as BF, and that its withdrawal prevents the formation of benzhydrazidine.

Another departure from BT is that in alkaline medium the precipitating formazan of NT does not adsorb NT, whereby the latter is allowed to diffuse unimpeded to the mercury droplet, and thus the wave of the first reduction step can attain the height that corresponds to 4 electrons.

9. Reversibility of the BT → BF reaction. We have failed in all our efforts to find a solvent capable of dissolving BT and its formazan and being at the same time polarographically inactive. If nonetheless a conclusion were to be drawn from our relevant experiments, it would be one in favour of irreversibility, and thus affording support for what has been stated under paragraph 5.

Discussion

In polarography, the ditetrazolium compounds behave in many respects similarly to TTC, but the effect of the coupling of the two TTC molecules manifests itself as well. These peculiar phenomena are generally special polarographic

qualities, which do not impair the use of the compounds in question as indicators in biological investigations, As far as we are aware, the ditetrazolium compounds are unique in having 4 catalytic waves and 2 adsorption steps, not to mention the „peculiar phenomenon" discussed under paragraph 6.

As regards the potential of the reduction to formazan, the values calculated for a normal hydrogen electrode in neutral medium are: −0,09 V, for TTC; −0,12 V, for NT; and −0,21 V, for BT. From this it would appear to follow, that TTC was the most, and BT the least readily reducible. However, in our previous communications [5, 14] we have shown that the insolubility of the formazans renders such conclusions dubitable. It should further be borne in mind that in a greater or lesser degree the reduction may be irreversible ; in fact, we have seen that the reduction of the two ditetrazolium compounds investigated is in all probability irreversible, and that that of TTC is reversible only in an alkaline medium. (Investigations in progress show the reversibility of TTC to decrease with decreasing pH).

Since in polarography the steps of irreversible reactions appear not at the potential corresponding to the free energy, but with an overvoltage corresponding to the activation energy, the values of the reduction potential so obtained can only be a means of measuring reducibility if no agents decreasing the activation energy are present in the solution. Of such an effect are certain enzymes in biological materials, the adsorptive capacity of the mercury droplet in polarography, and the „mediators" in potentiometric redox titration. Also, it is probably through an adsorption effect that the activation energy is reduced by heat-denatured blood serum [15] or gelatine [16]. Irradiation with light was likewise found to decrease the activation energy of TTC, but not that of BT [6].

These circumstances seem to make it obvious that the reduction potential is only one of the factors of reducibility, and to offer an explanation of why, for instance, not TTC, but NT and BT are the compounds more readily reducible by a sulfhydril group [16]. Similar observations were made by LEACH [17], using dihydromethylnicotinamide as reductant.

To evaluate the two last-mentioned observations is all the more intricate as the extent of the reduction was only determined from the extent of discolouration by visual inspection, whereas it is known that the formazans of ditetrazolium compounds are of a much greater intensity of colour and perceptible in minor quantities than the formazans of TTC.

Authors wish to express their indebtedness to Mr. W. RIED for kindly supplying BT and to Farbenfabriken Bayer for supplying NT. Thanks are due to Mrs. N. BÁRÁNY for the determination of the diffusion constant, to Miss KLÁRA KISBÁN and Miss EDIT VÁGVÖLGYI for technical assistance.

SUMMARY

The ditetrazolium compounds known under the names „blue tetrazolium" and „neotetrazolium" and used as reduction indicators in biological research, have been subjected to polarographic investigations and have produced the following results, *viz.* :

1. Both compounds have two adsorption steps and probably yield 4 catalytic waves, but the latter behave irregularly.

2. The potential of the reduction to formazan is independent of the pH of the medium- in relation to the hydrogen electrode the values are —0,21 V for BT, and —0,12 V for NT. All signs seem to be indicative of the reduction being irreversible, i. e., of the given potential including the activation energy. Their reducibility increases in various degrees in the presence of adequate enzymes.

3. The potential of the reduction on the 1st and 2nd N atoms shows a shift of 60 mV per unit pH. Consequently, the reduction, analogously to TTC, proceeds along different lines in an alkaline and an acid medium, respectively.

4. Because of the formazan formed during the reduction, and owing to its subsequent precipitation, both the compounds studied yield, similarly to TTC, anomalous polarograms.

5. Polarographed in an acid medium and in concentrations above $6 \cdot 10^{-4}$ *M*, BT, owing probably to the dimerization of an intermediate product, shows another peculiar phenomenon : the first adsorption wave markedly increases in height, and a new anomalous wave appears on a more negative potential, which is probably the reduction wave of the dimerized product.

6. By NT, this peculiar behaviour is not shown under the given conditions ; on the other hand, no decrease in the first reduction wave due to formazan precipitation, is taking place in an alkaline medium (cf. paragraph 4).

LITERATURE

1. W. Ried : Angew. Chemie **64,** 391 (1952).
2. F. E. Smith : Science **113,** 751 (1951).
3. L. W. Roberts : Diss. Univ. Missouri (1952).
4. E. Soncin : Arch. Ital. Sc. Pharmacol. IV. No. 3. (1954).
5. B. Jámbor : Acta Chim. Hung. **4,** 55 (1954).
6. B. Jámbor : Agrokémia és Talajtan. **5,** 89 (1956).
7. B. Jámbor and L. Mester : Acta Chim. Hung. **6,** 263 (1955).
8. D. Jerchel und R. Kuhn : Liebigs Ann. **568,** 185 (1950).
9. A. M. Rutenburg, A. M. Seligmann and M. Gofstein : Cancer Res. **10,** 113 (1950).
10. W. Ried and H. Gick : Liebigs Ann. **581,** 16 (1953).
11. W. Antopol, S. Glaubach and L. Goldman : U. S. Publ. Health Rep. **63,** 1231 (1948).
12. K. Neumann and G. Koch : Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. **295,** 35 (1953).
13. O. H. Müller : „Polarography" in A. Weissberger : „Physical Meth. of Org. Chem." Chapter XXVIII. (New York) 1949, 1841.
14. B. Jámbor : Annal. Biol. Univ. Hung. **2,** 97 (1952).
15. G. Stüttgen : Klin. Wschr. **29,** 766 (1951).
16. L. W. Roberts : Stain. Techn. **29,** 63 (1954).
17. S. J. Leach : Private communication.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ ДИТЕТРАЗОЛИУМА МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ

Б. Ямбор и *Э. Байюс*

(Кафедра фитобиологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 1 февраля 1955 г.

Резюме

Исследование методом полярографии соединений дитетразолиума, известных под названием «блю тетразолиум» (BT) и «неотетразолиум» (NT) и используемых в качестве биологического восстановительного индикатора, дало следующие результаты :

1. Названные соли имеют две адсорбционные ступени и дают, вероятно, четыре каталитических волны, но последние ведут себя аномально.

2. Потенциал восстановления в формозан не зависит от pH среды. Его значение относительно нормального водородного электрода составляет — 0,21 вольт в случае BT и — 0,12 вольт в случае NT. Восстановление, по всей вероятности, является необратимым; следовательно, данные потенциалов содержат в себе и энергию активации. Восстановимость соли в присутствии соответствующих ферментов увеличивается в определенной степени.

3. Потенциал восстановления, происходящего на атомах N расположением 1 и 2, смещается на 60 миливольт по единице pH. Вследствие этого, восстановление в кислой и щелочной средах идет по другому пути подобно TTC.

4. Оба изученные соединения, подобно TTC дают аномальные полярограммы из-за возникающего и оседающего при восстановлении формазана.

5. Полярографирование BT в кислой среде и в больших концентрациях (выше 6.10^{-4}) показывает дальнейшие особенные явления, вероятно, из-за димеризации промежуточного продукта. Высота первой адсорпционной ступени сильно возрастает и при более отрицательном потенциале появляется новая ступень аномального хода, вероятно, ступень восстановления димеризированного продукта.

6. Для NT указанное особое явление не показывалось при данных условиях, а в щелочной среде также отсутствует уменьшение из-за осажденного формазана первой ступени восстановления (см. 4).

DIE POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG VON DITETRAZOLIUMSALZEN

B. Jámbor und *E. Bajusz*

(Pflanzenphysiologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 1. Februar 1955

Zusammenfassung

Die polarographische Untersuchung der unter dem Namen »Blue tetrazolium« (BT) und »Neotetrazolium« (NT) bekannten und als biologische Reduktionsindikatoren benützten Ditetrazoliumverbindungen ergab die folgenden Resultate:

1. Die Verbindungen haben zwei Adsorptionsstufen und ergeben wahrscheinlich vier — unregelmässig verlaufende — katalytische Wellen.

2. Das Potential der Reduktion zu Formazan erwies sich unabhängig vom pH-Wert des Mediums, sein Zahlenwert war für BT —0,21 Volt, für NT —0,12 Volt bezogen auf die normale Wasserstoffelektrode. Aller Zeichen nach ist diese Reduktion irreversibel, die angegebenen Potentialwerte enthalten daher auch die entsprechenden Aktivierungsenergien. Die Reduzierbarkeit kann durch die Anwesenheit von geeigneten Enzymen in kleinerem oder grösserem Masse verstärkt werden.

3. Das Potential der an den 1. und 2 stelligen N-Atomen erfolgten Reduktion zeigt eine Verschiebung von 60 mV je pH Einheit. Dementsprechend verfolgt die Reduktion — ähnlich wie bei TTC — eine andere Richtung in einem sauren Medium als in einem alka-lischen.

4. Infolge des bei der Reduktion sofort ausscheidenden Formazans geben beide Verbindungen — ähnlich wie TTC — unregelmässige Polarogramme.

5. In einem sauren Medium in grösseren Konzentrationen (über $6 \cdot 10^{-4}$ M) zeigt das Polarogramm des BT eine weitere Unregelmässigkeit, die wahrscheinlich der Dimerisierung eines Zwischenproduktes zugeschrieben werden kann. Die Höhe der ersten Adsorptionsstufe nimmt wesentlich zu, und bei negativeren Potentialwerten tritt, eine neue, unregelmässig verlaufende Stufe auf, die aller Wahrscheinlichkeit nach die Reduktionsstufe des dimerisierten Produktes ist.

6. Diese spezielle Unregelmässigkeit wurde bei NT unter den angegebenen Bedingungen nicht beobachtet; die, durch die Ausscheidung des Formazans mit Recht erwartete Verminderung der ersten Reduktionsstufe in einem alkalischen Medium unterblieb (siehe unter 4) bei NT ebenfalls völlig.

Béla JÁMBOR, Eörs BAJUSZ } Budapest, VIII. Múzeum körút 4/a

ÜBER DEN MECHANISMUS DER LICHTABSORPTION VON HYDRATISIERTEN ATOMIONEN

Á. KISS

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 20. Februar 1955*

Einleitung

Nach mehrjähriger experimenteller Arbeit wird diesmal eine Theorie gegeben, mit welcher der Mechanismus der Lichtabsorption der hydratisierten Atomionen einheitlich erklärt werden kann. In den folgenden Abhandlungen wird mit Hilfe der weiterentwickelten Theorie die Lichtabsorption der auf elektrostatische Art gebundenen Komplexe bzw. der Komplexe mit Atombindungen behandelt.

1. Mechanismus der Lichtabsorption

In der Lichtabsorption der hydratisierten Atomionen spielen die folgenden Anregungsvorgänge eine Rolle :

Bande a. Die mit der Änderung der Haupt-, bzw. Neben-Quantenzahl vor sich gehenden, erlaubten Anregungen der Elektronen. Da diese Anregungen mit grosser Energie vor sich gehen, liegen die diesen entsprechenden hohen $\varepsilon > 1000$) Banden *a* in dem kurzwelligen Ultraviolett ($\lambda < 200$ mμ). In wässeriger Lösung sind die Absorptionskurven höchstens bis 180 mμ auszumessen, demzufolge können die Bandenmaxima nicht bestimmt werden.

Bande b. Die verbotenen Übergänge zwischen den Untertermen der unaufgefüllten *p*, *d* und *f*-Schalen. Die diesen ensprechenden niedrigen ($\varepsilon < 100$) Banden *b* verursachen die Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet bzw. in dem nahen Infrarot und Ultraviolett. Diese Anregungsvorgänge können nur in Verbindung mit den quantenhaften Änderungen der Schwingungsenergie des Hydratkomplexes vor sich gehen. Die Anzahl dieser Banden kann schon theoretisch vorausgesagt werden.

Banden c. Die zwischen den Termen verschiedener Multiplizität vor sich gehenden verbotenen Übergänge. Die dazu gehörigen Interkombinations-

* Vorgetragen am 13. Februar 1953.

Banden *c* haben eine noch kleinere Intensität, als die Banden *b*. Die Anzahl derselben kann einstweilen nicht sicher vorausgesagt werden.

Banden d. Die dem Elektronenübersprung entsprechenden hohen ($\varepsilon > 1000$) Banden *d* [2]. Diese wurden früher fehlerhaft als Elektronenanregungsbanden angesehen (Banden *a*).

Bei der Entstehung dieser Banden *d* spielen das positiv geladene Metallion, bzw. das negativ geladene Haloidion und die an der Hydratation beteiligten Wassermoleküle, von ihrer Elektronaffinität abhängend als Elektronen-Donoren bzw. -Akzeptoren, eine Rolle. Von den Metallionen mit wechselnder Valenzzahl sind die Ionen mit kleinerer, bzw. mit grösserer Ladungszahl die Elektronen-Akzeptoren, bzw. -Donoren :

$$Fe^{2+}(H_2O) + h\nu = Fe^{3+}(H_2O)^- \text{ bzw.}$$

$$Ce^{4+}(H_2O) + h\nu = Ce^{3+}(H_2O)^+$$

Die Haloidionen verhalten sich als Elektronen-Donoren :

$$X^-(H_2O) + h\nu = X(H_2O)^-$$

Der Primärprozess der Lichtabsorption ist der Elektronenübersprung, der von verschiedenen, oft nicht aufgeklärten sekundären photochemischen Vorgängen begleitet wird.

Im Besitze entsprechender thermochemischer Daten kann die Richtung des Elektronenübersprunges bzw. die Lage der Banden berechnet werden. Wenn auch diese Frage diesmal nicht eingehender behandelt wird, ist die Ausführung von solchen Berechnungen doch angemessen.

2. Die Lichtabsorption von Ionenhydraten mit aufgefüllter äusserer Elektronenschale

Bei den Ionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen führt die Ion-Dipol-Wechselwirkung zu keiner Ausbildung von Molekularbahnen.

Da bei abgeschlossenen Elektronenschalen alle erlaubten Elektronenanregungen mit grosser Energie vor sich gehen, liegen die Banden *d* solcher Ionenhydrate, trotz der Ion-Dipol-Wechselwirkung, beinahe im Schuman-Gebiet des Spektrums. Die in der Gegend von 200 mμ erscheinende hohe ($\varepsilon > 1000$) Bande *d* entspricht dem Elektronenübersprung.

a. Die Lichtabsorption der Ionenhydrate mit s^2d^6 äusserer Elektronenschale

Bei den Ionenhydraten der Alkalimetalle liegen die Elektronenübersprungsbanden (Banden *d*) in der Gegend von 180 mμ [3]. Bei den Ionenhydraten der Erdalkalimetalle verschiebt sich die Bande *d* mit wachsender Ordnungszahl des Metalles in geringem Masse nach den langen Wellen [4].

Bei den Ionenhydraten der Erdmetalle liegt das Maximum der Bande *d* im Schuman-Gebiet [5]. Infolge der Lichtabsorption der Hydrolysenprodukte verbreitert sich in neutraler Lösung der absteigende Ast der Bande *d* nach den langen Wellen. Eventuell erscheinen ein oder zwei verwischte niedrige Banden [5]. Die Ursache davon ist, dass neben $Me(OH)^{2+}$ in abnehmender Konzentration auch $Me(OH)_2^+$ und $Me(OH)_3$ anwesend sind. Die Hydrolyse kann durch Zugabe von entsprechend konzentrierter $HClO_4$ so weit zurückgedrängt werden, dass in kleiner Konzentration nur $Me(OH)^{2+}$ anwesend ist.

Die Lichtabsorption dieses Hydrolysenproduktes wird durch den folgenden Dissoziationsvorgang verursacht:

$$Me(HO)^{2+} + h\nu = Me^{3+} + OH^-$$

Diesem Elektronenübersprung entspricht eine hohe ($\varepsilon > 1000$) Bande *d*.

In den Extinktionskurven wird die kleine Höhe dieser Bande *d* dadurch verursacht, dass bei der Berechnung der Extinktionskurve mit der Gesamtkonzentration des Metallions gerechnet wird. Dagegen ist in saurer Lösung höchstens 0,1% des Metallions hydrolisiert. Dementsprechend ist die Bande *d* in Wirklichkeit 1000-mal höher. Zur Ermittlung der Banden *d* der Hydrolysenprodukte müssen die Gleichgewichtskonstanten der Hydrolysenvorgänge bestimmt [6] und mit diesen die ε-Werte berechnet werden. Auf diese Weise erhält man die Elektronenübersprungsbande des Ionenhydrates. Die Bande *d* des Ionenhydrates kommt dem folgenden Vorgang zu:

$$Me(H_2O)^{3+} + h\nu = Me^{2+}(H_2O)^+$$

Wegen der dreifachen positiven Ladung des Metallions setzt die starke Ion-Dipolwechselwirkung die Energie des Elektronenübersprunges so weit herab, dass die entsprechende Bande *d* in dem kurzwelligen Ultraviolett erscheint.

Bei dem Y^{3+}-Ionenhydrat kann der absteigende Ast der Bande *d* bis 300 mμ verfolgt werden, da mit 1,80 mol $HClO_4$ die Hydrolyse vollständig nicht zurückgedrängt werden konnte [5].

Bei den dreiwertigen Ionenhydraten der Metalle der Lanthaniden- und Aktiniden-Reihe erscheinen ausserhalb der Bande *d* scharfe Absorptionslinien im ganzen Gebiet des Spektrums. Die Ursache dafür ist, dass infolge der Aufspaltung der $4f$ und $5f$ Terme verbotene Übergänge zwischen den Untertermen möglich werden. Durch die Energiedifferenzen der Unterterme wird die Lage der Banden *b* bestimmt. Die scharfen Liniengruppen entsprechen den quantenhaften Anregungen der Schwingungsenergie des Ionenhydrates [7]. Die Schärfe der Linien wird dadurch herbeigeführt, dass die störende Wirkung der Wassermoleküle durch die äussere Edelgasschale (s^2p^6) abgeschirmt wird. Mit genauen Messungen kann aber eine von dem Lösungsmittel bzw. von den anwesenden Elektrolyten abhängende Verbreiterung bzw. Zahlenänderung der Linien festgestellt werden [8].

Die Struktur der Absorptionskurven (die Anzahl der Banden *b*, d. h. die der Linienserien) ändert sich in nicht vollständig aufgeklärter Weise mit der Anzahl von *f*-Elektronen. Obwohl die Lichtabsorption der Ionenhydrate der Elemente der Lanthanidenreihe wiederholt untersucht wurde, wäre eine genaue und vollständige Ausmessung ihrer Extinktionskurven erwünscht. Auf diese Weise konnte nämlich die Richtigkeit unserer, die Aufspaltung der *f*-Terme betreffenden Berechnungen kontrolliert werden [9]. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag behandelt.

Bei den Ionenhydraten von Lu^{3+} und La^{3+} fällt die linienhafte Lichtabsorption weg, da die $4f$ Schale aufgefüllt ist bzw. keine *f*-Elektronen vorhanden sind [5].

In der Aktiniden-Reihe sollte zum erstenmal beim Th^{3+} Ionenhydrat die linienhafte Lichtabsorption auftreten. Die Struktur der Absorptionskurven der Pu^{3+}- und Am^{3+}-Ionenhydrate ist denen der Ionenhydrate von Sm^{3+} und Er^{3+} ähnlich [10]. Somit besteht, als Bestätigung unserer Theorie, eine Analogie in der Lichtabsorption beider Reihen.

Bei den Hydraten der Haloidionen ist die sogenannte Elektronenaffinitätsbande [3, 11, 12] eigentlich Bande *d* [13, 14], da der Primärprozess

$$X^-(H_2O) + h\nu = X(H_2O)^-$$

Die Bande *d* verschiebt sich mit der Ordnungszahl des Elementes nach den langen Wellen [3, 11, 12]: Cl^- (181 mμ), Br^- (199,5 mμ), I^- (194 und 232 mμ). Beim Ionenhydrat I^- ist die Bande *d* doppelt den Termwerten $2_{P^1/_2}$ und $2_{P^3/_2}$ entsprechend.

b. Die Lichtabsorption der Ionenhydrate mit $d^{10}s^2$ äusserer Elektronenschale

Wegen der grossen Energie der $s-p$ Anregung liegt die Bande *a* der hieher gehörigen Ionenhydrate (Ge^{2+}, As^{3+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Tl^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}) trotz der Ion-Dipol-Wechselwirkung im Schuman-Gebiet. Die Bande *d* liegt in der Gegend von 200 mμ.

Da die Hydrolyse selbst mit konzentrierterer $HClO_4$ nicht vollständig zurückgedrängt werden kann, erhält man im allgemeinen die Bande *d* nicht rein, d. h. in dem absteigenden Ast der Bande *d* erscheinen die niedrigen Banden der Hydrolysen-Produkte.

Beim Ionenhydrat von Th^+ und Pb^{2+} [15] liegt die Bande *d* bei 216 und 220 mμ. Bei den Ionenhydraten von As^{3+} und Bi^{3+} liegen die Banden *d* bei 220 mμ [5]. Die absteigenden Äste konnten bis 280 mμ und 350 mμ verfolgt werden, da mit 1,26 und 3,26 mol $HClO_4$ die Hydrolyse vollständig nicht zurückgedrängt werden konnte.

c. Die Lichtabsorption der Ionenhydrate mit $s^2p^6d^{10}$ äusserer Elektronenschale

Da die Anregung $d-p$ mit grosser Energie vor sich geht, liegt die Bande d der hieher gehörigen Ionenhydrate (Cu^+, Zn^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Sn^{4+}, Sb^{5+}, Hg^{2+}, Tl^{3+}) im Schuman-Gebiet. Die Bande d liegt in der Gegend von 200 mμ.

Bei den Ionenhydraten von Cu^+, bzw. Ag^+ liegt die Bande d bei 208, bzw. 211 mμ [3]. Bei den Ionenhydraten von Zn^{2+} und Cd^{2+} liegt die Bande d, nach DOEHLEMANN und FROMHERZ [16] im Schuman-Gebiet. Nach unseren Messungen liegt sie bei 218 und bei 200 mμ. Beim Ionenhydrat von Hg^{2+} verbreitert sich der absteigende Ast der Bande d nach den langen Wellen [15]. Bei dem Ionenhydrat von Sn^{4+} liegt die Bande d bei 220 mμ [5], aber wegen der Lichtabsorption der Hydrolysenprodukte reicht die schwache Lichtabsorption bis 300 mμ.

3. Die Lichtabsorption der Ionenhydrate mit unaufgefüllter äusserer d-Schale

Bei den Ionenhydraten der Überganselemente mit unaufgefüllter d-Schale kann die Ion-Dipol-Wechselwirkung zu einer teilweisen Ausbildung von Molekularbahnen führen. Dafür spricht das unregelmässige magnetische Moment der Ionenhydrate [17]. Die Kurven dieser Ionenhydrate charakterisiert die in dem Sichtbaren und in dem nahen Ultrarot bzw. Ultraviolett stattfindende Lichtabsorption. Dieses Verhalten konnte erst nach den in den letzten Jahren durchgeführten quantenmechanischen Untersuchungen [18, 19] auf folgende Weise erklärt werden:

Das Metallion und die an der Hydratation beteiligten Wassermoleküle behalten ihre eigenen Elektronen-Konfigurationen. Durch einen molekularen Starck-Effekt ändert die Ion-Dipol-Wechselwirkung die für die Gasionen geltende Anregungsenergie. Von den Symmetrie-Verhältnissen des Ionenhydrates, von der Anzahl der d-Elektronen und von der Multiplizität des Grundtermes abhängend wird der d-Term auf verschiedene Weise aufgespaltet [18].

ILSE und HARTMAN [18], weiterhin HARTMAN und SCHLÄFER [19] haben die Termaufspaltung bei den Ionenhydraten von Ti^{3+} und V^{3+} bei Oktaeder-Symmetrie berechnet. In späteren zusammenfassenden Artikeln haben sie [19] bei gleicher Symmetrie des Potentialfeldes die Termaufspaltung und die Anzahl der zu erwartenden Banden b der folgenden Ionhydrate: Ti^{3+} (^2D), V^{3+} (^3F), Cr^{3+} (^4F), Mn^{3+} (^5D) und Fe^{3+} (^6S) angegeben. (Die Bezeichnung der Grundterme wurde in Klammern gesetzt.)

Um den Mechanismus der Lichtabsorption der Ionenhydrate dieser Übergangsperiode erklären zu können, wurde folgendes angenommen [1]:

Die gepaarten *d*-Elektronen spielen keine Rolle in der Termaufspaltung, sondern üben nur eine abschirmende Wirkung aus. Somit sollten die in der ersten Hälfte der Periode beobachteten, die Termaufspaltung bedingenden Regelmässigkeiten in der zweiten Hälfte in verkehrter Reihenfolge sich wiederholen [1] (Tabelle I).

Tabelle I

d	*d* ung. ep.	Grundterm	Bande *b* O_h	Bande *b* D_{4h}
1	1	^2D	1	3
2	2	^3F	2	4
3	3	^4F	2	4
4	4	^5D	1	3
5	5	^6S	0	0
6	4	^5D	1	3
7	3	^4F	2	4
8	2	^3F	2	4
9	1	^2D	1	3

Diese Annahme wurde durch die späteren gruppentheoretischen Berechnungen von KELEN [20] bestätigt. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in einem späteren Beitrag in Verbindung mit der Besprechung der Lichtabsorption von Komplexen mit elektrostatischer Bindung behandelt.

Nach der Resultaten der erwähnten quantenmechanischen und gruppentheoretischen Berechnungen [18—20] kann folgendes als gesichert angenommen werden :

Die in der Gegend von 320 mμ beginnende und in das nahe Ultrarot eindringende Lichtabsorption der Ionenhydrate der Übergangselemente mit unaufgefüllten *d*-Schalen wird durch die verbotenen Übergänge zwischen den Untertermen der aufgespalteten *d*-Schalen verursacht (Bande *b*).

Die mit der kleinsten Energie vor sich gehenden erlaubten Übergänge *d*—*p* geben die Banden *a* im Schuman-Gebiet. Die in der Gegend von 200 mμ erscheinende hohe Bande sollte auch bei den Ionenhydraten der Elemente der Übergangsperioden als Elektronenübersprungs-Bande (Bande *d*) angesehen werden. Der nach den langen Wellen absteigende Ast dieser Bande *d* enthält die Lichtabsorption der eventuell anwesenden Hydrolysenprodukte [1].

Besprechung der Versuchsdaten

Es wird etwas eingehender die Lichtabsorption der Ionenhydrate der Übergangselemente mit den Ordnungszahlen 21—29 besprochen. Die richtige Interpretation dieser Frage bereitete bis jetzt grosse Schwierigkeiten.

Beim Ionenhydrat von Ti^{3+}, wegen der Aufspaltung des Grundtermes 2_D, erwartet man eine Bande *b* (Tabelle I), die bei 492 mμ liegt [18]. Nach den Berechnungen von ILSE und HARTMANN [18] sollte sie bei 570 mμ liegen, somit ist die Übereinstimmung eine sehr gute.

Bei dem Ionenhydrat von V^{3+} spaltet sich der Grundterm 3_F in drei Unterterme auf, dementsprechend erwartet man zwei Banden *b* [19], die bei 580 und bei 400 mμ liegen [19].

Bei dem Ionenhydrat von Cr^{3+} sollte sich der Grundterm ^4F ebenfalls in drei Unterterme aufspalten [19]. Nach TSUCHIDA und KOBAYASI [22] und nach unseren Messungen liegen die zwei Banden *b* bei 586 und bei 414 mμ. Die Bande *d* liegt in der Gegend von 200 mμ.

Beim Ionenhydrat von V^{2+}, wegen der drei ungepaarten *d*-Elektronen und im Falle des Grundtermes ^4F, ebenso wie beim Mn^{3+} erwarten wir zwei Banden *b*. Demgegenüber hat KATO [26] vier Banden *b* (820, 766, 560 und 540 mμ) gefunden. Dieses Verhalten weist auf eine niedrigere Symmetrie (D_{4h}) des Potentialfeldes hin [20].

Beim Ionenhydrat von Mn^{3+} spaltet sich der Grundterm ^5D in zwei Unterterme auf [19]. Dementsprechend erwarteten HARTMANN und SCHLÄFER [19] eine Bande *b*, die sie bei der Verbindung $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ im kristallinen Zustand bei 475 mμ gefunden haben [18].

Beim Ionenhydrat von Cr^{2+} wegen der vier ungepaarten d-Elektronen, und im Falle des Grundtermes ^5D, ebenso wie beim Mn^{3+}, erwarten wir eine Bande *b*, die KATO [26] bei 450 mμ gefunden hat.

Beim Ionenhydrat von Fe^{2+} wegen der vier ungepaarten d-Elektronen, im Falle des Grundtermes ^5D, erwartet man ebenfalls eine Bande *b*. Demgegenüber haben wir drei Banden *b* (1070, 940 und 350 mμ) gefunden. Dieses Verhalten weist auf eine niedrigere Symmetrie (D_{4h}) des Potentialfeldes hin [20]. Die Ausmessung der Absorptionskurve hindert aber die photochemische Oxydation des Fe^{2+} Ions. Der Primärprozess dieses Vorganges ist [25]:

$$Fe(H_2O)^{2+} + h\nu = Fe^{3+}(H_2O)^-$$

Beim Ionenhydrat von Fe^{3+} kann sich der Grundterm ^6S nicht aufspalten, dementsprechend erwartet man [19] keine Banden *b*. Die sehr schwache Lichtabsorption im Sichtbaren verursachen die verbotenen Übergänge zwischen den Termen mit verschiedener Multiplizität. Wir haben die Bande *c* schon früher bei 545 mμ gefunden [23]. Später haben RABINOVITS und STOCKMAYER [24] bei 500 mμ eine scharfe Bande *c* gefunden, die wir nach wiederholter Ausmessung der Kurve des Ionenhydrates nicht finden konnten. Die erwähnten Forscher [23] haben die Dissoziationskonstante des Hydrolysen-Gleichgewichtes und damit die Kurve des Hydrolysenproduktes $Fe(OH)^{2+}$ berechnet. Bei 238 mμ liegt die Bande *d* und darauf folgt die Bande *a* des erlaubten Überganges *d*—*p* in dem Schuman-Gebiet.

Beim Ionenhydrat von Mn^{2+}, wegen der gleichen Anzahl von ungepaarten *d*-Elektronen, wie auch bei Fe^{3+}, erwarten wir keine Termaufspaltung. Dementsprechend haben wir nur drei niedrige Banden *c* gefunden.

Bei dem Ionenhydrat von Co^{2+}, wegen der drei ungepaarten *d*-Elektronen, und im Falle des Grundtermes ^4F erwarten wir [1] ebenso, wie beim Ionenhydrat von Cr^{3+}, zwei Banden *b*. Nach unseren Messungen liegen diese Banden bei 1015 und 510 mμ. Auf das Auftreten der Banden *c* scheinen die Nebenmaxima dieser Banden (bei kleinen Extinktionen) hinzuweisen. Die Bande *d* liegt in der Gegend von 200 mμ.

Beim Ionenhydrat von Ni^{2+}, wegen der zwei ungepaarten *d*-Elektronen, im Falle des Grundtermes ^3F erwarten wir, ebenso wie beim V^{3+} zwei Banden *b*. Demgegenüber haben wir vier Banden *b* (1150, 730, 655 und 396 mμ) gefunden. Wie später gezeigt wird, wird dies durch die niedrigere Symmetrie (D_{4h}) des elektrostatischen Kraftfeldes verursacht. Die Bande *d* liegt in Gegend von 230 mμ.

Beim Ionenhydrat von Cu^{2+}, wegen des einen ungepaarten *d*-Elektrons und im Falle des Grundtermes ^2D, erwarten wir eine Bande *b*, die nach unseren Messungen bei 790 mμ liegt. Die Bande *d* liegt in der Gegend von 200 mμ.

Beim Ionenhydrat von Cu^{+} ist die *d*-Schale vollständig aufgefüllt, somit erscheinen (im Sinne des Obengesagten) in seiner Absorptionskurve keine Banden *b*. Es tritt nur die Bande *d* in der Gegend von 200 mμ auf.

Wie gezeigt wurde, erhält man bei den Ionenhydraten der Übergangselemente mit Ordnungszahlen von 21—29 die theoretisch erwartete Anzahl von Banden *b*. Somit wurden die Resultate der quantenmechanischen Berechnungen von ILSE und HARTMANN, weiterhin von HARTMANN und SCHLÄFER [18, 19] bzw. unsere Annahme, dass die Art der Termaufspaltungen von der Anzahl der ungepaarten *d*-Elektronen bedingt wird, in jeder Hinsicht bestätigt. Demzufolge kann der Mechanismus der Lichtabsorption der Ionenhydrate dieser Elemente als aufgeklärt betrachtet werden. Nur betreffs des Verhaltens der Banden *c* wären weitere experimentelle Untersuchungen nötig. Es wäre weiterhin erwünscht, auch die Absorptionskurven der Ionenhydrate der Übergangselemente mit den Ordnungszahlen von 39—47 auszumessen.

4. Die Struktur der Kurven der Ionenhydrate mit unaufgefüllter p-Schale

Eine besondere Beachtung verdienen die Kurven der vier- und fünfmal geladenen Ionenhydrate der Elemente der Lanthaniden und Aktidien-Reihen. Bei diesen Ionenhydraten ist nämlich auch die *p*-Schale unaufgefüllt. Im Falle von p^1, p^2, p^4 und p^5 Elektronen werden die Grundterme ^2P und ^3P, bei D_{4h}-Symmetrie des Potentialfeldes in zwei Unterterme aufgespaltet [20]. Dementsprechend erwarten wir neben den scharfen Linien eine neue Type der Banden *b*.

Bei den Ionenhydraten von U^{4+} und Pu^{4+} wurden ihre Kurven nur teilweise ausgemessen, und so konnte das Auftreten dieser Banden *b* nicht festgestellt werden [27]. Die Kurven der Ionenhydraten von Am^{3+} und Am^{5+} weichen stark voneinander ab [28]. Nur die bei 500 mμ liegende Bande ist gemeinsam. Bei 720 mμ kommt eine niedrige Bande bei Am^{5+} vor, die wahrscheinlich den zwischen den Untertermen des aufgespalteten *p*-Termes stattfindenden Übergängen entsprechen sollte.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Theorie entwickelt, mit der die Anregungsvorgänge aller in den Absorptionskurven der Hydrate von Atomionen vorkommenden Banden erklärt werden können.

Die mit der Änderung der Haupt- bzw. Nebenquantenzahlen vor sich gehenden erlaubten Übergänge der Elektronen gehen mit solcher Energie vor sich, dass die diesen entsprechenden hohen ($\varepsilon > 1000$) Banden *a* in dem Schuman-Gebiet des Spektrums erscheinen.

In den Absorptionskurven aller Ionenhydrate kommt, in dem kurzwelligen Ultraviolett eine hohe ($\varepsilon > 1000$) Bande *d* vor.

In den Kurven der Ionenhydrate mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen (s^2p^6, $s^2p^6d^{10}$ und $d^{10}s^2$) kommt nur die hohe ($\varepsilon > 1000$) Bande *d* vor.

In den Kurven der dreifach geladenen Ionenhydrate der Elemente der Lanthaniden- und Aktiniden-Reihen erscheinen scharfe Schwingungslinien, die gruppenweise den innerhalb des aufgespalteten *f*-Termes stattfindenden verbotenen Übergängen (d. h. den Banden *b*) zugeordnet werden können. Bei den höher, als dreifach geladenen Ionenhydraten der erwähnten Elementen-Reihen ist auch die p-Schale unaufgefüllt. Wegen der Aufspaltung des *p*-Termes bei D_{4h}-Symmetrie des Potentialfeldes sollte, ausserhalb der scharfen Linien, eine neue Type der Bande *b* erscheinen.

In den Kurven der Ionenhydrate der Elemente der Übergangsperioden, mit unaufgefüllten *d*-Schalen (d^5 ausgenommen) erscheinen im Sichtbaren, im nahen Infrarot und Ultraviolett die niedrigen ($\varepsilon < 100$) Banden *b*. Diese entsprechen den verbotenen Übergängen innerhalb des aufgespalteten *d*-Termes.

Die Art der Termaufspaltung (somit auch die Anzahl der Banden *b*) hängt auf angegebene Weise von der Anzahl der ungepaarten *d*-Elektronen, von den Symmetrieverhältnissen des Potentialfeldes und von der Multiplizität des Grundtermes ab.

Im Falle von fünf *d*-Elektronen bleibt die Termaufspaltung aus, somit fallen die Banden *b* weg und es treten nur die sehr niedrigen Interkombinationsbanden (Banden *c*) auf.

LITERATUR

1. Á. Kiss: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 37 (1955).
2. R. S. Mulliken: J. Am. Chem. Soc. **72**, 600 (1950); 74, 811 (1952); J. Chem. Phys. **56**, 801 (1952).
3. H. Fromherz u. W. Menschik: Z. Physik. Chem. **B. 2**, 439 (1930).
4. H. Diamond u. H. Fromherz: Z. Physik. Chem. **B. 10**, 289 (1930).
5. Á. Kiss u. K. Sándorfy: Revue Scientific, Paris **87**, 37 (1949).
6. E. Rabinovich u. W. Stockmayer: J. Am. Chem. Soc. **64**, 235 (1942).
7. H. Lange: Ann. Physik. (5) **31**, 609 (1938);
   K. Hellwege: Z. Physik **13**, 192 (1939).
8. S. Freed: Rev. Mod. Phys. **14**, 105 (1942).
9. T. Kelen u. F. Gilde: Unveröffentlichten Berechnungen.
10. J. C. Hidman u. D. Ames: Transuranium Elements **1**, 348 (1949);
    B. L. Stover, J. G. Convay u. B. B. Cunningham: J. Am. Chem. Soc. **73**, 49 (1951).
11. H. Fromherz u. W. Menschick: Z. Physik. Chem. **B. 3**, 1 (1929).
12. J. Franck u. G. Scheibe: Z. Physik. Chem. **139**, 225 (1928);
    G. Scheibe: Z. Physik. Chem. **B. 5**, 335 (1951).
13. R. S. Mulliken u. C. A. Ricke: Reports on Progress in Phys. **8**, 23 (1941).

14. E. RABINOWITS: Rev. Mod. Phys. **14,** 112 (1942).
15. H. FROMHERZ u. KUN HAU LIH: Z. Physik. Chem. **A. 153,** 32 (1931).
16. R. DOEHLEMANN u. H. FROMHERZ: Z. Physik. Chem. **A. 171,** 353 (1934).
17. W. KLEMM: Magnetochemie (Akad. Verlag, Leipzig) 1936.
18. F. E. ILSE u. H. HARTMANN: Z. Physik. Chem. **197,** 16 (1951).
19. H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER: Z. Naturw. **6a,** 751, 754, 760 (1951).
20. T. KELEN: Diplomarbeit, Szeged, 1953.
21. S. C. FUHRMAN u. C. S. GARNER: J. Am. Chem. Soc. **72,** 1785 (1950).
22. R. TSUCHIDA u. M. KOBAYASI: Bull. Soc. Chem. Japan **13,** 476 (1938).
23. Á. KISS, J. ÁBRAHÁM u. J. HEGEDÜS: Z. anorg. allg. Chem. **224,** 99 (1940).
24. E. RABINOWITS u. W. H. STOCKMAYER: J. Am. Chem. Soc. **64,** 335 (1942).
25. E. RABINOWITS: Rev. Mod. Phys. **14,** 112 (1942).
26. S. KATO: Sci. Phys. Inst. Phys. Chem. Res. **13,** 49 (1930).
27. K. A. KRAUS u. F. NELSON: J. Am. Chem. Soc. **72,** 3901 (1950).
28. R. H. WILEY u. H. L. DAVIS: J. Am. Chem. Soc. **73,** 415 (1951).

МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА ГИДРАТИРОВАННЫМИ АТОМНЫМИ ИОНАМИ

А. Киши

(Кафедра общей и физической химии университета, г. Сегед)

Поступило 1 февраля 1955 г.

Р е з ю м е

Автором разработана теория, с помощью которой могут быть объяснены процессы возбуждения всех полос, встречающихся в кривых поглащения гидратов атомных ионов.

Свободные переходы электронов, сопровождаемые изменением главных и побочных квантовых чисел, происходят с такой энергией, что высокие полосы *a* ($\varepsilon > 1000$), соответствующие этой энергии, появляются в области спектра Шумана.

В кривых, поглащения всех ионных гидратов появляется одна высокая полоса *d* ($\varepsilon > 1000$) в коротко-волновой ультрафиолетовой области.

В кривых ионных гидратов, обладающих наполненными электронными слоями (s^2p^6, $s^2p^6d^{10}$ и $d^{10}s^2$), появляется лишь высокая полоса *d*.

При кривых обладающих трехкратным зарядом ионных гидратов элементов, принадлежащих к лантанидам и актинидам, появляются острые вибрационные линии, которые могут быть группированы по запрещенным переходам (т. е. полосам b), происходящем в расщепленном терме f. При обладающих зарядом больше трехкратного ионных гидратах указанных элементов и слой *p* является ненаполненным. Из-за расщепления терма *p*, происходящегося в случае потенциального поля с симметрией D_{4h}, сверху острых линий должен был бы появиться новый тип полосы *b*.

В кривых ионных гидратов элементов переходных периодов, слой *d* которых за исключением d^5 является ненаполненным, в видимой, в близкой инфракрасной и в ультрафиолетовой областях спектра появляются низкие ($\varepsilon < 100$) полосы *b*. Они отвечают запрещенным переходам внутри расщепленного терма *d*.

Способ расщепления терма (и вместе с тем и число полос *b*) указанным образом зависит от числа несчетных электронов *d*, от симметрии потенциального поля и от многократности основного терма *a-b*.

В случае пяти электронов *d* расщепление терма не имеет места, следовательно полосы *b* выпадают и появляются лишь очень низкие интеркомбинационные полосы (полосы *c*).

ON THE MECHANISM OF LIGHT ABSORPTION OF HYDRATED ATOM IONS

Á. Kiss

(Institute of General and Physical Chemistry, University, Szeged)

Received February 20, 1955

Summary

A theory was evolved to explain excitation phenomena of all bands occurring in the curves of absorption of hydrates of atom ions.

The permitted transitions of electrons connected with changes in the numbers of main quanta and side quanta, respectively, involve energies to an extent causing the corresponding high bands *a* ($\varepsilon > 1000$) to lie in the Schuman region of spectrum.

A high band *d* ($\varepsilon > 1000$) occurs in the short-wave ultraviolet of absorption curves of all ion hydrates.

Curves of ion hydrates with filled-up external electron shells (s^2p^6, $s^2p^6d^{10}$ and $d^{10}s^2$) contain only the high band ($\varepsilon > 1000$).

In curves of triple-charged ion hydrates of elements of the lanthanide and actinide groups sharp vibration lines appear which may be classified in groups of permitted transitions occurring within the cleaved *f*-term (i. e. of bands *b*).

In ion hydrates of the mentioned groups of elements with charges exceeding the triple, also p-shells remain unfilled. Here in addition to the sharp lines, a new type of bands *b* is to appear, due to the cleavage of *p*-term at a D_{4h} symmetry of the potential field.

In the curves of ion hydrates of elements of transition periods with unfilled *d*-shells (excepting d^5) the low bands *b* ($\varepsilon < 100$) appear in the visible, in the near infrared and in the ultraviolet domain. These correspond with the unpermitted transitions within the cleaved term *d*.

The type of term cleavage (and also the number of bands *b*) shows a correlation (established in the present paper) with the number of unpaired *d*-electrons, the conditions of symmetry of potential field and the multiplicity of the basic term.

In case of five *d*-electrons no term cleavage occurs. Bands *b* are thus eliminated and only the very low intercombination bands (bands *c*) appear.

Prof. Dr. Árpád Kiss Szeged, Rerrich Béla tér.

ANWENDUNG VOM METHANYLGELB-, ASTRABLAU-, XYLENBLAU- UND SETOGLAUCIN-INDIKATOREN IN DER CERIMETRIE

J. BOGNÁR und Zs. NÁDLER

(Lehrstuhl II für Chemie der Technischen Universität M. Rákosi für die Schwerindustrie, Miskolc)

Eingegangen am 25. Februar 1955*

In Bezug auf die entsprechenden Angaben der Literatur verweisen wir auf die zusammenfassenden Mitteilungen von FURMAN [1] und YOUNG [2].

Vor kurzem ist eine Mitteilung über das Methanylgelb (m-Amidobenzolsulfosäure-azodiphenylamin) als Adsorptionsindikator erschienen [3]. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass das Methanylgelb, das als ein Diphenylamin-Derivat aufgefasst werden kann, auf die Einwirkung von Oxydierungsmitteln grossen Oxydationspotentials, wie Cerisulfat, Permanganat, sowie nach der darauffolgenden Einwirkung von entsprechenden Reduktionsmitteln gut definierte Farbumschläge aufweist und auch zur Endpunktanzeige bei Redoxvorgängen als Indikator angewendet werden kann.

Als Säure-Base Indikator (pH 1,2—2,3) zeigt das Methanylgelb in saurem Medium eine intensive, karminrote Farbe, die auf Einwirkung von Cerisulfat oder Permanganat empfindlich in eine grünlich-blaue Farbe umschlägt. Dieser Vorgang ist irreversibel, da z. B. auf Einwirkung von Eisen(II)sulfat bei der Reduktion ein Produkt von violetter Farbe anstatt der ursprünglichen karminroten entsteht. Der violett-grünlichblaue Farbumschlag ist jedoch reversibel und kann dauernd wiederholt werden. Da unser Ziel in erster Linie die Untersuchung des Indikators vom analytischen Standpunkt aus war, wurde die Natur des mit dem Farbumschlag zusammenhängenden chemischen Vorganges nicht studiert. Das durch Oxydation, bzw. Reduktion in konzentrierteren Lösungen bereitete, grünlich-blaue, bzw. violette Produkt kann, infolge seiner verhältnismässig schlechten Löslichkeit zum grossen Teil durch Absetzen aus der Lösung entfernt werden.

Das Astrablau G. wurde als ein Redoxindikator von vorzüglichen Reversibilitätseigenschaften erkannt. Das von der Firma Bayer und Co., Leverkusen bezogene Astrablau G. konz. ist ein äthyliertes, bzw. oxyäthyliertes Triaminotriphenylmethan, dessen salzsäuriges Salz die Gesamtformel: $C_{33}H_{46}N_3O_2Cl$ besitzt (Molekulargewicht 551,5). In reinem Wasser gibt der Indikator eine blaue, in saurer Lösung eine grünlich-blaue Farbe. Bei einem kleinen Überschuss

* Vorgelegt von L. ERDEY am 15. Juni 1956

von Cerisulfat schlägt die Farbe in Karminrot über, die auf längere Zeit beständig ist; mit Eisen(II)sulfat kann der Farbumschlag sofort umgekehrt werden.

Bei der Untersuchung von Astrablau G. haben wir uns zum Vergleich auch mit den Redoxindikatoren Xylenblau VS und Setoglaucin O befasst, die ebenfalls der Triarylmethan-Gruppe angehören. Letztere Indikatoren wurden von KNOP [4] im Zusammenhang mit der permanganometrischen Titration des Eisens empfohlen; es wurden jedoch bezüglich ihrer Anwendung in der Cerimetrie keine Angaben in der Literatur gefunden; ihren Farbenänderungen und ihrem Verhalten nach sind sie dem Astrablau ähnlich. Die chemischen Eigenschaften dieser karminroten bzw. orangefarbenen Oxydationsverbindungen sind auch bei diesen Indikatoren unbekannt.

Im Laufe der Untersuchungen wollten wir hauptsächlich das Umschlagspotential des Astrablau G.-Indikators bei der Eisen-Cerisulfat-Reaktion in 1 n schwefelsaurer Lösung messen. Bei identischen Versuchsbedingungen wurde auch das Umschlagspotential von Xylenblau und von Setoglaucin bestimmt, da sich die durch KNOP gemessenen Werte [4] auf andere Reaktionsbedingungen beziehen.* Wir verzichteten auf das Messen des Umschlagspotentials im Falle von Methanylgelb; bei seiner Anwendung wurde nämlich die Endpunktbestimmung immer auf den irreversiblen karminrot-grünlichblauen Farbumschlag basiert, da die Farbenänderung des reversiblen Vorganges weniger entgegengesetzt und weniger intensiv ist.

Zum Messen des Umschlagspotentials wurde 10 ml Mohr'sche Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure auf 100 ml verdünnt und tropfenweise unter intensivem, mechanischem Rühren zuerst mit einer 0,1n, zuletzt mit einer 0,01n bzw. 0,005n Cerisulfat-Masslösung titriert. Alle verwendeten Lösunsgen waren 1 n für Schwefelsäure. Während der Titration wurde das Potential der Lösung allmählich gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode gemessen; als Indikatorelektrode wurde eine Netzelektrode aus Platin verwendet. Auf diese Weise wurden drei Mess-Serien vorgenommen, wobei sich die Äquivalentpotentiale von 0,743, 0,741 bzw. 0,746 V ergaben. In der ersten Tabelle wurden nur die Ergebnisse einer einzigen Mess-Serie angeführt (Kolonne 1). Bei der zweiten Mess-Serie der Tabelle wurde das entgegengesetzte Verfahren angewendet: unter sonst identischen Bedingungen wurde die Ceri-Lösung mit der Mohr'schen Salzlösung titriert, welches Verfahren in Hinsicht auf das Äquivalentpotential selbstverständlich keinen Unterschied bedeutet. Als Mittelwert für das Äquivalentpotential ergibt sich auf Grund der vier Potential-Mess-Serien + 0,745 V, welcher Wert sich im Potentialbereich von 10 Millivolt bewegt.

Das Umschlagspotential der Indikatoren wurde unter vollständig gleichen Bedingungen bestimmt. 9,5 ml 0,1n Cerisulfat-Lösung wurden der auf der oben angeführten Weise verdünnten 10 ml 0,1n Mohr'schen Salzlösung zugegeben, mit Hilfe der Indikatorlösung stark gefärbt und die Titration mit 0,01 n Cerisulfat potentiometrisch beendet. Als Umschlagspotential wurde der Potentialwert betrachtet, bei dem der erste vollständige Farbumschlag des Indikators beobachtet wurde. Mit dieser Methode wurde festgestellt, dass auf die gesättigte Kalomel-Elektrode bezogen, das Umschlagspotential von Astrablau G + 0,72 V, vom Xylenblau VS bzw. vom Setoglaucin-O + 0,79 bzw. 0,71 V ist, daher auf die normale Wasserstoff-Elektrode bezogen der Reihe nach 0,96, 1,03 bzw. 0,95 V beträgt. Diese Werte können nur bis 0,01—0,02 V als genau betrachtet werden, da zum Beispiel die Farbe des Astrablaus nach dem Umschlag rasch zurückschlägt. Wenn man den Unterschied zwischen dem Äquivalentpotential und dem Umschlagspotential, sowie den Umstand in Betracht zieht, dass in der unmittelbaren Nähe des Äquivalentpunktes das auf solche geringe Potentialänderungen berechnete Masslösung-Volumen

* + 0,81 bzw. + 0,72 bei der Eisen-Permanganat-Reaktion, in einer 1,3n Lösung für H_2SO_4 bzw. 1/60n für $FeSO_4$.

nur einen unbedeutenden Wert beträgt, so kann man den Farbumschlag der Indikatoren als mit dem Äquivalentpotential genau zusammenfallend annehmen.

Tabelle I

A bedeutet beim Versuch 1 die zugeführte ml einer ungefähr 0,1n $Ce(SO_4)_2$ Lösung, beim Versuch 2 die einer 0,1n Mohr'schen Salzlösung ; *B* bedeutet die abgelesenen Potentialwerte in V ; *C* die der 0,1 ml Titrationslösung entsprechende Potentialänderung in V.

1			2		
A	B	C	A	B	C
—	+0,318		—	+1,287	
		0,002			0,002
5,00	0,431		5,00	1,191	
		0,002			0,001
9,00	0,493		9,00	1,140	
		0,008			0,006
9,50	0,531		10,00	1,082	
0,005 n			0,01 n		
0,50	0,565		0,50	1,068	
		0,004			0,004
1,00	0,584		0,80	1,055	
		0,008			0,010
1,20	0,599		0,90	1,045	
		0,011			0,010
1,30	0,610		1,00	1,035	
		0,020			0,018
1,33	0,616		1,12	1,014	
		0,023			0,043
1,36	0,623		1,15	1,001	
		0,023			0,135
1,40	0,632		1,18	0,960	
		0,052			0,407
1,43	0,648		1,21	0,837	
		0,129			0,850
1,46	0,687		1,23	0,667	
		0,366			0,149
1,49	0,798		1,26	0,622	
		0,155			0,041
1,53	0,860		1,29	0,610	
		0,055			0,026
1,57	0,882		1,32	0,602	
Äquivalentpotential + 0,743 V			Äquivalentpotential + 0,752 V		

In jedem Fall wurde bei den Titrationen 1 Tropfen von der 0,01m (0,35%) Methanylgelb-Lösung, 0,5 ml von der 0,1%igen Lösung des Triarylmethan-Indikators verwendet. Der Methanylgelb-Indikator wurde in der Nähe des Titrationsendpunktes zugegeben. Das Verhalten der Indikatoren bei der Titration von Ceri-Lösungen wurde nicht untersucht.

Titration von Eisen(II)Ionen

Bei den mit 0,1 n Cerisulfat unternommenen Eisentitrationen wurde der Endpunkt von einem jeden der vier Indikatoren genau gezeigt ; eine Indikatorenkorrektion war daher nicht nötig.

Tabelle II

Volumen des verbrauchten 0,005 m Indikators in ml	Zur Titration des Indikators wurde $Ce(SO_4)_2$ in ml verbraucht	
	0,01n	0,001n
0,02	0,02	0,20
0,04	0,04	0,38
0,10	0,10	0,96

Tabelle II enthält die Korrektionen des Methanylgelb-Indikators im Falle der Anwendung von 0,01n bzw. 0,001n Ceri-Masslösungen. 10 ml 0,01n bzw. 0,001n Mohr'sche Salzlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure auf 50 ml verdünnt und mit einer 0,01n bzw. 0,001n Cerisulfat-Lösung titriert. Alle Lösungen waren für Schwefelsäure 1n. Die Indikatorenkorrektion ist die Differenz zwischen dem potentiometrischem Endpunkt und dem bei dem vollständigen Farbumschlag des Methanylgelbs abgelesenen Endpunkt. Aus den Korrektionsdaten ist ersichtlich, dass eine 0,005m Indikatorlösung — als Reduziermittel — einer 0,01n Lösung entspricht ; daraus geht hervor, dass der Indikator mit zwei Elektronen je Mol in dem Redoxvorgang teilnimmt. Mehr als 0,1 ml konnte von der Indikatorlösung, infolge der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse des grünen Oxydationsproduktes nicht verwendet werden. Während auf Grund der komplementären Farbenänderung des Methanylgelb der Masslösungsverbrauch des Indikators und somit die Korrektion mit genügender Genauigkeit festgestellt werden konnte, war dies bei den Triarylmethan-Indikatoren wegen dem ungünstigen Farbenübergang nicht möglich.

Es wurde ferner untersucht, ob diese Indikatoren auch dann angewendet werden können, wenn das Eisen zuerst mit Zinn(II)chlorid reduziert und dessen Überschuss mit Qecksilber(II)chlorid oxydiert wurde. Die einzelnen Proben wurden unter denselben Bedingungen reduziert und nach 5 Minuten Stehen titriert. So z. B. ergeben sich bei der Titration einer Eisenalaunlösung mit 0,0996n Cerisulfat-Lösung als Mittelwert von je 5 parallelen Titrationen, die innerhalb von 0,04 ml übereinstimmten, die folgenden Masslösung-Verbräuche : potentiometrisch 20,10 ; mit Methylgelb 20,12 ; mit Astrablau 20,11 ; mit Xylenblau 20,12 bzw. mit Setoglaucin-Indikator 20,11. In Anwesenheit von Phosphorsäure erfolgte der Farbumschlag bei allen Indikatoren in dem Endpunkt langsamer und mit geringerer Farbenintensität. Von den untersuchten Indikatoren war dem Überschuss des Oxydationsmittels gegenüber das Xylenblau das Widerstandsfähigste, während das Astrablau die am meisten entgegengesetzten Farbumschläge aufwies.

Titration von Eisen(II)cyanid

Zu Zwecken einer Genauigkeitsbestimmung der mit Methanylgelb, Astrablau, Xylenblau und Setoglaucin durchgeführten Titrationen diente die potentiometrische Endpunktbestimmung als Vergleichmassstab. Nach FURMAN und EVANS [5] ist die potentiometrische Endpunktbestimmung sehr genau und der Potentialsprung bedeutend, solange die Säurekonzentration bei Salzäure den Wert 1n, bei Schwefelsäure 5n nicht überschreitet.

Bei Anwendung einer 0,1 n Masslösung tritt der Umschlag der Farbenindikatoren in einem salz- und schwefelsauren Medium gleichermassen sehr scharf ein und stimmte mit dem potentiometrischen Endpunkt innerhalb des Tropfenfehlers überein. Die Reversibilität des Methanylgelbs ist nicht auffallend, da, infolge der eigenen grünlich-gelben Farbe des Eisen(II)cyanids die violette Farbe des zurückreduzierten Farbstoffes kaum zu bemerken ist.

Titration von Arsen

Bei der Bestimmung wurde der aliquote Teil einer 0,1 n As_2O_3-Lösung mit 20 ml 6n Schwefelsäure und mit Wasser auf 100 ml ergänzt und dann nach Zugabe von 3 Tropfen 0,01n Osmiumtetroxyd-Lösung und 1 Tropfen des Indikators mit einer ungefähr 0,1n Cerisulfat-Lösung bei Zimmertemperatur titriert.

Tabelle III

Titration der As_2O_3-Lösung mit OsO_4-Katalysator und 0,0974n Cerisulfat-Lösung

0,1n As_2O_3-Lösung ml	10	20
Verbrauchte Ceri-Lösung ml potentiometrisch ..	10,26	20,53
Mit Methanylgelb	10,27	20,54
Mit Astrablau G.....	10,28	20,55
Mit Xylenblau VS	10,27	20,54
Mit Setoglaucin O	10,27	20,54

Die Endpunkte wurden parallel mit den Farbenindikatoren auch potentiometrisch bestimmt. Unter identischen Verhältnissen stimmten die visuell und potentiometrisch beobachteten Endpunkte gut überein, wie es auch aus Tabelle III ersichtlich ist. Der Umschlag der Triarylmethan-Indikatoren verläuft ein wenig langsam, die Titration ist deshalb vorsichtig zu beenden. Es soll hier bemerkt werden, dass in der Literatur über die potentiometrische Titration einer mit Osmiumtetroxyd katalysierten Reaktion keine Angaben zu finden waren. Das Potentialgleichgewicht tritt vor dem Endpunkt verzögert, im Bereich des Endpunktes und nachher jedoch rasch ein und der Potentialsprung ist sehr bedeutend : 0,03 ml einer 0,1n Ceri-Lösung führt im Endpunkt einen Sprung von 0,4 V herbei.

In der Gegenwart von, in salzsaurem Medium wirkenden Jodmonochlorid werden die untersuchten Indikatoren schon auf die Einwirkung eines minimalen Ceri-Überschusses zerstört und sind zur Indikation des Reaktionsendpunktes ungeeignet.

Titration von Antimon

Man bereitet eine salzsaure, ungefähr 0,1n $SbCl_3$-Lösung und titriert den aliquoten Teil bei verschiedenen Säurekonzentrationen potentiometrisch bzw. mit Hilfe von Farbindikatoren mit 0,0996n Ceriumsulfat. Die Titrationen wurden bei Zimmertemperatur mit 15—30 Volumprozent Salzsäure (Sp. Gew. 1,19) enthaltenden Lösungen durchgeführt, das Ausgangsvolumen war stets 100 ml. Von einer grossen Anzahl von Titrationen stellte sich der Masslösungsverbrauch z. B. bei einer Einwaage von 20 ml als Mittelwert der mit der potentiometrischen Endpunktbestimmung, sowie mit Methanylgelb- bzw. Xylenblau VS-Indikatoren durchgeführten 6—8 Titrationen, die innerhalb 0,04 ml übereinstimmten, der Reihe nach auf 19,84, 19,85 bzw. 19,88 ml. Für Xylenblau ergibt sich daher eine Indikatorkorrektion von 0,04 ml; der Farbumschlag geht langsam vor sich, demzufolge ist die Titration gegen dem Endpunkt zu vorsichtig durchzuführen. Astrablau und Setoglaucin weisen im Endpunkt nur einen ganz unbedeutenden Farbumschlag auf und können nicht verwendet werden. Die zuerst angeführten beiden Indikatoren sind auch in der Gegenwart von Osmiumtetroxyd- bzw. Jodmonochlorid-Katalysatoren gut brauchbar.

Der Umstand, dass das dreiwertige Antimon in stark salzsaurem Medium ohne Katalysator, das Arsen dagegen nur in Gegenwart eines Katalysators mit Cerisulfat oxydiert werden kann, ermöglicht die aufeinanderfolgende Bestimmung der beiden Metall-Ionen. Auf Grund der Methode von FURMAN [6] wird in einer Lösung, deren Ausgangsvolumen, bei einem Mindestgehalt von 40 Volum % Salzsäure, 40—70 ml beträgt, zuerst das Antimon neben dem Arsen bei Zimmertemperatur potentiometrisch titriert. Sodann wird das Titrieren nach Zugabe von 10 ml 0,05 n Jodmonochlorid (OsO_4 ist ungeeignet) bis zu einem zweiten potentiometrischen Endpunkt fortgesetzt, der das Ende der Oxydation des Arsens anzeigt. Genaue Ergebnisse können jedoch nur bei geringer absoluter und relativer Arsenkonzentration erwartet werden. Bei den mit Methanylgelb durchgeführten Versuchen wurde gefunden, dass im Falle einer katalysatorfreien Titration der Farbumschlag nur nach dem ersten Endpunkt eintritt; in der Anwesenheit von Jodmonochlorid dagegen, wobei die Summe der beiden Metall-Ionen titriert wird, erhält man, unter den vorher erwähnten Mengeverhältnissen, schon gut verwendbare Endpunktbestimmungen. Die übrigen Indikatoren zeigen überhaupt keinen Endpunkt an.

Titration von Molybdän

FURMAN und MURRAY [7] verwenden Quecksilber zur Reduktion des Molybdäns, das in verdünntem salzsaurem Medium rasch und quantitativ in seine fünfwertige Form reduziert wird. Die rötlich-braune Lösung des Molibdäns(V) ist an der Luft 6 bis 8 Stunden lang beständig und kann mit Cerisulfat

in der Gegenwart von Ferroin bei Zimmertemperatur titriert werden. Für die Reduktion ist 2—3n der optimale Säuregehalt, da in einer stärker sauren Lösung allmählich die weitere Reduktion zu Molybdän(III) in den Vordergrund tritt.

Das Methanylgelb ist für die Endpunktbestimmung ebenfalls gut geeignet; die übrigen untersuchten Indikatoren können jedoch nicht empfohlen werden, weil sie in Gegenwart von Molybdän schon bei einem geringen Überschuss an Cerisulfat schnell zerstört werden. Die Bestimmung wurde folgenderweise durchgeführt: Ein aliquoter Teil einer annähernd 0,1n analysenreinen $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ Lösung wird mit der Pipette unmittelbar in einen dickwandigen, mit einem Schliffstopfen versehenen 250 ml Erlenmeyer-Kolben, in den 25 ml Quecksilber eingebracht wurde, übertragen und mit einem entsprechenden berechneten Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, um eine Lösung von 3n Säuregehalt zu erhalten. Die Lösung wurde nach 5 Minuten langem energischem Schütteln auf ein Filter gegossen und das zurückgebliebene Quecksilber und Kalomel mit 2n Salzsäure in Raten von 20 ml durch Dekantieren gründlich ausgewaschen.* Man fing das Filtrat in einem 600 ml Becher auf, führte 5 ml konzentrierte Schwefelsäure dazu, verdünnte es mit 2n Salzsäure auf 300 ml und titrierte es in der Gegenwart von 2 Tropfen Ferroin bzw. Methanylgelb mit einer eingestellten Ceri-Lösung.**

Bei Verwendung von 10 bzw. 20 ml einer etwa 0,1n Molybdat-Lösung wurden mit Ferroin 9,89 bzw. 19,78, mit Methanylgelb 9,89 bzw. 19,79 ml einer 0,0996n Cerisulfat-Lösung verbraucht. Diese Ergebnisse sind die Mittelwerte von je 4 Titrationen, bei denen die einzelnen Messungen eine Streuung von $\pm$ 0,02 ml aufgewiesen haben.

Der von Methanylgelb hervorgerufene Farbumschlag ist sehr scharf. Die potentiometrische Endpunktangabe der Titration ist laut FURMAN und MURRAY infolge des geringen Eisengehaltes der Cerisulfat-Lösung unklar. Unsere Erfahrungen stimmen mit diesen Feststellungen überein.

Titration von Titan

Die Anwendbarkeit dieser Indikatoren wurde auch bei einer mit Cerisulfat-Lösung durchgeführten Titration des Titans untersucht, obwohl wir der direkten Titration des Titans keine besondere Bedeutung zugemessen haben; mit Hilfe einer Eisenalaun-Lösung kann nämlich die indirekte Titration ohne Luftausschluss bequemer durchgeführt werden. Ein aliquoter Teil der mit Aufschluss von Titandioxyd hergestellten Stammlösung wurde im Titanreduktor mit Zinkamalgam reduziert, sodann in CO_2-Atmosphäre, und mit Hilfe von Methanylgelb-, Astrablau-, Xylenblau- und Setoglaucin- bzw. Diphenylamin-Indikatoren mit einer 0,0996n Cerisulfat-Lösung titriert. Bei identischen Ausgangsbedingungen durchgeführten Titrationen betrug der Masslösungsverbrauch als Mittelwert für je 5 Messungen der Reihe nach 18,16, 18,16, 18,16 ml bzw. bei dem schon ausprobierten Diphenylamin 18,14 ml. Die obigen Indikatoren zeigen den Endpunkt gut an.

Titration von Uran

Während bei der cerimetrischen Titration des Urans das Methanylgelb den Endpunkt in zufriedenstellender Weise anzeigt, schlagen das Astrablau und das Xylenblau im Endpunkt nicht um und die Farbenänderung des Setoglaucins geht auch nur stufenweise vor sich und ist unbedeutend. Man wendete folgendes Verfahren an: Mit Hilfe von Schwefelsäure wurde aus Urantrioxyd eine annähernd 0,05n Lösung hergestellt, deren aliquote Teile mit 1n Schwefelsäure auf 50—60 ml verdünnt und im Titanreduktor mit Zinkamalgam reduziert wurden. Das sechswertige Uran wird rasch in vierwertiges, bzw. zu einem geringen Prozentsatz, weiter in dreiwertiges Uran reduziert. Die Lösung wurde aus dem Reduktor mit 50—60 ml 6n Schwefelsäure in einem Erlenmeyer-Kolben gewaschen, 5 Minuten lang ein lebhafter Luftstrom durchgeperlt, um das dreiwertige Uran in ein vierwertiges zu oxydieren. Nach der darauffolgenden Zugabe von 3 ml Phosphorsäure als Katalysator wurde die Lösung in Anwesenheit von Ferroin bzw. Methanylgelb mit 0,0498n Cerisulfat titriert. Der Masslösungsverbrauch war z. B. aus einer Einwaage von 15 ml bei der Anwendung von Ferroin, 14,74, 14,78, 14,80 ml, bei der

* Der Reduktor kann wiederholt verwendet werden.

** 300 ml der Lösung dürfen nicht mehr als 0,25 g Molybdän enthalten.

Anwendung von Methanylgelb 14,77, 14,75, 14,75 ml. Im Endpunkt ist die Titration vorsichtig durchzuführen, da das Methanylgelb dem Ferroin ähnlich, nur langsam umschlägt.

Titration von Hydrochinon und Ascorbinsäure

Zur cerimetrischen Titration des Hydrochinons eigneten sich die untersuchten Indikatoren alle gleich gut. Die Titrationen wurden mit 0,1n Konzentrationen vorgenommen. Im Vergleich zu den potentiometrischen Endpunkten geben die Farbenindikatoren genaue Bestimmungsdaten. In den Chinon enthaltenden gelben Lösungen liefert das Astrablau den konstrastiertesten Farbumschlag.

Die Triarylmethan-Indikatoren zeigen hingegen bei der cerimetrischen Titration der Ascorbinsäure den Endpunkt irreversibel und nur mit unbedeutender Farbenänderung an ; das Methanylgelb ist jedoch anwendbar.

Zum Schluss wollen wir uns noch mit den cerimetrischen Titrationen befassen, bei denen sich die untersuchten Indikatoren zur Endpunktangabe als unzulänglich erwiesen. Bei der Titration eines Jodids in schwefelsaurem Medium in Gegenwart von Aceton, wobei es zu einem positiven, einwertigen Jod oxydiert wird, zeigen die Indikatoren einen verschwommenen Farbumschlag. Bei der Titration von Wasserstoffsuperoxyd in 0,1n Schwefelsäure zeigen diese Indikatoren den Endpunkt ebenfalls nur verschwommen an, oder sie werden zersetzt, zudem kann man den Endpunkt potentiometrisch gut bestimmen. Das Verhalten der Indikatoren wurde bei der Titration von Thallium mit Cerisulfat unter den von WILLARD und YOUNG [8] für eine potentiometrische Endpunktbestimmung aufgestellten Bedingungen untersucht. Dementsprechend wurden Titrationen mit wenig (etwa 0,04 g) Thallo-Ionen enthaltenden Lösungen in der Anwesenheit von konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur bzw. bei geringerer Salzsäure-, jedoch grösserer Thallium(I)-Ionen-Konzentration mit bis zu 60° erwärmter Lösung durchgeführt, womit das Ausscheiden eines Niederschlags vermieden wurde. In keinem der Fälle konnte jedoch eine zufriedenstellende Endpunkt erzielt werden. Die Indikatoren erwiesen sich als gänzlich unbrauchbar bei einem Bestimmungsversuch des Nitrits durch umgekehrte Titration in schwefel- oder salpetersaurem Medium, sowie — infolge des verhältnismässig grossen Redoxpotentials des Systems VO_4^{3-}/VO^{2+} — bei der Titration des Vanadins IV. Die Titrationsversuche des Oxalats waren ebenfalls erfolglos, obwohl diese unter verschiedenen Verhältnissen, wie in schwefelsaurer, salzsaurer, perchlorsaurer Lösung, ferner salzsaurem Medium in Anwesenheit von Jodmonochlorid, sowie bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden.

Wir sprechen Prof. Z. CSŰRÖS, dem Leiter des Instituts für organisch-chemische Technologie der Technischen Universität in Budapest, für die etwa 500 Farbstoffe, die er zu

Zwecken unserer analytischen Forschungen zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle unseren Dank aus. Für die im Zusammenhang mit unserer Arbeit geleistete Hilfe sind wir der Firma Bayer und Co., Leverkusen, ebenfalls zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Anwendung von zwei neuen Indikatoren, dem Methanylgelb und dem Astrablau G bei den mit Ceri-Masslösungen durchgeführten Titrationen untersucht. Das Astrablau ist ein, der Triarymethan-Gruppe angehörender Redoxindikator; sein Umschlagspotential einer gesättigten Kalomel-Elektrode gegenüber war + 0,72 V, welcher Wert praktisch mit dem Äquivalentpotential der Eisen-Cerisulfat-Reaktion übereinstimmt. Es kann bei der cerimetrischen Titration des Eisens [auch in der Gegenwart von Kalomel und Quecksilber(II)-chlorid], Eisen(II)cyanid, Arsen, Titan und Hydrochinon angewendet werden; das Methanylgelb ist ausserdem bei der Titration von Antimon, Molybdän, Uran und Ascorbinsäure verwendbar. Die Endpunktanzeige des letztgenannten Indikators beruht auf einem irreversiblen Farbumschlag, die Reduktion seiner oxydierten Form ist jedoch schon ein reversibler Vorgang. Bei der cerimetrischen Titration von Jodid, Wasserstoffsuperoxyd, Thallium, Nitrit, Vanadin und Oxalat kann keiner von diesen Indikatoren verwendet werden. Die in der Cerimetrie noch nicht angewendeten Xylenblau VS und Setoglaucin O verhalten sich dem verwandten Astrablau ähnlich. Zur Bestimmung der Genauigkeit der Endpunktanzeige diente im allgemeinen die potentiometrische Titration.

LITERATUR

1. E. Brennecke: Neuere massanal. Meth. 3. Ausgabe 1951. V, Kapitel.
2. Ph. Young: Anal. Chemistry **24,** 152 (1952).
3. J. Bognár und K. Murguly: Magy. Kém. Folyóirat **60,** 45 (1954).
4. J. Knop: Z. Anal. Ch. **85,** 253 (1931).
5. N. H. Furman und O. M. Evans: Journ. Amer. Chem. Soc. **51,** 1128 (1929).
6. N. H. Furman: Journ. Amer. Chem. Soc. **54,** 4235 (1932).
7. N. H. Furman und W. M. Murray: Journ. Amer. Chem. Soc. **58,** 1689 (1936).
8. H. H. Willard und Ph. Young: Journ. Amer. Chem. Soc. **52,** 36 (1930).

ПРИМЕНЕНИЕ ИНДИКАТОРОВ МЕТАНИЛ-ЖЕЛТОГО, АСТРА-СИНЕГО, КСИЛЕНОВОГО СИНЕГО И СЕТО-ГЛАУЦИНА В ЦЕРИМЕТРИИ

Я. Богнар и *Ж. Надлер*

(Химическая кафедра № 2. Политехнического университета тяжелой промышленности им. Матиаса Ракоши, Мишкольц)

Поступило 25 февраля 1955 г.

Резюме

Авторы изучали применение двух новых индикаторов — метанил-желтого и астра-синего Г — в титрованиях, проводимых титрованным раствором церия. Астра-синий является окислительно-восстановительным индикатором, принадлежащим в группу соединений триарилметана. Потенциал точк и эквивалентности относительно насыщенного каломельного электрода равен + 0,72 в; эта величина практически совпадает с потенциалом эквивалентности реакции железо-сульфат церия. Данный индикатор может применяться в цериметрическом титровании железа (даже в присутствии каломеля и сулемы), железосинеродистого иона, мышьяка, титана и гидрохинона; метанил-желтый — кроме этого — может применяться и в титрованиях сурьмы, молибдена, урана и аскорбиновой кислоты. Определение конечной точки титрования при применении этого последнего индикатора основывается на необратимом переходе окраски, но восстановление его окисленной формы является уже обратимым процессом. При цериметрическом титровании иодида, перекиси водорода, таллия, нитрита, ванадия и оксалата нельзя применять ни одного из указанных индикаторов. Подобно астра-синему ведут себя и близкие к нему

индикаторы ксиленовый синий ВШ и сето-глауцин О, которые до сих пор еще не применялись в цериметрии. При определении точности конечной точки титрования авторы вообще опирались на результаты потенциометрического титрования.

USE OF METHANYL YELLOW, ASTRABLUE, XYLENEBLUE AND SETOGLAUCIN AS INDICATORS IN CERIMETRY

J. Bognár and *Zs. Nádler*

(Department of Chemistry No. II., Technical University M. Rákosi for the Heavy Industry, Miskolc)

Received February 25, 1955.

The suitability of two new indicators: methanyl yellow and Astrablue G in cerimetric titrations was investigated. Astrablue is a redox indicator belonging to the triarylmethane group ; it shows a transition potential of + 0,72 V referred to the saturated calomel electrode. This value practically corresponds to the equivalent potential of the iron-cerisulphate reaction. It can be used for the cerimetric titration of iron [even in the presence of calomel and mercury(II)-chloride], iron(II)cyanide, arsenic, titanium and hydroquinone. In addition to that methanyl-yellow is suited for the titration of antimony, molydenum, uranium, and ascorbic acid. The indication of the end-point with this indicator is based on an irreversible colour transition, but the reduction of its oxidized form is already a reversible process. None of these indicators proved suited for the cerimetric titration of iodide, hydrogen peroxide, thallium, nitrite, vanadium and oxalate. Xyleneblue VS and Setoglaucin O, substances belonging to the same group and, so far not used in cerimetry showed to have an action similar to that of Astrablue.

The accuracy of end-point indications was, in general, determined by potentiometric titrations.

JÁNOS BOGNÁR
ZSUZSA NÁDLER } Miskolc, Egyetemváros.

EIN NEUES THERMISCHES VERFAHREN: DIE DERIVATIONSTHERMOGRAVIMETRIE

L. ERDEY, F. PAULIK und J. PAULIK

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 3. März 1955*

Die Bedeutung der thermischen Behandlung der analytischen Niederschläge wurde erst verhältnismässig spät von den Analytikern erkannt. Auch auf diesem Gebiet wirkte L. W. WINKLER als Wegbereiter, indem er bei der Ausarbeitung seiner gravimetrischen Präzisionsverfahren die Wichtigkeit dieser Frage besonders hervorhob. Er stellte nämlich fest, dass selbst die Zusammensetzung von an sich für feuerfest und gewichtsbeständig erachteten Niederschläge durch Erhitzen verändert wurde. Aus diesem Grunde wird daher das in den letzten 30 Jahren zum Studium des thermischen Verhaltens der Erze und Gesteine entwickelte thermogravimetrische Verfahren in letzter Zeit in stets wachsendem Umfange auch zur Untersuchung der analytischen Niederschläge herangezogen.

Die Thermogravimetrie entstand aus dem seit langem bekannten Verfahren der »periodischen Erhitzung«, bei dem die Erhitzung der Substanz von Zeit zu Zeit unterbrochen und nach der Abkühlung ihr Gewicht ermittelt wurde. Erreichte die Substanz bei gegebener Temperatur ein konstantes Gewicht, so wurde sie bei höheren Temperaturen bis zum Eintreten der neuerlichen Gewichtsbeständigkeit weiter erhitzt. Auf diese Art konnte aus der Reihe von Messungen ein Bild über die sich während der Erhitzung in der Substanz abspielenden Vorgänge gewonnen werden [1]. HONDA [2] konstruierte die erste kontinuierlich arbeitende sog. Thermowaage, bei der ein an einem Waagebalken aufgehängter Porzellantiegel in einen Ofen reichte. Die Gewichtsveränderungen der im Tiegel befindlichen Probe wurden entsprechend der im Ofen stetig anwachsenden Temperatur fortlaufend gemessen. Da jedoch die von HONDA konstruierte Waage den gestellten Anforderungen nur in äusserst bescheidenem Masse Genüge leisten konnte, waren viele Forscher bemüht, das Verfahren zu vervollkommnen [3—8]. Besondere Verdienste erwarben sich hierbei GUICHARD [9] und BREDFORT [10]. Am weitesten verbreitet ist gegenwärtig die von CHEVENARD, WACHÉ und DE LA TULLAYE [11] konstruierte und bereits vollständig automatisch arbeitende Thermowaage. Mit Hilfe einer

* Vorgetragen von L. ERDEY am 26. Mai 1955.

geeigneten Vorrichtung werden hierbei die Gewichtsveränderungen auf lichtempfindlichem Papier graphisch registriert. Manche Geräte arbeiten sogar mit direkter Registriereinrichtung. Die gleichmässige Anheizung des Ofens wird ebenfalls automatisch geregelt.

Obwohl die Thermogravimetrie selbst im Falle der Verwendung von Thermowaagen primitiverer Bauart ein geeignetes Mittel zur Klärung zahlreicher theoretischer und praktischer Fragen zu bieten schien, lassen sich dennoch im Schrifttum nur verstreute Hinweise über ihre Anwendung vorfinden. Der Grund für diese Benachteiligung ist wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, dass die den Ablauf der Reaktion darstellenden Thermogramme oftmals sehr schwer auswertbar sind. Es kommt nämlich häufig vor, dass sich während der Erhitzung in der Substanz Vorgänge in engem Nacheinander abspielen, die dann im Thermogramm in einer zusammenfliessenden Form erscheinen. Diese Erscheinung macht sich besonders bei einem raschen Anheizen bemerkbar. Von zwei Reaktionen, die sich entweder zu gleicher Zeit oder kurz nacheinander abspielen, und von denen die eine eine geringe, die andere hingegen eine starke Gewichtsänderung hervorruft, registriert nämlich das Verfahren die mit geringer Gewichtsänderung verlaufende Reaktion nur unzulänglich.

Das Ziel der Arbeiten von DUVAL und Mitarbeitern [12] galt der Feststellung der Temperaturbereiche, innerhalb welcher die einzelnen analytischen Niederschläge gewichtsbeständig und von eindeutiger Zusammensetzung sind. Aus diesem Grunde untersuchten sie das thermische Verhalten von nahezu tausend analytischen Niederschlägen. Die als gewichtsbeständig befundenen Temperaturbereiche empfahlen sie dann zum Trocknen bzw. Glühen der fraglichen Niederschläge. Das Ziel ihrer Versuche brachte es mit sich, dass sie sich in erster Linie für die horizontalen Abschnitte der Thermogramme interessierten, während die die Gewichtsänderungen darstellenden Kurvenabschnitte nur selten näher untersucht wurden. In einigen Fällen untersuchten sie zwar auch den Verlauf der Reaktionen, doch erwies sich das Verfahren hierbei als zu unsicher und die Auswertung als zu kompliziert.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten arbeiteten PRETTRE, IMELIK, BLANCHIN und PETITJEAN [13] ein neues, statisches thermogravimetrisches Verfahren aus, das sie »Verfahren der stufenweisen isothermen Erhitzung« benannten. Das Verfahren ist trotz Anwendung modernster automatischer Thermowaagen eine Rückkehr zur alten Methode der »periodischen Erhitzung«. Bei ihrem Verfahren wurde die Temperatur des Ofens während des Versuches so lange nicht gesteigert, bis das Gewicht der Substanz beständig geworden ist. Traf dies ein, so wurde die Ofentemperatur ein wenig erhöht und das Eintreten der Gewichtsbeständigkeit neuerdings abgewartet. Dadurch erreichten sie, dass auch im Falle langsam ablaufender Vorgänge das zur betreffenden Temperatur gehörende Gleichgewicht sich einstellte und dass die bei niedrigerer

Temperatur vor sich gehenden Reaktionen mit den bei höheren Temperaturen beginnenden nicht zusammenflossen. Die derart erhaltenen Kurven zeigen deutliche und scharfe Brechpunkte, die die Auswertung wesentlich vereinfachen. Trotz dieser Vorteile scheint die Anwendung ihres Verfahrens nicht allgemein möglich, einerseits, weil diese Messungen längere Zeit in Anspruch nehmen, anderseits weil die so statischer Weise erhaltenen Kurven von den dynamisch ermittelten abweichen und demzufolge zur Vergleichung mit letzteren keine Möglichkeit bieten.

Das thermogravimetrische Verfahren von GIBAUD und GELOSO [14] kann ebenfalls nur in besonderen Fällen angewandt werden. Die Verfasser benützten bei der Ausarbeitung des Verfahrens die Beobachtung, dass die Zersetzungstemperaturen von zwei Verbindungen, die dasselbe gasförmige Zerfallsprodukt liefern, nicht im gleichen Masse in Richtung der höheren Temperaturen verschoben werden, falls im Ofen die Konzentration des entstehenden Gases erhöht wird. Wird z. B. der Zerfall zweier Karbonate in Kohlendioxydatmosphäre untersucht, so zeigt die thermogravimetrische Kurve die Zerfallsintervalle der einzelnen Komponente wesentlich selektiver als in der Luft.

Die besprochenen Schwierigkeiten der Auswertung der zusammenfliessenden Thermogramme führten DE KEYSER [15] zur Ausarbeitung eines neuen Verfahrens, bei dem in einer ziemlich komplizierten Einrichtung zwei Proben mit einem beständigen Temperaturintervall erhitzt werden und ihre Gewichtsdifferenz als Funktion der Temperatur dargestellt wird.

Ähnliche Bedenken zwangen auch uns bei den vorangehenden und bereits veröffentlichten Untersuchungen über das thermische Verhalten von analytischen Niederschlägen [16, 17] dazu, ausser der Thermogravimetrie (T. G.) auch die Differentialthermoanalyse (D. T. A) als Versuchsmethode heranzuziehen.

Die parallele Anwendung der beiden thermischen Methoden erwies sich in gewissem Masse erfolgreich, da die Differentialthermoanalyse rasch aufeinander folgende Vorgänge auch bekanntgab, während die Thermogravimetrie quantitativ auswertbare Resultate lieferte.

Ein prinzipieller Fehler der gemeinsamen Anwendung der beiden Verfahren zur Untersuchung derselben Substanz kann jedoch durchaus nicht beseitigt werden. Der Fehler ergibt sich daraus, dass die D. T. A. und T. G. Kurven mit zwei verschiedenen Proben unter verschiedenen Versuchsverhältnissen erhalten wurden. Aus diesem Grunde fielen die Temperaturgrenzen der dieselben Vorgänge darstellenden Kurvenabschnitte sehr häufig nicht zusammen. Besonders stark trat dieser Fehler bei solchen Reaktionen hervor, die mit Gas- bzw. Dampfentwicklung abliefen, da in der geschlossenen differentialthermoanalytischen Einrichtung eine höhere Tension der Zerfallsprodukte sich gestaltete als bei den in offenem Tiegel vorgehenden thermogravimetrischen

Untersuchungen. Ein weiterer Nachteil ergab sich daraus, dass schmelzende oder zusammenschrotende Substanzen mit der Differentialthermoanalyse überhaupt nicht oder nur sehr schwer untersuchbar waren. Diese Nachteile könnten am besten durch eine Waage beseitigt werden, auf welcher sowohl die thermogravimetrische als auch die differentialthermische Analyse gleichzeitig durchgeführt werden könnte. Es gelang jedoch bis jetzt nicht eine solche Waage zu konstruieren. Es wurde versucht das Problem durch Berechnung zu lösen, in der Hoffnung, dass durch Derivation der ursprünglichen Kurve leichter auswertbare Ergebnisse erzielt werden können. Wurden einige thermogravimetrische Kurven einer graphischen Differentiation unterworfen, so erhielt man die derivierten Kurven, die das thermische Verhalten der Substanz wesentlich besser darstellten als die ursprünglichen Funktionen [$m = f(T)$]. Die Form der derivierten Kurven war meistens der durch Differentialthermoanalyse erhaltenen Kurven ähnlich, mit dem Vorteil, dass sie richtig die Änderungen der ursprünglichen Kurve wiedergaben, während die differentialthermoanalytischen Kurven häufig mit einer wesentlichen Temperaturdifferenz verschoben verliefen. Natürlicherweise zeigen die derivierten Kurven nur die mit Gewichtsänderung erfolgenden Vorgänge, im Gegensatz zu den D. T. A.-Kurven, die alle mit Umwandlungen erfolgenden Energieänderungen, wie z. B. Umkristallisation bekanntgeben. Da die D. T. A.-Kurven diese mit Gewichtsänderung nicht verbundenen Umwandlungs- und Umkristallisationspunkte temperaturrichtig angeben, weiterhin da diese Umwandlungstemperaturen ziemlich unabhängig von dem partialen Druck der einzelnen Komponenten der Gasphase sind, wurde die D. T. A.-Methode zur Angabe dieser Temperaturen auch im weiteren vielfach herangezogen.

Den oben besprochenen Erwägungen gemäss schien also zum Studium des thermischen Verhaltens der Untersuchssubstanz ausser der thermogravimetrischen Kurve (*Funktion* $m = f/T/$) ihre derivierte Kurve $\left\{ f'(T) = \frac{dm}{dT} \right\}$, zum Studium der mit keiner Gewichtsänderung verlaufenden Vorgänge hingegen die differentialthermoanalytische Kurve die geeignetste zu sein.

Es ergab sich aber bald, dass eine graphische Differentiation der thermogravimetrischen Kurve der mit geringen Gewichtsänderungen verlaufenden Vorgänge nicht genügend empfindlich ist. Es wurde deshalb versucht die Differentiation mit Hilfe einer geeigneten Einrichtung, deren Empfindlichkeit wunschgemäss erhöht werden kann, während der Aufnahme des Thermogramms durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde die zu den bisherigen thermogravimetrischen Messungen [16, 17] benützte, nach DAMOKOS [18] konstruierte Thermowaage entsprechend umgestaltet. Die Konstruktion der Waage ist aus Abb. 1 ersichtlich. Auf einen Waagebalken wurde statt einer Waagschale ein permanenter Magnetstab (16) angebracht, der sich im Inneren zweier in Reihe geschalteten Spulen (15) von hoher Windungszahl bewegen konnte.

Die Endungen der Spulen wurden mit den Klemmen eines Galvanometers (18) von 10^{-9} A/mm/m Empfindlichkeit verbunden. Der Shuntwiderstand des Galvanometers wurde so eingestellt, dass der Widerstand des ausser dem Galvanometer liegenden Teiles des Stromkreises eben mit dem äusseren kritischen

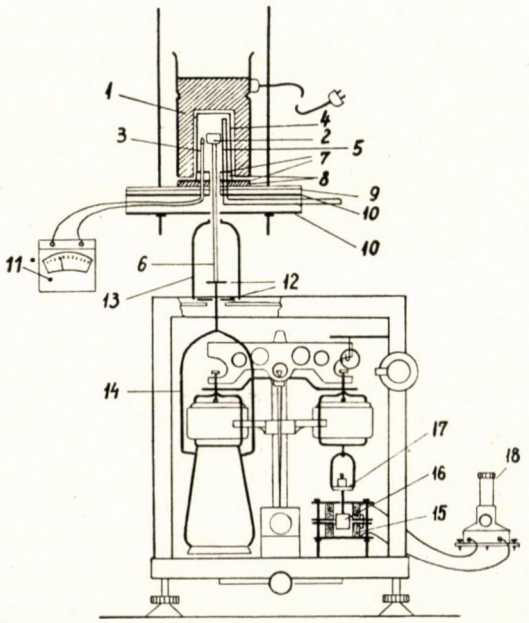


Abb. 1. Derivationsthermowaage. 1. Elektrischer Ofen. 2. Platintiegel. 3. Thermoelement Pt-Rh. 4. Quarzglas. 5. Gaseinführrohr aus Porzellan. 6. Porzellanrohr. 7. Stahlplatten. 8. Asbestschicht. 9. Eternitplatten. 10. Aluminiumplatten. 11. Millivoltmeter. 12. Aluminiumplatten. 13. Glasglocke. 14. Stahlhälter. 15. Spulen. 16. Magnet. 17. Waageschale. 18. Galvanometer

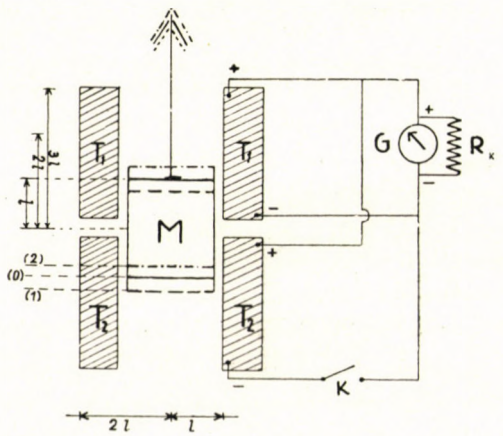


Abb. 2

Widerstand gleich war, womit das schnelle, aperiodische Einstellen des Galvanometers gesichert wurde. Die Ausmasse und die relative Lage des Magnets in bezug auf die Spule sind in Abb. 2 dargestellt. Die Temperatur des elektrischen Ofens (1), in dem das Glühen des die Untersuchssubstanz enthaltenden Tiegels vor sich ging, wurde mit einem Thermoelement (3) gemessen.

Auf Einwirkung des infolge des Erhitzens der Substanz eintretenden Gewichtsverlustes bewegt sich der Waagebalken und damit auch der Magnet den Spulen gegenüber mit einer der Zersetzung proportionalen Geschwindigkeit. Infolge der Bewegung des Magnets wird in den Spulen ein von der Geschwindig-

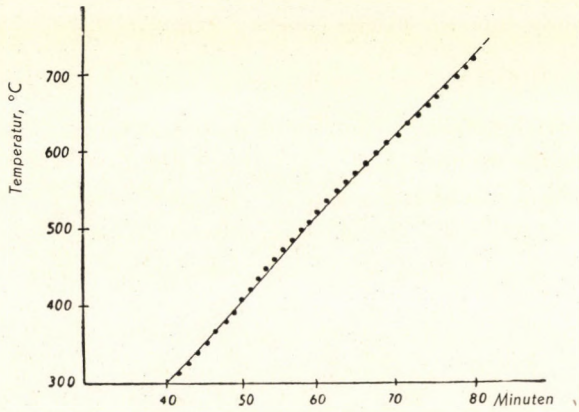


Abb. 3

keit der Bewegung abhängiger Induktionsstrom erzeugt, der durch einen mit der Stromstärke beinahe proportionalen Ausschlag des Galvanometers angezeigt wird. Wird eine Spule mit geeigneter Windunsgzahl angewandt, so zeigt der Strommesser auch die geringsten messbaren Gewichtsänderungen mit hoher Empfindlichkeit an. Mit der beschriebenen Einrichtung kann man einerseits durch Ablesung der Ausschläge der Waagenzunge und des Pyrometers den Verlauf der thermogravimetrischen Kurve ($m = f[T]$), anderseits durch Ablesung des Galvanometers die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung $\left\{ \frac{dm}{dt} = g\,(T) \right\}$ bei gegebener Temperatur beobachten. Die letztere Kurve stellt also eigentlich nicht die derivierte Kurve der thermogravimetrischen Kurve dar, sondern den Differentialquotienten der ($m = u[t]$) Kurve nach der Zeit. Die Temperatur der Substanz ist jedoch ebenfalls eine Funktion der Zeit : ($T = v[t]$), die durch das Programm der Aufheizung bestimmt wird. Bei gleichmässiger Aufheizung erhält man offensichtlich einen linearen Zusammenhang :

$$T = At + T_0$$

wo A den Temperaturanstieg je Zeiteinheit bedeutet. Dieser Faktor beeinflusst die Form der derivierten Kurve und dadurch die Empfindlichkeit des Verfahrens wesentlich. Dementsprechend ist auf die Beständigkeit dieses Wertes während der Versuche besonders zu achten. Ein beständiges Aufheizungsprogramm wurde bei den Versuchen mit Hilfe eines Toroidtransformators erreicht, mit dem der Heizstrom des Ofens reguliert wurde. Der Temperaturanstieg betrug meistens A = 10°/Min. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, dass das Aufheizungsprogramm mit Hand auch genügend genau geregelt werden könnte. Für die Zukunft ist jedoch die Konstruktion eines automatischen Programmregulators geplant.

Im Falle eines linearen Aufheizungsprogramms kann es einfach bewiesen werden, dass die Funktion Galvanometerausschlag—Temperatur $\left\{\frac{dm}{dt} = g\,(T)\right\}$ mit dem Differentialquotienten der thermogravimetrischen Kurve proportional ist. Wird nämlich die Funktion $m = f(T)$ nach der Zeit differentiiert, so erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$$

wovon

$$\frac{dm}{dt} = A \frac{dm}{dT}$$

d. h. dass die Funktion Galvanometerausschlag—Temperatur mit der Derivierten der thermogravimetrischen Kurve wirklich proportional ist:

$$g\,(T) = A \frac{dm}{dT}.$$

Demgemäss verursacht die auf 1° Temperaturänderung fallende Gewichtsänderung einen desto stärkeren Galvanometerausschlag, je grösser A ist, d. h. mit je grösserer Geschwindigkeit die Aufheizung vor sich geht. Die Wahl eines zu grossen A Wertes ist in der Praxis doch nicht ratsam, da damit die Selektivität des Verfahrens erniedrigt wird.

In die letzte Gleichung wurde, statt der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung $\left(\frac{dm}{dt}\right)$ der Ausschlag des Galvanometers gesetzt ($g[T]$). Dadurch ergibt sich die Frage inwiefern diese Ersetzung berechtigt war, bzw. was für ein Fehler dadurch in den Messungen verursacht wurde. Selbst wenn man annimt, dass der Reduktionsfaktor des Galvanometers auch im Falle von grossen Ausschlägen konstant ist, enthält die abgelesene Stromstärke immerhin den methodischen Fehler der durch die magnetische Induktion erfolgenden Stromerzeugung. Zur Schätzung der Grösse dieses Fehlers wurde der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung und der Stärke des Induktionsstroms für die benützte Versuchseinrichtung berechnet.

Es ist offenbar, dass der auf dem Waagebalken aufgehängte permanente Magnet infolge seiner Lage nur zu einer durch die Waage vorgeschriebenen Zwangsbewegung fähig ist, deren Geschwindigkeit (ds/dt) der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung mit sehr grosser Annäherung proportional ist:

$$\frac{dm}{dt} \sim \frac{ds}{dt}.$$

Es bleibt also nur zu berechnen, wie gross die elektromotorische Kraft E ist, die von dem im Innern der Spule mit $\frac{ds}{dt}$ Geschwindigkeit sich bewegenden Magnet induziert wird. Diese Kraft erhält man als Summe der in den einzelnen Windungen der Spule induzierten elektromotorischen Kräfte. Laut des *Neumann*schen Gesetzes kann im Falle von n Windungen

$$E = \sum_{1}^{n} Hh \frac{ds}{dt}$$

geschrieben werden, wo H die in der Ebene der n-sten Windung liegende Komponente der magnetischen Feldstärke (Abb. 4), h die Länge einer Windung und ds/dt die Bewegungsgeschwin-

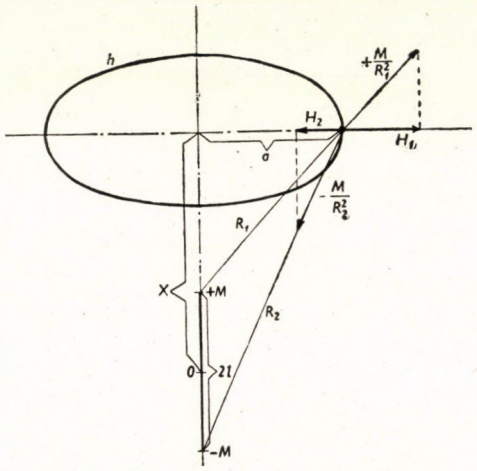


Abb. 4

digkeit des Magnets ist. Letztere ist von den Spulendaten und der Feldstärke unabhängig, kann also vor dem Summationszeichen gesetzt werden:

$$E = \frac{ds}{dt} \sum_{1}^{n} Hh .$$

Wird nun von dem in der Summe stehenden Glied bewiesen, dass es innerhalb des Bewegungsgebietes des Magneten beständig ist, so ist damit auch die Proportion zwischen dem Galvanometerausschlag und der Geschwindigkeit des Gewichtverlustes demonstriert. Nimmt man eine Windung der Spule und berechnet man die in ihr erzeugte elektromotorische Kraft ΔE, so ergibt sich die Gleichung:

$$\Delta E = \frac{ds}{dt} Hh .$$

Komponente H des Magnetfeldes kann im Kenntnis der Polstärke M und der Polenentfernung des Magneten $2l$ auf Grund der Abb. 4 berechnet werden. Liegt der Mittelpunkt der ausgewählten Windung, deren Radius a ist, in der Achse des Magneten auf Entfernung x von der neutralen Ebene, so erzeugt in der Ebene der Windung der Nordpol $(+M)$ eine Feldstärke H_1 und der Südpol $(-M)$ eine Feldstärke H_2. Die resultierende Feldstärke beträgt die Differenz: $H = H_1 - H_2$. Beide Komponenten können auf Grund des *Coulomb*schen Gesetzes berechnet werden, woraus sich die resultierende Feldstärke wie folgt ergibt:

$$H = Ma\left(\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_2^3}\right).$$

Die Radiusvektoren (R_1, R_2) und die Windungslänge (h) mit a bzw. x ausgedrückt und für alle Windungen summiert, ergeben die folgende Gleichung:

$$E = \sum_1^n \Delta E = M \frac{ds}{dt} \sum_1^n 2\pi a^2 \underbrace{\left[\frac{1}{(\sqrt{a^2 + [x-l]^2})^3} - \frac{1}{(\sqrt{a^2 + [x+l]^2})^3}\right]}_{E^1}$$

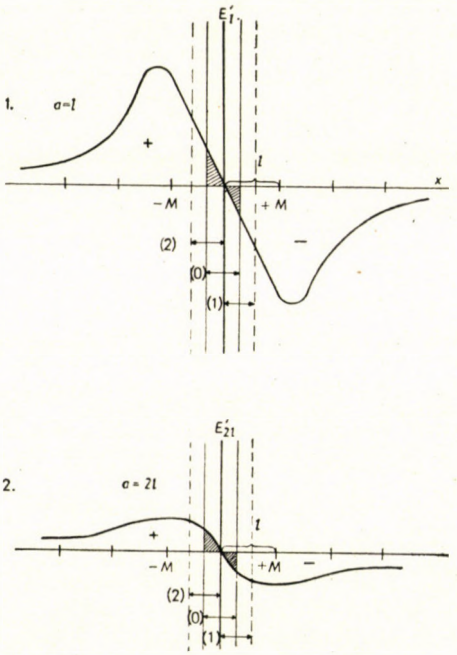


Abb. 5

Das Glied unter der Summe (ΣE^1) bedeutet die elektromotorische Kraft des bei einer Einheit der Polenspannung und einer Einheit der in Achsenrichtung wirkenden Geschwindigkei in der Spule erzeugten Induktionsstromes:

$$\sum_1^n E^1 = \sum_1^n 2\pi a^2 \left[\frac{1}{(\sqrt{a^2 + [x-l]^2})^3} - \frac{1}{(\sqrt{a^2 + [x+l]^2})^3}\right].$$

Es soll nun der Verlauf von E^1 gemäss x untersucht werden, $\left(\frac{ds}{dt} = 1,\ M = 1\right)$:

1. Für den Fall $a = l$ d. h. für alle Windungen die von der Achse der Spule in einer der Hälfte der Länge des permanenten Magneten (l) gleichen Entfernung liegen: Die innerste Windungsreihe der Versuchseinrichtung entspricht ungefähr dieser Bedingung; die in einer dieser innersten Windungen induzierte elektromotorische Kraft soll mit E_l^1 bezeichnet werden. Die in der ganzen innersten Schicht entstehende elektromotorische Kraft ist folglich ΣE_l^1.

2. Für den Fall $a = 2l$, was ungefähr der äussersten Windungsreihe der benützten Spule entspricht, ist die Summe der in dieser Reihe induzierten elektromotorischen Kraft ΣE_{2l}^1.

Auf Grund dieser Berechnungen wurden die Kurven 1 und 2 der Abb. 5 gezeichnet, aus welchen ersichtlich ist, dass die stärkste elektromotorische Kraft in den zu den Magnetpolen am nächsten liegenden Windungen ($x = \pm l$) erzeugt wird und zwar in einer einander entgegengesetzten Richtung. Die Spulen sind daher gemäss Abb. 2 aus zwei Stücken zu ver-

fertigen und parallel miteinander zu schalten. In diesem Falle werden die in den beiden Spulenhälften erzeugten Stromintensitäten addiert, vorausgesetzt, dass die Trennungsebene der beiden Spulen in die neutrale Ebene des Magneten fällt. Zwischen den beiden Spulen unserer Einrichtung befand sich jedoch ein Luftraum von einer Breite $q = l/2$, weshalb in der in Beziehung auf die neutrale Ebene symmetrischen Lage die der Schattierung in Abb. 5 und 6 entsprechende Induktionsspannung fehlte. Bewegte sich der Magnet von der in Beziehung auf die Spulen symmetrischen Lage (*0*) bis in die äusserste Lage (*1*), so wurde, infolge der Zunahme der durchgeschnittenen Kraftlinien, in der in der Richtung der Bewegung liegenden Spule eine etwas stärkere elektromotorische Kraft induziert, während in der hinterlassenen Spule infolge Verminderung der Zahl der durchgeschnittenen Kraftlinien eine schwächere Induktion auftrat. Eine ähnliche, jedoch verkehrte Erscheinung tritt ein, falls der Magnet in die gegenseitige äusserste (*2*) Lage ausschlägt. Die Grösse der Unsicherheit der induzierten elektromotorischen Kraft ist aus der Grösse der schattierten Flächen in Abb. 6 beurteilbar. Dieser Fehler ist in den

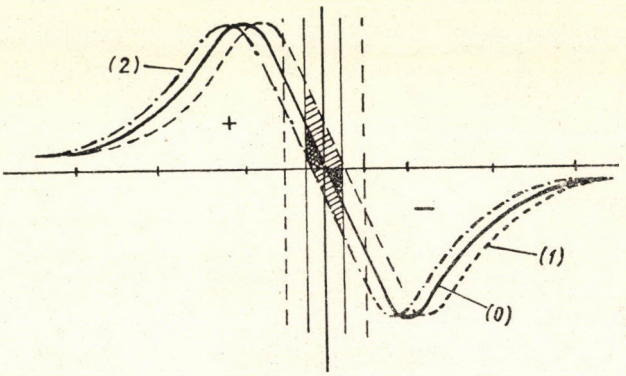


Abb. 6

zur Achse näher liegenden Windungen natürlich grösser als in den entfernteren. Der Wert

$$\frac{\Sigma \Delta E_l^1}{\Sigma E_l^1}$$

wurde durch graphische Integration für die innersten Windungen ($a = l$) bestimmt und für 0,023 gefunden. Dies bedeutet, dass der Wert E_l^1 höchstens einen ungefähr 2,3%igen Fehler enthält. An den in Richtung der Achse liegenden äussersten Endungen der Spule kann der aus der asymmetrischen Bewegung des Magneten stammende Fehler praktisch vernachlässigt werden, da sich die Glockenkurve des Wertes ΣE_l^1 hier schon rasch zur Nullachse nähert. In Beziehung auf die in den äussersten Windungen induzierte Spannung ΣE_{2l}^1 vermindert sich dieser Fehler ebenfalls.

Aus all den ausgeführten folgt, dass innerhalb des Gebietes der maximalen Ausschläge (Amplitudo $= l/2$) des permanenten Magneten, das Glied ΣE_l^1 in der Gleichung

$$E = M \frac{dl}{dt} \sum_1^n \left[\frac{2\pi a^2}{(\sqrt{a^2 + [x-l]^2})^3} - \frac{2\pi a^2}{(\sqrt{a^2 + [x+l]^2})^3} \right]$$

mit einem Höchstfehler von 2,3% als konstant angenommen werden kann. Dasselbe betrifft auch E. Es kann also mit demselben Unsicherheitsgrad behauptet werden, dass die induzierte elektromotorische Kraft der Bewegungsgeschwindigkeit des Magneten proportional ist:

$$E = \text{Konst.} \frac{ds}{dt}$$

wo

$$\text{Konst.} = 2\pi M \sum_1^n \left[\frac{a^2}{(\sqrt{a^2 + [x-l]^2})^3} - \frac{a^2}{(\sqrt{a^2 + [x+l]^2})^3} \right].$$

Da aber der Widerstand des Galvanometerstromkreises und der Reduktionsfaktor des Strommessers ebenfalls konstant sind, kann weiterhin behauptet werden, dass im Falle nicht zu grosser Ausschläge ihre Grösse mit der Stromstärke proportional ist, d. h. dass der Galvanometerausschlag $g(T)$ tatsächlich die derivierte Kurve des Thermogramms liefert:

$$g(T) \sim i \sim E \sim \frac{ds}{dt} \sim \frac{dm}{dt} \sim \frac{dm}{dT}$$

$$\boxed{g(T) \approx \frac{dm}{dT}}$$

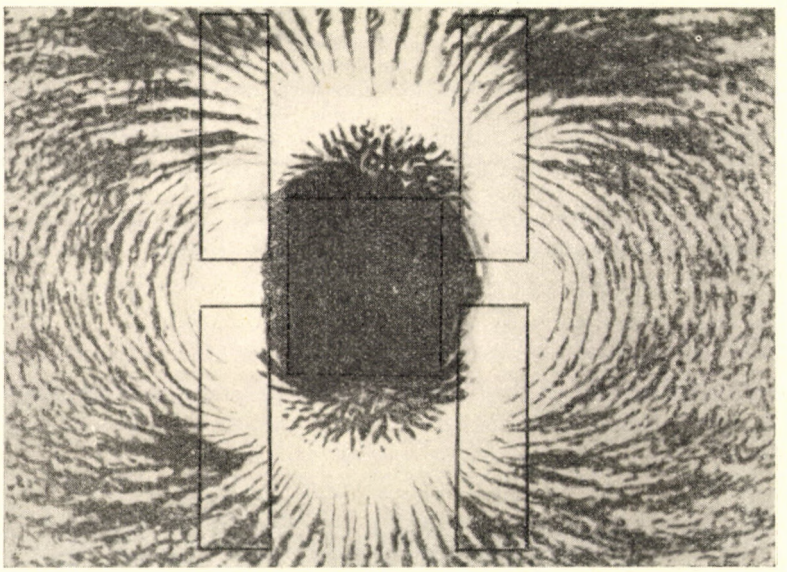


Abb. 7

Dieser Fehler der benützten Einrichtung ist praktisch völlig vernachlässigbar; zwar könnte er theoretisch durch die Wahl eines längeren Magneten ($2\,l$) sogar weiter erniedrigt werden, ist dies in der Praxis doch nicht durchführbar, da im Falle eines längeren Magneten zur Erreichung der gleichen magnetischen Polstärke (M) ein wesentlich schwerer Magnet nötig wäre, dessen Anwendung jedoch die Empfindlichkeit der Waage erheblich und unzulässig vermindern würde. Zu den Versuchen wurde daher weiterhin der ursprünglich benützte, bis zur Sättigung magnetisierte permanente Magnet herangezogen. Bei den obigen Berechnungen setzte man voraus, dass der Querschnitt des Magneten in Beziehung auf seine Länge sehr gering ist und seine Ladung sich in ausdehnungslosen Punkten, in den Polen verdichtet. In Wirklichkeit wurde ein gedrungener zylindrischer Magnetstab benützt der betreffs wirksamer Kraftlinienverteilung sogar noch günstiger als der berechnete war. Die Kraftlinienverteilung des benützten Magneten stellt Abb. 7 dar, die mit Hilfe von auf ein Papier gestreuten Eisenfeilspänen gezeichnet wurde. Wie daraus ersichtlich, wird die Mitte der Spulen von den wirksamsten Kraftlinien durchgeschnitten.

Es wurde versucht den Fehler der durch die infolge der Bewegung des Magneten in den einzelnen Spulen ungleichmässig induzierte elektromotorische Kraft enststeht, auch versuchsmässig zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden die zwei Spulen der zusammengestellten Waage vom üblichen Gebrauch abweichend gegeneinander geschaltet. In den Tiegel wurde Äther eingebracht, der schnell und gleichmässig verdunstete. Der Magnet bewegte sich mit einer dem Gewichstsverlust entsprechenden Geschwindigkeit. Trotz der Gleichheit der beiden Spulen

schlug das Galvanometer in geringem Masse aus, als Beweis dafür, dass in den einzelnen Spulen nicht der gleiche Induktionsstrom erzeugt wurde. Man fand, dass diese Differenz unter gleichmässiger Verdunstungsgeschwindigkeit einen Galvanometerausschlag von $\pm$ 4 Skalaeinteilungen verursachte. Danach wurden die beiden Spulen in üblicher Weise in Reihe geschaltet. Der Galvanometerausschlag betrug nun unter gegebener Verdunstungsgeschwindigkeit ungefähr 150 Skalaeinteilungen. Die gegenüber dem Magnetfeld asymmetrische Lage der Spule verursachte einen Fehler von 2,7%, der also den berechneten Wert etwas übersteigt.

Der in der Spule induzierte Strom wirkt natürlich auf den Magnet zurück, indem er dessen Bewegung bremst. Es müsste deshalb untersucht werden, ob das Galvanometer infolge dieser bremsenden Wirkung die thermischen Effekte nicht mit Verzögerung anzeigt. Zur Bestimmung der Beweglichkeit der Waage wurde die sich in Gleichgewicht befindliche Waage mit einer schnellen Bewegung mit 10 mg Übergewicht belastet und die Schwingungsgeschwindigkeit bzw. die zum Eintreten des neuen Gleichgewichtes notwendige Zeitdauer gemessen. Dieser Versuch wurde unter verschiedenen Verhältnissen, wie bei kurzgeschlossenen Spulen, neben 500 und 5000 Ω Widerstand sowie bei offenen Spulen, also bei unendlichem äusserem Widerstand wiederholt. Die neue Gleichgewichtslage der Waage stellte sich selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen (bei kurzgeschlossenen Spulen) in 10—20 Sekunden ein. Die Einstellungsgeschwindigkeit kann übrigens durch die Luftbremsen geregelt werden, die jedoch auch vollständig ausgeschaltet werden können, da der Magnet mit den Spulen ihre Rolle völlig übernehmen kann. Unter der üblichen Aufheizungsgeschwindigkeit (10°/60 Sec.) verursacht die Verzögerung höchstens einen Fehler von 3°, der praktisch überhaupt von keiner Bedeutung ist.

Die Spitzentemperaturen der derivationsthermogravimetrischen Kurven sind natürlich keine so genau definierten Temperaturen, wie z. B. die Umwandlungstemperatur oder der Schmelzpunkt, da ihre Grösse von den Versuchsverhältnissen in gewissem Masse abhängig ist. Demzufolge werden gut reproduzierbare Ergebnisse nur dann erhalten, wenn das Aufheizungsprogramm streng eingehalten wird. Unter den Verhältnissen der Derivationsthermogravimetrie können jedoch die die Spitzentemperatur beeinflussenden Faktoren wesentlich einfacher gehandhabt werden als unter denen der differentialthermischen Analyse. Die Verschiebung der Spitzentemperatur wird bei der Differentialthermoanalyse häufig durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Untersuchssubstanzen verursacht, wodurch die Reaktion in den verschiedenen Schichten der Substanz nicht zu gleicher Zeit beginnt. Öfters entsteht wieder darum ein Fehler, weil die meisten mit Gewichtsverlust verlaufenden Vorgänge zu einem Gleichgewicht führen, wobei die gasartigen Zerfallsprodukte die Reaktion bremsen. Deshalb erfolgt die vollständige Zersetzung in solchen Einrichtungen, wo sich die Gasprodukte über der Substanz sammeln können, nur bei höheren Temperaturen [16]. Beide Umstände rufen beträchtliche Fehler bei den differentialthermoanalytischen Versuchen hervor. Bei der thermo- und derivationsthermogravimetrischen Apparatur wurden diese Fehlerquellen dadurch vermindert, dass flache Platingefässe von grossem Durchmesser in einem Ofen von beträchtlichem Luftraum angewandt wurden, in welchen die in dünner Schicht ausgebreitete Substanz gleichmässig und rasch die Temperatur ihrer Ungebung aufnahm und die Zerfallsprodukte schnell wegdiffundieren konnten. Die Aufhäufung der gasartigen Zerfallsprodukte wurde noch dadurch verhindert, dass durch ein in den Ofen reichendes schmales Rohr im langsamen Strom Luft oder ein indifferentes Gas geleitet wurde. In dieser Weise konnte auch das thermische Verhalten leicht oxydierbarer Stoffe in Abwesenheit von

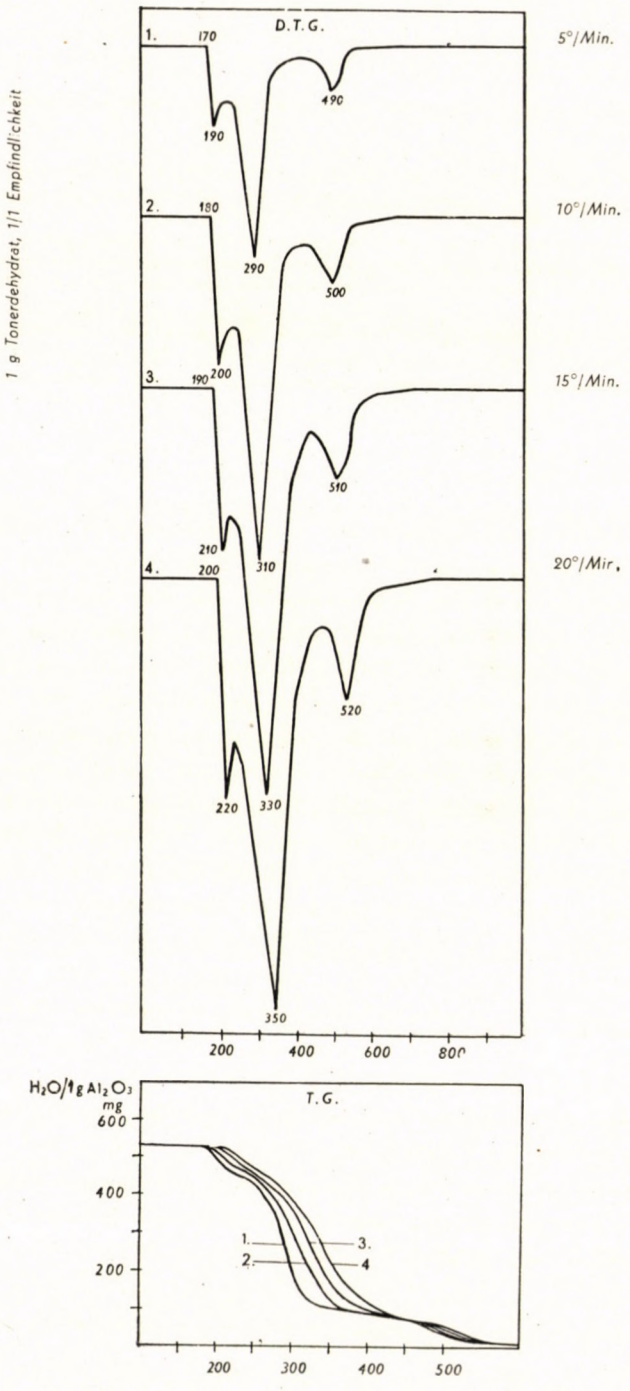


Abb. 8. Einfluss der Aufheizungsgeschwindigkeit

Luftsauerstoff beobachtet werden. Bei den derartigen Versuchen wurde die durch die Ofenwände vor sich gehende Luftdiffusion mit einem als Futter in den Ofen gestellten Quarzglas verhindert. Zur genauen Temperaturmessung wurde die Lötstelle des in den Ofen reichenden Platin-Platinrhodium-Thermoelementes nahe zum Tiegelboden mit ihm in gleicher Höhe angebracht. Die Lötstelle wurde mit einer kleinen Platinkappe von den Luftströmungen

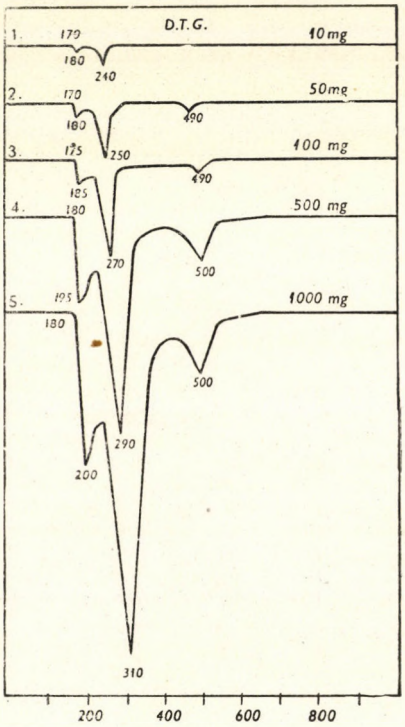


Abb. 9. Einfluss der Grösse der Einwaage 10°/Min. Aufheizungsgeschwindigkeit, 1/1 Empfindlichkeit

geschützt, wodurch den im Tiegel herrschenden ähnliche Wärmeabsorptionsverhältnisse geschaffen wurden. Der auf den Verlauf der derivationsthermogravimetrischen Kurven ausgeübte Einfluss der Aufheizungsgeschwindigkeit kann aus Abb. 8 beurteilt werden. Bei langsamer Aufheizung ist zum Vollzug der einzelnen Zerfallsvorgänge genügend Zeit, demzufolge sind die D. T. G.-Spitzen scharf und wie aus der T. G. Kurve ersichtlich, die einzelnen Zersetzungsstufen voneinander gut abgesondert. Erfolgt jedoch die Aufheizung schnell, so wächst zwar die Grösse der Spitzen, doch nicht in Verhältnis zur Aufheizungsgeschwindigkeit, da die Zersetzungsvorgänge zusammenfliessen. In der Praxis wurde deshalb eine mittlere Aufheizungsgeschwindigkeit angewandt. Die Einrichtung ist ausserdem auch zur isothermen Aufheizung geeignet, wobei die

Temperatur nicht kontinuierlich, sondern stufenweise erhöht wird. Die Substanz wird so lange bei beständiger Temperatur gehalten, bis das Lichtzeichen des Galvanometers zu 0 zurückkehrt. Die einzelnen Zersetzungsstufen können somit sehr scharf voneinander getrennt werden.

Der Einfluss der Grösse der Einwaage ist aus Abb. 9 ersichtlich. Die Grösse der Einwaage muss sich demzufolge nach dem zu erwartenden Gewichtsverlust richten. Ist sie nämlich zu gross, so können die Zersetzungsstufen zusammenfliessen und die Spitzentemperaturen verschoben werden. Bei kleinen Einwaagen sinkt die Empfindlichkeit jedoch weniger als erwartet. Mit einer Mikrowaage könnte man wahrscheinlich selbst mit sehr kleinen Proben noch gute Erfolge erzielen.

Die Umgestaltung der Waage bedeutet keine besonderen Kosten.

Durchführung der Messung: Das Abwägen erfolgte bei der derivationsthermogravimetrischen Waage wie bei dem gewöhnlichen luftgebremsten analytischen Waagen. In den kleinen, in den Ofen reichenden Platintiegel wurden 0,2—1 g Substanz gewogen und danach die Waage mit den Gewichtsringen so lange belastet, bis die Zunge auf +10 Skalaeinteilung zeigte. Nun wurde der Heizstrom eingeschaltet und mit Hilfe des Toroidtransformators die Ofentemperatur so geregelt, dass diese minütlich mit 10° stieg, und in regelmässigen Temperaturabständen (5—20°) die Waagenskala abgelesen. Gleichzeitig wurden auch die Galvanometerausschläge notiert. Schlug die Waagenzunge infolge des Gewichtsverlustes über das Fadenkreuz aus, so wurde der Stromkreis des Galvanometers unterbrochen (Schalter K in Abb. 2) und die Gewichtsringe abgetauscht, bis die Zunge wieder in die gegenseitige Richtung ausschlug. Nach Abwarten des Eintretens einer neuerlichen gleichmässigen Bewegung oder des Ruhestandes der Zunge wurde das Galvanometer wieder eingeschaltet, wodurch der Gewichtsverlust bzw. die Zersetzungsgeschwindigkeit in einem Intervall von 20 mg neuerdings beobachtet werden konnten. Es musste daran geachtet werden, dass die Waage nur bei ausgeschaltetem Galvanometer arretiert oder desarretiert wird, da sonst der Strommesser durch einen zu starken Stromstoss getroffen werden könnte.

Trotz der anderthalbjährigen fast ununterbrochenen Versuche, wobei die Achatkanten der Waage stets belastet waren, konnten bei ihnen überhaupt keine Veränderungen beobachtet werden.

In einigen Fällen wurde der Ofen langsamer bzw. schneller als üblich aufgeheizt. Die mit verschiedenen Aufheizungsgeschwindigkeiten erhaltenen thermogravimetrischen und derivationsthermogravimetrischen Kurven derselben Substanz können natürlich miteinander nicht verglichen werden. Im Falle von voneinander wesentlich abweichenden Einwaagen erhält man ebenfalls verschiedene Kurven. Aus diesen Gründen wurden auf den Diagrammen stets die Versuchsdaten angegeben. Zwecks besserer Vergleichsmöglichkeit ist es ratsam, besonders bei den thermogravimetrischen Messungen, die Versuchsergebnisse auf gleiche Substanzmenge umzurechnen. Die mit T. G. bezeichneten Thermogramme enthalten also stets auf 1000 mg Einwaage umgerechnete Kurven. Die der verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechenden Werte wurden ebenfalls immer angegeben. (Bei den Aluminiumoxyhydraten schien es jedoch geeigneter die Werte auf 1000 mg wasserfreies Al_2O_3 umzurechnen.) Die derivationsthermogravimetrischen (D.T. G.) Kurven sind stets über den thermogravimetrischen (T. G.) Kurven dargestellt. Zur Schätzbarkeit der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung wurden jedoch auch die wahren Werte der Einwaage angegeben, da die Grössen der Galvanometerausschläge von diesen abhängig sind. Parallel mit diesen Versuchen wurden die Proben auch der Differentialthermoanalyse unterworfen. Wo es möglich war, sind die differentialthermoanalytischen (D. T. A.) Kurven über den derivationsthermogravimetrischen (D. T. G.) Kurven aufgezeichnet. Zur Differentialthermoanalyse wurde eine von FÖLDVÁRI und KLIBURSZKY [19, 20] empfohlene Apparatur angewendet. Es wurde dabei gefunden, dass die Spitzentemperaturen besser reproduzierbar sind, wenn die Temperatur im Falle endothermer Reaktionen in der Probe, im Falle exothermer Reaktionen hingegen im Inertstoff gemessen wird [16]. Die Einrichtung wurde deshalb mit einem entsprechenden Umschalter ergänzt. Bei den D. T. A.-Kurven wurde auch die Menge der Substanz angegeben, die die betreffenden Ausschläge verursachte, sowie die eingeschaltete Empfindlichkeit des Galvanometers (z. B. 1 g, 1/1 E. 10°/Min. = = 1 g Einwaage, volle Empfindlichkeit, Aufheizungsgeschwindigkeit 10°/Min.).

Einige Versuchsergebnisse

Das thermische Verhalten zahlreicher Stoffe wurde mit den besprochenen drei thermischen Verfahren (D. T. A., D. T. G., T. G.) untersucht. Verschiedene Mineralien (Bauxit, Asphalt, Kaolin, Ton, Eisenerze, usw.), Industrieprodukte

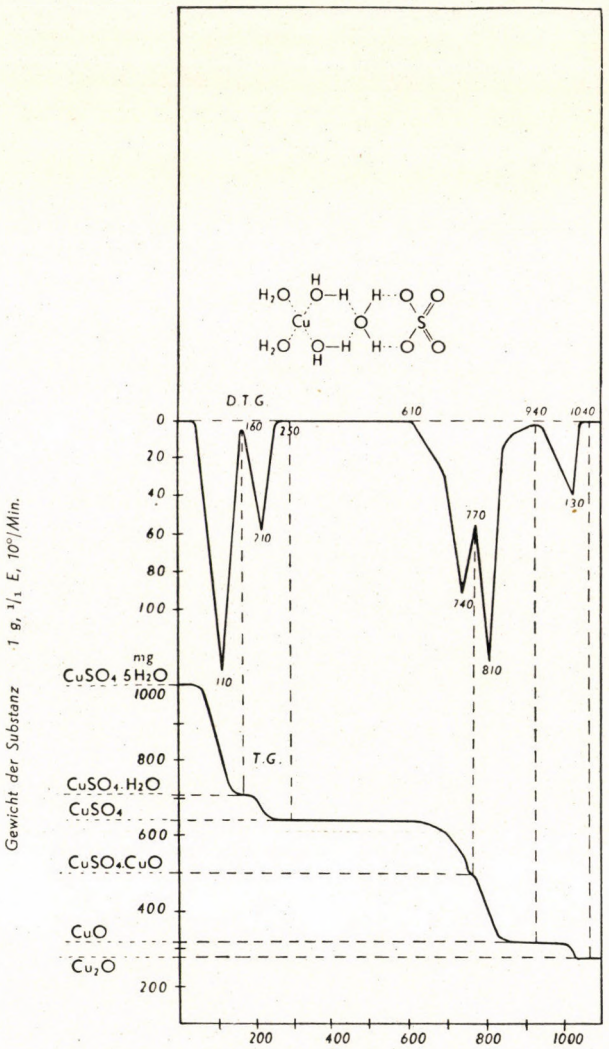


Abb. 10

(Tonerde, Bitumen, usw.), feste Brennstoffe (Kohle, Holz, Torf, usw.), feste und feuerflüssige Reaktionsgemische, natürliche und künstliche Stoffe (Lebensmittel, Getreide, Leder, usw.), sowie analytische Niederschläge wurden der

thermischen Behandlung unterworfen. Von den Versuchsergebnissen werden im folgenden einige Beispiele aufgeführt. Ausführlicher wird in folgenden Mitteilungen über die verschiedenen Versuche berichtet.

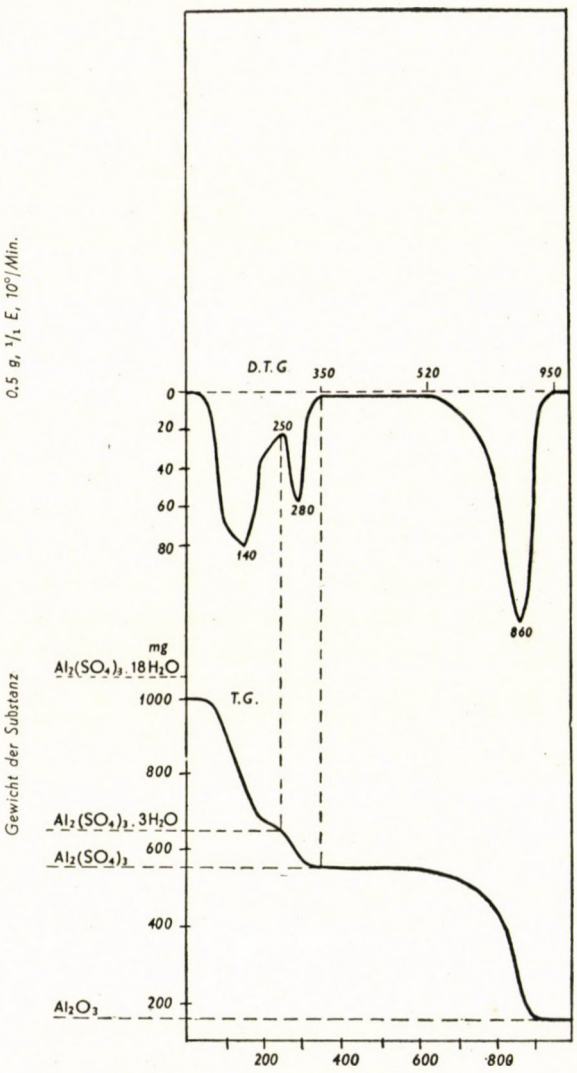
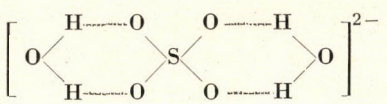


Abb. 11

Die wohl bekannten Zersetzungsstufen des *Kupfersulfats* ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) (Abb. 10) können auf der D.T. G.-Kurve sehr scharf unterschieden werden. Das Maximum bei 110° zeigt die Entweichung der zu dem zweiwertigen Kupferion koplanarisch koordinierten vier Wassermolekülen an. Das zu dem Sulfat gebundene Wasser entweicht nur bei einer wesentlich höheren Temperatur

(Maximum bei 210°), offensichtlich, weil es viel stärker im Kristall gebunden ist. Zwischen 250 und 610° ist das wasserfreie Kupfersulfat sehr stabil und von einer stöchiometrischen Zusammensetzung. Über dieser Temperatur beginnt die Entweichung des Schwefeltrioxyds, das Maximum dieses Vorganges liegt bei 740°. Das bei 770° beobachtbare Minimum weist auf das Entstehen einer relativ stabilen Verbindung hin. Aus dem entsprechenden Punkt der T. G.-Kurve kann festgestellt werden, dass ihre Zusammensetzung der Formel $CuSO_4 \cdot CuO$ entspricht. Wird bei der Temperatur dieses Minimums der Ofen rasch entfernt, so kann dieses basische Salz leicht präpariert werden. Bei weiterer Erhitzung verschwindet das Schwefeltrioxyd vollständig und bei 1030° erscheint ein neueres Maximum, das die Umwandlung zu Kupfer(I)oxyd anzeigt.

Das *Aluminiumsulfat* ($Al_2[SO_4]_3 \cdot 18H_2O$) (Abb. 11) besitzt verschiedene Hydrate von denen bei Zimmertemperatur das mit 18 Wassermolekülen stabil ist. Das in einer Atmosphäre von relativ mittlerem Feuchtigkeitsgehalt (40—50%) aufbewahrte Präparat enthielt gut definiert 15 Wassermoleküle. Daraus kann gefolgert werden, dass von den 18 Wassermolekülen 3 äusserst schwach gebunden sind. Die D. T. G.-Kurve zeigt durch das Maximum bei 140° die Entweichung von weiteren 12 Wassermolekülen an. Bei 280° erscheint ein neueres Maximum. Hier verliert die Verbindung 3 zum Sulfat gebundene Wassermoleküle. Das grosse Maximum bei 860° bedeutet den Schwefeltrioxydverlust. Laut dieser Daten sind wir der Meinung, dass das Sulfat ausser den üblichen 3 stark gebundenen Wassermolekülen noch weitere 3 ebenfalls mit Hilfe von Wasserstoffbrücken zu binden fähig ist, wie das in Verbindung mit dem ersten Wassermolekül schon allgemein bekannt ist:



Das zweite Wassermolekül ist jedoch viel schwächer im Gitter gebunden, einerseits, weil das erste Molekül die Polarität dieser Bindung schwächt, anderseits weil die ungebundenen Elektronenpaare des Sauerstoffs dieses Moleküls nicht zu dem Al^{3+}-Ion koordinieren. Dieses Wassermolekül kann deshalb sich sehr leicht aus dem Kristall entfernen, weshalb es »Gitterwasser« benannt werden kann. Zu den Al^{3+}-Ionen sind unserer Meinung nach, den meisten Aluminiumsalzen ähnlich, 6—6 Mol Wasser koordiniert, wodurch Hexaquo-Aluminiumionen entstehen.

Wir glauben, dass diese Darstellung der Wahrheit näher ist, als die von WERNER aufgestellte Konfiguration [21], die die Anwesenheit doppelter Wassermolekülen voraussetzt.

Betreffs der Struktur des gewöhnlichen *Alauns* (Abb. 12) [$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] hielt man die WERNERsche Ansicht längere Zeit für richtig [21],

wonach das Kaliumion keine koordinierte Wassermoleküle, das Hexaquo-Aluminiumion jedoch mit Koordinationszahl 6 doppelte Wassermoleküle enthält. Durch röntgenanalytische Untersuchungen erwies sich jedoch diese letzte

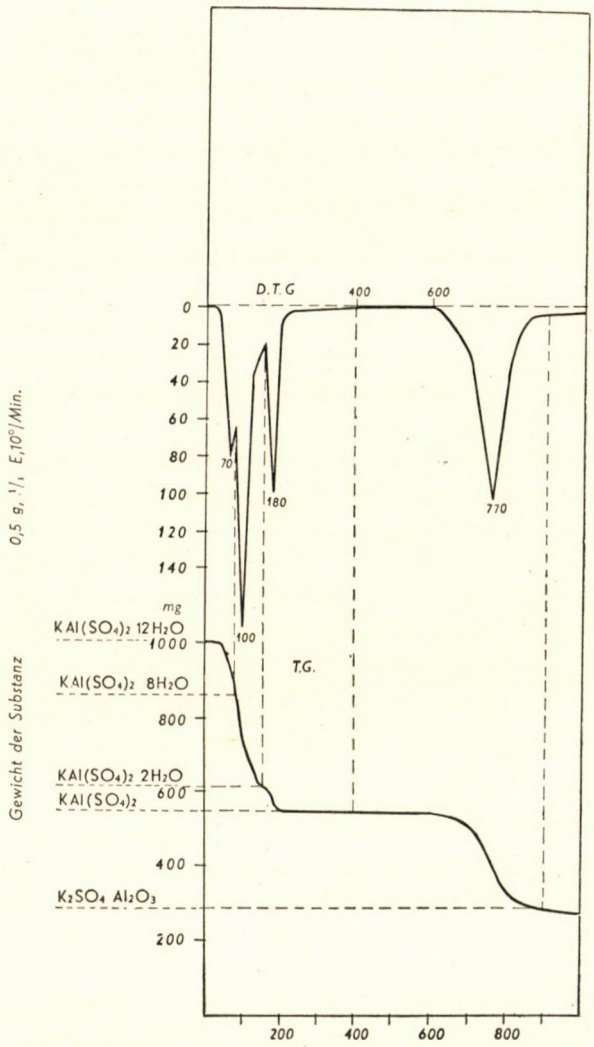


Abb. 12

Ansicht als unwahrscheinlich; weshalb man neuerlich die Vermutung aussprach, dass beide Kationen 6—6 Mol Wasser enthalten. Unserer Meinung nach kann diese Ansicht aus zwei Gründen nicht standhalten. Erstens ist es unwahrscheinlich, dass zwei Kationen von verschiedenem Mass und verschiedener Ladungszahl die gleiche Menge an Wassermolekülen koordinativ binden.

Zweitens nimmt diese Ansicht die Möglichkeit des Entstehens von Anionenwasser nicht in Betracht. Nach den bisherigen D. T. G.-Kurven kann jedoch festgestellt werden, dass die Bindungsenergie des Sulfatwassers eine sehr

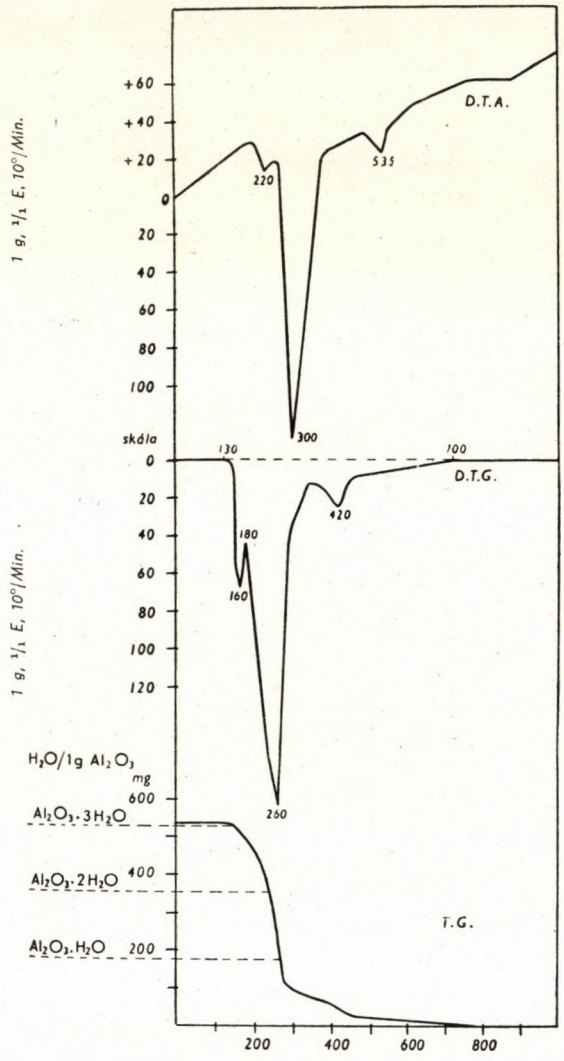


Abb. 13. Hydrargillit

beträchtliche ist. Die Frage kann durch die in Abb. 12 dargestellten D. T. G.-Kurve eindeutig entschieden werden. Die Maxima bei 70 und 100° weisen auf die Anwesenheit von zweierlei, mit verschiedener Kraft gebundenen Kationenwasser an. Auf Grund der T. G.-Kurve sind 4 H_2O offentichtlich zum Kalium, 6 H_2O zum Aluminium gebunden. Es ist weiterhin klar zu sehen, dass 2 H_2O

Moleküle äusserst stark zum Sulfat gebunden sind. Bei höherer Temperatur (ungefähr 770°) verliert die Verbindung das zum Aluminiumoxydgehö rende Schwefeltrioxyd, während das zum Kalium gebundene zurückbleibt. Die richtige Formel des Alauns ist demzufolge:

$$[K \cdot {}_4H_2O] \cdot \{Al \cdot 6H_2O\} \cdot (SO_4 \cdot H_2O)_2$$

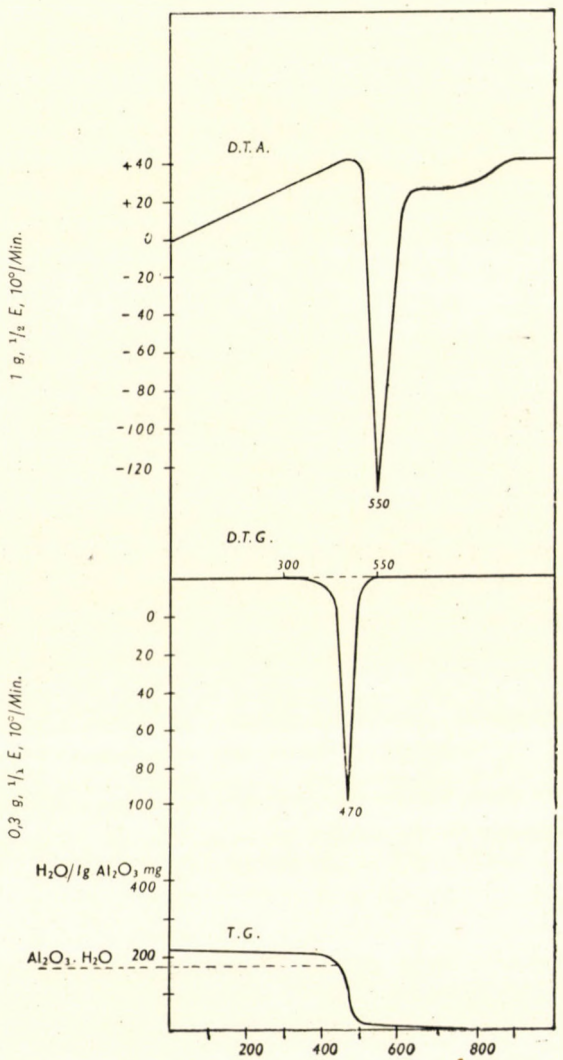


Abb. 14. Künstlicher Böhmit

Das thermische Verhalten der *Aluminiumoxyhydrate* ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) wurde schon von sehr vielen Forschern untersucht. Es schien interessant das Verhalten einiger der charakteristischen Typen dieser Verbindungen mit unserem Verfahren zu studieren.

Die untersuchte *Hydrargillitprobe* (Abb. 13) war röntgenrein, sie wurde in dem Institut für Mineralogie unserer Universität erzeugt und untersucht.* Die Abbildung zeigt auch die ermittelte D. T.A.-Kurve. Wie ersichtlich, geben die D. T. G. und T. G.-Kurven die Temperaturgrenzen der Umwandlungen in guter Übereinstimmung an, während die D. T.A.-Kurve diesbezüglich abweichende Ergebnisse liefert. Man sieht die Unsicherheit des Null-linienverlaufs der D.T.A.-Kurve deutlich. Der Charakter der D.T.A. und D.T. G.-Kurven ist trotzdem gleich. Während Hydrargillit drei deutlich bemerkbare Zersetzungsstufen besitzt, umwandelt sich der *Böhmit* bei ungefähr 470° in einer Stufe zu wasserfreiem Aluminiumoxyd (Abb. 14).

Betreffs des Zersetzungsmechanismus des Hydrargillits konnte die Literatur noch zu keiner einheitlichen Ansicht gelangen. Alle Meinungen stimmen jedoch darin überein, dass die erste Zersetzungsstufe mit der dritten in Zusammenhang steht. BROWN, CLARK und ELLIOT [22] sind der Ansicht, dass die thermische Umwandlung des Hydrargillits zu $\alpha\ Al_2O_3$ auf zwei Wegen vor sich geht :

$$\text{Hydrargillit} \begin{cases} \xrightarrow{300^\circ} \chi\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{800^\circ} \varkappa\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1000^\circ} \alpha\text{-}Al_2O_3 \\ \xrightarrow[200^\circ]{} \text{Böhmit} \xrightarrow{500^\circ} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{800^\circ} \delta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{900^\circ} \Theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1000^\circ} \alpha\text{-}Al_2O_3 \end{cases}$$

Auf Grund dieser Betrachtung müsste aber der bei 200° dauernd erhitzte Hydrargillit vollständig in Böhmit übergehen. Dies traf jedoch nicht ein. DE BOER, FORTUIN und STEGGERDA [23] gaben als Konklusion ihrer in Autoklave durchgeführten Dehydratationsversuche der Ansicht Ausdruck, dass die Umwandlung zu Böhmit infolge der im Inneren der grossen Kristalle auftretenden ungewöhnlich hohen Wasserdampftension erfolgt. Unsere Versuche zeigten jedoch, dass kein Unterschied in den Zersetzungskurven eines grosskörnigen und eines äusserst fein gepulverten Präparats beobachtet werden kann, was aber gegen ihre Ansicht spricht. PRETTRE, IMELIK, BLANCHIN und PETITJEAN [13] fanden, dass das nach der zweiten Zersetzungsstufe zurückbleibende Produkt aus einer ein Defizit an Wasser aufweisenden einheitlichen Böhmitphase besteht. Neuerdings halten auch sie die Anwesenheit amorphen Aluminiumoxyds nicht für ausgeschlossen. SASVÁRI und HEGEDÜS [24] bemerkten eine Verschiedenheit in dem thermischen Verhalten des künstlich erzeugten und des in den Thermalquellen von Istrien hervorkommenden natürlichen Hydrargillits. Die von uns aufgenommene D. T. G.-Kurve des letzteren ist in Abb. 15 ersichtlich. Diesen Unterschied erklären sie damit, dass der künstliche Hydrargillit Bayerit enthält, bei dessen Zerfall zuerst Böhmit (Stufe 1) entsteht, das seinen Wassergehalt erst in Stufe 3 vollständig verliert, während der Hydrargillitkomponent in Stufe 2 auf einmal alle drei Wassermoleküle

* Für die Herstellung und röntgenographische Untersuchung des Hydrargillits danken wir G. BIDLÓ.

abgibt. Der istrische Hydrargillit* zerfällt dagegen nach ihrer Ansicht zwar auch unter Bildung von Böhmit, jedoch erst in Stufe (?) 2. Wenn auch diese Theorie sehr gefällig ist, wäre es doch erwünscht den Bayeritgehalt des künst-

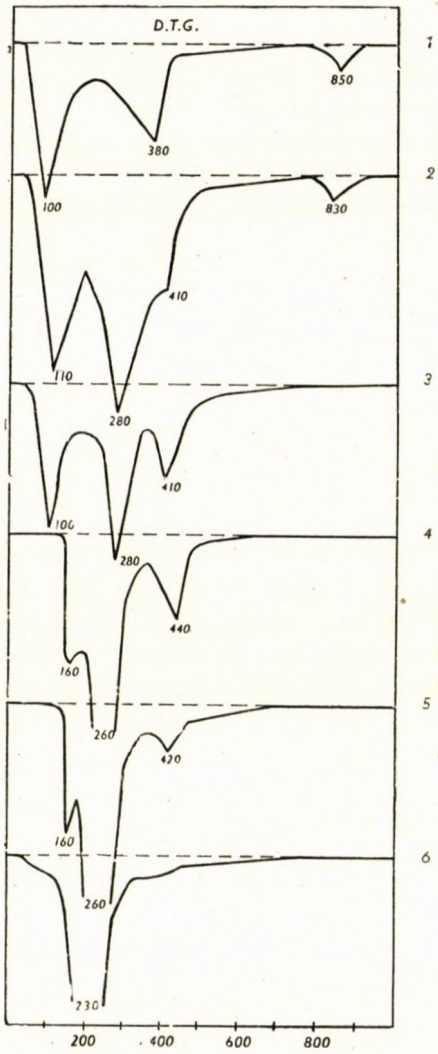


Abb. 15. Aluminiumoxydhydrate

1. Aus einer Natriumaluminatlösung mit Salpetersäure gefällt, *2.* Aus einer Natriumaluminatlösung mit Kohlenstoffdioxydgas gefällt, *3.* Aus einer Natriumaluminatlösung mit Ammoniumchlorid gefällt, *4.* Industrielles Alaunerdehydrat von Almásfüzitő, *5.* Aus einer Natriumaluminatlösung durch Verdünnen erhalten, *6.* Hydrargillit aus Istrien

lichen Hydrargillits röntgenanalytisch überzeugend nachzuweisen. Nach unserer Meinung kann damit die von uns gemachte Beobachtung schwer erklärt werden,

* Für die freundliche Überlassung des istrischen Hydrargillits danken wir Frau FÖLDVÁRI.

nach welcher der von aus Aluminatlaugen von verschiedensten Übersättigungsgraden gefälltem Hydrargillit erzeugte defizite Böhmit stets 0,5 Mol Wasser enthält. Wir sind der Ansicht, dass der Grund der Verschiedenheit des natürlichen und des künstlichen Hydrargillits eher mit einer gestörten Gitterstruktur

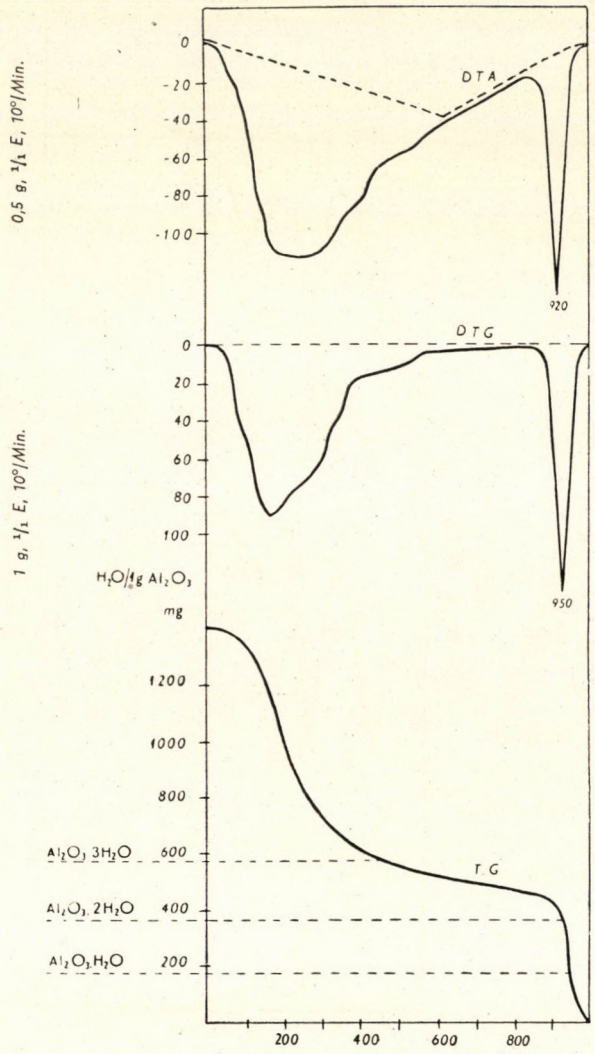


Abb. 16. Aluminiumhydroxydgel
Fällung aus Aluminiumsulfatlösung mit Ammoniumhydroxyd, kalt

erklärbar wäre. Zum Beweis dieser Behauptung sind jedoch die uns zur Verfügung stehenden Geräte ungenügend. Die Beobachtungen von HÜTTIG und GINGSBERG [25] unterstützen obige Annahme. Sie fanden nämlich, dass die Dehydratation und die gitterstrukturalen Änderungen nicht parallel verlaufen und dass das Endprodukt der Dehydratation häufig den Habitus der ursprüng-

lichen Kristalle bewahrt (Idiomorphie). Damit können die bei der kalzinierten Tonerde häufig beobachtbaren »Erinnerungserscheinungen« und die ausserordentliche Aktivität des Lurgi-Pulvers erklärt werden. Alles deutet darauf,

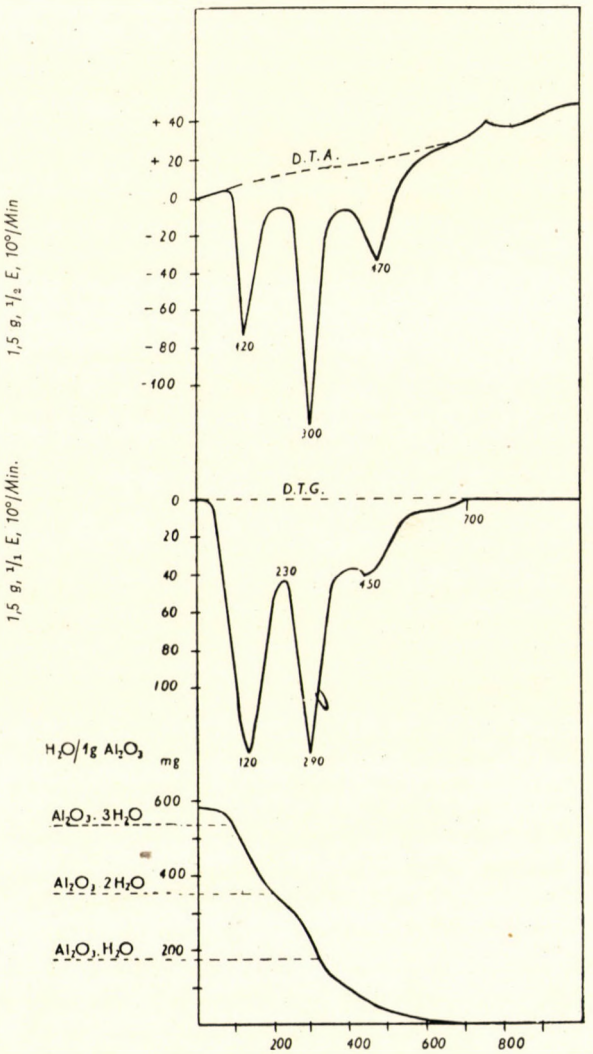


Abb. 17. Aluminiumhydroxydgel. Fällung aus Aluminiumnitratlösung mit Ammoniumhydroxyd, kalt

dass das kristallige $Al(OH)_3$ zur Erhaltung einer metastabilen gestörten Gitterstruktur neigt.

Das thermische Verhalten von drei typischen *amorphen Aluminiumhydroxydgelen* ist in Abb. 16, 17, 18 dargestellt. Die Niederschläge wurden kalt

mit geringem Ammoniaküberschuss aus Aluminiumsulfat-, nitrat- und chloridlösungen zur Fällung gebracht und nach Filtration und Auswaschen bei 30° bis Gewichtsbeständigkeit getrocknet. Der Al_2O_3-Gehalt des frisch erzeugten

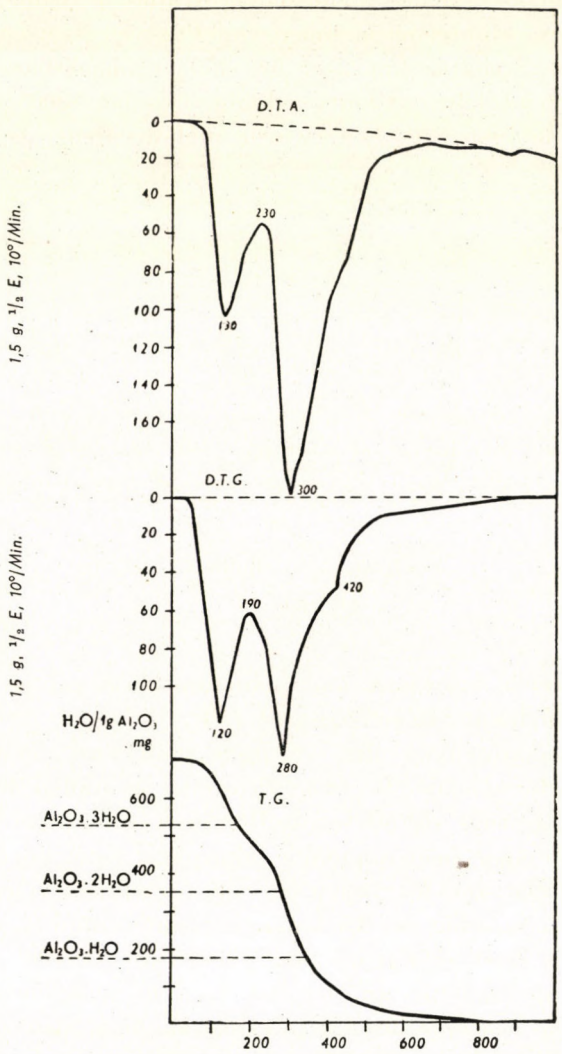


Abb. 16. Aluminiumhydroxydgel. Fällung aus Aluminiumchloridlösung mit Ammoniumhydroxyd, kalt

Gels betrug im allgemeinen 0,7—3%. Dieser Befund bezeugt auch neben anderen Beweisen, dass hier eine fibrilläre Gelstruktur vorliegt. Der Wassergehalt des gewichtsbeständigen Sulfatgels betrug ungefähr 60%, der der anderen ungefähr 25%. Das Verhalten der Sulfatgele zeigte sich unabhängig von der

Fällungsgeschwindigkeit, während die Nitrat- und Chloridgele von dieser abhängig waren.

Der Wassergehalt der *Sulfatgele* entfernte sich bis ungefähr 350°. Wie es die Kurve bezeugt, besitzt der Niederschlag in diesem Gebiet überhaupt keine innere Struktur. Die Röntgenaufnahmen von Prof. E. NEMECZ wiesen ebenfalls auf eine amorphe Struktur hin. Der bei 850° beobachtbare Gewichtsverlust entspricht einer Schwefeltrioxydentweichung. Das bei 1000° geglühte Produkt gibt das Röntgenbild des γ Al_2O_3. Es wurde auch die Menge des im Gel gebunde-

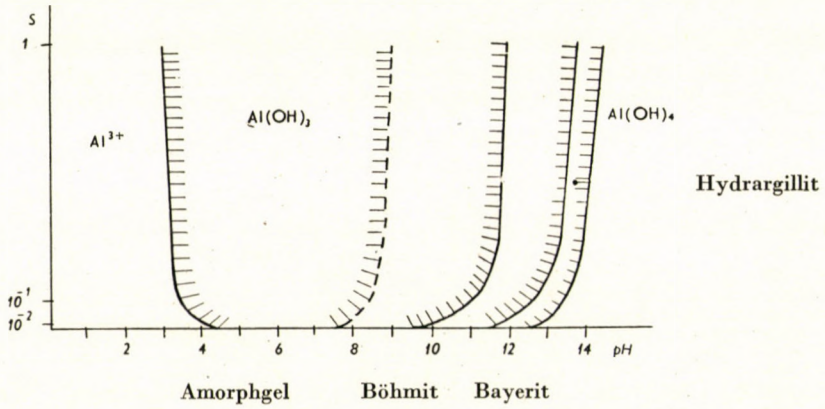


Abb. 19.

nen Schwefeltrioxyds bestimmt und gefunden, dass auf je 4—6 Atome von Aluminium ein Molekül Schwefeltrioxyd fällt.

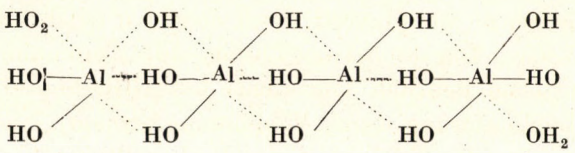
Die Röntgenaufnahmen der *Nitratgele* (von Prof. NEMECZ) zeigten zu grösster Überraschung, dass die Präparate eine kristallige Struktur besitzen, und in ihrer Hauptmenge aus mit wenig Böhmit vermischtem Bayerit bestehen. Die Anwesenheit einer bedeutenderen amorphen Komponente konnte nicht nachgewiesen werden. Das Maximum bei 120° entspricht einem Wasserverlust, der jedoch das Röntgenbild des Rückstandes nicht verändert. Die Umwandlung des Bayerits zu γ Al_2O_3 erfolgt bei dem Maximum von 290°. Die dritte Spitze zeigt den Zerfall des Böhmits an, der Rest besteht ausschliesslich aus γ Al_2O_3. Die Chloridgele weisen eine den Nitratgelen ähnliche Struktur auf.

Der in Anwesenheit von viel Ammoniumchlorid mit Ammoniagas gefällte Niederschlag besteht, wie bekannt, aus dem Gemisch von *Böhmit* + *Amorfgel.*

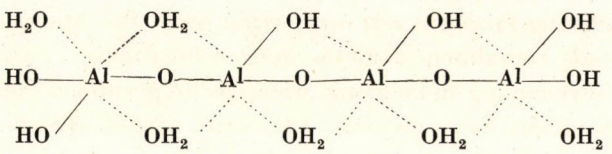
Wir sind der Meinung, dass bei der Strukturbildung der Niederschläge in erster Linie die Übersättigung und dementsprechend das pH die wichtigste Rolle spielt. Deswegen wurde (mit Hilfe der sehr lückenhaft vorhandenen Angaben) das Stabilitätsgebiet der verschiedenen Al_2O_3-Hydrate als Funktion des pH aufgezeichnet (Abb. 19). Auf Grund der Abbildung ist es zu erwarten, dass sich aus der Lösung bei pH 9 *Amorfgel* + *Böhmit*, bei pH 10,5 *Böhmit* +

+ *Bayerit* ausscheidet. Unter pH 9 (das im Falle von Sulfatgelen offenbar gesichert ist) ist die Ausscheidung eines amorphen Niederschlags zu erwarten.

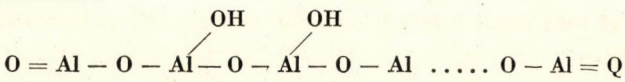
Das amorphe Gel schon in sich allein zeigt, wie auch von mehreren Verfassern darauf hingewiesen wurde, eine gewisse innere Ordnung. Von diesen soll besonders die Untersuchung von JANDER und WINKEL [26] erwähnt werden, die auf Grund von Messungen der Diffusionskonstante feststellten, dass in dem der Ausscheidung unmittelbar vorangehenden pH-Gebiet und in der mit dem Niederschlag Gleichgewicht haltenden Lösung polymerisierte $Al(OH)_3$-Moleküle anwesend sind. Die Strömungsdoppelbrechung dieser Lösungen weist auf die Anwesenheit von Fasermolekülen hin, die wieder eine fibrilläre Struktur des Gels anzeigen. Im ersten Schritt bilden nun die Kettenglieder der Fasermoleküle sogenannte »Olverbindungen«, d. h. dass die Aluminiumionen, um die Koordinationszahl 6 zu erreichen, mehrkernige Komplexe folgender Formel bilden :



Diese Erzeugnisse sind in starken Säuren noch ziemlich gut löslich. In der ersten Phase der Alterung wird die Säurelöslichkeit schlechter, es entstehen offensichtlich stärkere Bindungen zwischen den Kettengliedern. Das Maximum der D. T. G.-Kurve verschiebt sich ebenfalls in Richtung der höheren Temperaturen :



Diese Hauptwertigkeitsverkettung dreht das Molekül unserer Meinung nach zu einer spiralartigen Form, die den Gelen eine kanalartige, auf die röhrenförmigen Zeoliten erinnernde Struktur verleihen. Bei Sulfatgelen wird wahrscheinlich auch Schwefeltrioxyd in die Verkettung eingebaut, wodurch diese eine gewisse Periodizität annimmt. Es kann auf Grund der Analogie mit den Zeoliten angenommen werden, dass ein 4—6 $Al(OH)_3$ und 1 SO_3 enthaltendes Kettenglied einer Gewindehöhe entspricht. Infolge der durch das Erhitzen erfolgenden Dehydratation nähern sich die Kettenglieder der Zusammensetzung des Böhmits :



und spalten über 450° zu Al_2O_3.

Es kann angenommen werden, dass bei den aktiven Tonerden die aus der spiralartigen Verkettung entstehende kanalige Struktur eine wesentliche Rolle spielt, womit auch die Teilungs- und Adsorptionschromatographie mit dem beschriebenen Bilde einheitlich deutbar wäre.

Die Sulfate stabilisieren offensichtlich die spiralige Struktur. Dieselbe Wirkung üben auch die Silikate aus, womit die Stabilität und die besonders gute Adsorptions- und Ionenaustauschfähigeit der gemischten Silika-Aluminogele vortrefflich erklärt werden kann.

Der Zusammenhang zwischen der relativen Übersättigtheit und der Struktur des ausscheidenden Niederschlags ist aus den D. T. G.-Kurven in der Abb. 15 gut studierbar. Die Erzeugung dieser Präparate erfolgte aus Aluminatlaugen. Wird der Niederschlag mit heisser Salpetersäure gefällt, so gelangt man in das amorphe Bereich des Stabilität-pH-Gebietes, es scheidet ein gelartiger Niederschlag von grosser inneren Ordnung ab. Der mit CO_2 gefällte Niederschlag besteht in Hauptmenge aus Bayerit, doch erscheint auch schon die Böhmitspitze auf der Kurve. Der in heisser Lösung mit Ammoniumchlorid gefällte Niederschlag ist schon deutlich von einem bayerit-böhmitartigen Charakter. Der aus einer Aluminatlösung durch Verdünnung erzeugte Niederschlag besitzt gleich dem industriellen Tonerdehydrat eine Hydrargillitstruktur. Die Stabilitätsreihe ergibt sich also folgends: Amorph → Böhmit → (Bayerit) → Hydrargillit. Der istrische Hydrargillit stellt die stabilste, geordnetste Form in der Reihe dar. Aus einer sauren Lösung kann man offensichtlich deshalb nur schwer zur Hydrargillitform gelangen, weil der Weg durch den Böhmit führt. Der Niederschlag musste sich zuerst dehydratieren und nachher rehydratieren. Beide Vorgänge gehen nach Erfahrung langsam vor sich, wenn auch die untersuchten Nitrat- und Chloridgele die Gangbarkeit dieses Weg es bezeugen.

Aus dieser Erkennung liessen sich wichtige Folgerungen betreffs des Ausrührens von Tonerdehydrat ziehen. Die erste Stufe dieser Reaktion ist nämlich:

$$[Al(OH)_4]^- \rightleftarrows Al(OH)_3 + OH^-$$

Mit Verdünnung verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Würden nun die Aluminiumhydroxyd Moleküle $[Al(OH)_3]$ im Inneren der Lösung entstehen und dort sogleich hydratisierend polymerisieren, so erhielte man einen amorphen Niederschlag. Dieser Vorgang spielt sich im wesentlichen ab, wenn zu einer Aluminatlauge Salpetersäure gefügt wird. Wird jedoch die Lösung mit Impfkristallen (Hydrargillit) ausgerührt, so erfolgt die Zersetzung des Aluminations auf der Oberfläche der Kristalle, das $Al(OH)_3$-Molekül wird nicht hydratiert und kann folglich sogleich in dem entsprechenden Gitterpunkt eingebaut werden.

Auf Grund dieser Betrachtung führten wir mit unserem Mitarbeiter L. MÁZOR Ausrührsversuche in Aluminatlaugen unter Anwendung von durch

Zerbrechen aktivierten Tonerdehydratimpfkristallen durch. Die Laboratoriums- und Betriebsversuche gaben überraschend gute Resultate, wodurch es zu erwarten ist, dass die Kapazität des kostspieligsten Teiles der Tonerdebetriebe

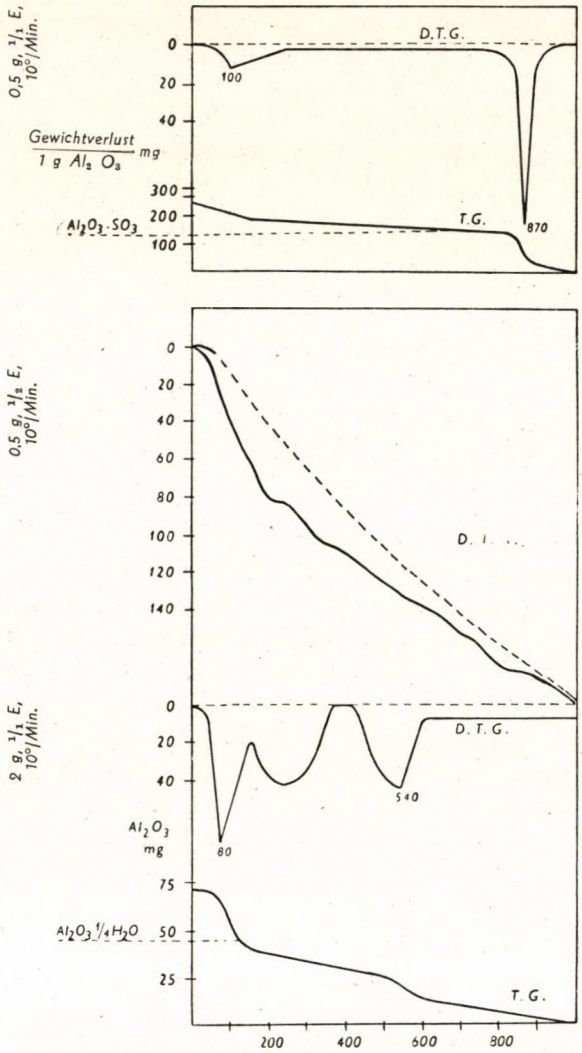


Abb. 20. Anodisch oxydiertes Aluminiumoxyd und aktives Tonerdehydrat

in ungehofftem Masse erhöht werden kann. Diese Vorstellung ergab sich übrigens bei dem Studium der Fällung von Bariumsulfat, zum neuerlichen Beweis dafür, dass ein scheinbar rein theoretisches Problem zu Erkenntnissen führen kann, die sich für die Industrie als wichtig erweisen.

Es wurde weiterhin die oberflächliche Schicht einer anodisch oxydierten Aluminiumplatte untersucht (Abb. 20) mit dem Ergebnis, dass sie aus sehr

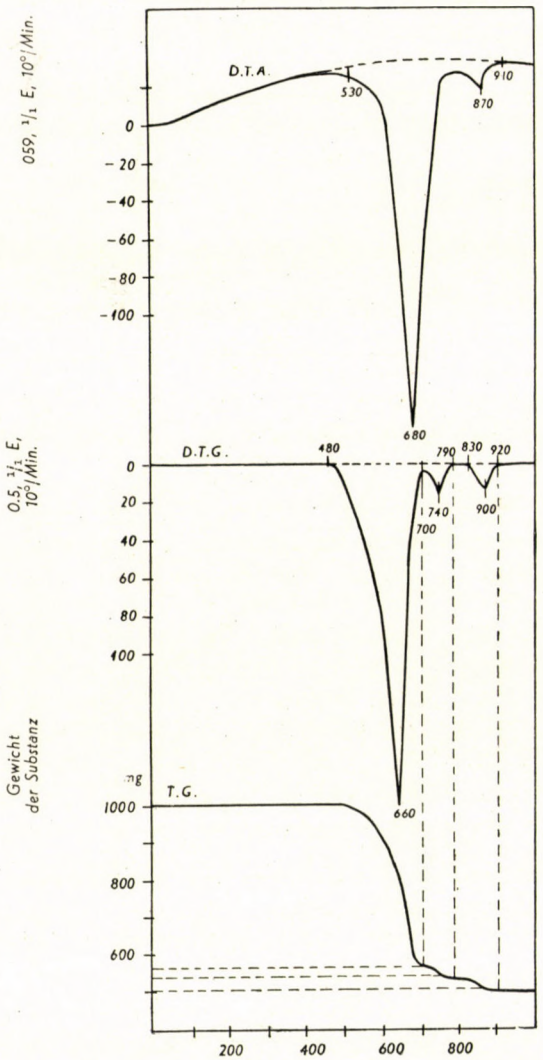


Abb. 21. Magnesit (in CO_2-Atmosphäre)

wenig Wasser enthaltendem Al_2O_3 besteht, das auf je 6 Mol Al_2O_3 1 Mol SO_3 enthält. Das Maximum bei 870° der D.T. G.-Kurve zeigt die Entweichung des Schwefeltrioxyds an.*

Die obige Abbildung stellt auch die Versuchsergebnisse einer aktivierten

* Für die Überlassung der Probe danken wir E. PAPP.

Tonerdeprobe dar. Es ist hier zu ersehen, dass die D. T. G.-Kurve auf eine Böhmitstruktur folgern lässt, während die D. T.A.-Kurve über die Zersetzungsstufen nichts mitteilen kann.

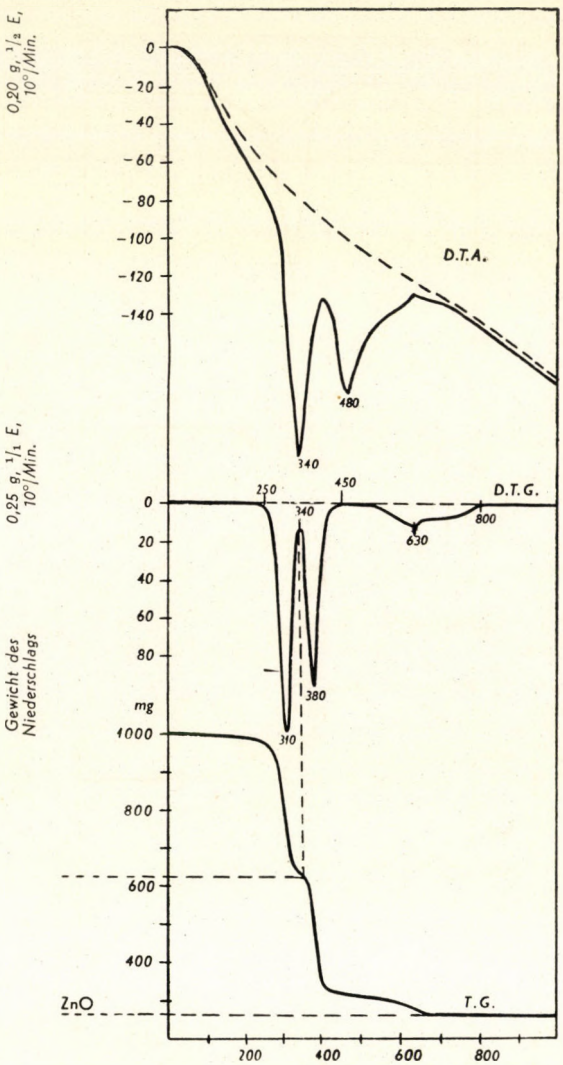


Abb. 22. Zinkanthranylat (in CO_2-Atmosphäre)

Abb. 21 stellt die Ergebnisse der thermischen Untersuchung von *Magnesit* dar. Die bei 740° liegende Spitze der D. T. G.-Kurve stammt von dem Magnesiumkarbonat des in der Probe enthaltenen Dolomits her. Die D. T. A.-Kurve zeigt dagegen nur die Calciumkarbonatspitze, da die Magnesiumkarbonatspitze durch die Magnesitspitze verdeckt ist. Diese Kurve beweist vortrefflich die

grössere Selektivität der Derivations-Thermogravimetrie, mit deren Hilfe sogar der Magnesit- und Dolomitgehalt nebeneinander bestimmt werden konnte.

Abb. 22 stellt die Versuchsergebnisse der thermischen Untersuchung eines *Zinkanthranylatniederschlages* dar. Das Beispiel ist sehr lehrreich, da es

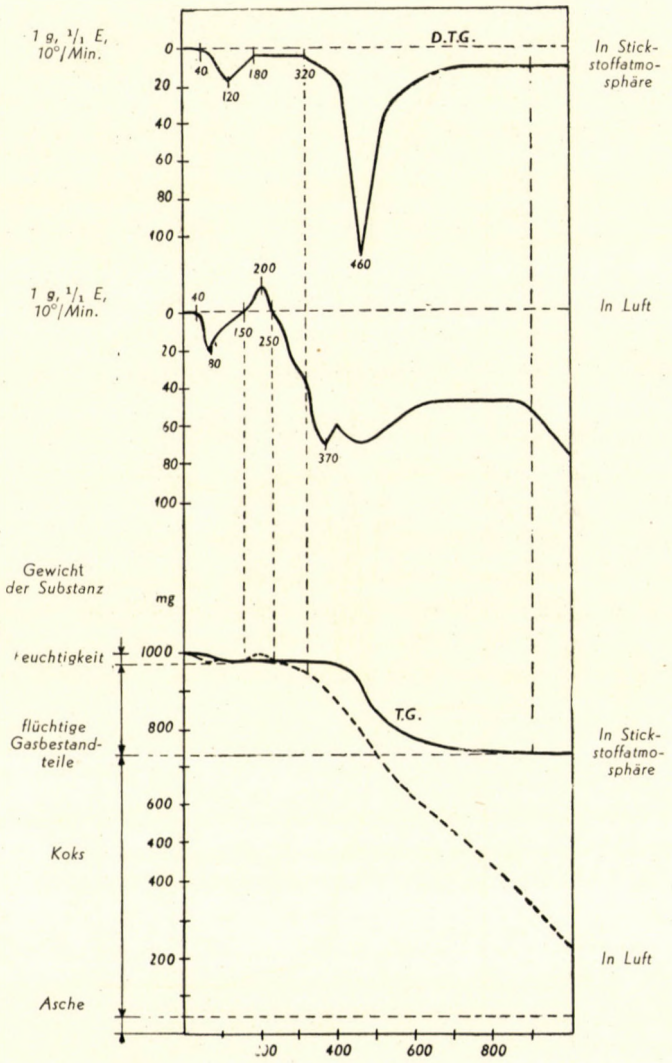
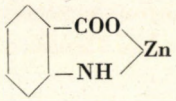


Abb. 23. Steinkohle

eventuell einen neuen Weg zur Herstellung organischer Metallverbindungen bietet, womit sich auch eine Möglichkeit zur Präparation bisher unbekannter Verbindungen eröffnet. Im vorliegenden Falle wurde festgestellt, dass die Hälfte der zum Zink gebundenen Anthranilsäure bis 340° verschwindet. Der Rest

besteht aus einem einheitlichen Produkt, mit der folgenden wahrscheinlichen Strukturformel:



Diese Verbindung zersetzt sich auf Einwirkung schwacher Säuren unter Bildung von Zinkanthranylat. Mit Pyridin entsteht eine gut kristallisierende Verbindung. Auf weitere Erhitzung zerfällt das Produkt, es bleibt Zinkoxyd zurück. In solchen Fällen versagt die Differentialthermoanalyse vollständig, da die Wärmeleitfähigkeit der zu untersuchenden Substanz und ihrer Zersetzungsprodukte geringer als die des als Inertstoff angewendeten Aluminiumoxyds ist.

Bei der Untersuchung anderer organischer Metallkomplexe, in erster Linie Oxinate, wurde dieselbe stufenhafte Zersetzung beobachtet.

Kohle und feste Heizstoffe wurden ebenfalls untersucht. Abb. 23 zeigt die D. T. G.-Kurven von Steinkohle, wovon eine in Stickstoffatmosphäre, eine andere in Luft aufgenommen wurde. Die Anfangsstrecke der in Luft aufgenommenen Kurve zeigt eine sonderbare Erscheinung, indem nach anfänglichem durch Trocknen hervorgerufenem Gewichtsverlust eine Gewichtszunahme beobachtet werden kann, offensichtlich infolge Sauerstoffbindung. Die Kohle verbrennt übrigens mit wechselnder Geschwindigkeit kontinuierlich, der Rückstand ist Asche. Die im Stickstoff erhaltene Kurve zeigt zwei Maxima. Das Maximum bei 120° weist auf Wasserentweichung, das bei 460° auf die Entweichung flüchtiger Bestandteile hin. Übrigens verliert die Kohle auch noch bei 1000° von ihrem Gewicht. Aus den entsprechenden T. G.-Kurven kann der betreffende flüchtige Bestandteil, sowie Wasser-, Fixkarbon- und Aschegehalt ohne weiteres abgelesen werden.

Interessant ist der Vergleich zwischen den in Stickstoffatmosphäre aufgenommenen D. T. G.-Kurven von Zellulose, Buchenholz und Kohlensorten verschiedenen Alters (Abb. 24). Die *Zellulose* gibt bei 80° das adsorbierte Wasser ab, zersetzt sich bei 280° mit maximaler Geschwindigkeit, der Endrückstand besteht aus Kohle. Das *Buchenholz* zersetzt sich nach Abgabe des Wassers in zwei Stufen, deren Maxima bei 260 bzw. 320° liegen. Es ist anzunehmen, dass das erste Maximum der Lignin-, das zweite der Zellulosezersetzung entspricht. Bei Torf ist der Verlust an mehr und stärker gebundenem Wasser zu beobachten. Die Zellulosespitze wird im Verhältnis zur Ligninspitze niedriger. Im Lignit ist das Wasser noch fester gebunden, seine Menge dagegen geringer. Die flüchtigen Bestandteile zersetzen sich bei höherer Temperatur, das Maximum liegt bei 380°. Die flüchtigen Bestandteile der *Braunkohle* zersetzen sich in zwei Stufen. Das Maximum der Zersetzung von höherer Temperatur fällt mit jenem der Steinkohle zusammen (460°) und stammt wahrscheinlich vom Bitumen.

Anthrazit zeigte ausser dem Wasserverlust kein charakteristisches Maximum.

Durch die Weiterentwicklung der thermischen Kohlenuntersuchungen wird die Ausarbeitung eines Verfahrens erhofft, das wertvolle Daten bezüglich des technischen Wertes der Kohlen zu liefern vermag. Das gegenwärtige Ver-

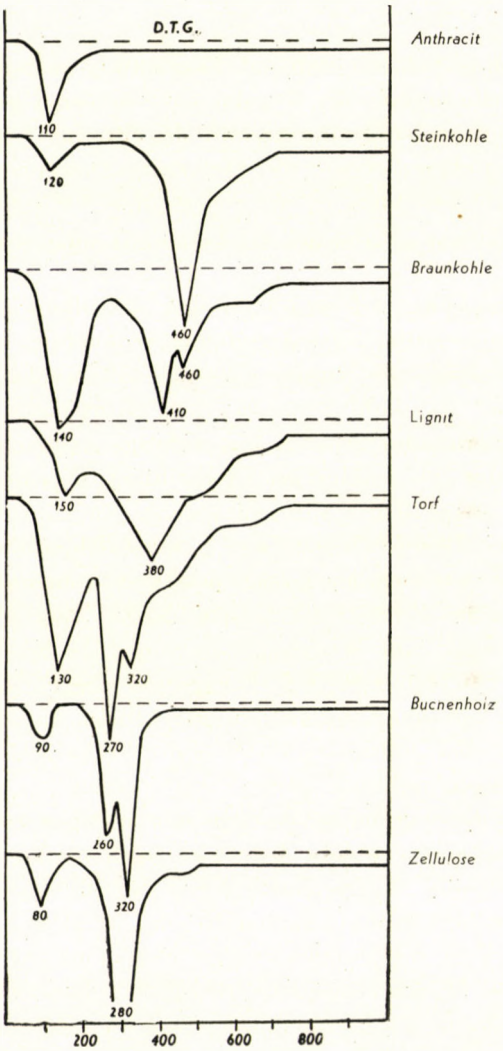


Abb. 24. Feste Heizstoffe (in Stickstoffatmosphäre)

fahren ist aber auch schon imstande die immediate Analyse vollständig zu ersetzen. Es wird noch untersucht, ob aus den Angaben Folgerungen betreffs des Heizwertes, des Bitumen- und Huminsäuregehaltes, des Backvermögens und der Verkoksbarkeit gezogen werden können. Über den Grad der Verkohlung

und das Alter der Kohle können mit dem Verfahren bereits ziemlich eindeutige Feststellungen erschlossen werden.

*

Im vorhergehenden wurden einige Beispiele betreffs der Anwendbarkeit des neuen, von uns kurz schon früher veröffentlichten Verfahren der Derivationsthermogravimetrie [27] gegeben. Auf Grund dieser und der hier nicht erwähnten zahlreichen anderen Untersuchungen kann erwartet werden, dass das Verfahren die Klärung vieler aus analytischen oder technischen Gesichtspunkten wichtiger Probleme ermöglichen wird.

Es sei hier Prof. E. NEMECZ für die Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen Dank ausgesprochen. Für die Mithilfe bei den Versuchen haben wir noch G. LIPTAY und G. BERETKA zu danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Wenn auf den Waagebalken einer Thermowaage ein permanenter, in eine stabile Spule reichender Magnet gehängt wird, so ist die Spannung des entstehenden Induktionsstromes mit der Geschwindigkeit der Gewichständerung proportional: Dementsprechend beschreiben die Ausschläge des in den Stromkreis geschalteten Galvanometers die Derivierte der thermogravimetrischen Kurve. Dieses Prinzip wurde bei einer aperiodischen automatischen Waage verwirklicht, wodurch man eine Waage erhielt, die gleichzeitig zur Ermittlung der thermogravimetrischen und derivationsthermogravimetrischen Kurve fähig ist. Es wurden zahlreiche wichtige Industrieprodukte, Rohstoffe, landwirtschaftliche Produkte und analytische Niederschläge mit dem Verfahren untersucht, mit dem Ergebnis, dass die derivierte Kurve aus qualitativem Gesichtspunkt sehr charakteristisch für die Zersetzungsvorgänge der einzelnen Stoffe ist. Nach Berechnung und experimenteller Bestimmung des methodischen Fehlers des Verfahrens wurden Beispiele zu einigen praktischen Anwendungen vorgelegt. In einigen Fällen wurde auch das Verfahren der Differentialthermoanalyse parallel angewandt.

LITERATUR

1. G. F. HÜTTIG, E. WITTGENSTEIN: Z. f. anorg. Chem. **114,** 162 (1920); **171,** 323 (1928)
2. K. HONDA: Sci. Reports. Tohoku. Imp. Univ. **4,** 97 (1915).
3. P. VALLET: Compt. rend. **195,** 1074 (1932); **198,** 1860 (1934); **200,** 315 (1935).
4. C. RIGOLLET: Diploma of Higher Studies Paris No. 552 (1934).
5. P. DUBOIS: Thésis, Paris No. 2428 (1935).
6. H. LONGCHAMBON: Bull. soc. franc. Mineral **59,** 145 (1936).
7. Y. JOUIS: Chimie et Industrie **58,** 24 (1947).
8. F. BURRIEL-MARTI, C. BARCIA-GOYANES: Anales soc. espaň. fis. quim. **47,** 73 (1951).
9. M. GUICHARD: Bull. soc. chim. **37,** 62, 251, 381 (1925); **39,** 1113 (1926).
10. J. BREDFORT: Bull. soc. chim. **1949,** 524.
11. P. CHEVENARD, X. WACHÉ, D. DE LA TULLAYE: Bull. soc. chim. **10,** 41 (1944).
12. C. DUVAL: Inorganic Thermogravimetric Analysis. (Elsevier Publ. Amsterdam) 1953.
13. M. PRETTRE, B. IMELIK, L. BLANCHIN, M. PETITJEAN: Angew. Chem. **22,** 549 (1953).
14. M. GIBAUD, M. M. GELOSO: Chimie Analytique **36,** 153 (1954).
15. W. L. DE KEYSER: Bull. soc. franc. Ceram. **20,** 2 (1953).
16. L. ERDEY, F. PAULIK: Acta Chim. Hung. **7,** 27 (1955).
17. L. ERDEY, F. PAULIK: Acta Chim. Hung. **7,** 45 (1955).
18. T. DAMOKOS: M. Kém. Folyóirat **60,** 204 (1954).
19. M. FÖLDVÁRI VOGL, B. KLIBURSZKY: Acta Geologica **2,** 215 (1954).
20. M. FÖLDVÁRI VOGL: Magyar Kémikusok Lapja **9,** 5 (1954).

21. H. J. EMELEUS, J. S. ANDERSON: Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. (J. Springer, Berlin) 1940, 149.
22. J. F. BROWN, B. CLARK, W. W. ELLIOT: J. Chem. Soc. **1953,** 84.
23. J. H. DE BOER, I. M. H. FORTUIN, STEGGERDA: Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. **57,** 170 (1954).
24. K. SASVÁRI, A. HEGEDÜS: M. Kémiai Folyóirat **60,** 333 (1954).
25. W. HÜTTIG, H. GINSBERG: Z. f. anorg. Chem. **277,** 55 (1954).
26. G. JANDER, A. WINKEL: Z. physik. Chem. **A. 1930,** 149; Z. anorg. allg. Chem. **200,** 257 (1931).
27. L. ERDEY, F. PAULIK, J. PAULIK: Nature **174,** 885 (1954).

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ

Л. Эрдеи, Ф. Паулик и *Й. Паулик*

(Кафедра общей химии Политехнического университета, Будапешт)

Поступило 3 марта 1955 г.

Резюме

При помощи перманентного магнита, подвешенного на коромысло термовесов, вводят ток в катушку-статор; напряжение этого тока пропорционально скорости изменения веса. Отклонение гальванометра, включенного в цель, показывает производную кривую термогравиметрической кривой. Применяя данный принцип к апериодическим автоматическим весам, авторы сконструировали весы, пригодные для одновременного снятия термогравиметрической и дифференциально-термогравиметрической кривых. После проведения термического испытания ряда технически важных продуктов, промышленного и сельско-хозяйственного сырья, а также аналитических осадков установлено, что производная кривая с качественной точки зрения оказывается весьма характерной на процессы разложения отдельных веществ. После расчета и экспериментального определения погрешности метода приведено несколько характерных примеров практического применения данного метода. В некоторых случаях авторы параллельно применяли и метод дифференциального термоанализа.

DERIVATIVE THERMOGRAVIMETRY

L. Erdey, F. Paulik and *J. Paulik*

(Department of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received March 3, 1955

Summary

When introducing — with the use of a permanent magnet suspended on the beam of a thermobalance — an electric current into a stable coil, the voltage of the current will be proportional to the rate of changes in weight. Accordingly, the amplitudes of a galvanometer switched in the circuit describe the derivate of the thermogravimetric curve. This principle was applied to an aperiodic automatic balance, with the result of evolving a special balance which proved serviceable to the simultaneous plotting of thermogravimetric and differential thermogravimetric curves. The thermal analysis of a great number of products of technical importance, industrial and agricultural raw materials and analytical precipitates proved that the derivate curve obtained by the method evolved is from a qualitative point of view very characteristic of the decomposition processes of certain substances. After establishing the order of magnitude of the systematic error and its experimental determination, some typical examples are given for the practical application of the method. In certain cases, parallel to the new process, the method of differential thermoanalysis was also used.

Prof. Dr. László ERDEY
Ferenc PAULIK
Jenő PAULIK
Budapest, XI. Gellért tér 4.

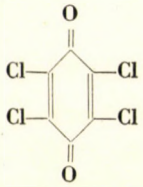
BESTIMMUNG KLEINER CALCIUMMENGEN MITTELS JODANYLSAUREN HEMIÄTHERS

L. JANKOVITS

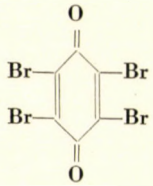
(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 4. März 1955*

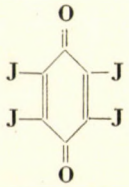
Aus eigenen, auf die Bestimmung von Verunreinigungen industrieller Rohstoffe bezüglichen Beobachtungen ergab sich, dass bei der Halogenisierung von Chinonen die Hydrolyseprodukte derselben zur Bestimmung kleiner Calciummengen gut verwendbar sind [1]. Bei der Halogenisierung von Chinonen entstehen tiefgefärbte Tetrahalogenchinonen. Es entstehen je nach der Qualität des Halogens: Chloranyle, Bromanyle oder Jodanyle:



Chloranyl



Bromanyl



Jodanyl

Diese Verbindungen setzen sich auf Wirkung starker Laugen zu Salzen von Säuren mittlerer Stärke um. Aus dem Chloranyl und Bromanyl entstehen ohne Zwischenprodukte Chloranyl- bzw. Bromanylsäure. Die Umwandlung des Jodanyls erfolgt nur bis zum jodanylsauren Hemiäther, woraus erst nach einem längere Zeit andauernden Sieden im Wasser die Jodanylsäure entsteht.

Diese Säuren, die man gewöhnlich mit ihrem Kollektivnamen Anylinsäuren nennt, sind kristallinische, tiefgefärbte Verbindungen, deren wässrige Lösung der Farbe des Kaliumpermanganats ähnlich, rot-violett ist. Wird die wässrige Lösung jedwelcher Anylinsäure mit einigen Tropfen einer Calciumionen enthaltenden Lösung versetzt, so wird sich die Farbintensität der Säure verändern. Eine ganz geringe Menge an Calciumionen vermag schon eine beträchtliche Verminderung der Farbintensität hervorzurufen. Sollte die Menge der zugesetzten Calciumionen erhöht werden, so fällt das Calciumsalz der Säure in Form eines dunklen, kristallinischen Niederschlag aus, wobei die Farbintensität der Lösung bis zur völligen Entfärbung weiter abnimmt. Da die Verminderung der Farbintensität mit der Menge der Calciumionen proportional ist, lässt sich diese Reaktion zur kolorimetrischen Bestimmung des Calciums gut anwenden. Die Anylinsäuren können aber auch zur gravimetrischen Bestimmung der Calciumionen herangezogen werden, da die ausfallenden Calciumniederschläge kristallinische Verbindungen von grossem Molekulargewicht und stöchiometrischer Zusammensetzung sind.

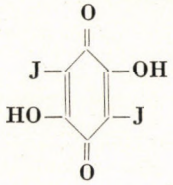
Die Anylinsäuren sind als chemische Verbindungen schon seit langem bekannt. ERDMANN [2] stellte schon vor mehr als 100 Jahren Chloranylsäure her. In der chemischen Analyse wird jedoch erst in den letzten Zeiten auf den Gebrauch der Anylinsäuren hingewiesen. BARRETO [3] war der erste, der die Chloranylsäure zur gravimetrischen Bestimmung des Calciums empfahl. JACKSON und MACLAURIN [4] bestimmten Cadmium-, Zink-, Magnesium- und Strontiumionen mit Chloranylsäure. TYNER [5] wandte ebenfalls Chloranylsäure zur Bestimmung des Calciumgehaltes pflanzlicher Substanzen an. Die Chloranylsäure wurde auch von uns zur

* Vorgelegt von L. ERDEY am 15. Juni 1956.

Bestimmung kleiner Calciummengen in Tonerde mit gutem Erfolg angewandt [1]. Zur kolorimetrischen und gravimetrischen Bestimmung kleiner Calciummengen erwies sich auch die Bromanylsäure als gut geeignet [6]. Letztere liess sich auch zur polarographischen Bestimmung des Calciums anwenden [7].

Diese Ergebnisse gaben Anlass zur eingehenderen Untersuchung der analytischen Verwendungsmöglichkeit der mit der Chloranyl- und Bromanylsäure analoge Zusammensetzung besitzenden Jodanylsäure. Da die Jodanylsäure schon in Konzentrationen von einigen Zehntel Prozenten eine Lösung von intensiver Farbe bildet, wurde ihre Verwendbarkeit in erster Reihe zu kolorimetrischen Bestimmungen erprobt. Über die Bestimmungsmöglichkeit kleiner Calciummengen mittels Jodanylsäure wird in vorliegender Arbeit berichtet.

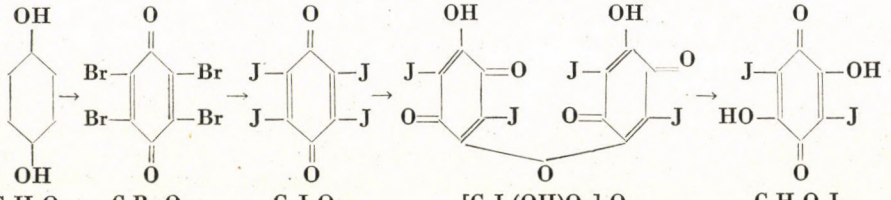
Die Jodanylsäure 3,6-Dijod-2,5-dioxy-benzochinon-(1,4) mit der Formel $C_6H_2O_4J_2$ ist



eine Verbindung, deren Struktur analog mit der der Chloranylsäure und Bromanylsäure ist. Dementsprechend wäre es zu erwarten, dass dieselbe sich aus Jodanyl unter Zusatz einer starken Lauge herstellen lässt. Während aber das Chloranyl und Bromanyl mit Verseifung einfach zu den entsprechenden Säuren umgesetzt werden können, bildet sich aus dem Jodanyl keine Jodanylsäure, sondern jodanylsaurer Hemiäther, welcher nur nach längerem Sieden in Jodanylsäure umgewandelt wird. Zu den Versuchen wurde der jodanylsaure Hemiäther und die Jodanylsäure analytischer Reinheit von uns hergestellt.

Als Ersten bereiteten JACKSON und BOLTON [8] Jodanylsäure und unser Präparat wurde ebenfalls nach ihrem Verfahren hergestellt, wobei aus Hydrochinon ausgegangen, Bromanyl bereitet wurde. Anschliessend wurde das Bromanyl in Jodanyl umgewandelt, woraus jodanylsaurer Hemiäther hergestellt wurde. Dieser jodanylsaure Hemiäther wurde sodann zur Jodanylsäure umgewandelt:

Bereitungsprozess der Jodanylsäure:



$C_6H_6O_2$	$C_6Br_4O_2$	$C_6J_4O_2$	$[C_6J_2(OH)O_2]_2O$	$C_6H_2O_4J_2$
Hydrochinon	Bromanyl	Jodanyl	Jodanylsaurer Hemiäther	Jodanylsäure

Experimenteller Teil

Bereitung des Bromanyls: 50 g Hydrochinon wurden in 300 g Eisessig suspendiert und sodann tropfenweise mit 400 g Brom versetzt. Nach einigen Stunden wurden annähernd 30 ml Salpetersäure (sp. G. 1,42) zugesetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das ausgeschiedene Bromanyl wurde am folgenden Tage am Gooch-Tiegel filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Das Produkt war von genügender Reinheit.

Bereitung des Jodanyls: 25 g Bromanyl wurden mit 23 g Kaliumjodid in 250 ml Äthylalkohol in einem 500 ml Kolben 2 Stunden lang unter Anwendung eines Rückflusskühlers am Wasserbad erwärmt. Das Bromanyl umwandelte sich in eine rötlich braune Verbindung, die ausser grossen Jodanylmengen auch Dijoddibromchinon enthielt. Das Präparat wurde daher am Gooch-Tiegel filtriert, nach Auswaschen mit Wasser und Alkohol wieder in den Kolben gebracht, mit weiteren 250 ml Äthylalkohol versetzt und am Wasserbade unter Anwendung des Rückflusskühlers 2 Stunden lang erwärmt. Nach Abkühlung wurde es am Gooch-Tiegel filtriert und um ein jodidfreies Präparat zu erhalten, mit Wasser gründlich ausgewaschen. Das derart bereitete Jodanyl wurde aus Benzol zweimal umkristallisiert.

Bereitung des jodanylsauren Hemiäthers: 10 g Jodanyl wurden in einem Gemisch von 15 ml Äthylalkohol und 30 ml Wasser suspendiert und mit 15 ml 50%igem Natriumhydroxyd tropfenweise langsam versetzt. Die bewirkte sofort eine mit unangenehmem, üblem Geruch verbundene exotherme Reaktion. Aus der Lösung schieden rotbraune Kristalle aus; die Ausscheidung wurde durch kräftiges Umschütteln der Lösung gefördert. In einer halben Stunde kamen schon sämtliche Kristalle zur Ausscheidung. Die Niederschlag enthaltende Lösung liess man über Nacht stehen, wonach das Natriumsalz des Hemiäthers $[C_6J_2(ONa)O(OH)ONa]_2O \cdot 5\ H_2O$ am Gooch-Tiegel filtriert wurde. Da dieses Salz in Äthylalkohol nahezu vollständig unlöslich ist, wurde es mit demselben gründlich ausgewaschen, wodurch auch die letzten Spuren des Natriumhydroxyds und Jodids entfernt wurden. Man trocknete das Präparat anschliessend auf Luft; das erhaltene Produkt enthielt 5 Moleküle Kristallwasser.

Bereitung der Jodanylsäure: Das Natriumsalz des Hemiäthers wurde in kaltem Wasser aufgelöst und die erhaltene rotviolette Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Hemiäther $[C_6J_2(OH)O_2]_2O$ schied in Form von orangenroten Kristallen aus, die am Gooch-Tiegel filtriert und mit kaltem destilliertem Wasser so lange gewaschen wurde, bis das abtropfende Filtrat ins Violett überging und dadurch die beginnende Auflösung der Substanz anzeigte. Das Präparat wurde aus Toluol zweimal kristallisiert. Um den so bereiteten Hemiäther völlig aufzulösen, wurde derselbe mit Wasser gelinde erwärmt, sodann die Lösung 5 Minuten lang bei einer Temperatur unmittelbar unter dem Siedepunkt gehalten. Nach Erkalten wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die ausscheidende rötliche Jodanylsäure ($C_6J_2(OH)_2O$) am Gooch-Tiegel filtriert, sodann aus Toluol zweimal umkristallisiert und bei 100° getrocknet.

Der jodanylsaure Hemiäther und die Jodanylsäure sind rötlich schwarze, sich gut kristallisierende wasserlösliche Verbindungen, deren Lösungen eine der Kaliumpermanganat-Lösung ähnliche intensive Farbe besitzen. Da beide Lösungen sich zur Kolorimetrierung zu eignen schienen, wurde versucht sie zur kolorimetrischen Bestimmung des Calciums heranzuziehen. Aus beiden Substanzen wurden 0,3%ige wässrige Lösungen bereitet. Bei solchen Lösungen ist eine Ausscheidung des Präparates nicht zu befürchten, da ihre Konzentration den Sättigungszustand noch weit nicht erreicht, sie sind jedoch genügend konzentriert um mit einigen Millilitern, Calciumionen von 1—2 mg abtrennen zu können. Die Farbintensität von Lösungen solcher Konzentrationen genügt sogar zur Messung von Calciummengen einer Grössenordnung von einigen 0,1 mg. Die Abnahme der Farbintensität kann sogar mit dem Auge gut verfolgt werden. Zu den Bestimmungen diente eine 0,01 m Calciumstammlösung. 5 ml Hemiäther bzw. Jodanylsäure wurden mit 1 sodann mit 2 ml Calciumstammlösung vermischt. Bei Anwendung des Hemiäthers zeigte sich sofort eine starke Abnahme der Farbintensität, wonach das Calciumsalz des Hemiäthers sich in Form eines dunkelbraunen, sich gut sedimentierenden Niederschlags trennt. Im Falle von Jodanylsäure konnte dagegen erst nach etwa einer Viertelstunde eine Verminderung der Farbintensität beobachtet werden; auch der Beginn der Ausscheidung des Calciumjodanylats trat nach einer viel längeren Zeit ein als beim Hemiäther. Diese Versuchsergebnisse bewiesen, dass der Hemiäther zu kolorimetrischen Messungen viel geeigneter ist als die Jodanylsäure, weswegen zu unseren weiteren Versuchen der jodanylsaure Hemiäther angewandt wurde und zwar in Form seines Natriumsalzes, da sich dieses noch besser löst als der freie Hemiäther.

Das Natriumsalz des jodanylsauren Hemiäthers bildet prismenförmige, 5 Moleküle Kristallwasser enthaltende Kristalle mit der Formel: $[C_6J_2(ONa)O(OH)ONa]_2O \cdot 5\ H_2O$; es verliert bei 100° sein Kristallwasser und zerfällt zu einem rötlich schwarzen Pulver. Es lässt sich im Wasser sehr gut lösen und die Farbe seiner wässrigen Lösung kann leicht mit der des

Kaliumpermanganats verwechselt werden. In Alkohol ist es dagegen vollständig unlöslich und bei seinem in einem Gemisch von Alkohol und Wasser erfolgenden Umkristallisieren setzt es sich in Jodanylsäure um. Überschüssiges Natriumhydroxyd fällt das Natriumsalz aus seiner Lösung aus. Bei Erwärmung seiner wässrigen Lösung wandelt es sich zu Jodanylsäure um. Seine wässrige Lösung ist bei Zimmertemperatur längere Zeit hindurch beständig.

Bereitung der Natriumsalzlösung des jodanylsauren Hemiäthers: 3 g lufttrockenes, 5 Mol Kristallwasser enthaltendes Natriumsalz des jodanylsauren Hemiäthers wurden in etwa 900—950 ml destilliertem Wasser aufgelöst. Das Auflösen, welches bei Zimmertemperatur erfolgte, wurde durch ein langsames Umrühren gefördert, ohne dabei die Lösung zu erwärmen, da bei einer Erwärmung der Hemiäther sich sonst in Jodanylsäure umgesetzt hätte. Man liess die Lösung über Nacht stehen, sodann wurde sie mit dest. Wasser auf 1000 ml verdünnt. Die derart bereitete Reagenslösung wurde in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche aufbewahrt.

Bereitung der Calciumstammlösung: 1 g genau abgewogenes Calciumcarbonat analytischer Reinheit wurde in 1 n Salzsäure derart gelöst, dass aus der Salzsäure mit einigen Millilitern mehr genommen wurde als zum vollständigen Auflösen erforderlich war. Zur Entfernung des Salzsäureüberschusses wurde die Lösung am Wasserbad zur Trockne eingedampft, wonach der Rückstand mit dest. Wasser aufgenommen, die Lösung in einen 1000 ml Messkolben übertragen und der Kolben nach vollständigem Erkalten mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt wurde. Der Wirkungswert der Stammlösung wurde in 100 ml Anteilen sowohl gravimetrisch als auch permanganometrisch überprüft. 1 ml Stammlösung enthielt 0,400 mg Calciumionen.

1. Die Eichkurve der Reagenslösung

10 ml einer 0,3%igen Reagenslösung wurden in einen 50 ml Messkolben pipettiert und mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach gründlichem Durchschütteln wurde die Extinktion mit Hilfe eines Pulfrich Photometers im Spektralgebiet zwischen 400 und 700 mμ bei 8 verschiedenen Wellenlängen gemessen. Als Vergleichslösung diente destilliertes Wasser. Wie aus Abb. 1 und Tab. I ersichtlich, wurde die maximale Extinktion bei der Wellenlänge 530 mμ beobachtet; gegen die kürzeren bzw. längeren Wellenlängen zu konnte eine Ver-

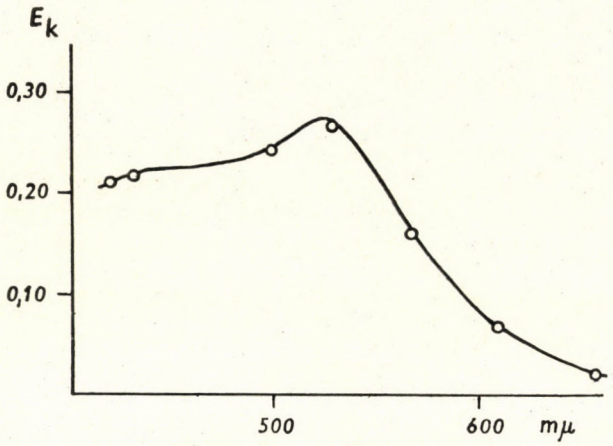


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Extinktion und Wellenlänge

ringerung der Extinktionswerte beobachtet werden. In dem Bereich der längeren Wellenlängen tritt diese Verringerung wesentlich erheblicher in Erscheinung. Unseren Erfahrungen gemäss eignet sich zum Photometrieren die Wellenlänge von 530 mμ am besten, weswegen auch in den weiteren Versuchen bei dieser Wellenlänge kolorimetriert wurde.

2. Zusammenhang zwischen der Extinktion und Konzentration der Lösung des jodanylsauren Hemiäthernatriums

Verschiedene Anteile der 0,3%igen Reagenslösung wurden in 50 ml Messkolben pipettiert und die Kolben mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach gründlichem Umschütteln wurden die Extinktionswerte unter Anwendung des Filters S/53 gemessen.

Tabelle I

Zusammenhang zwischen Extinktion und Wellenlänge

Filter	E_K
S/42	0,21³
S/43	0,22⁰
S/47	0,23³
S/50	0,24⁷
S/53	0,27³
S/57	0,16³
S/61	0,06²
S/66	0,01³

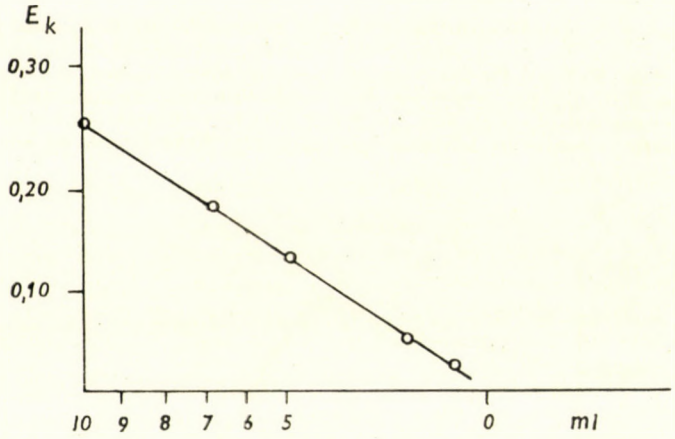


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration der Jodanylsäure

Tabelle II

Zusammenhang zwischen Extinktion und Kenzentration der jodanylsauren Hemiäthernatriumlösung

Einwaage Reagenslösung ml	E_K
1	0,02⁶
2	0,05
5	0,13
7	0,18
10	0,26

Wie aus Abb. 2 und Tab. II ersichtlich, nimmt die Extinktion mit wachsender Hemiätherkonzentration proportional zu. Die Lösung folgt dementsprechend dem *Lambert—Beer*schen Gesetz. Die angeführten Extinktionswerte wurden unter Anwendung von Küvetten von 1 cm Dicke ermittelt.

3. Abnahme der Extinktion in Anwesenheit von Calciumionen

Verschiedene, genau gewogene Anteile der Calciumstammlösung wurden in 50 ml Messkolben pipettiert und mit dest. Wasser auf 30 ml verdünnt, die Lösungen mit je 10 ml 0,3%iger Reagenslösung versetzt und die Messkolben während 12 Stunden halbstündlich und nach 24 Stunden wieder einmal gründlich durchgeschüttelt, sodann in zwei Gruppen geteilt. Der Inhalt der in die erste Gruppe gehörenden Messkolben wurde mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt, mit kräftigem Durchschütteln homogenisiert und anschliessend durch trockenes, aschenfreies Filtrierpapier in ein trockenes Gefäss filtriert. Die einzelnen Lösungen wurden unter Anwendung des Filters S/53 kolorimetriert. Die Messergebnisse sind in Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

Extinktionsabnahme in Anwesenheit von Calciumionen

Eingewogenes Calcium		E_K
ml	mg	
1	0,4	0,24
2	0,8	0,20
3	1,2	0,17
4	1,6	0,15
5	2,0	0,11

Die Kolben der anderen Gruppe wurden während 30 Tagen stehengelassen, doch täglich einmal gut durchgeschüttelt. Nach 30 Tagen wurden sie mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach gründlichem Durchschütteln die Lösungen durch ein trockenes, aschenfreies Filtrierpapier in trockene Gefässe filtriert und unter Anwendung des Filters S/53 kolorimetriert. Die Messergebnisse sind aus Tab. IV zu ersehen.

Tabelle IV

Extinktionsabnahme in Anwesenheit von Calciumionen

Eingewogenes Calcium		E_K
ml	mg	
1	0,4	$0,23^5$
2	0,8	0,20
3	1,2	$0,17^3$
4	1,6	0,15
5	2,0	$0,10^5$

Diese Versuchsergebnisse zeigten, dass das nach 24 Stunden erfolgende Kolorimetrieren — innerhalb der Fehlergrenzen — Extinktionswerte von derselben Grössenordnung ergab wie die erst nach 30 Tagen erfolgende Messung.

Die beweist, dass sich das Calciumsalz des Hemiäthers schon nach 24 Stunden vollständig ausscheidet, und weiters, dass die Hemiätherlösung in hohem Grade farbenbeständig ist. Aus einer graphischen Darstellung der Mittelwerte der zusammengehörigen Extinktionswerte in einem Koordinatensystem ist zu ersehen, dass die Abnahme der Extinktionswerte mit der Menge der Calciumionen proportional ist ; die einzelnen Extinktionswerte reihen sich daher entlang einer Gerade (siehe Abb. 3). Da die auf Einwirkung von Calciumionen erfolgende Abnahme der Extinktionswerte dem *Lambert—Beer*schen Gesetz

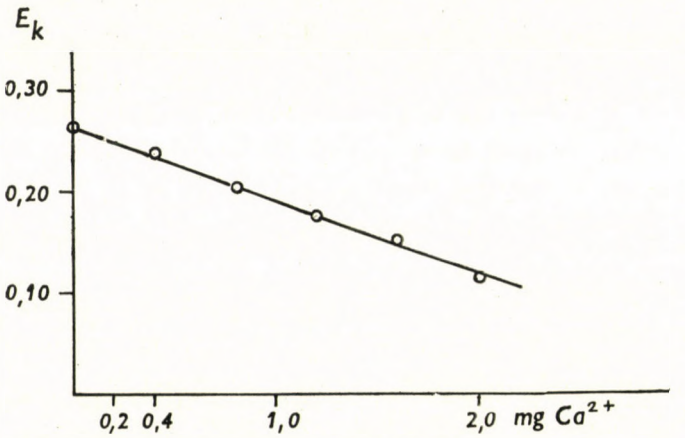


Abb. 3. Extinktionsabnahme in Anwesenheit von Calciumionen

folgt, lässt sich diese Reaktion zur kolorimetrischen Bestimmung des Calciums anwenden. Die zur Messung geeignetsten, ungefähr 0,4 betragenden Extinktionswerte werden am einfachsten so ermittelt, dass man in 50 ml Volumen mit 10 ml Hemiätherreagens unter Anwendung von Küvetten von 2—3 cm Dicke arbeitet. Auf diese Art lassen sich Calciumionenmengen von 0,4—2,0 mg genau kolorimetrieren.

4. Die zum Abtrennen des Hemiäthercalciums erforderliche Zeitdauer

Je 5 ml der Calciumstammlösung wurden in eine Serie von 50 ml Messkolben pipettiert und mit dest. Wasser auf ungefähr 30 ml verdünnt. Die Lösungen wurden sodann mit 10 ml 0,3%iger Reagenslösung versetzt und halbstündlich gut durchgeschüttelt. Die Abtrennungsdauer wurde bei den verschiedenen Lösungen verschiedentlich festgesetzt und nachher wurden die betreffenden Kolben mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösungen wurden anschliessend gut durchgeschüttelt und durch trockenes, aschenfreies Filtrierpapier in ein trockenes Gefäss filtriert. Das Filtrat wurde unter Anwendung des Filters S/53 kolorimetriert und mit Hilfe der ermittelten Eichkurve die Menge bzw. das Prozent des aus der Einwaage während der betreffenden Zeitdauer zur Ausscheidung gebrachten Calciums berechnet.

Die Messergebnisse sind in Tab. V zusammengestellt. Wie daraus ersichtlich, sind zur völligen Ausscheidung von 2 mg Calcium 4 Stunden erforderlich, weil nach 1 bzw. 2 Stunden die Verringerung der Farbintensität der Hemiäther-

Tabelle V

Die zur Fällung des Calciumsalzes des Hemiäthers erforderliche Zeitdauer

Einwaage Calciumstammlösung ml	Fällungsdauer Stunden	E_K	Gefällte Calciumionenmenge	
			mg	%
	1	0,13	$1,8^0$	90
	2	0,11	$1,9^5$	97^5
5	4	$0,10^6$	$2,0^5$	102
	8	$0,11^3$	1,98	99^5
	24	0,11	$2,0^0$	100

lösung bloss 90 bzw. 97% der eingewogenen Calciummenge beträgt. Bei einer noch längeren Abscheidungsdauer ändert sich die Extinktion nicht mehr und die Farbintensität der Lösung bleibt sogar nach 30 Tagen konstant.

5. Zusammenhang zwischen Extinktion und Wasserstoffionenkonzentration

In eine Reihe von 50 ml Messkolben wurden je 5 ml 0,3%ige Reagenslösung pipettiert. Der erste Kolben wurde mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die übrigen Kolben wurden vor der Auffüllung mit verschiedenen, bekannten Mengen von 0,1 n Salzsäure- bzw. Natriumhydroxydlösung versetzt. Nach gründlichem Durchschütteln wurde der Inhalt der Kolben durch trockenes, aschenfreies Filtrierpapier in trockene Gefässe filtriert und das Filtrat unter Anwendung des Filters S/53 kolorimetriert. Die Messergebnisse wurden in Tab. VI und in Abb. 4 dargestellt.

Tabelle VI

Zusammenhang zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Extinktion

Reagens ml	Zugesetzte Menge von 0,1 n		E_K	pH
	HCl	NaOH		
	—	—	0,13	6,8
	0,5	—	0,35	3,0
	1,0	—	0,38	2,5
	5,0	—	0,46	1,6
	20,0	—	0,45	1,5
5	40,0	—	0,41	1,0
	—	0,5	$0,13^2$	11,2
	—	1,0	$0,13^3$	12,0
	—	5,0	$0,13^0$	12,8
	—	20,0	$0,12^6$	12,9
	—	40,0	$0,11^9$	13,0

Unseren Versuchsergebnissen entsprechend besitzt die mit dest. Wasser hergestellte Reagenslösung nahezu denselben pH-Wert (6,8) wie das Wasser. Eine geringe Verschiebung dieses pH-Wertes gegen den Säurebereich bewirkt

schon eine beträchtliche Extinktionsänderung. Die Extinktion nimmt bis zum pH-Werte 1,6 rapid zu, hier erreicht sie ein Maximum, wonach eine Verringerung der Extinktionswerte zu beobachten ist. In der entgegengesetzten Richtung, d. h. aus dem neutralen Gebiet gegen den alkalischen Bereich zu, ändert sich die Extinktion kaum. Eine pH-Erhöhung von 1,8 vermindert die Extinktionswerte nur um 0,006. Dies enstpricht unseren Erfahrungen mit Chloranyl- bzw. Bromanylsäure, was auch zu erwarten war, da die angeführten drei Säuren eine analoge Struktur besitzen. Unseren Messergebnissen gemäss

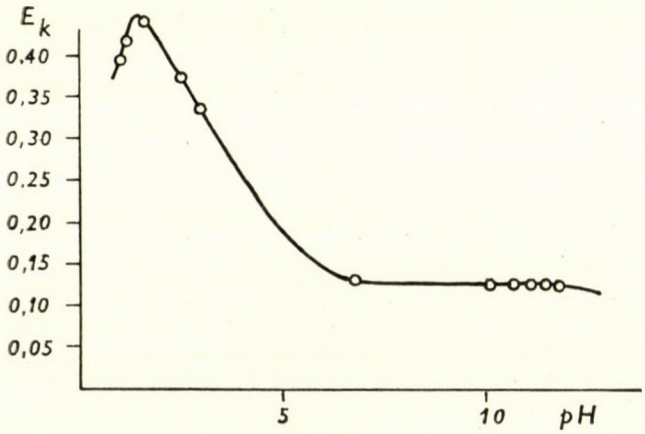


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Extinktion

zeigt eine Reagenslösung vom pH-Wert 1,6 die maximale Extinktion. Bei diesem pH-Wert kann jedoch nicht kolorimetriert werden, weil sich das Calciumsalz des Hemiäthers in Lösungen von solcher Azidität löst. Das Kolorimetrieren sollte aber auch im alkalischen Gebiet nicht vorgenommen werden, weil da eine Ausscheidung des Calciumcarbonats zu befürchten ist. Es empfiehlt sich daher bei der mit jodanylsaurem Hemiäthernatrium durchgeführten Methode das Kolorimetrieren in neutraler Lösung, zweckdienlich bei etwa pH 6,8—7 vorzunehmen. Bei den mit Chloranyl- bzw. Bromanylsäure entwickelten Verfahren wurde zum Kolorimetrieren gleichfalls dieses pH-Gebiet empfohlen.

6. Einfluss störender Ionen

Da das Calcium in den meisten Fällen von Magnesium begleitet wird, wurde von den störenden Ionen in erster Reihe der Einfluss des Magnesiums auf die kolorimetrische Bestimmung mit Jodanylsäure eingehend untersucht. In eine Reihe von 50 ml Messkolben wurden je 5 ml Calciumstammlösung pipettiert. Der Inhalt der einzelnen Kolben wurde mit verschiedener bekannter Menge von genau 0,01 m Magnesiumlösung versetzt und mit destilliertem Wasser auf ungefähr 30 ml verdünnt, sodann mit je 10 ml einer 0,3%igen Reagenslösung vermengt. Die Kolben wurden 4 Stunden stehengelassen, wobei sie halbstündlich gut durchgeschüttelt, sodann mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die Lösungen durch trockenes aschenfreies Filtrierpapier in trockene Gefässe filtriert wurden. Das Filtrat wurde unter Anwendung des Filters S/53 kolorimetriert. Gemäss den erhaltenen Messergebnissen, wie aus Tabelle VII

Tabelle VII

Einfluss der Magnesiumionen

Einwaage Calciumstammlösung		Zugesetzte Magnesiumstammlösung		E_K	Calcium, gefunden	
ml	mg	ml	mg		mg	%
		1	0,24	0,11[3]	1,98	99
		2	0,48	0,12	1,95	97[5]
5	2,0	5	1,20	0,19	0,98	49
		10	2,40	0,22	0,55	27
		15	3,60	0,22	0,55	27
		—	—	0,11	2,00	100

ersichtlich, übt das Magnesium auf die mit Hemiäther durchgeführte Calciumbestimmung einen wesentlichen Einfluss aus. Beträgt das Magnesium nur ein Zehntel des anwesenden Calciums oder noch weniger, so kann die Bestimmung mit einem 1%igen Fehler noch durchgeführt werden. Ist aber das Magnesium in einer grösseren Menge anwesend, so kann die Bestimmung nicht durchgeführt werden, weil das Magnesium die Ausscheidung des Hemiäthercalciums verhindert. In solchen Fällen folgt nämlich die Lösung dem *Lambert—Beer*schen Gesetz nicht.

Um den störenden Einfluss der übrigen Kationen zu untersuchen, wurden die einzelnen Kationen in 2 n Lösungen mit 0,3%iger Reagenslösung zur Reaktion gebracht. Gemäss den in Tabelle VIII dargestellten Ergebnissen reagiert ein bedeutender Teil der Kationen unter

Tabelle VIII

Einfluss fremder Ionen

Zugesetzte 2n Fremdionenlösung	Reaktion	Die Farbe des Niederschlages
$AgNO_3$	+	rötlich
$BaCl_2$	+	braun
$Bi(NO_3)_2$	+	bläulich
$Hg(NO_3)_2$	+	braun
$Hg_2(NO_3)_2$	+	braun
$FeCl_3$	+	bläulich rot
$FeSO_4$	+	bläulich rot
$Co(NO_3)_2$	+	braun
$CrCl_3$	—	—
$Ni(NO_3)_2$	+	braun
$Sr(NO_3)_2$	+	braun
$Pb(CH_3COO)_2$ ..	+	rot
$SnCl_2$	+	braun
$AlCl_3$	—	—
KBr	—	—
$K_4Fe(CN)_6$	—	—
$K_3Fe(CN)_6$	—	—
$CuSO_4$	+	braun

Niederschlagsbildung mit dem jodanylsauren Hemiäther und stört somit die Bestimmung des Calciums. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei der Ausarbeitung der Bestimmungsmethoden für Calcium mit Chloranyl- bzw. Bromanylsäure beobachtet, in Einklang mit den Feststellungen von HANTZSCH [9] und JACKSON—MACLAURIN [4], die in ihren Versuchen mit Chloranyl- bzw. Bromanylsäure ebenfalls beobachteten, dass ein bedeutender Teil der Kationen dabei störend wirkt.

Empfohlenes Verfahren

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse steht es klar, dass sich das Natriumsalz des jodanylsauren Hemiäthers zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Calciummengen gut anwenden lässt. Zur Bestimmung wird folgendes Verfahren empfohlen:

Erforderliche Laboratoriumsgeräte: 50 ml Messkolben, Mikrobürette, 10 ml Pipette, Trichter, 100 ml Becherglas.

Erforderliche Reagenzien: Eine 0,3%ige Lösung des jodanylsauren Hemiäthernatriums.

Arbeitsvorschrift: Eine 0,4—2,0 mg Calciumionen enthaltende neutrale Lösung wird in einen 50 ml Messkolben gebracht, das Volumen der Lösung mit dest. Wasser auf etwa 30 ml ergänzt, sodann mit 10 ml 0,3%iger Lösung des jodanylsauren Hemiäthernatriums versetzt. Der Kolben wird sodann mit dem Stopfen verschlossen gut durchgeschüttelt und die Lösung 4 Stunden lang bei halbstündlich wiederholtem Durchschütteln stehengelassen. Nach 4 Stunden wird mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt, zur völligen Vermischung nochmals gut durchgeschüttelt und sodann durch ein trockenes, aschenfreies Filtrierpapier in ein trockenes Gefäss filtriert. Das kristallklare Filtrat wird im Pulfrich-Photometer bei 530 mμ Wellenlänge kolorimetriert. Als Vergleichslösung wird dest. Wasser angewendet. Man errechnet den Calciumgehalt aus der Eichkurve.

Zuletzt sei hier dem Akademiker L. ERDEY, der meine Arbeit gelenkt und mir mit seinen Ratschlagen behilflich war, für die sich auch auf die kleinsten Fragen erstreckende Förderung meiner Arbeit Dank ausgesprochen.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Natriumsalz des jodanylsauren Hemiäthers lässt sich zur kolorimetrischen Schnellbestimmung kleiner Calciummengen (0,4—2 mg) gut anwenden. Die Bereitung der Reagenslösung wird genau angegeben. Die wässrige Lösung genannter Verbindung besitzt eine intensive blaue Farbe und zeigt die geringste Änderung der Calciumkonzentration mit einer beträchtlichen Verringerung der Farbintensität an. Die Bestimmung lässt sich — die zur Abscheidung notwendige Zeit nicht gerechnet — in einigen Minuten durchführen.

LITERATUR

1. L. JANKOVITS, L. ERDEY: Acta Chim. Hung. **7**, 155 (1956).
2. ERDMANN, SCHLUSS: Liebigs Ann. Chem. **48**, 315 (1843).
3. A. BARRETO: Bol. Soc. Brasil Agron. **8**, 351 (1945).

4. C. R. JACKSON, R. D. MACLAURIN : Am. Chem. J. **37,** 87 (1907).
5. E. H. TYNER : Anal. Chem. **20,** 76 (1948).
6. L. ERDEY, L. JANKOVITS : Acta Chim. Hung. **4,** 245 (1954).
7. L. ERDEY, A. KARSAI : im Druck.
8. L. JACKSON, K. BOLTON : J. Am. Chem. Soc. **36,** 305 (1914).
9. A. HANTZSCH : Ber. **20,** 1303 (1886); **21,** 2438 (1887).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛОГО КОЛИЧЕСТВА КАЛЬЦИЯ ХЕМИЭФИРОМ ДИИОД-ДИОКСИХИНОНА

Л. Янкович

(Кафедра общей химии Политехнического Университета, г. Будапешт)

Поступило 4 марта 1955 г.

Резюме

Натриевая соль хемиэфира диокси-дииодхинона автором найдена пригодной для быстрого колориметрического определения малого количества (0,4—2 мг) кальция. Описан точный рецепт для изготовления реактива. Водный раствор соединения имеет интенсивный цвет, и незначительное изменение концентрации кальция обнаруживается по резкому изменению интенсивности цвета. Продолжительность определения, кроме времени выделения, — всего лишь несколько минут.

DETERMINATION OF MINUTE AMOUNTS OF CALCIUM WITH THE USE OF IODANYLIC HEMIETHER

L. Jankovits

(Department of General Chemistry, Technical University, Budapest)

Received March 4, 1955

Summary

The sodium salt of iodanylic hemiether proved suited for the quick colorimetric determination of minute amounts of calcium ions (0,4—2,0 mg). A method is described for the preparation of the reagent. The aqueous solution of the compound is of intensive colour. Even slight changes in the concentration of calcium are indicated by relatively great decreases in colour intensity. The determination (in addition to the time required for precipitation) may be carried out in some minutes.

László JANKOVITS Budapest, XI. Gellért tér 4

SYNTHETISCHE LINEARE POLYMERE, I

BLOCKPOLYMERISATION VON METHYLMETHACRYLAT BEI 37° MIT HILFE VON INITIATOR-AKTIVATOR-SYSTEMEN

I. MONDVAI und I. GÉCZY

(Institut für Kunststoff- und Gummiindustrie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 9. März 1955*

Bei der Tieftemperatur-Emulsionscopolymerisation der Gemischen von Butadien-Styrol, also bei der Herstellung von sogenanntem «Kaltkautschuk», werden zur Beschleunigung des Polymerisationsvorganges oft verschiedene Redoxsysteme zur Anwendung gebracht [1]. Sämtliche Redoxsysteme sind dadurch gekennzeichnet, dass ein Oxydationsmittel — z. B.: Diacylperoxyd (PO—OP) — und ein Reduktionsmittel — z. B.: Eisen (II)salz (Fe^{++}) — gleichzeitig auf das Monomer (M) einwirken. KERN [2] formuliert den Reaktionsmechanismus — bei Anwendung obiger Reagenzien — wie folgt:

$$PO:OP + Fe^{++} \longrightarrow PO^{\cdot} + PO^{-} + Fe^{+++}$$

Als erste Reaktionsstufe gibt das Eisen(II)ion dem Diacylperoxyd ein Elektron ab, wodurch dessen Spaltung zum Säureanion und freiem Radikal erleichtert wird. Infolge Elektronenverlusts, oxydiert sich das Eisen(II)ion zu Eisen(III)ion. Das aus dem Diacylperoxyd entstandene freie Radikal reagiert mit dem Monomeren und löst so die Polymerisation aus:

$$PO^{\cdot} + M \longrightarrow PO-M^{\cdot}$$

Schliesslich wird zumeist das Eisen(III)ion durch ein Reduktionsmittel (YH) zum wirksamen Eisen(II)ion rückgeändert:

$$Fe^{+++} + YH \longrightarrow Fe^{++} + Y + H^{+}$$

Durch Variation der bei der Redoxpolymerisation zur Anwendung gebrachten Initiatoren und Aktivatoren und auch der anderen, bei der technischen Durchführung benötigten Komponenten, wie Dispersionsmittel, Modifikatoren, Komplexbildern — wurde eine ganze Reihe von Verfahren ausgearbeitet [3].

Bezüglich die Blockpolymerisationen mit Initiator-Aktivatorsystemen sind in der Literatur nur wenige Hinweise zu finden. Diesbezüglich wurde von HORNER und SCHWENK [4] der Reaktionsmechanismus zwischen Benzoylperoxyd und

* Vorgelegt von Z. CSŰRÖS am 23. März 1956

verschiedenen Aminen untersucht. Sie stellten fest, dass bei Anwendung tertiärer Amine als Reaktionsprodukte freie Radikale entstehen, welche sich später zwar durch Dimerisierung stabilisieren, in Gegenwart polymerisationsfähiger Monomeren jedoch eine Polymerisation veranlassen. Triäthyl- und Tributylamine erwiesen sich als gute Aktivatoren [5]. Solange Triphenylamin und auch das Pyridin keine Wirkung zeigte, übte das Anilin und das Monomethylanilin bei der Polymerisation eine hemmende Wirkung aus. Die erwähnten Autoren [5] polymerisierten Styrol im Block mit Hilfe des Systems Dimethylanilin-Benzoylperoxyd. Das gewonnene Produkt wurde in Benzol gelöst, die aus der Zersetzung von Benzoylperoxyd entstandene Benzoesäure mit Sodalösung entfernt, die verbleibende Benzollösung zur Entfernung des überschüssigen Natriumcarbonats mit Salzsäure gewaschen und das Polystyrol mit Methylalkohol aus der Lösung gefällt. Durch Bestimmung der Menge sowohl des im Polystyrol verbliebenen und aus Benzoylperoxyd stammenden Sauerstoffs, als auch des vom Dimethylanilin herrührenden Stickstoffs konnte festgestellt werden, dass beide Stoffe ins Makromolekül eingebaut wurden. Aus allerneuester Zeit stammen Untersuchungen von MELTZER und TOBOLSKY betreffend des Reaktionsmechanismus der Blockpolymerisation von Styrol, bei verschiedenen Temperaturen, hervorgerufen durch das Redoxsystem : Dimethylanilin-Benzoylperoxyd [6].

Die Wirkung verschiedener Polyamine auf die Aktivierung der durch Peroxyde iniziierten Emulsionscopolymerisation von Butadien-Styrol-Gemischen wurde von WHITBY und Mitarbeitern [7] systematisch untersucht. Einige ihrer Versuche beziehen sich auch auf die Herstellung von blockpolymerisiertem Styrol mit Hilfe solcher Systemen. Sie gewannen Polystyrol in 0,5%iger Ausbeute bei Iniziierung mit Cumolhydroperoxyd und 84,5%iger Ausbeute bei Iniziierung mit Cumolhydroperoxyd und Diäthylentriamin. Diese Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre, bei 55° Temperatur durchgeführt, die Reaktionsdauer betrug 44 Stunden. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen stellten sie fest, dass die Polyamine sich als gute Aktivatoren erweisen, wenn die beiden Aminogruppen durch zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt und verschiedenartig substituiert sind, so z. B. besitzt das $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ eine schwache, das $R-NH-CH_2-CH_2-NH-R$ gar keine, hingegen das $R-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ eine gute aktivierende Wirkung.

In der Literatur ist auch die Anwendung tertiärer Aminoxyde bei der Tieftemperatur-Blockpolymerisation von Vinylverbindungen beschrieben [8], die so hergestellten Polymeren verfärben sich jedoch mit der Zeit auf Lichteinwirkung.

Laut KERN [2] wandelt sich das Methylmethacrylat bei 40° in Gegenwart von 1% Benzoylperoxyd und 0,6% Benzolsulfinsäure im Verlaufe von 3½ Stunden vollständig in das Polymer um, ohne Benzolsulfinsäure kommt die Umwandlung hingegen unter obigen Verhältnissen gar nicht zustande.

HAGGER [9] wendete bei der Blockpolymerisation bei 20° von Methylmethacrylat und Styrol verschiedene Sulfinsäuren an. An Hand von Messen der Viscosität als Zeitvariable wurde das Fortschreiten der Reaktion verfolgt, Benzoylperoxyd und p-Toluolsulfinsäure wurden in ihrer Wirkung miteinander verglichen. Die angewandte Stoffmenge war in beiden Fällen 1 Mol pro 100 Molen des Monomeren, was beim Benzoylperoxyd 2,42%, bei der p-Toluolsulfinsäure 1,56% entspricht. Die Sulfinsäure erwies sich bei 20° wirkungsvoller als das Benzoylperoxyd bei 60°. Seine Versuche wurden mit handelsüblichem, durch Hydrochinon stabilisiertem Methylmethacrylat durchgeführt. Das vorhandene Hydrochinon hemmt die Wirkung des Benzoylperoxyds, beeinflusst jedoch jene der Sulfinsäuren sogar in äquimolarer Menge nicht. Er fand, dass die Brinell-Härte der hergestellten Polymeren ein gutes Mass des durchschnittlichen Polymerisationsgrades ist. Produkte, welche bei niedriger Temperatur hergestellt wurden, waren weniger hart ; durch nachträgliche Wärmebehandlung nahm jedoch ihre Härte zu. Zur Erklärung dieser Erscheinung nahm er an, dass bei tieferer Temperatur die Viscosität wächst, somit die freie Weglänge der Moleküle abnimmt, und dass dadurch die Polymerisationsgeschwindigkeit die für das Ende der Kettenwachstumsperiode charakteristische Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bereits nach einer kürzeren Umwandlungsperiode erreicht war. Die Erhöhung der Temperatur führte zu einem geringeren Polymerisationsgrad, als früher bei der Hitzepolymerisation festgestellt war ; dies wird auch durch die geringere Brinellhärte bewiesen. Bei der Verringerung der Toluolsulfinsäurekonzentration nimmt die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation proportional der Quadratwurzel der Konzentration ab, die Härte bleibt jedoch unverändert ; somit wird der Polymerisationsgrad von der Sulfinsäurekonzentration nicht beeinflusst.

Es sollte noch erwähnt werden, dass ein österreichisches Patent [10] zur Blockpolymerisation von Methylmethacrylat bei Körpertemperatur Naphthalinsulfinsäure empfiehlt.

Versuche der Verfasser

Unseren Versuchen wurde zum Ziel gesetzt solche Systeme zu finden, bei welcher die Blockpolymerisation von Methylmethacrylat bei 37° in verhältnismässig kurzer Zeit geschieht.

Bei den Versuchen kam handelsübliches Methylmethacrylat tschechoslowakischer Provenienz zur Anwendung, welches durch Destillation vom enthaltenen Stabilisator befreit und nach Trocknung von wasserfreien Natriumsulfat nochmals abdestilliert wurde.

Als Initiator diente, wie in der Folge beschreiben, gereinigtes Benzoylperoxyd.

30 g des Handelsproduktes (Schmp. 105°) wurden in einen Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen eingewogen, und durch Zugabe 65 ml zweimal-destillierten Chloroforms (Sdp : 61—62°, n_d : 1,4486) unter Umschütteln aufgelöst, die Chloroformlösung durch ein Faltenfilter in einen anderen Erlenmeyer-Kolben abgefüllt, in welchem 130 ml zweimal-

destillierten Methylalkohols (Sdp: 64°, n_d: 1,3294) vorgelegt waren. Das ausgeschiedene Material wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Die erhaltenen Kristalle wogen 17 g, waren schneeweis und nadelförmig, vom Schmelzpunkt 107°, welcher den Literaturangaben entspricht.

Die Versuche wurden in Reagenzgläsern von 10 cm Länge, und 1 cm ∅ mit zugeschmolzenen Enden, mit Substanzmengen von 2 g durchgeführt. Die Polymerisation erfolgte in einem Trockenschrank, dessen Temperatur auf 37 ± 0,5° eingestellt war.

Zu Anfang wurde die aktivierende Wirkung verschiedener Kohlenhydrate (Glukose, Sorbose, Fructose, Lactose, Maltose, Saccharose) untersucht, welche sich im Monomeren jedoch nur zu weniger als 10^{-3}% lösten und in dieser Konzentration, mit der Blindprobe verglichen, keinerlei aktivierende Wirkung zeigten.

Des weiteren wurden Versuche mit verschiedenen Aminen durchgeführt. Zum Vergleich der sich in der Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit anzeigenden aktivierenden Wirkung erwies sich die Messung der «zur Härtung notwendigen Zeit» als eine gute Methode, wobei als Mass diejenige Zeitspanne genommen wurde, die vom Beginn der Polymerisation bis zum Zeitpunkt verstrich, wo sich das erhaltene Polymer infolge Schrumpfung von der Glaswand loslöste.

Die Proben wurden, unabhängig ihrer Härtezeit, 24 Stunden bei 37° gelagert und nach der Bestimmung ihrer Brinellhärte in einem, auf 80° eingestellten Trockenschrank einer 24-stündigen Wärmebehandlung unterworfen.

Vor der Wärmebehandlung enthält das Polymer mehr oder minder am Monomeren. Proben, welche zu Beginn rascher polymerisierten, weisen einen geringeren Gehalt am Monomeren auf, ihr durchschnittlicher Polymerisationsgrad ist also höher; dies wird auch von der grösseren Brinellhärte angezeigt. Hingegen ergeben die langsamer polymerisierenden Proben, infolge ihres grösseren Monomergehaltes, eine geringere Brinellhärte.

Während der Wärmebehandlung erfolgt das vollständige Auspolymerisieren des unveränderten Monomeren, infolgedessen wächst die, an langsamer polymerisierenden Proben nach beendigter Wärmebehandlung gemessene Brinellhärte stark an; sie erreicht und übertrifft sogar den von den rascher polymerisierenden Proben nach ihrer Wärmebehandlung erreichen Grad. Da eine grössere Brinellhärte einem grösseren Polymerisationsgrad entspricht, stimmen unsere Resultate mit der Tatsache vollkommen überein, dass eine raschere Reaktion zu einem Produkt geringeren Polymerisationsgrades führt.

Die aus den Brinellhärtewerten gezogenen Schlussfolgerungen werden auch durch unsere in Vorhandensein verschiedener Initiatorenmengen durchgeführten Untersuchungen bewiesen.

Benzoylperoxydmenge in %	Zur Härtung notwendige Zeit Minuten	Härte in H_B nach erfolgter	
		Polymerisation	Wärmebehandlung
1,96	800	9,3	15,0
4,92	600	11,8	14,2
7,82	450	12,0	13,9

Bei der Bestimmung der aktivierenden Wirkung von Dimethylanilin wurde das Merck'sche monomethylanilinfreie Produkt angewendet. Die

Mittelwerte der bei unseren Parallelversuchen gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabellen Ia und b zusammengefasst.

Tabelle Ia

Benzoylperoxydmenge in %	Dimethylanilinmenge in %	Zur Härtung notwendige Zeit, Minuten	Härte in H_B nach erfolgter	
			Polymerisation	Wärmebehandlung
1,98 ±0,02	Ohne Aktivator	800	9,4	15,2
	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	700	11,5	11,9
	9,4	720	11,3	12,9
	14,0	730	11,4	14,1
	47,0	750	9,8	15,0
	110,0	830	9,4	15,8

In der Tabelle Ia und Fig. 1a sind Versuchsergebnisse angeführt, welche bei der Anwendung von 1,98±0,02% Benzoylperoxyd gewonnen wurden. Aus ihnen ist zu entnehmen, dass bei einer Dimethylanilinkonzentration von 0,5—$-1{,}10 \cdot 10^{-3}$% die zur Härtung notwendige Zeitdauer und die nach der Wärmebehandlung gemessenen Brinnelhärtenwerte ein Mindestmass, hingegen die Brinellhärtenwerte nach einer Polymerisation einen Höchstwert aufweisen. Die in Tabelle Ib und Fig. 1b dargestellten, bei der Anwendung von 4,96 ± 0,02% Benzoylperoxyd gewonnenen Werte zeigen bei einer Dimethylanilin-Konzentration von $1{,}2 \cdot 10^{-3}$% dieselben Erscheinungen. Hier sei erwähnt, dass bei Anwendung von weniger als 2% Benzoylperoxyd, laut unseren

Tabelle Ib

Benzoylperoxydmenge in %	Dimethylanilinmenge in %	Zur Härtung notwendige Zeit, Minuten	Härte in H_B nach erfolgter	
			Polymerisation	Wärmebehandlung
4,96 ±0,02	Ohne Aktivator	620	11,8	14,3
	$9{,}5 \cdot 10^{-4}$	490	12,5	13,8
	10	480	12,9	13,5
	15,5	480	13,0	13,6
	17	490	12,8	13,5
	19	500	12,4	14,0
	21	520	12,4	13,5
	25	540	12,4	13,6
	32	550	12,3	13,8
	53	700	10,9	15,3
	110	760	10,6	15,8

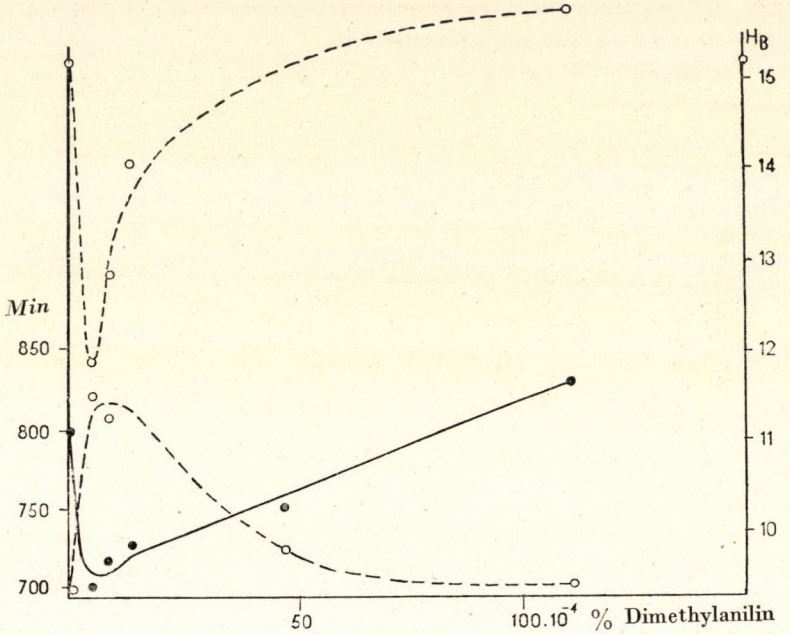

Min
850
800
750
700
50
100.10⁻⁴ % Dimethylanilin
HB
15
14
13
12
11
10

Fig. 1/a

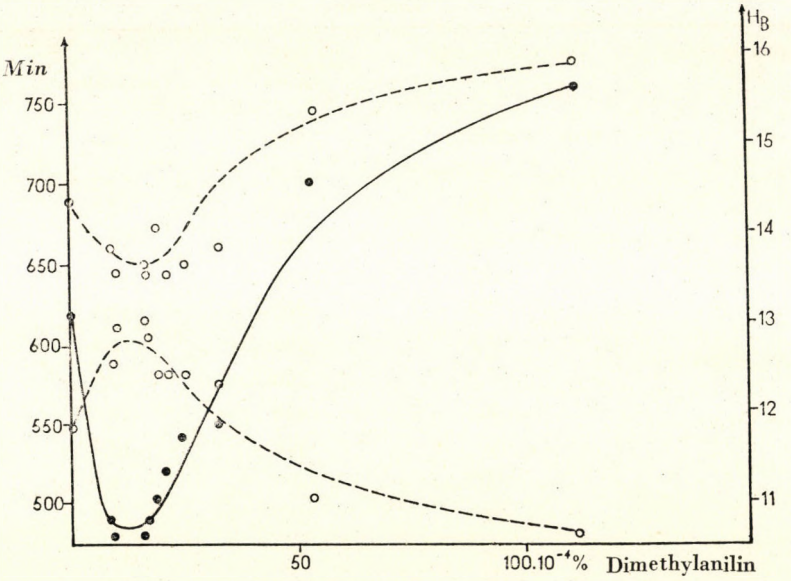

Min
750
700
650
600
550
500
50
100.10⁻⁴% Dimethylanilin
HB
16
15
14
13
12
11

Fig. 1/b

Messungen, die aktivierende Wirkung verschiedener Amine bei 20—37° im Versuchsdauer nicht mehr nachzuweisen ist.

Die aktivierende Wirkung von Diäthylanilin wurde als besser gefunden, wie jene von Dimethylanilin. Unsere Versuchsergebnisse sind in Tabelle II und Fig. 2 zusammengefasst. Die optimale Diäthylanilinkonzentration beträgt um 10^{-3} %.

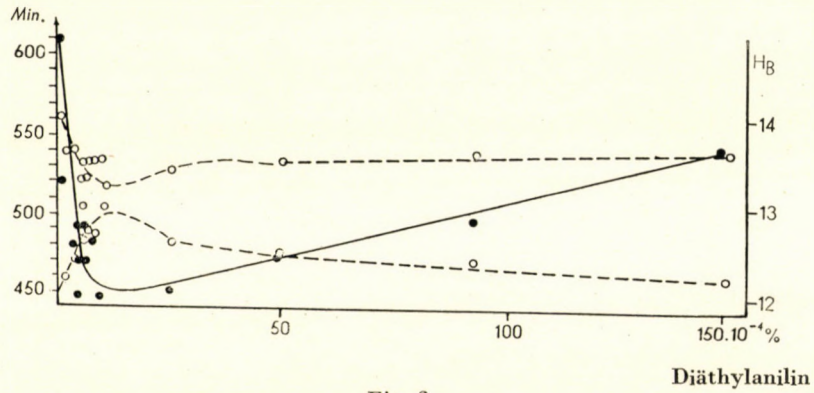


Fig. 2

Dem Befund gemäss nimmt die aktivierende Wirkung von Triäthylamin eine Mittelstellung zwischen jener von Dimethylanilin und Diäthylanilin ein. Die Versuche wurden mit wasserfreien Triäthylamin durchgeführt. Die Ergeb-

Tabelle II

Benzoylperoxydmenge in %	Diäthylanilinmenge in %	Zur Härtung notwendige Zeit, Minuten	Härte in H_B nach erfolgter Polymerisation	Härte in H_B nach erfolgter Wärmebehandlung
4,96 ±0,04	Ohne Aktivator	600	12,0	14,0
	$0{,}97 \cdot 1^{-4}$	520	12,2	13,6
	3,4	490	12,4	13,6
	4,7	450	13,0	13,3
	4,9	480	12,6	13,3
	5,4	500	12,7	13,5
	5,6	480	12,8	13,5
	6,0	500	12,7	13,5
	8,3	490	12,7	13,5
	10	450	13,0	13,2
	25	460	12,6	13,4
	49	480	12,4	13,5
	92	500	12,4	13,6
	148	550	12,2	13,6

nisse sind in Tabelle III und Fig. 3 dargestellt. Als optimaler Konzentrationswert wurde auch hier um 10^{-3}% ermittelt.

Tabelle III

Benzoylperoxydmenge in %	Triäthylaminmenge in %	Zur Härtung notwendige Zeit, Minuten	Härte in H_B nach erfolgter	
			Polymerisation	Wärmebehandlung
	Ohne Aktivator	620	11,6	14,3
	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	550	11,9	13,8
	1,9	500	12,4	13,3
	2,2	500	12,3	13,5
	4,0	490	12,6	13,3
	5,0	480	12,9	13,3
4,91 ±0,03	5,9	480	12,8	13,1
	7,9	480	12,9	13,1
	9,9	470	12,9	13,1
	10,0	480	12,8	13,1
	26,0	520	12,1	13,4
	52,0	580	11,8	13,8
	105,0	620	11,5	14,0

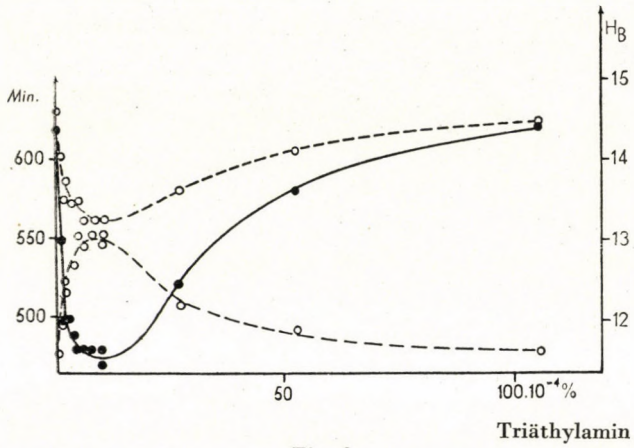


Fig. 3

HORNER und SCHWENK [5] geben an, dass das Pyridin das Benzoylperoxyd nicht aktiviert; wir fanden jedoch, dass Pyridin die Spaltung von Benzoylperoxyd zu freien Radikalen aktiviert und hiedurch die Polymerisation beschleunigt. Diesbezügliche Versuchsergebnisse sind in Tabelle IV und Fig. 4 zusammengefasst; ihnen entsprechend liegt die optimale Pyridinkonzentration bei $0{,}5-1{,}5 \cdot 10^{-3}$%.

Tabelle IV

Benzoylperoxydmenge in %	Pyridinmenge in %	Härtedauer Minuten	Härte in H_B nach erfolgter Polymerisation	Wärmebehandlung
4,95 ±0,05	Ohne Aktivator	620	11,9	14,3
	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	450	12,4	13,9
	2,7	440	12,6	14,0
	5,3	420	13,6	14,2
	10	430	13,1	14,0
	25	440	13,2	13,9
	52	450	13,2	13,9
	105	520	12,1	13,4

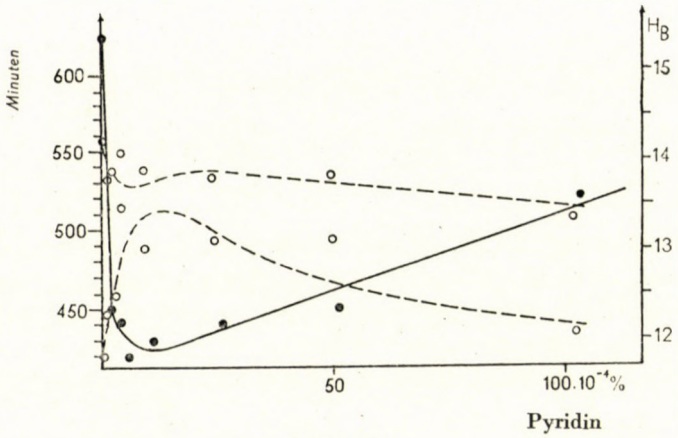


Fig. 4

Es wurde versucht die Feststellungen von WHITBY und Mitarbeiter auf weitere Beispiele zu erweitern. Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit Anwendung von Diphenylamin, 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin und 2,4-Diamino-4'-methoxydiphenylamin durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle Va, b, c und in den Figuren 5a, b, c enthalten.

Aus den Tabellen Va, b, c ist zu ersehen, dass Diphenylamin eine sehr geringe aktivierende Wirkung besitzt ; diejenige von 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin ist bereits besser, hingegen zeigte das 2,4-Diamino-4'-methoxy-diphenylamin die beste aktivierende Wirkung von allen durch uns untersuchten Verbindungen. Werden die beiden letzten Verbindungen in grösseren Mengen als 10^{-2}% angewendet, so üben sie unseren Erfahrungen nach eine ausgesprochen inhibierende Wirkung aus.

Am Beispiel von Diphenylamin und seiner Derivate ist es gut ersichtlich, dass verschiedenartige Aminogruppen die aktivierende Wirkung in grossem

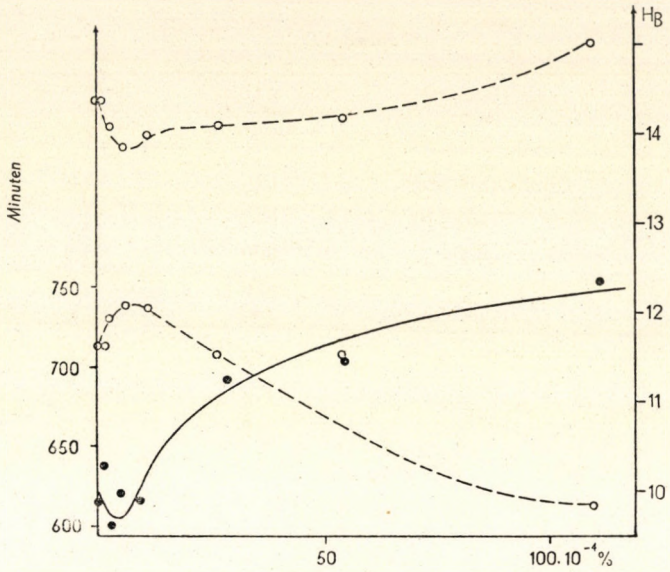


Fig. 5/a **Diphenylamin**

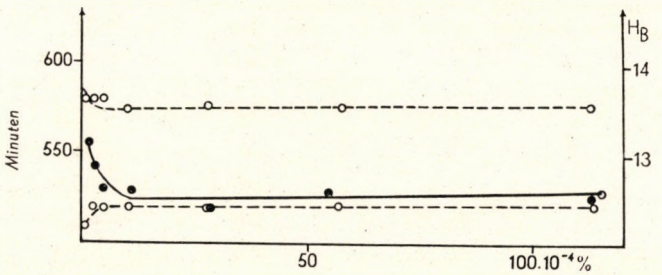


Fig. 5/b **4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin**

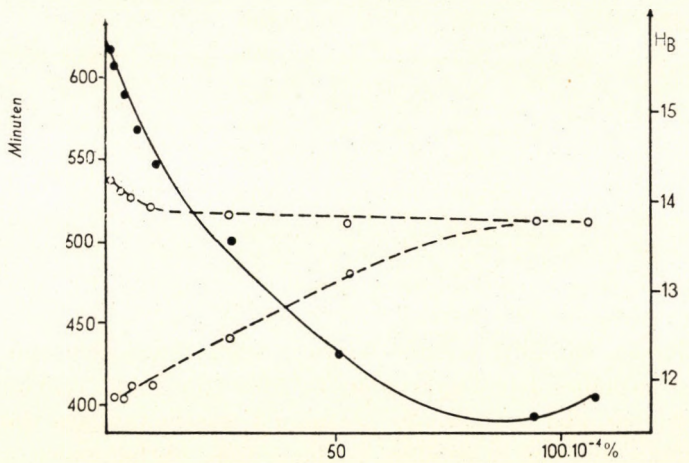


Fig. 5/c **2,4-Diamino-4′-methoxy-diphenylamin**

Tabelle Va

Benzoylperoxydmenge in %	Diphenylaminmenge in %	Zur Härtung notwendige Zeit, Minuten	Härte in H_B nach erfolgter	
			Polymerisation	Wärmebehandlung
4,95 ±0,05	Ohne Aktivator	620	11,6	14,3
	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	640	11,6	14,3
	2,8	600	11,9	14,0
	5,5	620	12,0	13,8
	11	620	12,0	13,9
	26	690	11,5	14,0
	53	700	11,5	14,1
	108	740	9,8	14,9

Tabelle Vb

Benzoylperoxydmenge in %	4-Amino-4' methoxydiphenylaminmenge in %	Zur Härtung notwendige Zeit, Minuten	Härte in H_B nach erfolgter	
			Polymerisation	Wärmebehandlung
4,95 ±0,05	$0{,}98\ 10^{-4}$	560	12,2	13,6
	2,8	540	12,4	13,6
	5,4	530	12,4	13,6
	11	530	12,4	13,5
	28	520	12,4	13,5
	56	530	12,4	13,5
	112	530	12,4	13,5
	132	600	11,6	14,2
	243	700	11,4	14,9
	501	950	9,0	15,9
	960	2500	—	—
	2220	4000	—	—
	4780	5000	—	—
	9660	5500	—	—

Masse beeinflussen. Die aktivierende Wirkung wächst von dem eine sekundäre Aminogruppe enthaltenden Diphenylamin, über das eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthaltende 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin, bis zu dem zwei primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthaltenden 2,4-Diamino-4'-methoxydiphenylamin an.

Tabelle Vc

Benzoylperoxydmenge in %	2,4-Diamino-4' metoxy-diphenylamin-Menge in %	Zur Härtung notwendige Zeit, Minuten	Härte in H_B nach erfolgter	
			Polymerisation	Wärme-behandlung
4,95 ±0,05	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	620	11,8	14,2
	2,9	590	11,8	14,1
	5,3	570	11,9	14,0
	10	550	11,9	13,9
	26	500	12,4	13,8
	52	430	13,1	13,7
	94	390	13,7	13,7
	105	400	13,7	13,7
	197	460	13,0	13,7
	423	630	11,8	14,3
	846	730	11,4	14,5
	2050	850	9,1	15,9
	4000	1000	—	—
	8140	4000	—	—

Zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisations wurde aus der Benzollösung das entstandene Polymer nach einer von STAUDINGER [12] und SCHULZ [13] ausgearbeiteten Methode gefällt. Nach Verdünnen mit Benzol der bei 37°, durch 220-minütiger Polymerisation gewonnenen Monomer enthaltenden Polymerlösung wurde das gebildete Polymerisationsprodukt mit Benzin (Sdp: 50—70°) gefällt. Der Niederschlag wurde filtriert, bei 80° getrocknet und das Gewicht des erhaltenen Polymeren bestimmt.

Die Versuche wurden in zugeschmolzenen Reagenzgläsern, mit 5,00% Benzoylperoxyd und mit optimaler Menge der untersuchten Aktivatoren durchgeführt. Nach 220-minütiger Polymerisation wurden die Reagenzgläser unter fliessendem Wasser abgekühlt, geöffnet und ihr Inhalt rasch aufgearbeitet. Im Anfangsstadium der Reaktion konnten folgende Gesamtreaktionsgeschwindigkeiten gemessen werden:

Aktivator pro 10^6 Molen des Monomeren in Molen		Menge des Polymeren in %	V_{Br} (l. gmol.$^{-1}$-sec.$^{-1}$)
Ohne Aktivator:	—	6,5	$4{,}65 \cdot 10^{-5}$
Diphenylamin:	6	6,7	4,79
4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin:	14	7,3	5,25
Dimethylanilin:	12	7,8	5,58
Triäthylamin:	17	7,9	5,67
Diäthylanilin:	5	8,1	5,81
Pyridin:	6	8,4	6,05
2,4-Diamino-4'-methoxy-diphenylamin: ..	44	10,7	7,07

Die Versuchsergebnisse stimmen mit der Feststellungen von HAGGER überein, wonach aus der, vor und nach der Wärmebehandlung gemessenen

Brinellhärte auf die Härtedauer, also auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf den Verlauf der Polymerisation zu schliessen ist.

Die durchgeführten Versuche ergeben, dass die angewandten Systeme zwar genügend wirksam sind, die entsprechenden Werte der Literatur für Sulfinsäuren jedoch nicht erreichen.

Die Verfasser sprechen Professor DR. RUDOLF BALLÓ sowohl für sein stetiges Interesse als auch dafür, dass er die Durchführung dieser Versuche ermöglicht hat, ihren Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Blockpolymerisation von Methylmethacrylat wurde ein Verfahren mit Initiator-Aktivator-Systemen ausgearbeitet, mit dessen Hilfe die Polymerisation bei 37° durchführbar ist. Zwischen der gemessenen Brinellhärte und der Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation konnte ein Zusammenhang festgestellt werden. Die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion wurde zu Anfang der Polymerisation bestimmt. Auf Grund der Ergebnisse wurde die Polymerisation-beschleunigende Wirkung der studierten verschiedenen Initiator-Aktivator-Systeme miteinander verglichen.

Es wurde festgestellt, dass sich die angewendete Amine sowohl ihrer optimalen Konzentrationen, als auch ihrer, bei diesen Konzentrationen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ausgeübten beschleunigenden Wirkung nach, voneinander unterscheiden. Das Benzoylperoxyd-aminsystem wies keine aktivierende Wirkung auf, falls das Peroxyd in einer Konzentration von kleiner als zwei Prozent zur Anwendung gebracht wurde.

LITERATUR

1. R.G.R. BACON: Trans. Faraday Soc. **42,** 140 (1946).
2. W. KERN: Makromol Chem. **1,** 209 (1948).
3. W. H. SHEARON und Mitarbeiter: Ind. Eng. Chem. **40,** 769 (1948).
4. L. HORNER und E. SCHWENK: Angew. Chem. **61,** 411 (1949).
5. L. HORNER und E. SCHWENK: Ann. d. Chem. **566,** 69 (1950).
6. T.H. MELTZER und A. TOBOLSKY: J. Am. Chem. Soc. **76,** 5178 (1954).
7. G.S. WITBY und Mitarbeiter: Ind. Eng. Chem. **42,** 445 (1950).
8. DEGUSSA: F. P. 876279 (1941).
9. O. HAGGER: Helv. Chim. Acta **31,** 1624 (1948).
10. Österreichisches P. 163202 (1949).
11. A.J. VOGEL: Text Book of Practical Organic Chemistry II. Ed. (Longmans, London) 1951, S. 765.
12. H. STAUDINGER: Ber. **46,** 3531 (1913).
13. G.V. SCHULZ und E. HAUSEMANN: Angew. Chem. **50,** 767 (1937).

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЛИНЕАРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, I.

Блочная полимеризация метилметакрилата при 37° С с помощью окислительно-восстановительных систем

И. Мондваи и *И. Геци*

(Кафедра пластических масс и резиновой промышленности Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 9 марта 1955 г.

Резюме

Разработан метод для блочной полимеризации метилметакрилата окислительно-восстановительными системами, с помощью которых полимеризация может происходить при 37°С. Найдена зависимость между-твердостью по Бринеллю и скоростью полимеризационной реакции. Определена брутто скорость реакции в начале полимеризации и на

основании этого сопоставлены действия изученных разных окислительно-восстановительных систем, ускоряющих полимеризацию.

Установлено, что оптимальная концентрация примененных аминов и — в этой концентрации — их ускоряющее влияние на скорость полимеризации являются разными. При применении перекиси бензоила в количестве меньше двух процентов, активирующего действия аминов не было обнаружено.

SYNTHETIC LINEARY POLYMERS, I.

Block Polymerisation of Methyl Methacrylate at 37° with the Use of Initiator-Activator Systems

I. Mondvai and *I. Géczy*

(Department of the Industry of Plastics and Rubber, Technical University, Budapest)

Received March 9, 1955

Summary

A method was evolved for the block polymerisation of methyl methacrylate with the use of initiator-activator systems, affording polymerisation to be carried out at 37°. A correlation was found between the measured degrees of Brinell hardness and the reaction rates of polymerisation. The overall reaction rate was determined at the start of polymerisation, the obtained values serving as a basis for comparing the polymerisation-accelerating effects of the different initiator-activator systems studied.

It was found that the applied amines have different optimal concentrations. The accelerating effect on the rate of polymerisation in these optimal concentrations proved to be different as well. No activating action of the amines was observed when using benzoyl peroxyde n quantities below 2%.

Imre MONDVAI
István GÉCZY } Budapest, XI., Műegyetem

TITRATION OF SILVER AND IODIDE IONS, RESPECTIVELY, WITH AN END POINT INDICATION BY REVERSIBLE REDOXY-ADSORPTION, I.

J. BOGNÁR and O. JELLINEK

(Department Nr. II for Chemistry, Technical University M. Rákosi for the Heavy Industry, Miskolc)

Received March 10, 1955*

The present investigations started from the observation that on adding a few drops of a silver nitrate solution to a dilute iodine solution in the presence of diphenylamine as indicator, the charateristic blue oxydation product of diphenylamine instantaneously appears. This indicates that iodine is capable of oxidizing diphenylamine to diphenyl-benzidine violet in the presence, respectively, under the action of silver nitrate. On adding, however, iodide solution in excess to the system, the blue colour disappears. Attempts to apply diphenylamine this way as a redox-indicator at the argentometric titration of iodide in the presence of minute amounts of free iodine did not lead to satisfactory results. Although the indicator indicated the end point as expected, the indication was not distinct enough. Tests with derivatives of diphenylamine (diphenylbenzidine and diphenylamine sulphonic acid, respectively) did not offer better results, either.

In the course of further investigations certain redox-indicators from among triarylmethane derivatives proved perfectly suited for the purpose in question. From these derivatives the present paper deals with xyleneblue VS (Bayer), the mechanism of indication of which was studied the first time by the authors. According to results obtained, the action of indicators of this type showed a close connection with adsorption phenomena, their behaviour completely corresponding to that of a reversible redoxy-adsorption (redox-sorption) indicator.

It is a long known fact [1] that at the titration by silver nitrate of a neutral solution of iodide or one slightly acidified with sulphuric acid, iodine and starch may be used as indicators because the intensive blue colour of iodine-starch rapidly disappears in the end point. According to KOLTHOFF [2] the partial hydrolysis of iodine in an aqueous solution follows the equation

$$3\,I_2 + 3\,H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^+ \qquad (1)$$

The equilibrium constant is extremely small : $3{,}8 \cdot 10^{-49}$ at 18°, this indicating

* Presented June 15, 1956 by L. ERDEY

that in a slightly acid solution the equilibrium is shifted strongly in the direction of the lower arrow, so that the hydrolysis of iodine cannot be detected by analytical procedures. However, equilibrium is expected to shift in the direction of the upper arrow when a silver salt is added to the system, since iodide ions are then removed from the solution.

PONNDORF stated [3] that at the end point when the blue colour of iodine-starch disappears the solution contains yet free iodine. He presumed that the above hydrolysis cannot proceed completely but in an alkaline solution. In a neutral medium a partial hydrolysis is supposed to occur whereas in an acid solution no iodate may be present at the change of colour. PONNDORF explains this phenomenon, on the basis of the observation of MYLIUS, by presuming that besides starch and iodine also the presence of iodide ions is essential to the formation of the blue adsorption compound, this colour disappearing when, on addition of silver nitrate, iodides are removed from the solution. However, KOLTHOFF demonstrated by potentiometry the formation of iodates at the end point [4].

These phenomena, mainly the hydrolysis of iodine under the action of silver ions seemed to be closely connected with the mechanism of the redox-indicators discussed. Titrating iodides in the presence of very minute amounts of free iodine and xyleneblue as indicator, the adsorbed indicator is quickly oxidized at the end point although due to its relatively high transition potential (0,81 v. referred to a normal calomel electrode) iodine is not capable of oxidizing the indicator. On addition of excess iodide, the indicator will be reduced. The present investigations showed, however, no correlation to exist between the action of the indicator and the formation of iodate ions. Namely, neither iodate nor iodic acid are capable (as solutes or as substances adsorbed by the precipitate) of oxidizing the dye or the dye adsorbate. Under the given conditions the hydrolytic decomposition expressed by equation (1) proved unsuited to offer a satisfactory explanation for the mechanism of the redox indicator.

These observations turned our attention primarily to the study of the basic phenomenon, *i. e.* the behaviour of iodine in this reaction.

1. Hydrolysis and autoxidation of iodine, respectively, in the presence of silver ions

When adding iodine solution to a solution of excess silver nitrate, iodine disappears under the formation of silver iodide. The colour of iodine disappears at the titration of iodine solution with silver nitrate at the end point of reaction with minute excess of silver. This behaviour of iodine is apparently due to its hydrolysis. However, the hydrolytic decomposition of iodine may follow — in addition to reaction (1) — also the route :

$$I_2 + H_2O \rightleftarrows IOH + I^- + H^+ \quad (2)$$

When examining the behaviour of the adsorbate xyleneblue-silver iodide as a redox indicator, the assumption of a hydrolytic decomposition leading to the formation of iodine(I)hydroxide was to be preferred for preponderating reasons. However, it is questionable whether reaction (2) takes place parallel with reaction (1), namely the formation of iodate may be presumed to proceed also through IOH, according to the equation :

$$3\,IOH \rightleftarrows IO_3^- + 2\,I^- + 3\,H^+ \quad (3)$$

According to earlier data of literature, R. L. TAYLOR [5] was the first in proving the formation of unstable iodine(I)hydroxide at the reaction of silver nitrate and an aqueous solution of iodine. H. S. TAYLOR [6], in turn, showed that silver ions as catalysts promote this decomposition. The process has not been investigated so far from the point of view of reaction kinetics.

The first aim set consisted in proving also quantitatively that iodates form — instead of reaction (1) in a direct way — according to reaction (3). To start with, a quantitative method of determination was required for measuring IOH and IO_3^- in the presence of each other, under experimental conditions adjustable to the conditions of the aforementioned titration.

The phenol difference method [7] was tested first. Namely, phenol binds IOH quickly under formation of stable water-soluble iodine compounds. Thus, iodine liberated from iodate may be titrated with thiosulphate. When also the quantity of iodine liberated by IOH and IO_3^- in another sample free of phenol is titrated, the content of iodate and of hypoiodous acid may be calculated from the results of both titrations. It seemed to be of advantage that the method may be applied in both neutral and acid solutions, in contrast to other processes offering determination of IOH only in an alkaline solution.

The first series of experiments was carried out by titrating a solution of potassium iodide of known iodine content with silver nitrate solution until iodine completely disappeared, and measuring the quantity of iodate and IOH, respectively, at different intervals calculated from the moment of the total conversion of iodine.

The determinations were carried out as follows :

10 ml of a 0,1 *N* solution of potassium iodide (0,01 *N* as referred to iodine) was titrated in a titrating flask with ground glass stopper by a 0,1 *N* silver nitrate solution, until a silver excess required for the hydrolysis of iodine was secured. The quantity of silver nitrate solution added this way was 11,0 ml indicating a 1 : 1 ratio of concentration of free iodine and of excess silver ions, respectively. To avoid local overtitration, the solution of silver nitrate was dropwise added under stirring (excepting the last ml). Prior to titration, the sample was diluted with water up to a total volume of 200 ml at the end point. The iodine-free solution with precipitate (including silver iodide as a colloidal solute) was then treated with 5 ml of a 5% solution of phenol, solid potassium iodide and 5 ml of a 10% solution of sulphuric acid added, and then the iodine liberated by iodate titrated with a 0,01 *N*-solution of sodium thiosulphate, using starch as indicator.

As phenol instantaneously bound IOH, the reaction was stopped and this made it possible to follow the progress of the conversion of IOH. After completion of the hydrolysis of iodine, samples were allowed to stand for the given periods without shaking. All measurements were conducted at 20,0°.

Titrations under identical conditions were carried out also without the application of phenol. The fact that in tests free from phenol, iodine added was exactly recovered thus in any phase of the conversion into IOH and iodate, respectively, proved that the accuracy of the iodometric titration was not affected by the silver iodide precipitate. (This, however, seemed questionable due to silver iodide yielding a soluble complex with thiosulphate.) In addition to that, the above observation proves as well that the possibly presumable decomposition

$$2\,IOH = 2\,I^- + 2\,H^+ + O_2$$

cannot take place either.

Table I

Measured : 10 ml of a 0,1 *N* solution of iodide and of a 0,01 *N* solution of iodide, respectively.
Equivalent : 10,52 ml of an about 0,01 *N* solution of sodium thiosulphate

Time elapsed min. *t*	After *t* minutes subsequent to the hydrolysis of iodine, the iodine quantity liberated by IO_3 (column I) and by IO_3+IOH (column II) consumed ml of 0,01 *N* $Na_2S_2O_3$			Percentage of IOH converted
	I		II	
	0,85	mean		
0,5	0,83	0,83		7,9
	0,85			
	1,43		10,50	
1	1,47	1,45	10,50	13,8
	1,45		10,48	
	2,56		10,51	
2	2,53	2,54	10,54	24,1
	2,54		10,49	
	4,68			
5	4,66	4,64		44,1
	4,58			
	6,50		10,50	
10	6,56	6,53	10,51	62,0
	6,54			
	7,55		10,52	
15	7,53	7,52		71,5
	7,48			
	8,06		10,51	
20	8,07	8,08	10,50	76,8
	8,13			
	8,75			
30	8,74	8,74		83,1
	8,73			

Experimental results are shown in Table I and Fig. 1, indicating that at the decomposition of iodine at the end point of titration the primary process consists in the hydrolysis of iodine to iodine(I)hydroxide according to reaction (2). Namely, no iodate may be detected in the reaction mixture at the moment when iodine disappears.* At the beginning of titration, the equilibrium is completely shifted to the left, due to the high concentration of iodides, *i. e.* transitionarily I_3^- ions are present in the solution. However, at the end point of

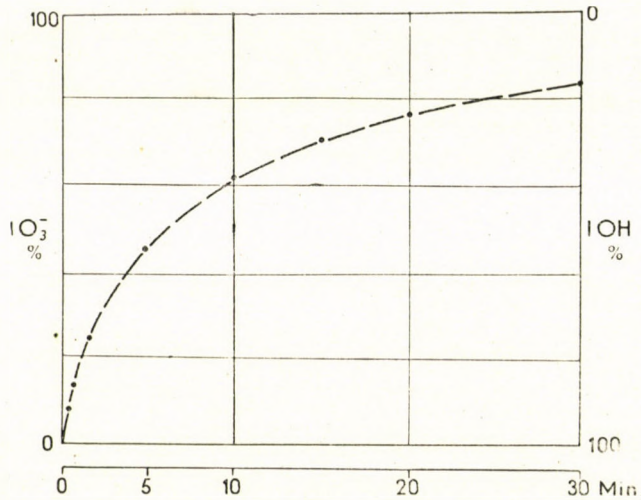


Fig. 1

titration when iodide ions are removed in form of precipitated silver iodide, reaction (2) proceeds — due to the effect of excess silver ions — at a practically extremely high rate in the direction of the upper arrow. Subsequently, the reaction of IOH formed proceeds at a measurable rate, under formation of iodate.

In connection with reaction (2) it must be taken into consideration that in a neutral solution IOH — as an amphoteric electrolyte — dissociates according to the equation $IOH = I^+ + OH^-$. Similar dissociation may with great probability be presumed [8] in an acid medium as well. The existence of I^+ cations in the system is confirmed also by the fact that in reaction (2) IOH originates from the hydrolysis of iodine cations formed of the dissociation of iodine ($I_2 = I^+ + I^-$). In an aqueous solution also free I^+ ions exists besides IOH [9].

Equation (2) indicates a trimolecular reaction referred to the decomposition of iodine(I)hydroxide. When investigating whether the experimental data of

* In this experiment, the phenol solution and the last ml of the silver nitrate solution were added in rapid succession into the titrating flask and then vigorously shaken.

Table I satisfy the solution of the differential equation of trimolecular reactions, the integral equation yielded increasing values of rate constants. When, however, the decomposition was presumed to be bimolecular, and the integrated form of the corresponding equation of rates of reaction

$$\frac{d[X]}{dt} = k([IOH]_0 - [X])^2$$

$$t = \frac{1}{k} \frac{[X]}{[IOH]_0([IOH]_0 - [X])}$$

was used for a basis of calculation, constant values of k were obtained (within the limits of experimental error). $[IOH]_0$ stands for the initial concentration of IOH, and [X] for that of converted IOH. The data of Table II refer to the decomposition of 1 mole of IOH, on the basis of the values presented in Table I, whereas Fig. 2 shows — as a function of t — the values

$$\frac{[X]}{[IOH]_0([IOH]_0 - [X])} = A$$

Table II

$t_{minutes}$	A	k
1	0,160	0,160
2	0,318	0,159
5	0,789	0,158
10	1,631	0,163
15	2,504	0,167
20	3,310	0,165
30	4,917	0,166

Thus, IOH seems to decompose at a rate defined by the differential equation :

$$-\frac{d[IOH]}{dt} = k \cdot [IOH]^2$$

valid for bimolecular reactions. Accordingly, reaction (3) may be considered as an overall reaction, the decomposition of IOH proceeding in two steps ; first iodous acid forms according to the equation :

$$2\,IOH = HIO_2 + I^- + H^+ \qquad (4)$$

which determines the rate of reaction. The formed iodous acid, in turn, rapidly continues to react under formation of iodate, according to equation

$$HIO_2 + IOH = IO_3^- + I^- + 2\,H^+ \qquad (5)$$

Both the iodide formed at the hydrolysis of iodine and the iodate naturally precipitate in form of silver iodide under the conditions described. Fig. 3 shows the decomposition of IOH as a function of pH values. The higher the concentration of hydrogen ions, the quicker the conversion of IOH into iodate.

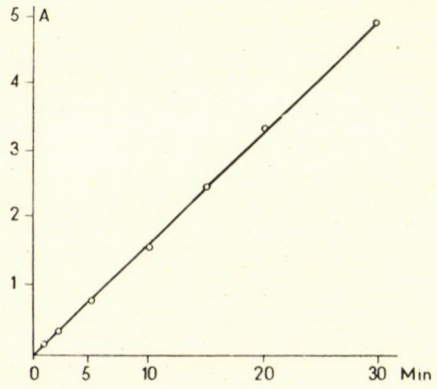


Fig. 2

The indicated values were obtained by the phenol method under the previously mentioned experimental conditions, *i. e.* when the concentration ratio of iodine and excess silver ions ranged 1 : 1. The values of pH refer to the state immediately following hydrolysis. Under these conditions, data of titrations could only be obtained up to pH 2, since at lower pH values the hydrolysis of iodine is the more suppressed the more acidic the solution. (Unhydrolysed free iodine may be detected by shaking with benzene.) This observation seems to be of importance when explaining the behaviour of xyleneblue as a redox indicator, since the indicator can act even in a strongly acidic medium at which in the point of equivalence of iodide titration no hydrolysis of iodine may practically take place. In contrast to that, the equations describing hydrolytic decomposition show that decrease of concentration of iodide encourages hydrolysis ; iodine decomposes even in an acid solution provided an appropriately greater excess of silver ions is applied at the point of equivalence of iodide titration, so as to reduce the concentration of iodide. When a solution of iodine is dropwise added to a solution silver nitrate, the colour of iodine immediately disappears even in a strongly acidic solution. However, the previous considerations refer to the conclusion that the conversion of the hydrolysed portion of I^+ ions into iodate

takes rapidly place, due to the catalytic effect of silver ions present in a great excess and to the high concentration of acid.

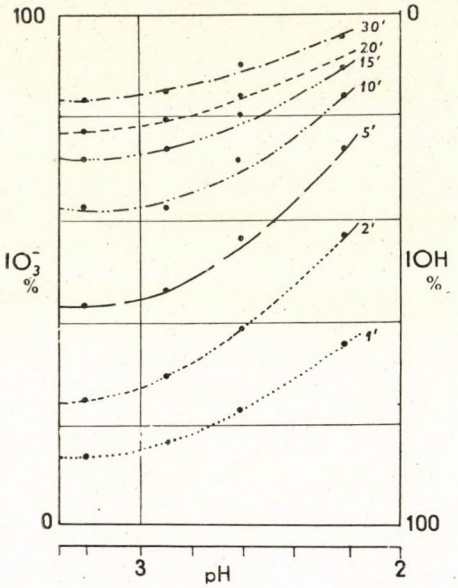
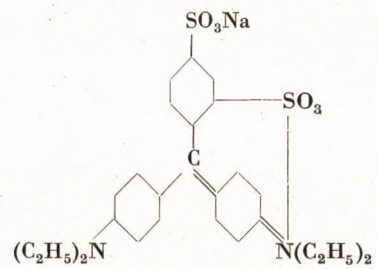


Fig. 3

2. The behaviour of xyleneblue VS as an adsorption indicator at the titration of iodide

The aqueous neutral (and alkaline) solution of xyleneblue VS changes from blue to yellow at an acid concentration exceeding 1,0 *N*.



Xyleneblue

When a slightly acidic solution of iodine is titrated with 0,1 *N* silver nitrate in the presence of xyleneblue as indicator, the dye (its „acidic" form) is adsorbed in the presence of excess iodide by the silver iodide sol with a yellow

colour whereas the surface of the precipitate rapidly flocculating at the end point adsorbs the dye as a blue coloured substance (the „alkaline" form of dye). This process proved reversible, the dye adsorbate behaving like an acid-base indicator : on adding a drop of acid the filtered precipitate turned yellow whilst it turned blue when alkali was dropped (and green, respectively, when the own colour of the precipitate was yellow). From a theoretical point of view, the behaviour of the indicator is perfectly identical with that of p-ethoxy-chrysoidine, for the mechanism of action of which was given a fundamental explanation by SCHULEK and PUNGOR [10], quite differing from the FAJANS theory.

The phenomenon is explained as follows. The formation of adsorption layers on the surface of precipitate is determined, of all ions present, by the adsorption of own ions, these being of the strongest adsorptivity. The adsorption of any further ions depends on the negative or positive charge of the inner adsorption layer thus formed. In the next adsorption zone, in addition to the ions and molecules, respectively, of the dye, protons (on the surface of the precipitates with negative charge) and OH^- ions (on the surface of precipitates with positive charge) become adsorbed as ions adsorbable the readiest. Obviously, the formation of adsorption layers depends, besides the adsorption potential of ions and molecules, also on the conditions of concentration. Accordingly, the dye may under the given conditions accept or deliver protons in the adsorption layer *i. e.* it may retain its character as an acid-base indicator even when it is adsorbed, and it is but its zone of colour change, which shifts, — in the presence of excess iodide into alkaline, in that of excess silver, into acid direction. In the point of equivalence of iodide titration, the colour change (from the „acidic" into the "alkaline" colour of dye) is due to the sudden jump in the adsorption conditions of H^+ and OH^- ions, respectively, *i. e.* the adsorbed dye indicates the end point as an acid-base indicator.*

Table III

Titration of iodide ions with 0,1 *N* silver nitrate. Indicator : xyleneblue VS

Concentration of KI	0,05	0,05	0,01	0,01	0,01	0,001	*N*
Concentration of H_2SO_4	—	2	—	—	0,01	—	*N*
Concentration of CH_3COOH	0,1	—	1	5	—	1	*N*
0,1 *N* $AgNO_3$ consumed	20,06	14,99	10,02	10,03	10,02	5,00	ml
0,1 *N* $AgNO_3$ calculated	20,04	15,02	10,01	10,01	10,01	5,01	ml

Table III shows some data of titrations of iodide solutions. When titration is terminated by shaking, the precipitate rapidly flocculates at the end point ; colour transition is not too sharp, none the less, the end point may be precisely

* Xyleneblue behaves similarly at the titration of thiocyanate ions.

determined to one drop. Acetic acid may be present in any concentration whereas the maximum tolerable concentration of strong acids is 0,05 *N*. The calculated values derive from the data of four parallel titrations using eosine as indicator.

It must be noted that no importance is attributed to the adsorption of H^+ and OH^- ions, respectively, in the mechanism of end point indication by redoxy-adsorption to be discussed later. Namely, the adsorbate xyleneblue-silver iodide is capable of action even in a strongly acid medium where the dye adsorbate cannot as an acid-base indicator indicate the end point, since the dye is adsorbed with its „acidic" colour both before and after the point of equivalence.

3. Xyleneblue VS as a redox-indicator

Xyleneblue belongs to the group of triarylmethane redox indicators discovered by KNOP [11]. In acid solutions under the action of permanganate and ceric sulphate, respectively, it shows a very sensitive transition from yellow to red (absorption maximum 509 mμ). In the presence of small amounts of an iron(II)sulphate solution the original yellow colour immediately reappears. At the end point of titration the colour of transition proved stable for a long time. Attempts to clear up the chemical nature of the oxidation compounds have so far failed. KNOP studied [11] the behaviour of this indicator at the reaction of iron and permanganate whereas its use in cerimetry was examined by BOGNÁR and NÁDLER [12].

4. Xyleneblue VS as a redoxy-adsorption indicator at the titration of iodide ions with a solution of silver nitrate

When a slightly or strongly acid solution of iodide containing some iodine and xyleneblue is titrated with silver nitrate, the end point is indicated by the dye adsorbed by the precipitate and acting as a redox indicator. Under the effect of excess silver ions the dye is oxidized and turns red. This process proved reversible in that reduction takes place with excess iodide, turning its colour to yellow.

At the interpretation of the mechanism of action of the end point indication, it appeared advisable to consider iodate to play no role in the oxidation of the dye adsorbate. When an iodine-free sulphuric acid solution of iodide is titrated in the presence of xyleneblue until silver ions appear in excess, the precipitate-adsorbate readily flocculating after attaining the end point cannot be oxidized by iodate. However, the dye-adsorbate formed under these conditions will be immediately oxidized when a solution containing IOH is added. [To this end the latter reagent is prepared by adding to a solution of iodine one of silver nitrate in a quantity just sufficient to carry out hydrolysis according (1), then immediately filtering the liquid; the filtrate contains IOH.]

It was found that IOH is capable of oxidizing the dissolved dye only when the latter is adsorbed. The red adsorbate which is oxidized under the action of excess silver immediately becomes reduced under the effect of reducing agents, as *e. g.* iron(II)sulphate.

The present experiments showed that at the titration of iodides carried out as described, the colour change of xyleneblue as a redox indicator at the end point is due to IOH formed by the hydrolysis of iodine. Prior to attaining the point of equivalence of iodide titration the silver iodide precipitate is present in the form of a sol. As mentioned before, the negative sol adsorbs the dye even in a slightly acid medium in its „acidic" (yellow) form (owing to the adsorption of H^+ ions). However, at the change of charges taking place at the point of equivalence, iodine is hydrolysed and the formed IOH instantaneously oxidizes the adsorbed dye, and turns the adsorbate red. This process occurs on the surface of precipitate coagulating immediately prior to the point of equivalence. When interpreting the end point indication it appears necessary to consider also the fact that in the presence of a minimum excess of silver (slight as it may be at all at the end point), iodine hydrolyses only in neutral or slightly acidic solution since in a strongly acidic one — depending upon the actual acid concentration — only a partial or, practically, no hydrolysis occurs at all.

When considering this phenomenon at the interpretation of the oxidation of the adsorbed xyleneblue under the effect of excess silver ions, the dissociation of iodine and the role of positive iodine ions deriving from it, respectively, should be emphasized, against iodine(I)hydroxide, its product of hydrolysis :

$$I_2 \rightleftarrows I^+ + I^- \tag{6}$$

Thus, at titrations of iodide carried out in a strongly acidic medium the adsorbed dye directly reduces the positive iodine ions

$$I^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows I^- \tag{7}$$

However, oxidation of the dye may only take place in the presence of an excess of silver ions equivalent at least to the quantity of free iodine and, respectively, of iodide formed it in the course of the reduction process. This leads obviously to a certain over-consumption of the standard solution as referred to the titrated iodide, the quantity of which is the greater the higher the amount of iodine used for indication.

To avoid over-consumption, in the present titrations the minute quantities of iodine required for the indication of end point were with the use of iodate produced in the titrated solution itself :

$$IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^+ = 3\,I_2 + 3\,H_2O \tag{8}$$

At the titrations carried with 0,1 *N* silver nitrate one drop of 0,1 *N* potassium iodate (equivalent weight 1/6 *M*), and for 50—100 ml of iodide solution 0,2—0,3 ml of a 0,1% indicator solution of xyleneblue VS were used. Remembering equations (6) and (7), it can be understood that by using just the required quantity of dye and of iodate (equivalent for oxidizing the dye) for an end point indication, then after the colour change the point of equivalence will be exceeded, theoretically, by a volume of standard solution equivalent to 1/6th part of the iodine liberated. In the case of one drop = 0,03 ml of 0,1 *N* potassium iodate, this means 1/6th part of a drop of 0,1 *N*-reference solution, an amount ranging within the error of reading. When liberating the double or triple amount of iodine, the colour change of xyleneblue will take place at a time as much before the point of equivalence as is proportional to the amount involved.

For comparison, titrations were also conducted in a way that the iodine required for end point indication was applied in form of 1 drop of a 0,1 *N* ethanolic iodine solution.* Table IV shows the accuracy of both ways of end point indication, referred to the potentiometric indication of end point.

Table IV

Consumption of 0,1 *N* $AgNO_3$ at the titration of 5,10 and 15 ml, respectively, of 0,1 *N* KI. Initial volume : 100 ml. End point indication : a) iodate-xyleneblue, b) iodine-xyleneblue

Concentration of H_2SO_4	5 ml		10 ml		15 ml	
	of 0,1 *N* KI					
	a	b	a	b	a	b
0,01 *N*	5,00	5,02	10,00	10,05	15,0	15,03
0,5 *N*	5,00	5,02	10,00	10,03	15,00	15,04
0,5 *N*	4,995	5,02	10,01	10,02	15,00	15,04
1,0 *N*	5,00	5,02	10,01	10,03	15,02	15,04
1,0 *N*	5,00	5,02	10,01	10,03	15,02	15,04
1,0 *N*	4,995	5,02	10,00	10,04	15,01	15,05
2,0 *N*	5,00	5,025	10,01	10,02	15,01	15,04
4,0 *N*	5,00	5,025	10,02	10,03	15,01	15,05
6,0 *N*	4,995	5,025	10,01	10,03	15,01	15,05
10,0 *N*	5,00	5,03	10,01	10,04	15,01	15,04
Mean value :	5,00	5,023	10,01	10,03	15,01	15,04
By potentiometric indication :	5,005		10,01		15,02	

The potentiometric end point is identical with the point of clearing up of the liquid.

Titrations were carried out throughout in a titration flask with a ground glass stopper allowing to apply vigorous shaking up to the end point. This way, namely, the precipitate will coagulate immediately before the end point, and the sharp transition from yellow to red at the point of equivalence will be observed on the surface of the precipitate readily flocculating at the end point. It can be read from the data of Table IV that — in comparison to the potentiometric end point obtained as a mean value of six titrations — the end point indication with the use of iodate-xyleneblue offers reliable data whereas that conducted with iodine-xyleneblue leads, according to the previous considerations, to over-consumption.

* Under the given conditions, with one drop amounting to 0,03 ml, the difference in the consumption of standard solution should be, theoretically 0,03 x 5/6 ml.

It is of particular interest that titration with a redoxy-adsorption end point indication may be carried out even in extremely acidic solutions. This means considerable advantage over the usual adsorption indicators. Strong acids, as nitric, phosphoric or perchloric acids did in a rather wide range of concentration not affect end point indication. Acetic acid, as already mentioned, may be present in any concentration. The indication of end point was equally sharp in both diluted and concentrated solutions. At the titration of 1000 ml of 0,0005 *N* KI, the colour change elicited by the addition of only one drop of standard solution was still readily observable.

The interfering effect of alien salts on the accuracy of end point indication was also studied. The presence of 10 g of KNO_3, of 4 g of $MgSO_4$, of 3 g of $CdSO_4 \cdot 3/8\ H_2O$ and of 10 g of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ did not interfere with the titration of 10 ml of 0,1 *N* KI in a total volume of 100 ml in 1,0 *N* H_2SO_4. Greater quantities of these salts, however, should, excepting KNO_3, not be present, nor should chlorides and bromides even in minute amounts.

Titrations were conducted also with an indication of end point by iodine-starch according to KOLTHOFF [2] in order to compare the accuracy of indication. A 0,1 *N* solution of iodide, referred to sulphuric acid was titrated in a total volume of 50 ml in the presence of one drop of 0,1 *N*-potassium iodate and 3 ml of a 0,2% solution of starch. Accepting the data of column II in Table IV for a basis of comparison, 9,98 ml (mean of 10 titrations) of standard solution was consumed, indicating that the colour of iodine-starch disappears — in accordance with the observation of KOLTHOFF — at a time preceding by 0,3% the point of equivalence.

5. Titration of silver ions by a standard solution of potassium iodide with a redoxy-adsorption end point indication

Titrations in the reversed direction, *i. e.* the titration of silver with a standard solution of potassium iodide may likewise be successfully carried out with the use of an end point indication by redoxy-adsorption.

When studying this way of end point indication at first one drop of 0,1 *N* ethanolic iodine solution was added to the solution of silver nitrate acidified by sulphuric acid and then titrated with a 0,1 *N* solution of potassium iodide in the presence of xyleneblue as indicator. Finishing titration under vigorous shaking, a sharp red-yellow colour transition could be observed on the surface of the compacted precipitate. Much to surprise, the red colour (oxidation colour of the dye) did not appear immediately at the start of titration ; it gradually developed after the required quantity of standard solution was for the most part added to the liquid. This is explained simply as follows. As may be demonstrated, at the start of titration the dye is present as a solute, its adsorption being prevented by the high concentration of silver ions. When, however, the concentration of own ions is reduced to an appropriate extent, adsorption of dye may occur. As adsorption is a prerequisite of oxidation, it can be easily understood that the oxidation colour appears but in an advanced stage of titration.

Titration proceeds in quite a similar way when in place of 0,1 *N* ethanolic iodine one drop of 0,1 *N* potassium iodate is applied for indication. Although iodate alone is not capable of oxidizing the dye adsorbate, it nevertheless may be used just like free iodine, since in the course of titration iodide ions will appear, locally, in excess and reduce iodate to iodine which latter, in the presence of excess silver, oxidizes the dye-adsorbate in the way discussed above. Thus, when using iodate, it is advisable to add the most part of titrant at once to the solution to be titrated. This is also of advantage in case of using iodine.

It is, again, to be considered what difference in accuracy the end point indication with free iodine and with iodate, respectively, may involve. When iodides are titrated with silver nitrate, the oxydation of dye adsorbate signs the end point, due to the presence of positive iodine ions originating from the dissociation of iodine. Adversely, at the titration of silver with iodides the adsorbed dye is reduced by iodide, whilst liberating iodine. Accordingly, when iodine is used for indication, the sample is to be titrated, after complete colour change, precisely up to the point of equivalence. When, however, iodate is applied for indication, an excess of iodide equivalent to 5/6 of iodate should be used, *i. e.* after the change of colour, the point of equivalence must be exceeded by an equivalent portion of titrant. In case of 0,1 *N* solutions, the difference between the two ways of end point indication amounts to 0,03 × 5/6 ml, referring

to 0,03 ml of iodine and iodate solution, respectively, provided the dye is likewise in an oxidation equivalence to iodate and iodine, respectively.

Table V shows the reproducibility and accuracy of titrations conducted in solutions of different concentration of sulphuric acid. The potentiometric end point data are mean values of 6 parallel titrations carried out in dilute solutions at 90° [13]. The influence of the nature of acid on the end points was also studied. Accurate titrations could be carried out also in solutions containing appreciable quantites of nitric, phosphoric or perchloric acids. With this latter, excellent colour transitions were attained.

Table V

Consumption of 0,1 *N* KI at the titration of 5,10 and 15 ml, respectively, of $AgNO_3$. Initial volume : 50 ml. End point indication : a) iodate-xyleneblue, b) iodine-xyleneblue

Concentration of sulphuric acid	5 ml of $AgNO_3$		10 ml of $AgNO_3$		15 ml of $AgNO_3$	
	a	b	a	b	a	b
0,2 *N*	5,03	5,005	10,03	10,00	15,02	15,01
0,2 *N*	5,03	5,005	10,03	10,01	15,04	15,00
0,2 *N*	5,03	5,005	10,03	10,00	15,04	15,01
0,5 *N*	5,04	5,01	10,04	10,01	15,04	15,00
1,0 *N*	5,03	5,00	10,03	10,00	15,04	15,01
1,0 *N*	5,035	5,005	10,03	10,00	15,06	15,02
2,0 *N*	5,035	5,01	10,02	10,00	15,03	15,00
5,0 *N*	5,035	5,01	10,03	10,00	15,04	15,01
6,0 *N*	5,03	5,01	10,03	10,01	15,05	15,02
10,0 *N*	5,03	5,005	10,03	10,00	15,02	15,00
Mean value :	5,033	5,01	10,03	10,00	15,04	15,01
Indication by potentiometry:		5,01		9,995		15,01

On testing the effect of dilution and of the presence of alien salts on the indication of end point it was found that at the titration of 1000 ml of 0,0005 *N* silver nitrate the colour change caused by one drop of titrant was still readily observable. Of alien ions, 10 g of $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 3 g of $Cu(NO_3)_2$, 3 g of $MnSO_4 \cdot 4\ H_2O$, 8 g of CH_3COONa, 10 g of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ and 10 g of KNO_3 did not interfere with the titration of 10 ml 0,1 *N* silver nitrate in 100 ml total volume, in a 1,0 *N* sulphuric acid solution. Salts of zinc, copper and manganese in amounts exceeding the above data affected accuracy.

Certain other members of the triarylmethane group — similarly to xyleneblue — proved suited for use as reversible redoxy-adsorption indicators, at both the titration of silver or iodide ions and that of zinc with iron (II) cyanide. The study of these agents will be discussed in later papers.

SUMMARY

At the titration of iodide ions with silver nitrate, xyleneblue VS adsorbed by the surface of precipitate indicates end point as an indicator of acid-base character. However, at the titration of a iodide solution containing minute quantities of iodine, xyleneblue adsorbed by silver iodide acts as a redox indicator.

In interpreting the mechanism of action of the indicator, the kinetics of the autooxydation of iodine under the effect of excess silver have been studied in connection with the argentometric titration of iodide. In the first step, the positive I^+ ions originating from the dissociation of iodine are hydrolyzed to iodine(I)hydroxyde, which latter converts through HIO_2 into iodate, at a measurable rate according to a bimolecular reaction. With increasing concentrations of acid the rate of reaction will increase. The conversion is catalysed by silver ions.

Thus, the colour change of xyleneblue as a redox indicator — occurring at the point of equivalence under the action of a minute excess of silver — may be explained by the oxidation of the dye, effected by the positive iodine ions originating from the dissociation of iodine and, respectively, by IOH as the product of its hydrolysis. The process takes place on the surface since the dye may be oxidized only in an adsorbed state.

Titration in the reversed direction *(i. e.* titration of silver ions with a solution of potassium iodide) could be carried out as well. Indication by redoxy adsorption offers an appreciable advantage of being able to conduct the titration of silver and of iodide ions, respectively, even in extremely acidic solutions and in the presence of great quantities of alien salt. When 0,1 *N* titrants are applied and the required minute amounts of iodine are produced in the solution with the use of iodate, the end point indicated at the titration of iodides coincided with that indicated by the potentiometric method. However, at the titration of silver in place of iodate iodine should be used.

LITERATURE

1. F. Pisani: Ann. mines **10**, 83 (1856); Comt. rend. **43**, 1118 (1856).
   F. Field: Chem. News **2**, 17 (1860);
   H. Vogel: Z. anal. Chem. **5**, 227 (1866).
2. I. M. Kolthoff and V. A. Stenger: Volumetric Analysis, 1947. II. 274.
3. W. Ponndorf: Z. anal. Chem. **85**, 5 (1931).
4. I. M. Kolthoff: Pharm. Weekblad **54**, 763 (1917); **58**, 917 (1921).
5. R. L. Taylor: Mem. Manchester Phil. Sic. **41**, 1 (1897).
6. H. S. Taylor: J. Chem. Soc. **103**, 34 (1913).
7. E. Schulek: Z. anal. Chem. **67**, 144 (1925/1926).
8. A. Skrabal and F. Buchta: Ch. Ztg. **33**, 1184 (1909).
9. Ch. Winther: Z. phys. Ch. **B3**, 313 (1929).
10. E. Schulek and E. Pungor: Magyar Kém. Folyóirat **65**, 11 (1950).
11. J. Knop: Z. anal. Chem. **85**, 253 (1931).
12. J. Bognár and V. Nádler: Acta Chim. Hung. **10**, 51 (1956).
13. E. Lange and R. Berger: Z. Elektrochem. **36**, 980 (1930).

ТИТРОВАНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА И ИОДИДА ОБРАТИМОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АДСОРПЦИОННОЙ СИГНАЛИЗАЦИЕЙ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ

Я. Богнар и *О. Еллинек*

(II-я Химическая кафедра Технического университета тяжелой промышленности им. Ракоши)

Поступило 10 марта 1955 г.

Резюме

При титровании иона иодида азотнокислым серебром конечная точка сигнализуется ксиленовым синим VS, адсорбированным на поверхности осадка, как кислотно-основным индикатором. При титровании раствора иодида, содержащего мелкое количество иода, ксиленовый синий, адсорбированный на иодиде серебра, действует как окислительно-восстановительный индикатор.

Для толкования действия индикатора, в связи с аргентометрическим титрованием иодида изучена кинетика аутоксидация иода, происходящего под действием избытка серебра. В начале происходит гидролиз положительных ионов J^+, полученных из диссоциации иода в гидрокись иода (1). Гидрокись иода (1) превращается в иодат через HJO_2 с измеренной по бимолекулярной реакции скоростью. С увеличением концентрации кислоты реакция ускоряется. Превращение катализуется ионами серебра.

Изменение окраски окислительно-восстановительного индикатора ксиленовый синий, происходящий под влиянием малого избытка серебра в точке эквиваленции, может быть толковано так, что краситель окисляется положительным ионом иода, полученным из диссоциации иода, или его продуктом гидролиза JOH. Процесс является поверхностным потому, что окисление красителя имеет место лишь в адсорбированном состоянии. Обратное титрование, т. е. титрование иона серебра раствором иодида калия, также является осуществляемым. Особым преимуществом окислительно-восстановительной адсорбционной индикации над всеми другими методами индикации является то обстоятельство, что титрование серебра или иодида может иметь место точно и в экстремально кислых растворах, и в присутствии большого количества посторонних солей. При использовании децинормального рабочего раствора сигнализация конечной точки совпадает с потенциометрической конечной точкой, если при титровании иодида мелкое количество необходимого иода изготовляется иодатом в титруемом растворе. При титровании серебра должно использовать иод вместо иодата.

TITRATION DES SILBER- BZW. JOD-IONS MIT REVERSIBLER REDOXY-ADSORPTIONSINDIKATION, I.

J. Bognár und *O. Jellinek*

(Lehrstuhl II für Chemie der Technischen Universität M. Rákosi für die Schwerindustrie, Miskolc)

Eingegangen am 10. März 1955.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Bei der Titration des Jod-ions mit Silbernitrat, das auf der Niederschlagoberfläche adsorbierte Xylenblau VS zeigt den Endpunkt als Säure-Basen-Indikator an. Enthält aber die Jodid-Lösung eine minimale Menge von Jod, so wirkt das absorbierte Xylenblau als Redox Indikator.

Zur Erklärung der Wirkung des Indikators wurde die Kinetik der auf Einwirkung von Silberüberschuss eintretenden Autoxydation des Jods untersucht. In der ersten Stufe, infolge der Hydrolyse des durch eine Dissoziation vom Jod entstandenen positiven Jod-Ions bildet sich Jod(I)hydroxyd, das sich mit messbarer Geschwindigkeit gemäss einer bimolekular Reaktion zu Jodat umwandelt. Die Erhöhung der Säurekonzentration zieht eine Beschleunigung der Reaktion nach sich. Das Silber-Ion wirkt hierbei katalytisch auf die Umwandlung.

Der im Äquivalenzpunkt bei geringem Silberüberschuss eintretende Farbumschlag von Xylenblau als Redox-Indikator lässt sich dadurch erklären, dass der Farbstoff, durch das — von der Dissoziation des Jods entstandene — positive Jod-Ion bzw. durch dessen hydrolytisches Produkt, das JOH, oxydiert wird. Der Effekt erfolgt oberflächlich, da die Oxydation des Farbstoffes bloss in adsorbiertem Zustand erfolgt. Die Titration umgekehrter Richtung, d. h. die Titration des Silber-Ions durch KJ-Lösung ist ebenfalls durchführbar. Ein besonderer Vorteil der Redoxy-Adsorptionsindikation besteht darin, dass die Titration von Silber, bzw. Jodid auch in extrem sauren Lösungen und in der Anwesenheit von grosser Menge fremden Salzen genau durchführbar ist. Bei der Anwendung einer 0,1 n Mass-Lösung stimmt die Endpunktanzeige mit dem des potentiometrischen überein, wenn die zu der Jodid-Titration benötigte kleine Menge an Jod in der titrierenden Lösung durch Jodat erzeugt wird. Bei der Titration des Silbers ist dagegen anstatt Jodat Jod zu verwenden.

János Bognár
Olga Jellinek
Miskolc, Egyetemváros

ESTERIFICATION CATALYZED BY ION EXCHANGERS, II

J. FODOR and Z. HAJÓS

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received March 17, 1955*

In continuation of earlier investigations [1] it was proposed to compare the rates of reactions catalyzed by ion exchangers and sulphuric acid, respectively, and to examine the mechanism of action of the processes taking place in case of certain dipthalates obtained by large scale production. When investigating the mechanism of action of esterification, it must be considered that alcohols consist of associated molecules and that, monomer alcohols are in a dynamical equilibrium with the associates. When studying alcohols WELTNER and PITZER stated [2] that methanol *e. g.* forms tetramer molecules through hydrogen bridges. This tetramer proved stable in that it was detectable even in the vapour phase. The WELTNER method of examination, however, does not distinguish between formation of tetramers and formation of an appropriate mixture of trimer, tetramer, pentamer, etc. Steric conditions encourage the formation of tetramer. The heat of association of methanol ranges 24 Kcal/mole of tetramer, in accordance with the quadruple value of heats of mixing (5,8 Kcal. per hydrogen bond) or of heats of sublimation (6,2 Kcal.) measured by other authors in solutions.

COGESHALL and associates [3] examined the association of alcohols and phenols in solutions, with the use of infrared spectroscopy. On gradually diluting the solutions of the alcohols in carbon tetrachloride, they succeeded in arriving at the monomer from the polymer molecule of alcohol through the tetramer, trimer and dimer. The association constant dimer-monomer found by them was $K = 0{,}89$ with n-propanol, 0,78 with n-butanol and 0,77 with n-octanol.

The results stated by BERMANN and associates [4] should be considered at the examination of the mechanism of action. These authors — when investigating the preparation of dibutyl phthalate — found that the first process in esterification (the formation of monoester from phthalic anhydride and butanol) is very rapid in that it is completed within 5—10 minutes under the usual conditions of reaction. It is the second phase of the reaction (the formation of diester from monoester) which requires a catalyst and a longer period.

* Presented March 23, 1956 by Z. CSŰRÖS.

Applying a quantity of catalyst usual in the industry they found the reaction to be of second order as regards the monoester.

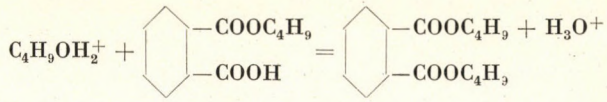
The rate of esterification is :

$$\frac{d\,(diester)}{dt} = k \cdot (monoester)^2 \cdot (C_4H_9OH^+)$$

The concentration of the cation derived from the alcohol may be considered constant, due to the high rate of the reaction

$$C_4H_9OH + H_3O^+ = C_4H_9OH_2^+ + H_2O$$

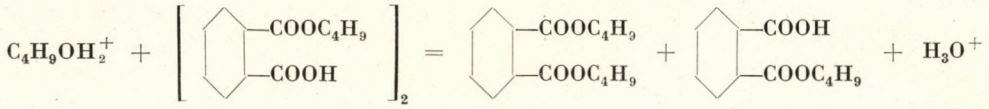
H_3O^+ is continuously regenerated by the reaction



For this reason the mentioned authors derive the formula :

$$\frac{d\,(diester)}{dt} = k' \cdot (monoester)^2$$

where the alcohol-cation considered as constant is included in k'. To confirm the experimental results, they presumed that two molecules of monoester are linked by hydrogen bridges through their —COOH groups, in a way known with the monocarboxylic acids. The dimer monoester molecule



is assumed to react with the alcohol-cation.

The above presumed mechanism was established by BERMAN and associates on the basis of experiments carried out with catalysts present in amounts usual in routine. They added a remark to the effect that the equation is valid for the medium section of the curve of conversion. Owing to the great quantities of catalyst and the rapid conversion of alcohol into alcohol-cation, the concentration of this latter may be considered really constant in the section stated.

In the present experiments, when producing dibutyl phthalate, the rate of reaction was studied as a function of the concentration of sulphuric acid and ion exchanger, respectively. When esterifying phthalic anhydride with n-butanol, the formation of monoester is completed in 5—10 minutes. Thus, in fact, it was the rate of reaction in which monoester converts into diester which was to be investigated. By varying the quantity of catalyst it was proposed to alter

the concentration of alcohol cations considered constant by BERMAN and associates. The results show (Fig. 1, Table I) that the rate of reaction rises with increasing concentrations of the catalyst. With small amounts of catalyst, an „induction period" appears in the initial section of curves plotted from the rate of reaction. The same observation was made by LEVESQUE and CRAIG [5] when esterifying butanol and oleic acid, using an ion exchanger as catalyst; they ascribed the phenomenon to the properties of ion exchanger. The present

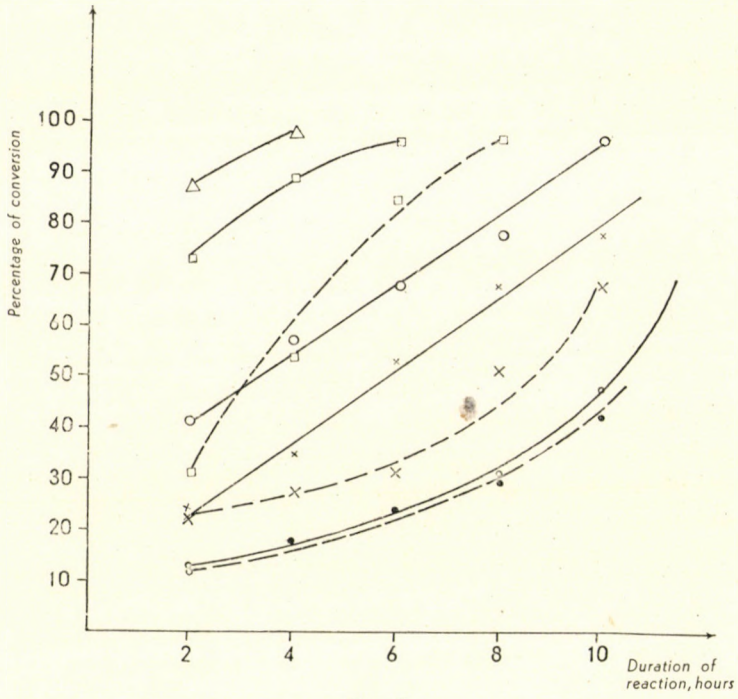


Fig. 1

— △ 0,8% H_2SO_4, — □ 0,4% H_2SO_4, - - □ 8,0% ion exchanger, — ○ 0,2% H_2SO_4, — × 0,1% H_2SO_4, - - × 2,0% ion exchanger, — ● 0,05% H_2SO_4, - - ● 1,0% ion exchanger

experimental data, however, indicate (Table II, Fig. 2) induction periods also at minute quantities of sulphuric acid catalyst and this with butanol as well as with other n-alcohols. Since the phenomenon manifested itself — in addition to heterogeneous catalyses — also in homogeneous ones, it should be ascribed in place of the heterogeneous catalyst rather to a property, or change in the property of the reacting substances. The presumption that the rapid rise of rate of reaction after formation of 30% of diester is due to the accumulation of H^+ of the —COOH group of monoester formed gradually from the anhydride must be discarded because the formation of the monoester does not require under the usual conditions of reaction more than 10 minutes, whereas the duration of induction periods observed appreciably exceeded this value.

We ascribe this phenomenon to changes in the degree of association of the alcohol and in the constant of association equilibrium, respectively. Presuming the association of alcohol to be dynamic, only the monomer alcohol is capable of reacting with the proton of catalyst and of delivering an alcohol-cation which then will react with the monoester. Obviously, this may only be observed and gain importance, when the concentration of catalyst is low

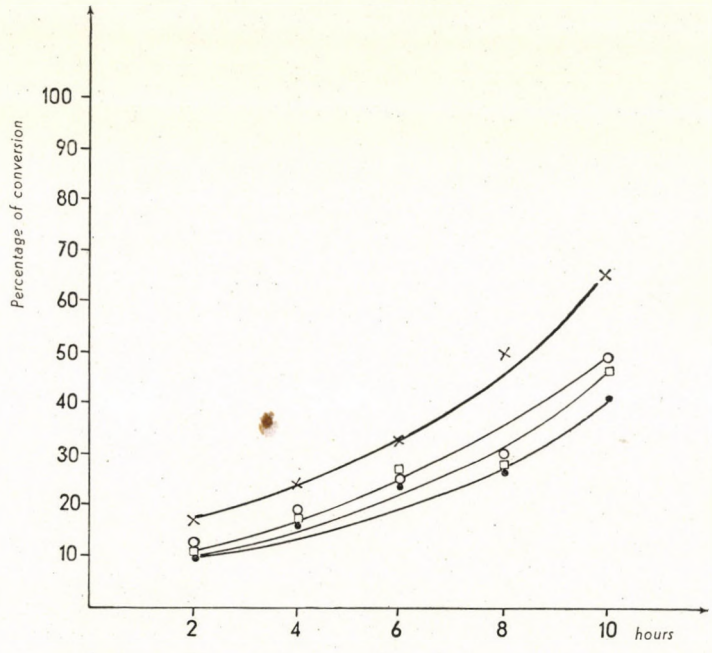


Fig. 2

● methanol, × ethanol, ○ n propanol, □ n butanol

and thus, the concentration of alcohol-cation playing a substantial role in the formation of diester may not be considered constant in the reaction.

The pure alcohol has a definite degree of association which changes to a certain extent in the reaction with phthalic anhydride, under the formation of monoester. From this point on, the course of the reaction will be examined in the present work. A further stage includes also the conversion of the system alcohol-monoester into one of alcohol-monoester-diester, the alcohol acting in both cases as a solvent in excess. The diester formed in the initial stage of the reaction affects more and more the degree of association of alcohol, attaining a maximum at about 30% diester content when the equilibrium

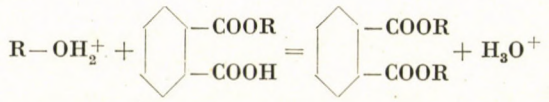
$$\text{associated alcohol} \rightleftarrows \text{monomer alcohol}$$

is shifted strongly towards the monomer alcohol, leading to increased rates of the esterifying reaction.

Accordingly, the following reactions take place in the process of esterification :

$$\text{associated alcohol} \rightleftharpoons \text{monomer alcohol (ROH)} \tag{1}$$

$$ROH + H_3O^+ \rightleftharpoons R - OH_2^+ + H_2O \tag{2}$$



(3)

This presumption is considered valid when the catalyst yields only a few protons. The formed diester shifts reaction (1) in the direction of the upper arrow, facilitating the progress of reaction (2) and increasing thereby the rate of the esterifying reaction. This action of the diester has its maximum at about 30% diester content.

To confirm this presumption, 0,165 mole of dibutyl phthalate (about 30% of diester referred to 0,5 mole of anhydride) was added to the reaction mixture of 0,335 mole of anhydride, 1,335 mole of butanol and 0,05% of sulphuric acid as catalyst (Table I: experiment 1/a). Under the action of the added 30% of diester, no induction period was observed, in contrast to experiment 1 conducted under otherwise identical conditions. From the 8th hour on (end of the induction period) the data of experiments 1 and 1/a are in accordance.

In contradiction to BERMAN and associates, we are of the opinion that in the conversion of monoester into diester under given conditions of reaction (the quantity of catalyst may have a decisive effect) also the concentration of the alcohol-cation and indirectly the degree of association of the alcohol must be considered as factors of at least as much importance as the dimer monoester. Namely, on one hand, the alkyl group of the carboxyl in ortho position represents a steric hindrance to the formation of hydrogen bridges, and, on the other hand, acids strongly substituted around the reaction centre cannot readily esterificated by the usual methods as stated by NEWMAN [6].

In further experiments the preparation of dimethyl-phthalate was attempted. In one test, benzene required for the removal of water was added at once. In another test, in turn, it was added only after diester began to form. In a third test, the temperature of the reaction was raised by 40°, benzene was added in each hour, and alcohol was given into a reaction mixture kept over the b. p. of alcohol. Fig. 3 shows the experimental data which — although not absolute values — indicate the strong increase of the rate of reaction with rising temperature. Under otherwise identical conditions this is probably due to the decrease of the degree of association of the alcohol with rising temperature. The validity of this assumption is supported also by the observation that in

a test carried out at the temperature of the azeotropic mixture (60°), almost no diester formed and anhydride was detectable even in the fourth hour.

In further experiments, on esterifying methanol, ethanol, n-propanol and n-butanol, the rates of reaction were studied. The conditions of reaction were selected in a way securing the performance of all four reactions under identical conditions. It was aimed at obtaining data on the role of association of alcohols in esterification. In reactions carried out under identical conditions the maintain-

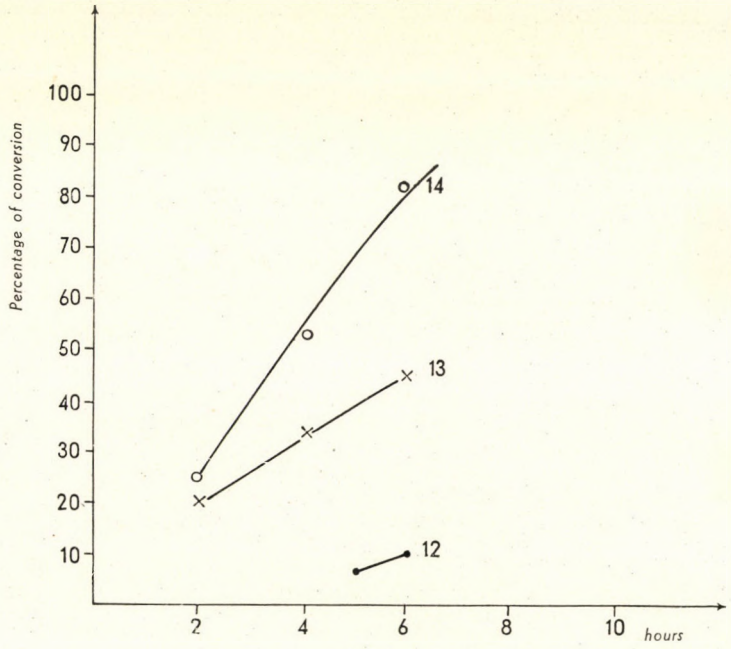


Fig. 3. (Cf. Table III)

ing of a stable temperature at which all the four esters could be produced was secured by abandoning the continuous reflux of alcohol (Fig. 2); this made the temperature of the system independent of the b. p. of alcohols. The applied temperature exceeded the b. p. of alcohols which were led below the surface of the reaction mixture at a rate slow enough to allow the temperature of the reaction mixture to be uninfluenced by the quantity of heat required for evaporation. The results are shown in Fig. 4. Comparing alcohols of carbon atom numbers 2 and 4 with those of 1 and 3, it can be seen that the rate of esterification of n-propanol is below that of methanol and that of ethanol below that of n-butanol. In the knowledge of a correlation of m. p. and degree of association some conclusions may be drawn from the m. p. of alcohols to a certain extent to the rate of esterification within the series of even and odd

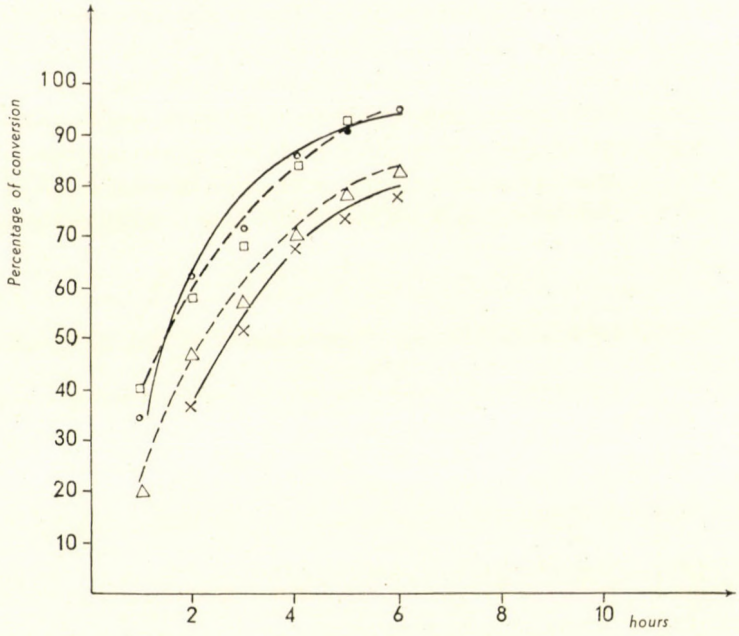


Fig. 4

— ○ methanol, — × prcpanol, — — △ ethanol, — — □ n butanol

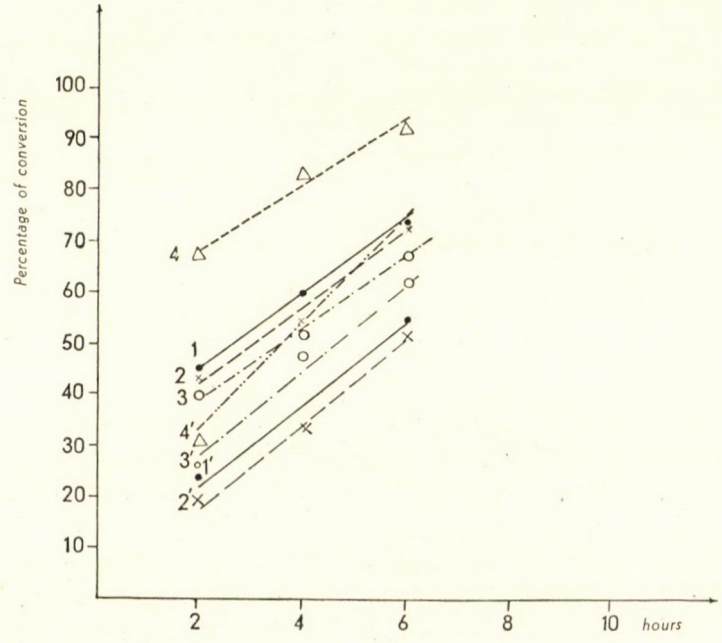


Fig. 5

1 methanol, H_2SO_4, 1′ methanol, ion exchanger, 2 ethanol, H_2SO_4, 2′ ethanol, ion exchanger, 3 n-propanol H_2SO_4, 3′ n-propanol, ion exchanger, 4 n-butanol, H_2SO_4, 4′ n-butanol, ion exchanger

numbers of carbon atoms, respectively, as shown by the following comparison of Fig. 4 with the m. p. values.

methanol	— 98°	ethanol	—112°
n-propanol	—127°	n-butanol	—79,9°

Another series of experiments dealt with the study of rates of reactions carried out in a homogeneous phase (sulphuric acid) and in a heterogeneous

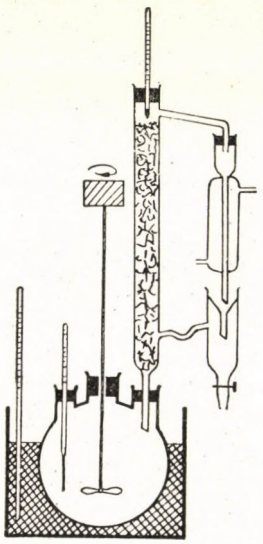


Fig. 6

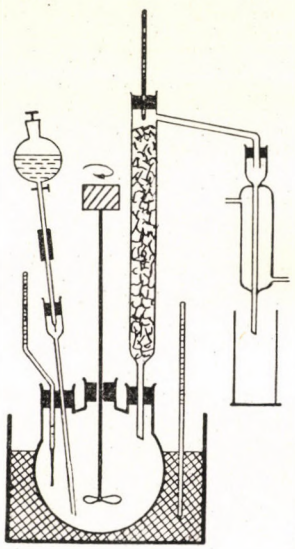


Fig. 7

one (ion exchanger as catalyst), respectively (Fig. 5). It could be stated that also in these esterifying processes rates of reaction ranged higher in homogeneous catalysis, than those in heterogeneous one.

Experimental

Substances applied

1. *Phthalic anhydride*, technical grade, purified by sublimation; ash content 0,03% anhydride content 99,2%.

2. *Methanol*, *ethanol*, *n-propanol* and *n-butanol*. Technical grade alcohols were dealt with the calcium oxide method, then waterfree alcohols prepared by the metallic magnesium process. The products contained about 0,05% water, determined by the Fischer reagent.

3. In the case of methanol benzene (puriss, grade), in the case of ethanol and n-propanol, in turn, toluene (puriss. grade) were used as dehydrating agents in the reaction.

4. *Sulphuric acid*, analytical grade, of 97,8% purity, as determined by titration.

5. *Ion exchanger*: synthetic resin Wofatit K. S., ground in a Bloch—Rosetti mill for 24 hours, screened by screens of 0,05 mm hole diameter. Calculated from this diameter, the

Table I

0,5 mole of anhydride
1,5 moles of butanol

Temperature of reaction: 130°
(in the heating bath)

Number of experiment	Catalyst used	Duration of reaction hours	Percentage of conversion
1	0,05% H_2O_4	2	12
		4	18
		6	25
		8	31
		10	47
		12	72
1/a	0,05% H_2SO_4 and 30% diester	0	30
		2	48
		4	73
		6	99
2	0,1% H_2SO_4	2	20
		4	35
		6	53
		8	68
		10	78
3	0,2% H_2SO_4	2	41
		4	57
		6	68
		8	78
		10	97
4	0,4% H_2SO_4	2	73
		4	89
		6	96
5	0,8% H_2SO_4	2	87
		4	98
6	1% of ion exchanger	2	12
		4	17
		6	24
		8	30
		10	43
7	2% of ion exchanger	2	22
		4	27
		6	31
		8	52
		10	68
8	8% of ion exchanger	2	32
		4	54
		6	85
		8	97

0,5 mole of anhydride — **Table II** — 1,5 moles of alcohol
0,05% sulphuric acid catalyst

Number of experiment	Temperature °C	Alcohol	Duration of test hours	Percentage of conversion	Notes
9	100	methanol	2	12	10 ml of benzene added each hour
			4	16	
			6	24	
			8	28	
			10	41	
10	110	ethanol	2	17	10 ml of toluene added each hour
			4	24	
			6	33	
			8	50	
			10	65	
11	120	n-propanol	2	13	10 ml of toluene added each hour
			4	19	
			6	25	
			8	32	
			10	49	
1	130	n-butanol	2	12	
			4	18	
			6	25	
			8	31	
			10	47	

0,25 mole anhydride — **Table III** — 0,2% of sulphuric acid
0,75 mole of methanol — 29 ml of benzene

Number of experiment	Interior temperature °C	Duration of test hours	Percentage of conversion	Notes
12	60	5	7	Benzene added at the beginning of the reaction
		6	10	
13	60,0—67,4	2	20	Benzene added from the 4th hour on — Apparatus 1
		4	34	
		6	50	
14	105	2	25	5 ml of benzene added per hour from the 4th hour on. — Apparatus 2
		4	53	
		6	81	

Table IV

0,5 mole of anhydride
1,5 moles of alcohol hourly 0,34% of sulphuric acid
Temperature : 125°

Number of experiment	Alcohol	Duration of test hours	Percentage of conversion	Notes
15	methanol	1	35	App. 2, 10 ml/hr of benzene added
		2	63	
		3	72	
		4	86	
		5	91	
		6	95	
16	ethanol	1	20	App. 2, 10 ml/hr of toluene added
		2	47	
		3	58	
		4	69	
		5	78	
		6	83	
17	n-propanol	2	37	App. 2, 10 ml/hr of toluene added
		3	52	
		4	68	
		5	73	
		6	77	
18	n-butanol	1	40	
		2	59	
		3	69	
		4	85	
		5	92	

resin had a surface of 920 sq. cm per gram. Subsequent to screening, the resin was activated by 10% sulphuric acid, washed until free of sulphate and dried in air. Moisture content : 48% ; "activity" : 2,2 ml 1,0 *N* KOH, referred to 1,0 g of resin, as determined by titration with 0,1 *N* KOH in the presence of phenolphthalein. End point : stable pink colour for 3 minutes.

6. *Bisdistilled dibutyl phthalate.*

Tests of the reaction

The course of the reaction was followed by taking samples in intervals of 1 or 2 hours. Samples of 5 ml were diluted with neutral alcohol to 50 ml, then 10 ml of the diluted liquid titrated, excess alkali added, saponified on the water bath under reflux condenser, then the excess alkali measured by another titration. Results were calculated by the formula :

Percentage of conversion $= \frac{b - 2a}{b} \cdot 100$ where a is the value of the first, b that of the second titration.

Table V

0,5 mole of anhydride
3 moles of alcohol

Exterior temperature : 135°
0,34% of sulphuric acid
7,7 g of ion exchanger

Number of experiment	Alcohol	Catalyst	Duration of test hours	Percentage of conversion	Notes
19	methanol	sulphuric acid	2 4 6	45 60 75	From the 4th hour 10 ml of benzene added per hour
20	methanol	ion exchanger	2 4 6	22 34 55	As in Exp. 19.
21	ethanol	sulphuric acid	2 4 6	44 55 74	From the 4th hour 10 ml of toluene added per hour
22	ethanol	ion exchanger	2 4 6	20 33 52	As in Exp. 21
23	n-propanol	sulphuric acid	2 4 6	40 52 68	As in Exp. 21
24	n-propanol	ion exchanger	2 4 6	24 48 62	As in Exp. 21
25	n-butanol	sulphurid acid	2 4 6	68 84 92	
26	n-butanol	ion exchanger	2 4 6	32 56 74	

Apparatus 1 (Fig. 6) was used for tests where no overheating of the reaction mixture was needed. In apparatus 2 (Fig. 7) the reaction mixture may be esterified under overheating, and the alcohol transferred through a dropping funnel and a capillary tube below the surface of the mixture. By an appropriate control of heating, the temperature of the oil bath applied could be maintained stable within $\pm$ 3°.

In experiment 14 methanol was not led back, using apparatus 2, the aqueous portion was separated in the separating funnel, and the methanol was transferred into the reaction mixture of 105° interior temperature.

Thanks are expressed to G. BODOR for his assistance in the experimental work.

SUMMARY

1. When preparing phthalic diesters in the presence of minute amounts of sulphuric acid or ion exchange resins as catalysts, an „induction period" may be observed, probably due to the association of alcohols. No „induction period" occurred, however, with greater quantities of catalyst. Thus, in ester formation the reaction

associated alcohol $\rightleftarrows$ monomer alcohol

and its equilibrium constant, respectively, play a substantial role. The reaction may be shifted by

a) the reaction $R{-}OH + H^+ = R{-}OH_2^+$

b) the rise of temperature, and

c) by increasing the quantity of diester (the maximum effect appearing with a diester content of 30%).

2. In contradiction to BERMAN and associates, the above interpretation is considered more probable, since the monoester may occur in the dimer state only to a limited extent, due to steric causes. On the other hand, according to NEWMAN, steric hindrances for which ortho-positioned substituents are responsible, reduce the rate of esterification of the second —COOH group.

3. Experiments carried out to produce dimethyl phthalate have shown that the rate of reaction increases to a great extent with increasing temperature probably due, under otherwise identical conditions, to the decrease of the association of alcohols. This assumption is supported by the observation that at the temperature of the azeotropic mixture (at a relatively low temperature) diester forms but in a small quantity.

4. To clear up further the correlation of the degree of association and rate of esterification of alcohols, tests have been made with methanol, ethanol, n-propanol and n-butanol. A method has been evolved for securing identical conditions (same temperature) of reaction, based on applying no excess of alcohol. Operations have been carried out above the b. p. of alcohols, leading these latters continuously back under the surface of the reaction mixture. At lower degrees of association the rates of the esterifying reaction proved to be higher when comparing alcohols of even and odd numbers of carbon atoms, respectively.

5. When preparing phthalic diesters, homogeneous catalysis seems to be more favourable.

LITERATURE

1. Z. CSŰRÖS, J. FODOR and Z. HAJÓS: Acta Chim. Hung. **2,** 45 (1952).
2. W. WELTNER and K. S. PITZER: J. Am. Chem. Soc. **73,** 2606 (1951).
3. N. D. COGESHALL et al.: J. Chem. Phys. **18,** 978 (1950).
   F. SCHMIDT: J. Research Nat. Bur. Stand. **46,** (2), 145 (1951).
4. S. BERMAN, A. MELNYCHUK and D. T. OTHMER: Ind. Eng. Chem. **40,** 1312 (1948).
5. C. L. LEVESQUE and A. M. CRAIG: Ind. Eng. Chem. **40,** 96 (1948).
6. M. S. NEWMAN: Record Chem. Progress Spring Issue 1 (1948).

ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНОГО ЭФИРА, КАТАЛИЗИРОВАННОЕ ИОНО-ОБМЕННИКАМИ. II.

Й. Фодор и *З. Хайош*

(Кафедра технологии органической химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 17 марта 1955 г.

Резюме

1. Если при получении диэфира фталевой кислоты в качестве катализатора применяется небольшее количество серной кислоты или пластмасс-ионообменных, наступает «индукционный период». Причиной насутствия «индукционного периода» является, вероятно, ассоциация спиртов. В случае присутствия большого количества катализатора «индукционный период» отсутствует. Таким образом, при образовании эфиров играет роль реакция:

ассоцированный спирт ⇄ спирт-мономер, вернее, константа равновесия указанной реакции, на величину которой могут влиять

а/ реакция $R-OH + H^+ \rightarrow ROH^+$

б/ увеличение температуры и

в/ изменение электродинамических условий реакций (большое количество диэфира).

2. В противоположность Берману и его сотрудникам надо принять вероятным вышеприведенное соображение, так как по стерическим причинам моноэфир в димерном состоянии может присутствовать, вероятно, лишь в небольшом количестве. С другой стороны, по Нюмену, скорость этерификации второй группы —COOH является медленной из-за стерического препятствия, вызванного орто замещения.

3. В серии опытов по получению диметилфталата оказалось, что скорость реакции очень сильно увеличивается с повышением температуры. При этом, по всей вероятности, играет роль уменьшение степени ассоциации спиртов. Это подтверждается тем, что при температуре ацеотропной смеси (при сравнительно низкой температуре) образуется очень малое количество диэфира.

4. Для дальнейшего подтверждения связи между скоростью образования сложного эфира и степенью ассоциации спиртов приведены опыты с метиловым, этиловым, н-пропиловым, н-бутиловым спиртами. Разработан метод для проведения опытов при одинаковых условиях (при одинаковой температуре реакции). Сущность метода заключается в том, что не применяется избытка спирта. Температура реакции была выше температуры кипения спирта, и спирты вводились непрерывно под поверхность реакционной смеси. Если известна связь между точкой плавления и степенью ассоциации, в некоторой мере возможно предсказать скорость образования сложного эфира, внутри рядов с четным и нечетным числом атома С. Если степень ассоциации меньше, то по результатам опытов увеличивается скорость реакции образования сложного эфира.

5. При получении диэфира фталевой кислоты гомогенный катализ оказывается более выгодным.

DURCH IONENAUSTAUSCHER KATALYSIERTE ESTERBILDUNG, II.

J. Fodor und *Z. Hajós*

(Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 17. März 1955

Zusammenfassung

1. Bei der in Anwesenheit von kleinen Mengen an Schwefelsäure oder an Ionenaustauschern als Katalysatoren durchgeführten Herstellung phthalsauren Diesters wurde eine »Induktionsperiode« beobachtet, die wahrscheinlich durch die Assoziation von Alkoholen verursacht wird. Bei Anwesenheit von grösseren Mengen an Katalysatoren blieb diese »Induktionsperiode« aus. In der Esterbildung scheint die reaktion

assoziierter Alkohol ⇄ monomerer Alkohol

bzw. ihre Gleichgewichtskonstante eine wichtige Rolle zu spielen. Die Reaktion kann durch

a) die Reaktion $R\text{-}OH + H^+ = R\text{-}OH^+$,

b) durch die Erhöhung der Temperatur, und

c) durch Anwendung von grösseren Mengen des Diesters (die maximale Wirkung wurde mit 30% Diester erreicht) in der Richtung des oberen Pfeiles verschoben werden.

2. Die obige Erklärung scheint richtiger zu sein, als die von BERMAN und Mitarbeiter angegebene, weil das Monoester infolge sterischer Gründe nur in untergeordnetem Masse als Dimer existieren kann. Andererseits, wie NEWMAN bestätigte, bleibt die Geschwindigkeit des Esterifizierens der zweiten —COOH-Gruppe infolge einer durch die Substitution in ortho-Stellung verursachten sterischen Hinderung niedrig.

3. In einer zur Herstellung von Dimethylphthalat herangezogenen Versuchsreihe erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Temperatur in sehr hohem Masse. Unter sonst ähnlichen Umständen kann dies wahrscheinlich der Verminderung des Assoziations-

grades der Alkohole zugeschrieben werden. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung verstärkt, dass sich bei der Temperatur des azeotropen Gemisches (also bei einer niedrigen Temperatur) beinahe gar kein Diester bildet.

4. Weitere Versuche wurden mit Methanol, Äthanol, n-Propanol und n-Butanol zur Bekräftigung des zwischen dem Assoziationsgrad und der Esterbildungsgeschwindigkeit von Alkoholen bestehenden Zusammenhanges durchgeführt. Zur Sicherung von identischen Verhältnissen (Reaktionstemperatur) wurde eine Methode entwickelt, wonach kein Alkoholüberschuss angewendet wird. Die Reaktionstemperatur bewegte sich über dem Siedepunkt der Alkohole, die kontinuierlich unter der Oberfläche des Reaktionsgemisches zugeleitet wurden.

Bei einem niedrigeren Assoziationsgrad war die Geschwindigkeit der Esterbildungsreaktion grösser, falls die Vergleichung innerhalb die Reihe der Alkohole mit einer geraden oder ungeraden Kohlenstoffatomzahl gemacht wurde.

5. Zur Herstellung phthalsaurer Diester scheint die homogene Katalyse vorteilhafter zu sein.

József FODOR
Zoltán HAJÓS
Budapest, XI. Gellért tér 4.

OXIDATION OF FURFURAL BY HYDROGEN PEROXIDE

F. KÁLLAY

(Research Institute for the Organic Chemical Industry, Budapest)

Received March 19, 1955*

Though it is customary to treat the processes of the hydrolytic cleavage, resinification, autoxidation and oxidation of furfural occurring in acidic medium as separate problems, there are several signs to show that they are in some way connected with each other. In spite of extensive research in the past, there remains much to be done to arrive at a better understanding of these reactions and the relationships among them.

According to experiments carried out in this laboratory, several furan compounds otherwise inclined to resinify in acidic medium showed no sign of resifinication with even highly concentrated mineral acids, when a sufficient quantity of some oxidizing agent was present. It was suggested by these observations that it might be of interest to obtain further information, and to develop some interpretation about ring cleavage, oxidation reactions and their interconnections. To this end, with a comparatively simple system, the transformations of furfural and hydrogen peroxide were investigated in the presence of hydrochloric or sulphuric acid, in aqueous medium.

CROSS, BEVAN and HEIBERG [1] were the first to use hydrogen peroxide for the oxidation of furfural in neutral medium with iron(II)sulphate catalyst ; the medium became acidic only by the formation of the reaction products. The main product, separated in the form of its phenylhydrazone and described as 5-hydroxy-furfural, was shown by later investigations of CLAUSON—KAAS and FAKSTORP [2] to be β-formylacrylic acid (aldehydomaleic acid). Later, CROSS *et al.* [3] completed their work oxidizing furfural with Caro's acid, where the principal products were succinic and formic acids, produced according to them by way of decomposition of the intermediate 5-hydroxy-2-furancarboxylic acid.

These authors could not detect the presence of maleic or fumaric acids, although they held the formation of these products more probable than that of succinic acid. It was proved by later investigations that oxidation of furan derivatives by acidic percompounds — as well as by several other oxidizing agents — usually takes place with the intermediate formation of the respective

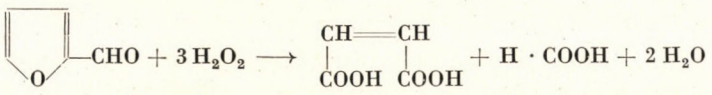
* Presented September 23, 1955 by Á. GERECS

unsaturated aldehydo-compound. *E. g.*, formylacrylic acid was isolated by BÖESEKEN [4] as the oxidation product of furfural treated with 6 to 10 per cent peracetic acid, whereas furan itself, oxidized by H_2O_2 and OsO_4 catalyst in alcoholic medium [5], gave maleic dialdehyde. Consequently, in case of the proper degree of oxidation the end product should be maleic or fumaric acid.

As compared with these findings, the formation of succinic acid by the action of Caro's acid in the experiments of CROSS *et al.* [3] can in fact be regarded as a deviation from the normal route of the oxidation.

In the course of the present investigations it has been shown, that the above anomaly does not present itself when furfural is oxidized with hydrogen peroxide in aqueous hydrochloric acid medium : from the products of the reaction a fair yield of fumaric and maleic acids can be isolated, but succinic acid is not formed at all. However, substituting sulphuric instead of hydrochloric acid, the results of the oxidation will be a mixture of succinic and maleic acids.

The oxidations performed in hydrochloric acid medium gave the impression that the reaction conformed to the following overall equation :



$$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\text{—CHO} + 3\,\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \begin{matrix}\text{CH}\!=\!\text{CH}\\ |\quad\quad |\\ \text{COOH}\ \ \text{COOH}\end{matrix} + \text{H}\cdot\text{COOH} + 2\,\text{H}_2\text{O}$$

No catalyst was used in these experiments, the temperature, the concentration of hydrochloric acid and the ratio of hydrogen peroxide being varied in the consecutive runs. The amount of formic acid to be expected theoretically, according to the above equation, could be found in most cases nearly quantitatively. However, the yields of maleic and fumaric acids isolated were only about 60%. The material necessary to complete the yields of the unsaturated acids to the theoretical, was shown in fair agreement to be formylacrylic acid ; it was, however, isolated only in the form of its phenylhydrazone. Carbon dioxide formed in these experiments only in neglibigle quantities ; no other product was found. The relative amounts of the products depended on the experimental conditions, but in all cases a good sum total was obtained.

It is to be regretted that no similarly precise account could be given as to the amount of hydrogen peroxide utilized for the oxidation. Under the prevailing experimental conditions H_2O_2 was subject also to catalytic decomposition. In order to prevent the resinification of furfural by the action of the acid, most experiments were performed with an excess of oxidizing agent. The necessary excess depended on the temperature and hydrogen chloride concentration, as shown by way of example in the data listed on page 159.

When it was attempted to use the same ratio of oxidizing agent as used by CROSS *et al.* [3] (i. e., furfural : O_2 — 1 : 1) the experiments with hydrochloric acid resulted in the resinification of a substantial part of the furfural.

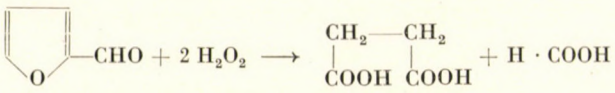
Temperature °C	Hydrochloric acid concentration	H_2O_2/furfural molar ratio	Excess of H_2O_2 (theoretical = 1)
0°	20	*min.* 7,5	2,5
20°	20	*min.* 4,5	1,5
60°	10	4,5	1,5
70°	2,5	3,6 to 3,9	1,2 to 1,3

However, even in this case some 9 per cent of the theoretically possible fumaric acid could be isolated from the reaction mixture, but no succinic acid could be detected. By this result an additional proof has been obtained to show that it is not the amount of the oxidizing agent which determines the course taken by the reaction.

The oxidation having been finished, the solution of the products was always found to contain formylacrylic acid, even when a considerable excess of peroxide had been used. This was to indicate that the compound might be more resistant towards the action of H_2O_2 and hydrochloric acid, than possibly expected from its properties described in literature. After the separation of formic, fumaric and maleic acids, a clear light yellow syrup was obtained which in its properties was exactly like the products obtained in a different way by BÖESEKEN *et al.* [4] and MILAS [6]. Indeed, even on boiling with 23 per cent H_2O_2, it was rather slowly converted into a complete mixture of fumaric and maleic acids. (This rather sluggish oxidation of formylacrylic acid may possibly be due to the fact that soon after the reaction leading to its formation it is present in the reaction mixture but in some of its associated forms.)

The ratio of maleic to fumaric acid was slightly modified according to the hydrochloric acid concentration used as with higher hydrogen chloride concentrations the formation of fumaric acid increased. As the oxidation is a quick process, and the maleic acid can be very readily isolated, the oxidation of furfural by hydrogen peroxide in aqueous hydrochloric acid may yield a convenient laboratory method for the preparation of maleic acid, notwithstanding that in the present work for this isomer yields of only about 40 per cent of the theoretical were observed. The process thus could become a complementing pair to the chlorate method of MILAS [6, 7] used for fumaric acid production.

As mentioned above, when using the equivalent sulphuric instead of hydrochloric acid, the character of the hydrogen peroxide oxidation of furfural radically changed, and became similar to that of the «unusual» result of CROSS *et al.* [3] obtained with Caro's acid, in that also succinic acid appeared among the reaction products. This reaction could be described by the following simplified equation :



Formic acid indeed occurred among the products; but there appeared also carbon monoxide and carbon dioxide. The latter — at least partly — was undoubtedly formed by way of oxidation of formic acid. Besides, maleic acid was also present (but no fumaric acid), which indicated that it was not the above process which exclusively took place.

In the experiments the concentration of sulphuric acid was varied within a wide range. It appeared that the reaction took place with a comparatively small quantity of sulphuric acid as well, though its rate diminished with decreasing concentrations of sulphuric acid, and in order to attain an adequate rate, higher temperatures were required. In the presence of sulphuric acid, succinic acid invariably formed, though its amount produced depended to a certain extent on the concentration of sulphuric acid applied, as shown by the table.

Table

Yield of succinic and maleic acids isolated as a function of the concentration of sulphuric acid (Furfural/H_2O_2 ratio 0,5 : 1,5 mol ; 20 min. boiling)

H_2SO_4/furfural molar ratio	End-concentration of H_2SO_4, per cent by weight	Yield of succinic acid, per cent	Yield of maleic acid, per cent
0,04	0,7	21,7	20,5
0,3	5	28,8	5,6
1,0	15	29,3	3,1

Increasing the concentration of sulphuric acid, the amount of succinic acid somewhat increased ; its formation at the low (*e. g.* 0,7 per cent) concentrations of sulphuric acid applied in the present experiments, however, cannot be explained by the dehydrating action of sulphuric acid, as asserted by CLAUSON—KAAS [8] and DUNLOP and PETERS [9] in case of Caro's acid.

A survey of the literature revealed sulphuric acid to exhibit an effect much related to the one experienced in this work ; electrolytic oxidation of furfural in dilute sulphuric acid gave maleic acid (through formylacrylic acid intermediate) [10, 11], whereas with higher sulphuric acid concentrations the products were maleic and succinic acids [12].

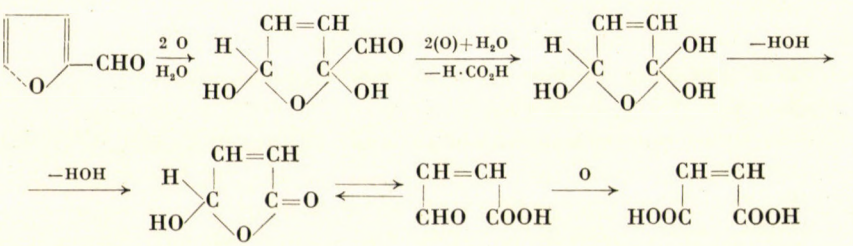
Similarly to the experiments with hydrochloric acid, also the runs with sulphuric acid were carried out in the presence of excess hydrogen peroxide. With an excess of 1,5 (*i. e.* molar ratio furfural : $H_2O_2 = 1 : 3$) the characteristic resinification of furfural could be completely avoided. However, it was observed that the necessary amount of hydrogen peroxide depended also here on the other conditions of the process, less peroxide being required with decreased acid concentrations and higher temperatures. In the presence of sulphuric acid,

there appeared a much greater tendency toward overoxidation and destruction of organic compounds, than with equivalent hydrochloric acid.

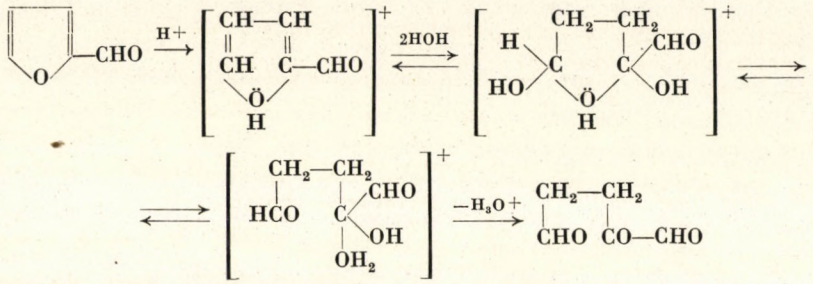
Though yields for succinic acid amounted so far to only 21 to 29%, this way of oxidizing furfural offers a quick and convenient method for the small-scale preparation of pure succinic acid.

The last group of the experiments was a proximative investigation concerning the products of the subsequent oxidation of the tarry-resinous materials which had been formed in concentrated solutions of hydrochloric acid, in the presence of insufficient quantities of hydrogen peroxide or in the complete absence of the oxidative agent. It was found natural that the dark-coloured initial products of oxidation which had been produced in the presence of an amount of hydrogen peroxide insufficient for the oxidation up to the acid-stage, yielded on subsequent oxidation with hydrogen peroxide, maleic (or fumaric) acid, since the resin formation could be regarded as an association reaction of the formylacrylic acid, similar to the reaction established by DUNLOP *et al.* [13] in connection with the autoxidation of furfural. However, much to surprise, it was observed that also the resin formed in hydrochloric acid medium in the absence of hydrogen peroxide, *i. e.* following the normal way of resinification, gave, when subsequently oxidized by hydrogen peroxide a certain amount of fumaric acid. This experience is in contradiction with the suggestions of MARCUSSON [14], according to which the initial product of resinification should be α-ketoglutaric aldehyde, $CHO—CH_2CH_2CO—CHO$, since it is obvious that the double bonds originating from the cleavage of the furan ring and found by the author of the present in the fumaric acid could not be re-formed during the oxidation, but — at least in the initial stages of resinification — remained unchanged.

The results indicate that the oxidation of furfural in aqueous acidic medium and its resinification may take place to a certain extent by some common mechanism. This would mean that the theories of oxidation, characterized as a rule by a radical-mechanism, *e. g.* :

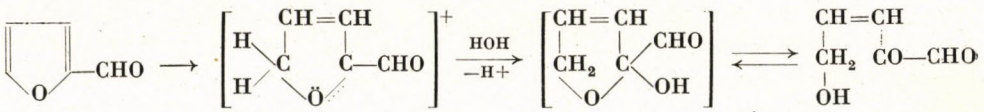


and that of the catalytic cleavage of the ring, usually described in terms of ionic mechanism, *e. g.* :



should be combined. In this respect our results and also other oxidations performed in aqueous acidic medium might be regarded in the way that the highly reactive and consequently resinifying initial products of the catalytic cleavage of the furan ring become stabilized end-products just through the action of the oxidizing agent, or reversely, the oxidation of some furan compounds, sluggish in neutral medium, becomes easy through the ring cleavage reaction taking place readily under acidic conditions.

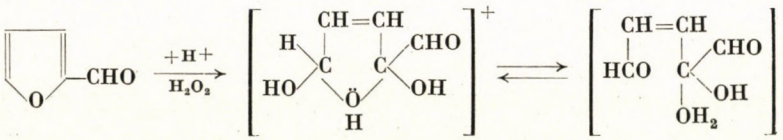
The present state of the experiments does not afford this idea to be exactly expressed in formulae ; anyhow a tentative picture is given below of these transformations, in which an important role should be assigned to the change of stability of the furan ring effected by the addition of a proton, representing the acid catalyst. The presence of double bonds in the resinous material formed without an oxidizing action is undoubtedly best interpreted, from among the existing theories, by the 1,4-water addition mechanism, regarded up to the present to be comparatively insignificant [15] :



A

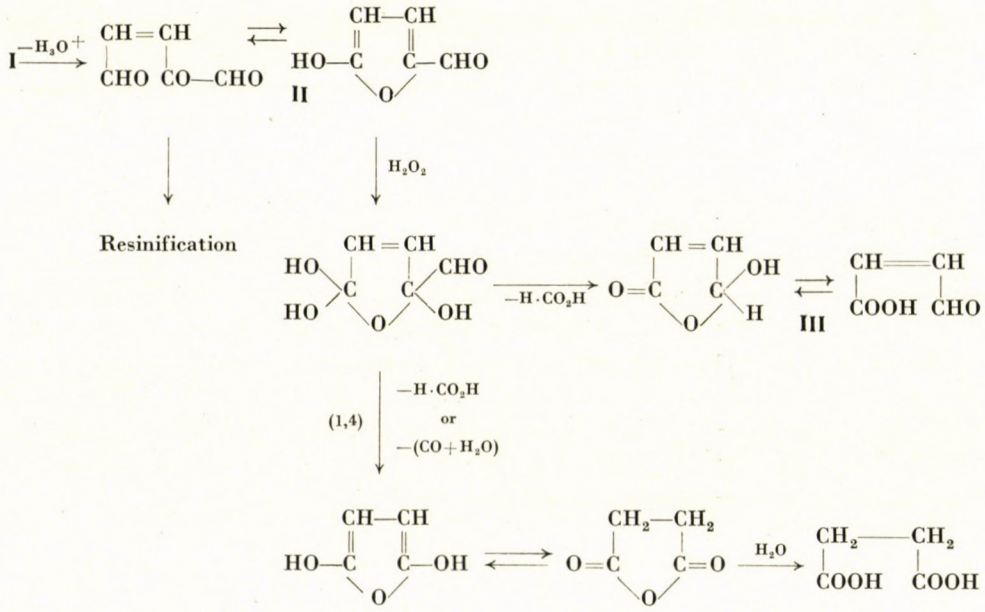
The compound **A** as a highly reactive substance may resinify either by itself (probably in the course of the elimination of formic acid), or, it may, by water addition and rearrangement, give formic acid and succinic dialdehyde, the latter resinifying then according to MARCUSSON [14].

In the case of oxidation with hydrogen peroxide under the above conditions a 1,4-addition may be similarly assumed on the furan ring activated by the proton :



I.

Compound **I** on cleavage of the furan ring may yield through the obviously highly reactive intermediate **II** [2] either a resinous material, or from its closed ring form (5-hydroxy-furfural), by further addition of H_2O_2 and elimination of formic acid, formylacrylic acid **(III)**; alternatively, if instead of the hydrolytic-type elimination of formic acid, under the action of sulphuric acid (possibly through some intermediate tetrahydrofuran derivative) the 1,4-elimination of the elements of formic acid or that of carbon monoxide and water takes place, the reaction may lead to the formation of succinic acid:



In the presence of hydrochloric acid only the route leading to **III** may be operative, while in the case of sulphuric acid the two directions seem to be competitive. It is of advantage that instead of formylacrylic acid (which proved to be relatively stable under acidic conditions and to form large complex molecules in a way quite different from the resinification of furfural) a preceding intermediate **(II)** (which on further oxidation may easily become stable) is presumed to be responsible for resin formation. Further oxidation of formylacrylic acid with excess hydrogen peroxide results in the formation of maleic acid; fumaric acid obtained in hydrochloric acid medium is obviously a secondary product, formed from maleic acid under the action of hot hydrochloric acid.

The mechanisms outlined above are deemed only to serve as first attempts of an approach to realize the course of the true processes, it is intended, however, to continue the work concerning the hydrolytic-oxidizing cleavage of the furan ring.

Experimental

Oxidation of furfural by hydrogen peroxide in hydrochloric acid

The experiments covered the range of 2,5—20,0% hydrochloric acid concentration (calculated on the basis of all reagents) and a temperature range of 0° to the boiling point. Separated or identified products in these reactions besides formic acid were only fumaric, maleic and formylacrylic acids, their respective amounts depending on the experimental conditions. The following offers a description of a characteristic experiment suitable for the isolation of rather pure fumaric and maleic acids.

25 ml of concentrated hydrochloric acid (sp. gr. 1,17) was mixed under cooling in icewater with about 200 ml (212 g) of 23 per cent hydrogen peroxide. The acidic peroxide was heated to 40° and under constant mechanical stirring for 30 to 40 min., 48 g furfural (0,5 mole) dropwise added. The reaction proved highly exothermic; by intermittent cooling in ice-water the temperature was held at 70—75°. At the beginning of the reaction (as shown by test with a drop of aniline acetate on a strip of filter paper) the furfural almost instantly disappeared, whilst the reaction slowed down with decreasing peroxide concentration. After a portion of about 3/4 part of the furfural had been added, the yellow tinge of the solution indicated deficiency of hydrogen peroxide. Then a further 75 ml (80 g) of hydrogen peroxide solution was slowly added to the mixture. (The total amount of 23 per cent hydrogen peroxide used was 292 g, 1,94 mole.) When the test for furfural became negative (about 20 minutes after the complete addition of furfural), the solution was boiled for 1 hour.

From the clear, nearly colourless solution a snow-white substance separated on cooling, which was filtered, washed and dried to give 12,2 g microcrystalline powder, m. p. 280°, acid number 922. Recrystallized from hot water it gave fumaric acid with the correct m. p. and acid number.

The filtrate was concentrated under reduced pressure to 100 ml, and the newly separated fumaric acid (m. p. 278°) again filtered (1,3 g). (Total yield of fumaric acid 23,6%.)

The filtrate was further concentrated under reduced pressure to 50 g, and cooled in icewater. On filtration 22,5 g white, well crystallized substance was obtained, m. p. 130°, acid number 920. (Yield 38,7%). This product recrystallized from acetone gave completely pure maleic acid.

The mother liquor was a light yellow viscous solution, which on dehydration under reduced pressure gave 21,0 g honey-like syrup. This substance consisted principally of maleic and formylacrylic acids (after prolonged heating above 40—50° probably of an associated form of the latter). This was proved by the following tests:

1. Ammoniacal Ag-solution was reduced by a water solution of the substance.

2. Prior to complete dehydration, a few drops of the neutralized syrup gave with a solution of 0,3 ml phenylhydrazine and 0,3 ml acetic acid in 5 ml water a brownish-yellow phenylhydrazone, which on recrystallization from benzene-acetone was a yellow crystalline powder. The melting point of this substance when recrystallized three times from 1 : 1 mixture of benzene and acetone were 147°, 150,5° and 154 °C, respectively. (Lit. data [2,16] are: 150—156°).

Calculated: C 63,16; H 5,32; N 14,74. Found: C 63,94; H 5,32; N 14,52.

It is necessary to note, that from syrups heated for a longer period under reduced pressure at 40—50°, no phenylhydrazone could be precipitated.

3. 15 g of syrup, distilled at 20 mm in an oil bath gave 5,3 g liquid distillate with a b. p. corresponding to that of maleic anhydride. This substance crystallized on standing and was shown to consist of maleic acid. The distillation residue turned during operation into a black tarry-resinous material.

In some experiments with hydrochloric acid the gases leaving the reaction mixture were after cooling led through KOH-absorbers, and carbon dioxide evolved, if any, was determined. These tests showed that in this reaction CO_2 was produced only in insignificant quantity.

The difference between the chloride determination by Volhard and the alkalimetric titration in the distillate obtained by vacuum evaporation of the oxidized solution, generally showed the presence of formic acid amounting to 80—99 per cent of the theoretical. Formic acid was isolated in the way as by CROSS *et al.* [3], and identified through its barium salt.

Oxidation of furfural by hydrogen peroxide in sulphuric acid

In these experiments the range of 0,7—15,0% concentration of sulphuric acid was studied. The molar ratio furfural: H_2O_2 was 1 : 3. Rate of addition of furfural and the temperature of the reaction were varied in several comparative experiments. Usual procedure of working up

the products was the precipitation of sulphuric acid in the form of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ immediately after having finished the oxidation, then evaporating under reduced pressure the solution containing the organic acids and crystallization of same. Separable products from these experiments were succinic and maleic acids. Formic acid was obtained only in yields of 30—60% ; on the other hand, in the KOH-absorbers a corresponding amount of CO_2 was found. By an experiment, in which formic acid was oxidized with a synthetic mixture corresponding in its composition to that of the reaction mixture as present towards the end of the furfural-oxidation it was shown that carbon dioxide may be a secondary product. However, it is necessary to note that in several experiments the amount of formic acid and CO_2 found, exceeded the theoretical, and in all experiments of the type the quantity of non-volatile products was less than expected by theory. Moreover, in the sulphuric acid experiments the evolution of a great amount of carbon monoxide was observed, and then identified in several ways, without however being determined quantitatively. Hence, the amount of volatile carbon-containing compounds indicates a partial overoxidation of the furfural or of the non-volatile reaction products.

By way of illustration, the description of the following experiment is given.

An aqueous solution of about 200 ml (212 g) of 23% hydrogen peroxide was mixed with 2 g of 96% sulphuric acid (1,96 g, 0,02 mole) and the solution heated to 75°. Under constant stirring, 48 g (0,5 mole) of furfural were added in the course of 25 min., at a temperature kept between 80—85° by intermittent cooling. After all the furfural had been added, another 10 g of hydrogen peroxide was slowly dropped in, and the mixture heated under reflux for one hour at the boiling point. (The total amount of 23% hydrogen peroxide used was 222 g, 1,5 mole).

(In experiments with higher concentrations of sulphuric acid, the solution chilled in ice in this phase deposited pure succinic acid in 10—20% yield.)

The solution was concentrated under reduced pressure to weigh about 60 g, and the crystalline substance which separated on cooling was filtered at +5°, washed with ice-water and dried. The substance (24,7 g) proved to be a mixture of maleic and succinic acids ; recrystallized from 20 ml water it gave 12,9 g of pure succinic acid, m. p. 184,5° ; on careful heating in an oil-bath this substance transformed into the anhydride, m. p. 118°. (Yield of succinic acid 21,7%).

The filtrate of the succinic acid was evaporated on the steam-bath to give 10,2 g maleic acid, m. p. 128°, or on recrystallization 130°.

The viscous, light yellow mother liquor obtained as a filtrate from the succinic and maleic acid mixture, was mixed at 70° with a slurry of 2,2 g $CaCO_3$ in a small quantity of water, the $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ filtered, and the solution dehydrated under reduced pressure. The resulting deep-yellow syrup (18 g) was distilled under diminished pressure, to give 8 g distillate, from which 1,4 g maleic acid could be obtained. (Yield of maleic acid 20,0 per cent.) The residue of the distillation was 4 g dark tarry material ; the end of the operation was indicated by excessive decomposition.

In the course of oxidation, in the KOH-absorbers connected along the way of the departing gaseous products 31,0 g (0,71 mole) CO_2 were trapped, and in the distillate from the evaporation of the batch 12,4 g (0,27 mole) formic acid found ; besides these, during the oxidation also evolution of carbon monoxide was detected.

Decreased yields of maleic acid, but larger quantities of succinic acid were obtained with the above procedure when more than 2 g of sulphuric acid was used.

Oxidation of resinified furfural

0,4 ml of furfural was resinified by prolonged heating at 85—90° in a test tube with 4 ml of concentrated hydrochloric acid (sp. gr. 1,17). (During this operation a part of the furfural was lost by evaporation with the leaving steam.) After about 1,5 hour, another 2 g of hydrochloric acid was added. In 2,5—3,0 hours the reaction for furfural with aniline acetate was negative. Then 5 ml of 23% hydrogen peroxide was added in 1 ml portions, the mixture heated and allowed to cool again, after each addition ; the mixture was then boiled for a while and filtered from the undissolved tarry material. Careful evaporation of the filtrate on a water-bath gave 0,047 g yellowish crystalline substance, which recrystallized from water melted at 272°. Further recrystallization increased the m. p. to 281°. The substance reduced a solution of potassium permanganate instantly. Its acid number, solubility and other properties corresponded to those of fumaric acid.

The experiment was repeated several times with the same result, but with greater amounts of furfural several days of reflux were required until the furfural reaction disappeared. As resini-

fication starts instantly and seems to make quick progress at the concentrations of acid and temperatures used, its protracted ending may perhaps be attributed to autoinhibition, similar to the phenomenon observed in connection with the autoxidation [13] of furfural.

SUMMARY

Oxidation of furfural by aqueous hydrogen peroxide in the presence of hydrochloric acid gives maleic and fumaric acids (through formylacrylic acid intermediate), while in the presence of sulphuric acid, succinic and maleic acids are obtained, their ratio depending on the concentration of sulphuric acid. Resinification of furfural in hydrochloric acid and subsequent oxidation by hydrogen peroxid gives likewise an unsaturated acid. Based on the results, suggestions are made concerning the mechanism of the process which is regarded as a combination of hydrolytic and oxidative cleavages of the furan ring.

LITERATURE

1. C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg : J. Chem. Soc., **75,** 747 (1899).
2. N. Clauson-Kaas, J. Fakstorp : Acta Chem. Scand. **1,** 415 (1947).
3. Cross, Bevan, Briggs : Ber. **33,** 3132 (1900).
4. J. Böeseken, C. O. G. Vermij, H. Bunge, C. van Meeuwen : Rec. trav. chim. **50,** 1023 (1931).
5. N. Clauson-Kaas, J. Fakstorp : Acta Chem. Scand. **1,** 216 (1947).
6. N. A. Milas : J. Am. Chem. Soc. **49,** 2005 (1927).
7. N. A. Milas : Organic Syntheses, Coll. Vol. II. (John Wiley and Sons, New York) 1943, 302.
8. N. Clauson-Kaas : Kgl. Danske Videnskab, Selskab. Mat.-fys. Medd. **24,** No. 6, 18 (1947) ; C. A. **42,** 1930 (1948).
9. A. P. Dunlop, F. N. Peters : The Furans (Reinhold Publishing Co., New York) 1953 p. 391.
10. Hellström : Svensk. Kem. Tid. **60,** 214 (1948).
11. Shvartzberg, Iljinkij : Russ. Pat. 40 972 (1935).
12. Yabuta, Shimose : Nikon Nogei Kagaku Kai Magazir. Japan, Apr. 1928 ; Yabuta : Brit. Pat. 253 877 (1925) ; Yabuta : U. S. Pat. 1 709 297 (1929).
13. Dunlop, Stout, Swadesh : Ind. Eng. Chem. **38,** 705 (1946).
14. Marcusson : Z. angew. Chem. **32,** 113 (1919) ; Chem. Ztg. **44,** 43 (1920) ; Ber. **58,** 869 (1925).
15. A. P. Dunlop, F. N. Peters : op. cit., p. 642.
16. G. O. Schenk, R. Appel : Naturwissenschaften **33,** 122 (1946).

ОКИСЛЕНИЕ ФУРФУРОЛА ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Ф. Каллаи

(Научно-исследовательский институт органическо-химической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 19 марта 1955 г.

Резюме

Окисление фурфурола водной перекисью водорода в присутствии соляной кислоты приводит через формилакриловую кислоту к малеиновой и фумаровой кислотам. В присутствии серной кислоты образуются янтарная и малеиновая кислоты в зависимости от концентрации серной кислоты. Солянокислое смоление и последующее окисление фурфурола перекисью водорода также дают ненасыщенную кислоту. На основании результатов может быть сформировано представление относительно механизма метода, рассматриваемого как комбинация гидролитического и окислительного открывания кольца.

DIE OXYDATION VON FURFUROL MITTELS WASSERSTOFFPEROXYD

F. Kállay

(Forschungsinstitut für die Organische Chemische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 19. März 1955

Zusammenfassung

Die mit Wasserstoffperoxyd in Anwesenheit von Salzsäure durchgeführte Oxydation von Furfurol ergab Formylacrylsäure als Zwischenprodukt, sodann Maleinsäure bzw. Fumarsäure, wogegen in Anwesenheit von Schwefelsäure sich Bernsteinsäure und Maleinsäure in einer mit der Konzentration der Schwefelsäure zusammenhangenden Menge bildeten. Die Verharzung von Furfurol durch Salzsäure und seine nachfolgende Oxydation mit Wasserstoffperoxyd lieferte auch ungesättigte Säure. Auf Grund der Versuchsergebnisse wird der Mechanismus dieser Methode dargestellt, die als eine Kombination von Hydrolyse und oxydativer Ringspaltung angesehen werden kann.

Ferenc KÁLLAY, Budapest XII. Zólyomi lépcső 19.

DIE PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER SYNTHETISCHEN GERBSTOFFE

GY. VÁGÓ und I. MALOVECZ

(Forschungsinstitut für die Lederindustrie, Budapest)

Eingegangen am 22. März 1955*

Über die papierchromatographische Untersuchung der Phenole, Methylolphenole und Polyphenole (Pflanzentannine) sind bisher zahlreiche Abhandlungen erschienen. Über die synthetischen Gerbstoffe liegen jedoch — trotz der Wichtigkeit des Gegenstandes — nur einige wenige Forschungsarbeiten bzw. Hinweise vor [1, 1a]. Dieser Umstand und die Möglichkeit der raschen Identifizierung einiger synthetischen Gerbstoffe veranlassten uns, diesen Gegenstand einer weiteren Untersuchung zu unterziehen.

Die Untersuchungen wurden teils an einheimischen, wie auch tschechoslowakischen, polnischen, deutschen und englischen Handelsprodukten, teils an von uns eigens hergestellten Kondensaten vorgenommen.

1. **Methodik.** Folgende Methoden wurden angewendet:

a) Scheibenchromatographie nach JAMET [2, 3],

b) Schwerdtfegersche Chromatographie [4],

c) Ringchromatographie nach RUTTER.

Bei der Anwendung der JAMETschen Methode wurden mit gewissen synthetischen Gerbstoffen, unter anderen auch mit solchen Gerbstoffen, die keine phenolischen Komponenten enthielten, (auch das einheimische Handelsprodukt «Lignotan» gehört hierher) Chromatogramme erhalten, die im grossen und ganzen identifiziert und reproduziert werden konnten. Dieser ansonst sehr geistreichen Methode wohnt der Nachteil inne, dass die Aluminiumoxydschicht zwischen den beiden Platten nicht gleichmässig genug ausgebreitet werden konnte, als Folge dessen die Kreise ziemlich unregelmässig angeordnet waren und die Trennung sich auch infolge des verhältnismässig kleinen Scheibendurchmessers als unzulänglich heraustellte.

Die RUTTERschen Ringchromatogramme wurden in Petri-Schalen von 113/118 mm Durchmesser erzeugt, wobei die 15 mm lange, 4 mm breite Zunge des kreisförmigen Filterpapiers von 116 mm Durchmesser in 1 ml des Lösungsmittelgemisches tauchte, das sich an einem am Boden der Petri-Schale angebrachten Uhrglas befand. Das Filterpapier wurde in der beigeschlossenen Abbildung dargestellten Form ausgeschnitten. Mit Hilfe dieser Form kann das Filterpapier zwischen dem unteren und oberen Teil der Petri-Schale eingespannt werden und liegt während der Laufdauer des Chromatogramms horizontal auf. In den Mittelpunkt des Kreises wurden im allgemeinen 0,005 ml der zu untersuchenden Lösung aufgetropft. Nach einer Laufdauer von 5—8 Stunden, wenn sich die Lösungsmittelfront schon dem äusseren Rand des Papiers näherte, wurde das Papier aus der Schale vorsichtig entfernt, bei einer Temperatur von 105° oder bei Zimmertemperatur getrocknet und mit dem Entwickler besprüht.

Für unsere Zwecke erwies sich die ringchromatographische Technik als die geeignetste.

2. Filterpapier. Zumeist wurde das Filterpapier Schleicher und Schüll Nr. 602 verwendet. Dieses Filterpapier eignete sich auch zur Trennung der Pflanzengerbstoffe und man erzielte

* Vorgelegt am 23. März 1956 von Z. CSŰRÖS

mit ihm ziemlich scharfe Trennungen. Die in einzelnen Fällen verwendeten Papiere Schleicher und Schüll Nr. 2043a und b sowie auch die Papiere Whatman Nr. 1 bewährten sich ebenfalls gut, mitunter konnten mit ihnen sogar noch bessere Ergebnisse erzielt werden.

Bei der RUTTERschen Methode werden infolge der Orientierung der Zellulosefasern elliptische Linien an Stelle der kreisförmigen, erhalten. Die Abmessungen der Ellipsen wurden in 3—4 Richtungen ausgemessen, und die R_F Werte aus dem Durchschnitt berechnet. Zum Eluieren des Chromatogramms erwies sich die Lösungsmittel-Phase des möglichst frisch zubereiteten Gemisches Butanol-Eisessig-Wasser 4 : 1 : 5 als die geeigneteste.

3. Entwicklung durch Diazoverbindungen. Der Mangel an entsprechenden Entwicklungsmitteln bereitet gewisse Schwierigkeiten [1]. Das bekannte Besprühen der Chromatogramme mit Eisen(III)salzen ergibt in vielen Fällen — im Gegensatz zu den meisten Pflanzengerbstoffen — keine Färbung.

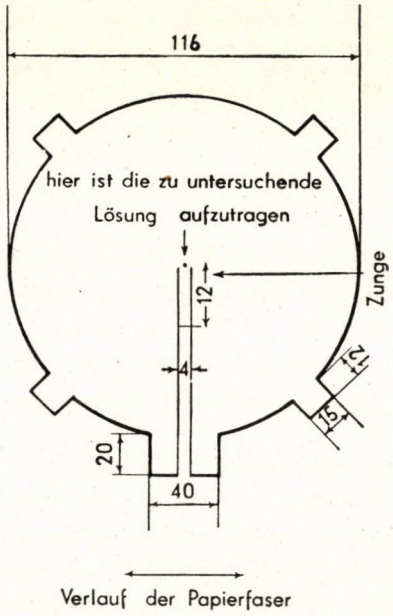
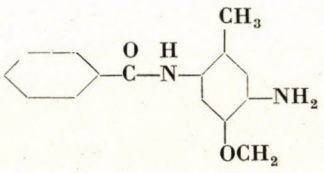


Abb. 1

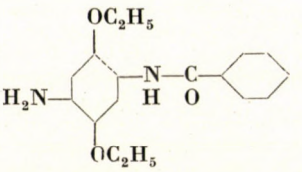
Das PAULYsche Reagens (diazotierte Sulfanilsäure) ergab ebenfalls keine befriedigende Resultate. Es wurden daher die stabilisierten Diazoverbindungen («Echtsalze») als Besprühungsmittel herangezogen. (Im Laufe unserer diesbezüglich durchgeführten Untersuchungen ist eine einschlägige Mitteilung von GRASSMANN [1] erschienen, worin ebenfalls über die Verwendung von Echtsalz berichtet wird.)

Die Echtsalze wurden von uns in Form einer 1% igen wässerigen Lösung angewendet. Die besprühten und getrockneten Filterpapiere wurden sodann einige Minuten in den Dampfraum eines mit konz. Ammoniak gefüllten Exsikkators gestellt, um die Kupplung mit dem phenolischen Anteil des synthetischen Gerbstoffes herbeizuführen.

1. *Echtviolettsalz B.* Stabilisierte Diazoverbindung von



2. *Echtblausalz B.B.* Stabilisierte Diazoverbindung von



Von GRASSMANN wurde das Echtblausalz BR verwendet, das an Stelle des Äthoxylradikals ein Methoxylradikal enthält.)

3. *Echtrotsalz GG* (= Diazoverbindung des para-Nitranilins).

Es erwies sich im Laufe unserer Untersuchungen, dass die entwickelten Chromatogramme durch die «Beizwirkung» der Metallsalze Al, Cr, Fe(III) bedeutend vervollkommnet werden können. Unser Arbeitsgang stellte sich wie folgt:

1. Erste Besprühung durch eine 0,5%ige Ferrichloridlösung.
2. Nach Trocknen: Behandlung mit Ammoniak-Dämpfen.
3. Besprühung mit einer 1%igen wässerigen Lösung des Echtviolettsalzes.
4. Nach Trocknen: NH_3-Dämpfe.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden bei vielen synthetischen Gerbstoffen lebhaft gefärbte und voneinander scharf abgegrenzte Ringe erhalten. Wir verzeichneten jedoch auch Fälle, wo die Anwendung des Echtsalzes nach dem Ferrichlorid aus bisher unaufgeklärten Gründen das Verschwinden einiger Ringe zur Folge hatte. In einigen Fällen wiesen die mit dem PAULYschen Reagens erhaltenen Chromatogramme mehr Ringe auf, als die mit dem Echtsalz entwickelten. Bei mehreren synthetischen Gerbstoffen — namentlich bei denen, die keine phenolischen Gruppen enthalten — konnten weder mit Echtsalz, noch mit Ferrisalz Chromatogramme erhalten werden. Bescheidene Ergebnisse wurden in diesem Fällen oft dadurch erzielt, dass eine Bichromatlösung bzw. eine wässerige Lösung des als Aluminiumreagens bekannten Eriochromcyanin R aufgesprüht wurde. In einigen Fällen wurden die beiden Sprühungen miteinander kombiniert. Bei diesen Verfahren wurden bei den einheimischen aluminiumhaltigen synthetischen Gerbstoffen («Lignotán», «Monafén») ein rötlich gefärbter zentraler Kern und mehrere breite und verschwommene Ringe erhalten. Die R_F-Werte dieser Ringe stimmten mit denen überein, die mit Oxydationsentwicklern erhalten wurden.

4. **Oxydative Entwicklung.** Die oxydative Pelzfärbung wird mit den sogenannten Ursol-Farben (para-Phenylendiamin und dessen Derivate) vorgenommen. Werden den Grundstoffen Phenole beigemengt, so wird dadurch der Farbton der gebildeten Verbindungen verändert. Es kann dabei angenommen werden, dass im Laufe der im alkalischen Medium eintretenden Oxydation ein Kooxydationsprodukt des Phenols und des aromatischen Amins gebildet wird (Indophenol-Reaktion). Wir versuchten daher einige Pelzfarbstoff-Marken zur Entwicklung der Chromatogramme der Syntane heranzuziehen. Die Besprühungen wurden mit 0,05%igen, frisch zubereiteten, höchstens 1—2 Tage alten

alkoholischen Lösungen vorgenommen, da die Ursol-Farbstoffe sich rasch oxydieren und verfärben. Um die Oxydation im alkalischen Medium herbeizuführen, müssen die Papiere auch in diesem Falle nach der Besprühung in den mit Ammoniak gesättigten Dampfraum eines Exsikkators gestellt werden.

Sämtliche Stoffe ergaben dabei R_F-Werte, die mit den bei den Echtsalzen erhaltenen übereinstimmten, jedoch waren die Färbungen nur schwach sichtbar und wenig lichtbeständig. (Werden die Chromatogramme im Dunklen aufbewahrt, so werden die Ringe nach Ablauf von mehreren Wochen deutlicher sichtbar.)

Wesentlich bessere Resultate wurden mit den folgenden Stoffen erhalten:

Das zur Farbfilmentwicklung hergestellte Diäthyl-para-Phenylendiamin, $(C_2H_5)_2 \cdot NC_6H_4 \cdot NH_2$, das para-Amino-diphenylamin, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, das p,p'-Diamino-diphenylamin $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, und die Variamin-Base: $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

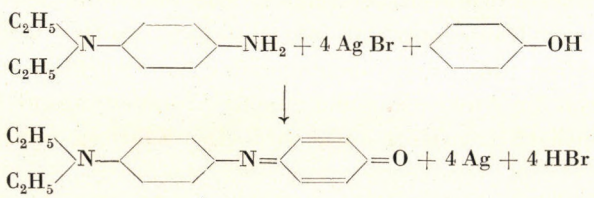
Die einzelnen phenolischen Komponenten der Systeme ergeben mit unseren Reagenzien charakteristische Farben; sie können auch in den synthetischen Gerbstoffen identifiziert werden (es sei denn, dass die betreffende Komponente sehr stark im Kern sulfoniert ist).

So ergibt z. B. die Besprühung mit

	Echtviolettsalz	*Diäthyl-para-Phenylendiamin*
Alpha-Naphthol	mattrot	himmelblau
Beta-Naphthol	lebhaft rosafarben	braun
Brenzkatechin	stahlgrau	blauviolett
Pyrogallol	stahlgrau	violettbraun
Resorzin	bräunlich orange	grau-braun
orto-Kresol	blassgelb	blau
p,m-Kresol	blassgelb	zart blau
Xylenol	gelblich	zart bläulichgrün
Phenol	gelblich	blassgrün

Die beiden Sprühverfahren können miteinander auch kombiniert werden.

Bei einer Farbenentwicklung wird das aromatische Amin mit der phenolischen farbenbildenden Komponente in der Gegenwart eines Dehydrierungsmittels (belichteten Photohaloids) gekoppelt [13]:



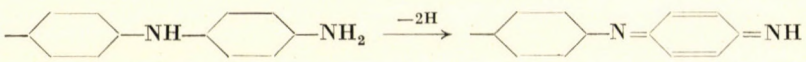
Offensichtlich geht in unserem Falle, im alkalischen Medium und in der Gegenwart von Sauerstoff, zwischen dem Amin und der phenolischen Komponente des synthetischen Gerbstoffes eine ähnliche Reaktion vor sich. Durch die Besprühung mit dem Amin wurden aber überraschenderweise nicht nur bei den phenolische Gruppen enthaltenden Gerbstoffen, aber auch bei Hilfgerb-

stoffen auf Naphthalinbasis voneinander scharf abgegrenzte Ringe erhalten, deren R_F-Werte ausgewertet werden konnten. Dies mag auf mehrere Umstände zurückgeführt werden :

a) Einbau der aromatischen Sulfosäure in das Indamin ;

b) Bildung von Molekülverbindungen ;

c) am wahrscheinlichsten scheint, dass die elektronaffinen Sulfogruppen der aromatischen Sulfosäuren als schwache Dehydrierungsmittel wirken und derart die Bildung des Indamins begünstigen :



Für diese Annahme spricht auch der Umstand, dass im Falle von Stoffen, bei denen die Elektronenaffinität der Sulfogruppe aus irgendeinem Grunde geschwächt ist, (aliphatische Sulfosäuren, Sulfanilsäure, Naphthalindisulfosäurederivate), keine Ringe erhalten wurden.

Die Sulfitablauge als Gerbstoffkomponente ergibt selbst mit dieser Besprühung keine deutlichen Ringe. Bei sämtlichen synthetischen Gerbstoffen, die Sulfitablauge enthalten, tritt dagegen im Zentrum des Ringchromatogrammes ein mehr oder weniger ausgedehnter, kreisförmiger Fleck zum Vorschein, der auf die Anwesenheit von hochmolekularen, langsam wandernden Stoffen hinweist. Wird die Eluierung mit der wässerigen Phase des Butanol-Eisessig-Gemisches vorgenommen, so kann die ligninsulfosaure Komponente mit den neuen Besprühungsmitteln bei einem R_F-Wert von ungefähr 0,85 nachgewiesen werden.

Die aromatische Sulfogruppen enthaltenden Textilhilfsstoffe, so z. B. die m-Nitrobenzolsulfosäure (Ludigol), oder die vom Typus Nekal können mit Hilfe der neuen Besprühungsmittel ebenfalls nachgewiesen werden.

5. Versuche mit synthetischen Gerbstoffen. Unter synthetischen Gerbstoffen wird im allgemeinen ein Gemisch von mit Aldehyden (Formaldehyd) kondensierten Arylsulfosäuren verstanden. Die synthetischen Gerbstoffe werden i. A. durch Sulfonierung von phenolischen Stoffen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen und durch nachfolgender Kondensation mit Formaldehyd dargestellt. Durch die Anwendung der neuen Untersuchungsmethoden auf dem Gebiete der synthetischen Gerbstoffe wird die Klärung zahlreicher Probleme ermöglicht.

Die bisher durchgeführten Vorversuche ergaben die folgenden Resultate :

a) Die R_F-Werte, bei der RUTTERschen Technik also die Reihenfolge in der Anordnung der Kreisringe, werden im Falle des von uns als Lösungsmittel angewendeten Butanol-Eisessig-Wasser in erster Linie durch die Hydrophilie der Komponenten des synthetischen Gerbstoffes bestimmt. Die hydrophilen Stoffe weisen nämlich niedrigere R_F-Werte auf, während sich die hydrophoben

Stoffe in den äusseren Ringen vorfinden. Die Grundphenole und die unsulfonierten Novolake wandern beinahe mit der Lösungsmittelfront, und ihre R_F-Werte bewegen sich in der Regel zwischen 0,90 und 1,00. Die R_F-Werte der mit 0,3—0,8 Mol Formaldehyd kondensierten Novolake liegen in der Regel nur um etwa 0,03 Einheiten niedriger als die der ursprünglichen Phenole, und können daher nicht voneinander getrennt werden.

Die Anordnung nach der Hydrophilie ist leicht zu verstehen, da der R_F-Wert dem Verteilungskoeffizienten des betreffenden Stoffes (α) umgekehrt proportional ist :

$$R_F = \frac{A_1}{A_1 + \alpha A_s} \tag{6}$$

wo A_1 der Durchmesser der Lösungsmittelphase und A_s der der wässerigen Phase ist.

Je geringer also die Löslichkeit des betreffenden Stoffes in der organischen Phase, und je grösser die Möglichkeit für die Bindung durch Nebenvalenzkräfte an die hydratisierte Zellulose, umso niedriger wird sein R_F-Wert ligen. Damit stehen die Angaben von SCHMIDT und LADEMANN über Pflanzentannine im Einklang [7], die von EVANS und PARR über Phenole und Phenolkarbonsäuren [8], ferner die Messungen von BATE—SMITH und BRADFIELD [9], nach denen die R_F-Werte bei den Katechinen, Anthocyanen und Flavonen mit der Zunahme der OH-Gruppen, bei den Glukosiden hingegen mit der Zunahme der Glukose-Gruppen abnehmen. Nach REESE nehmen die R_F-Werte bei den Phenolalkoholen mit der Zunahme der Anzahl an Methylol-Gruppen ab (10). Siehe weiter : MRÁZ [14].

Die R_F-Werte nehmen offenbar auch mit dem Molekulargewicht ab, da auch hierdurch die Adsorbierbarkeit der Komponenten an der hydratisierten Zellulosefaser und damit auch der Wert des Verteilungskoeffizienten zwischen der Lösungsmittelphase und der wässerigen Phase erhöht wird. Daraus folgt, dass im Laufe der einzelnen Kondensationsstufen der synthetischen Gerbstoffe aus der ursprünglich bis an die Grenze der Lösungsmittelfront wandernden phenolischen Komponente Ringe mit stets abnehmenden R_F-Werte erhalten werden. Dies wurde auch durch einige «in vitro» durchgeführten Gerbstoffkondensationen bestätigt. Im Laufe der Sulfonierung gehen in den Chromatogrammen weit grössere Veränderungen vor sich als in der Kondensationsstufe. Deutlich lässt sich diese Erscheinung z. B. bei dem deutschen Handelsprodukt Tanigan Extra KN (I. G. Farben) erkennen. Letzteres Produkt wird durch Formaldehydkondensation eines Gemisches aus Betanaphtholsulfosäure und Phenol-Kresol dargestellt. Am Endprodukt können durch das Chromatogramm 4 bis 5 verschieden gefärbte Ringe nachgewiesen werden, deren durchschnittliche R_F-Werte sich von 0,14 bis 0,80 erstrecken und die zum grössten Teil schon nach der Sulfonierung des Naphthols erscheinen. Man erhält Streifen in denselben

Färbungen, wenn der synthetische Gerbstoff der Papierelektrophorese unterworfen (Zitrat-Puffer, pH = 3,5 ; 8 Stunden), und das Papier danach mit Echtviolettsalz besprüht wird. Die Reihenfolge der Streifen in der Richtung auf die Anode hin ist jedoch die umgekehrte wie im Chromatogramm. Dies ist auch einleuchtend, da die den niedrigsten R_F-Wert aufweisende Komponente innerhalb des synthetischen Gerbstoffes die höchste Anzahl an Sulfogruppen besitzt und infolge ihrer Ladungsverhältnisse am schnellsten gegen die Anode wandert.

b) Da das Grundphenol (und auch sein unsulfoniertes Kondensationsprodukt) beinahe mit der Lösungsmittelfront wandert, kann es im Endprodukt leicht nachgewiesen werden. So lassen sich z. B. das Brenzkatechin bzw. sein Novolak in den westdeutschen Handelsprodukten Basyntan Extra K und NR nachweisen. Beim Kochen des Brenzkatechin-Novolaks mit Sulfitablauge geht wahrscheinlich keine Umsulfonierung vor sich, da die Brenzkatechinlinie bei den derart dargestellten Handelsprodukten nur ganz nahe der Lösungsmittelfront zum Vorschein kommt. Dies gilt auch bei der gemeinsamen Formaldehydkondensation mit Naphthalinsulfosäure-Derivaten. (Bei höheren Temperaturen tritt jedoch beim Kochen eine gewisse Umsulfonierung ein.) Wird hingegen die Kondensation mit Betanaphtholsulfosäure vorgenommen (z. B. bei dem tschechoslowakischen Handelsprodukt Kortan Q, siehe WEBER [15]), so findet sich das Brenzkatechin bzw. sein unsulfoniertes Kondensationsprodukt im allgemeinen nur in Spuren vor, da es teilweise umsulfoniert, teilweise aber an den sulfosäurehaltigen Kondensationspartner ankondensiert wird, infolgedessen die nach der Besprühung auftretende charakteristische Brenzkatechinfärbung hauptsächlich im Bereiche der niedrigeren R_F-Werte (bei etwa 0,44) zum Vorschein kommt. Auch im Falle, dass das Brenzkatechin mit dem Sulfonierungsprodukt des Betanaphthols ohne Zusatz von Formaldehyd behandelt wird, kann im Chromatogramm ein gewisser Grad der Umsulfonierung des Brenzkatechins festgestellt werden :

R_F-Werte unmittelbar nach Zusatz des Brenzkatechins	einige Stunden erhitzt :
0,23 violett	0,21 violett
	0,43 hellbraun
0,56 intensiv rot	0,57 rot (weniger intensiv)
0,65 schwach rot	0,66 schwach rot
0,95 graubraun	0,95 graubraun

Wird hingegen Betanaphtholsulfosäure mit Betanaphthol und Formaldehyd kondensiert, so kann das freie Naphthol bzw. sein Novolak nach der Kondensation selbst noch beim Verhältnis von 1 Mol Betanaphthol zu 0,75 Mol Formaldehyd nachgewiesen werden. Ein gewisser Anteil des Naphthols kondensiert also mit sich selbst und wird nicht an die Naphtholsulfosäure gekoppelt. Es ergab sich in diesem Falle, dass die Menge des Formaldehyds, d. h. ob die

Kondensation mit 0,3, 0,5 oder mit 0,75 Mol Formaldehyd durchgeführt wurde, einen äusserst geringen Einfluss auf die Anordnung der Ringe ausübt. Die Anordnung der Ringe bleibt unverändert; mit der Erhöhung des Formaldehydzusatzes verschwindet jedoch der schwache innere Ring vom R_F-Wert 0,14 allmählich vollständig, und es erscheint in der Nähe des R_F-Wertes 0,90 ein neuer, äusserst schwacher Ring.

c) Schon die Sulfonierungsprodukte der einzelnen Phenole ergeben für sich mehrere Ringe, womit der Mischcharakter der Sulfonsäuren nachgewiesen werden kann.

Wird z. B. das Betanaphthol bei einer Temperatur von 100° C sulfoniert, so können ausser dem unverändertem Naphtholring noch Ringe mit den folgenden R_F-Werten nachgewiesen werden: 0,12—0,23—0,41—0,54 und 0,65. Im Sinne der vorherigen Auseinandersetzung entsprechen die niedrigeren R_F-Werte den Disulfosäuren. Bei der Verwendung von grösseren Mengen Schwefelsäure wird daher die Intensität der inneren Ringe erhöht, bzw. es erscheinen neue Ringe, so z. B.:

Brenzkatechin mit 0,3 Mol Schwefelsäure sulfoniert: 0,25—0,37—0,95
Brenzkatechin mit 1,0 Mol Schwefelsäure sulfoniert: 0,28—0,40—0,94
Brenzkatechin mit 2,0 Mol Schwefelsäure sulfoniert: 0,17—0,29—0,42—0,91.

Bei der gemeinsamen Kondensation von sulfonierten und unsulfonierten Anteilen ergeben sich noch weitere Ringe.

Werden die Sulfonierungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen, so ändern sich der wechselnden Zusammensetzung gemäss auch die R_F-Werte:

z. B. orto-Kresol bei 30° C sulfoniert ergibt 0,48—0,71 (intensiv)
orto-Kresol bei 130° C sulfoniert ergibt 0,27—0,51—0,71 (schwächer)

Aus der relativen Intensität der einzelnen Linien kann somit auf die Sulfonierungstemperatur gefolgert werden.

d) Die Sulfonierung von Naphthalin bei 130° C ergibt folgende R_F-Werte:

0,23 (intensiv) — 0,47 (schwach) — 0,79 (intensiv).

Diese Ringe erscheinen mehr oder weniger bei allen synthetischen Gerbstoffen, die auf Naphthalinbasis aufgebaut sind; die Stellung der Ringe wird also im Verlauf der Formaldehydkondensation nicht wesentlich verändert:

Syntanol A (ungarisches Produkt)	0,21—	—0,45—	—0,79	
Syntanol S (ungarisches Produkt)	0,15—	0,37—0,52—	0,62—	0,78
Lignotán (ungarisches Produkt)	0,23—	0,37—0,48—	—0,73	
Tanigan FCBI (deutsches Produkt)	0,25—	0,34—0,55—	—0,85	
Lissatan AC (englisches Produkt)	0,23—	0,39—0,49	0,77	
Kortamol NNO (tschechosl. Produkt)	0,25—	0,38—0,51	0,87	
Tamol NNO (deutsches Produkt)	0,24—	0,37—0,53	0,87	

Die beiden letzten Stoffe — die eine vollständig neutralisierte Form des synthetischen Gerbstoffes darstellen — werden bei der Lederfärbung als Egalisatoren verwendet.

e) Die papierchromatographische Methode kann zur Identifizierung der einzelnen synthetischen Gerbstoffe verwendet werden. Es gelang uns z. B. nachzuweisen, dass der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestellte Austauschgerbstoff: Basyntan Extra I im wesentlichen mit dem von der I. G. Farben seinerzeit hergestellten bzw. in den BIOS-Berichten beschriebenen synthetischen Gerbstoff KN und Tanigan Extra KN identisch ist.

Basyntan Extra I	0,20	0,44	0,55	0,79
Tanigan Extra KN	0,20	0,42	0,55	0,80

Die mit Echtviolettsalz, bzw. Diäthyl-p-phenylendiamin erhaltenen Ringe sowie auch deren Farbtone sind identisch. Dies wurde auch durch die Identität der Papierelektrophorese, ferner durch die Loewenthal-Titration erhaltenen Permanganat-Zahlen bekräftigt [16].

Die Grundprinzipien der Darstellung des von der Badischen Anilin- und Sodafabrik erzeugten synthetischen Gerbstoffes Basyntan Extra K liessen sich ebenfalls aufklären (Formaldehyd-Sulfitablauge-Kondensation von sulfoniertem Brenzkatechin).

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der papierchromatographischen Untersuchung von synthetischen Gerbstoffen führten die SCHWERDTFEGERsche Fenster-Methode und die RUTTERsche ringchromatographische Methode zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Die Eluierung wurde mit der Lösungsmittelphase eines Gemisches aus n-Butanol-Eisessig-Wasser vorgenommen. Es wurden stabilisierte Diazoverbindungen und aromatische p,p'-Diamine zur Entwicklung herangezogen. Mit Hilfe dieser Methode konnten zahlreiche, bisher nicht nachweisbare, unter anderen auch die auf Naphthalinbasis aufgebauten synthetischen Gerbstoffe untersucht werden. Die einzelnen Komponenten ordnen sich im allgemeinen in der Reihenfolge ihrer Hydrophilie im Ringchromatogramm ein. Durch die Papierchromatographie können einige synthetische Gerbstoffe selbst in Mengen unter 1 mg identifiziert werden.

LITERATUR

1. GRASSMANN, STADLER: Das Leder **5**, 206 (1954).
1a. KILCHLER: J. Soc. Leather Trades' Chemists **36**, 331 (1952).
2. JAMET: Bull. Assoc. franc. Chim. Ind. Cuir **14**, 19 (1952).
3. RUTTER: Nature **161**, 435 (1948); **166**, 273 (1950).
4. SCHWERDTFEGER: Naturwiss. **41**, 17 (1954).
5. LESTRANGE, MÜLLER: Anal. Ch. **26**, 953 (1954).
6. BATE SMITH, WESTALL: Biochim. Biophys. Acta **6**, 427 (1950).
7. SCHMIDT, LADEMANN: Liebigs Ann. **571**, 41 (1951).
8. EVANS, PARR: Nature **164**, 675 (1949).
9. BRADFIELD, BATE SMITH: Biochim. Biophys. Acta **6**, 441 (1950).
10. REESE: Chem. Technik, **5**, 752, (1953).
11. BURMA, BANERJEE: C. **1954**, 4224.
12. SAIFER, ORESKES: Anal. Ch. **25**, 1539 (1953).
13. MCQUEEN, WOODWARD: J. Am. Chem. Soc. **73**, 4930 (1951).
14. MRÁZ: Chemické Listi **42**, 259 (1948).
15. WEBER: Chem. Przumysl **4**, 43 (1954).
16. BÉKÉS: Das Leder **6**, 97 (1955).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Дь. Ваго и *И. Маловец*

(Научно-исследовательский институт кожевенной промышленности, г. Будапешт)

Поступило 22 марта 1955 г.

Резюме

При исследовании синтетических дубильных веществ методом бумажной хроматографии оконный метод Швертфегера и метод круговой хроматографии Руттера дали хорошие результаты. Элюация была произведена растворительной фазой смесей n-бутиловый спирт-ледяная уксусная кислота-вода. Кроме известных до сих пор проявительных веществ авторами использованы и стабилизированные диазо-соединения и ароматические диамины с расположением p,p', при помощи которых стали проявляемыми большая часть не выказанных до сих пор синтетических дубильных веществ, в частности и вспомогательные дубильные вещества нафталинового основания. Отдельные компоненты расположены в круговой хроматограмме вообще в порядке их гидрофильности. С помощью указанного метода были идентифицированы количества меньше 1 мг некоторых синтетических дубильных веществ.

INVESTIGATION OF SYNTHETIC TANNING AGENTS BY PAPER CHROMATOGRAPHY

Gy. Vágó and *I. Malovecz*

(Research Institute of the Leather Industry, Budapest)

Received March 22, 1955

Summary

On investigating synthetic tanning agents by paper chromatography, reliable data were obtained with the SCHWERDTFEGER window and the RUTTER circular chromatographic methods. Elution was carried out by the solvent phase of mixtures n-butanol : glacial acetic acid : water. In addition to the known developing agents, also stabilized diazo-compounds and aromatic diamines of p,p'-arrangement were applied. The use of these latter made possible to develop quite a number of synthetic tanning agents (such as tanning agents of naphthalene base) so far undemonstrable. The arrangement of the components in the circular chromatogram follows, in general, the sequence of the hydrophilic properties of the components. By this method, quantities below 1 mg of certain synthetic tanning agents may readily be identified.

Dr. György VÁGÓ
István MALOVECZ } Budapest, IV. (Újpest), Rákóczi u. 43.

BEITRÄGE ZUR FLAMMENPHOTOMETRISCHEN BESTIMMMUNG DER ALKALIMETALLE

E. PUNGOR und E. É. ZAPP

(Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 26. März 1955*

In einer vorangehenden Mitteilung [1] befassten wir uns ausführlich mit den flammenphotometrischen Eigenschaften der Alkalimetalle und stellten dabei fest, dass die Anregung in der Flamme hauptsächlich durch zwei Faktoren bedingt ist. Die primäre Rolle spielt dabei die in der Flamme verlaufende thermische Dissoziation, die in gleichen Flammen in gleichem Masse vom Charakter des Metalls und des Anions abhängig ist. In unserer Veröffentlichung konnten wir auch die auf die Alkalimetalle ausgeübte Störwirkung der Anione nachweisen. Bei Verwendung der atomaren Spektren der Alkalimetalle ist es erfahrungsgemäss empfehlenswert Alkalichloride anzuregen.

Der die Anregung bedingende zweite Faktor ist die in der Flamme entstehende Ionisation. Das Mass dieser wird vom Charakter der Metallkomponente, von der Flammentemperatur und von der Anwesenheit sonstiger leicht ionisierbarer Metalle bestimmt. In einer Wasserstoff-Sauerstoff Flamme stört die starke Ionisation von Kalium, Rubidium und Cäsium ihre gleichzeitige Bestimmung.

Nachstehend befassen wir uns eingehend mit der Bestimmung von Natrium und Kalium, die praktisch die wichstigsten zwei Alkalimetalle darstellen. Nebenbei teilen wir auch Angaben über die Bestimmung von Lithium und Natrium in Gegenwart anderer Alkalimetalle, sowie über die flammenphotometrische Bestimmung des durch Aufschliessung nach LAWRENCE SMITH in Lösung gebrachten Lithiums, Natriums und Kaliums mit.

Beschreibung der Methode

Die Messungen wurden mit Hilfe des Beckmannschen DU Spektrophotometers durchgeführt. Es wurde dabei die durch den Gleichstrom der Photozelle an einem Widerstand von 10 000 MΩ hervorgerufene Spannung verstärkt. Die Lösungen wurden aus analysenreinen Salzen hergestellt. Die Zerstäubung wurde mit einem Zerstäuber-Brenner eigener Konstruktion [2] durchgeführt.

* Vorgelegt am 24. Februar 1956 von E. SCHULEK

Die Emission von Lithium, Natrium und Kalium wurde bei der charakteristischen Wellenlänge der drei Alkalimetalle gemessen. Für unsere Zwecke erwiesen sich für Lithium die dem Übergang von $2^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2, 1/2}$ entsprechende Wellenlänge von 670,78 mμ, für Natrium die dem Übergang $3^2S_{1/2}$—$3^2P_{3/2, 1/2}$ entsprechenden Wellenlängen von 589,00 und 589,59 mμ und für Kalium die dem Übergang von $4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2, 1/2}$ entsprechenden Wellenlängen von 766,49 und 769,90 mμ am geeignetsten. Die auftretenden Dubletts wurden von unserem Apparat bei einer Spaltbreite von 0,1 mm nicht getrennt.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in den beigefügten 9 Tabellen und 4 Abbildungen zusammengefasst. Vor den Messungen musste stets der geeignetste Wasserstoff- und Sauerstoffdruck ermittelt werden. Hierzu wurde die Emission einer Alkalimetallsalzlösung bekannter Konzentration bei der charakteristischen Wellenlänge für wechselnden Wasserstoff- und Sauerstoffdruck bestimmt. Die Ergebnisse sind aus Abb. 1 zu ersehen. (Die Ermittlung des geeigneten Wasserstoff- und Sauerstoffdrucks ist für einen jeden Zerstäuber erneut durchzuführen!)

Die Ergebnisse der Bestimmungen der Lithium-, Natrium- und Kaliumkonzentrationen in Gegenwart anderer Alkalimetalle sind in den Tabellen I, II und III zusammengestellt. Aus diesen ist ersichtlich, dass die drei Alkalimetalle ihre Emission gegenseitig nicht oder nur in geringem Masse beeinflussen. In Anwesenheit grosser Mengen von Kalium ist die Bestimmung des in niedriger Konzentration vorhandenen Natriums nicht befriedigend. Die gemessene Emission ist nämlich grösser als die, die auf Grund der Ionenkonzentration zu erwarten war. Diese Erscheinung ist auf die Änderung der Elektronenkonzentration der Flamme zurückzuführen.

Aus praktischen Gründen wurde die Genauigkeit der Bestimmung des nebeneinander anwesenden Natriums und Kaliums eingehend überprüft. Zu diesem Zweck wurde die Konzentration dieser Ionen bei verschiedener Zerstäubung bestimmt, die teils durch Druckänderung des Zerstäubungsgases, teils durch Abänderung der Kapillarenhöhe des Zerstäuber-Brenners geregelt wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. IV und V dargestellt. In den geprüften Lösungen war die Konzentration des Natriums und Kaliums gleich oder nahezu gleich. Bei den in den Tabellen IV und V mit 1 und 2 bezeichneten Zerstäubungen war der Druck des Zerstäubungsgases (Sauerstoff) stets 1,19 atü, jedoch wurde die Höhe der Zerstäubungskapillare geändert. Bei der mit 2 bezeichneten Zerstäubung wurde die Emission infolge dieser Höhenänderung bei sonst gleichbleibenden Bedingungen des Zerstäubers um ungefähr 35% verringert. Bei den mit 3 bezeichneten Messungen war die Regelung des Zerstäubers dieselbe wie bei den mit 2 bezeichneten, der Sauerstoffdruck wurde jedoch auf 0,7 atü. eingestellt.

Die Messfehler wurden in den Tabellen angeführt. Aus den in Prozenten ausgedrückten Fehlern wurde der mittlere Fehler der Einzelmessungen und des Mittelwertes ermittelt. Bei genügend grosser Anzahl von Messungen ergab sich der mittlere Fehler der Natriumbestimmung für 1,82% (die Berechnung

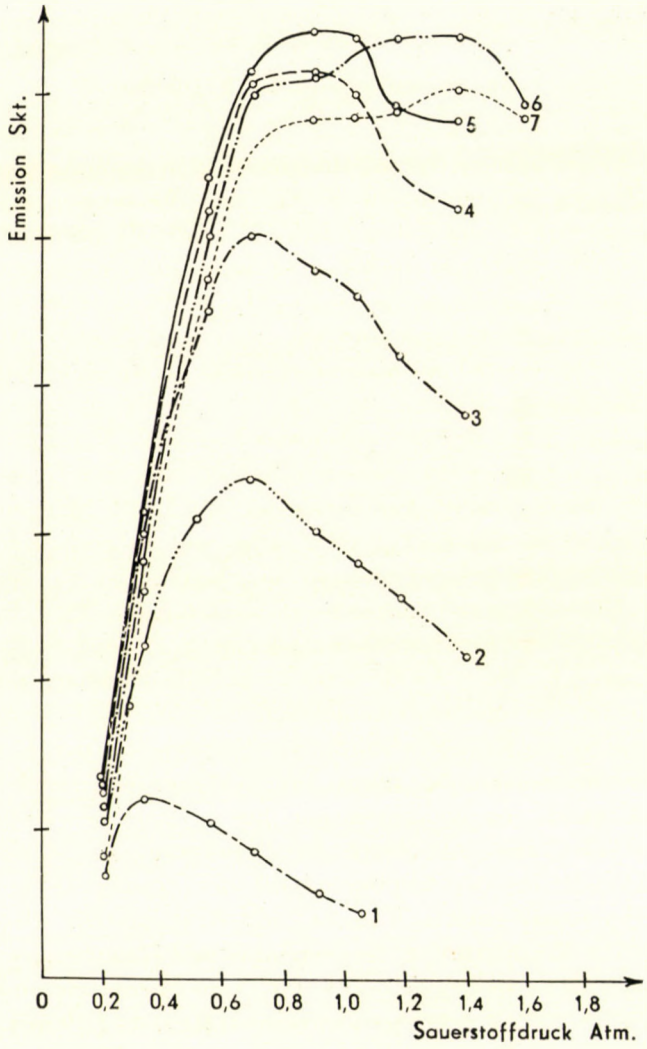


Abb. 1. Einfluss des Sauerstoff- und Wasserstoffdruckes auf die Emission

Kurve 1.: 0,07 atü. Wasserstoffdruck
Kurve 2.: 0,14 atü. Wasserstoffdruck
Kurve 3.: 0,21 atü. Wasserstoffdruck
Kurve 4.: 0,28 atü. Wasserstoffdruck
Kurve 5.: 0,35 atü. Wasserstoffdruck
Kurve 6.: 0,42 atü. Wasserstoffdruck
Kurve 7.: 0,49 atü. Wasserstoffdruck

erfolgte auf Grund von 42 Messungen). Der Mittelwert der Natriumbestimmungen kann mit einem mittleren Fehler von 0,28% angegeben werden. Beim Kalium war der mittlere Fehler der Einzelbestimmungen 1,14%, der des Mittelwertes war 0,18%, (aus 40 Messungen berechnet).

Tabelle I

Bestimmung des Lithiums in Gegenwart von Natrium, Kalium und Cäsium

Lithium-Einwaage Ionengew/L.	Benennung des Störions	Konzentration Ionengew/L. des Störions	Lithium, gefunden Ionengew/L.	Δ%
$1 \cdot 10^{-4}$	Na	10^{-4}	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	−2,0
		10^{-3}	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	−2,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
	K	10^{-4}	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		10^{-3}	$1{,}02 \cdot 10^{-4}$	+2,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
	Cs	10^{-4}	$9{,}55 \cdot 10^{-5}$	−4,5
		10^{-3}	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	−2,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
$1 \cdot 10^{-3}$	Na	10^{-4}	$9{,}90 \cdot 10^{-4}$	−1,0
		10^{-3}	$9{,}95 \cdot 10^{-4}$	−0,5
		$5 \cdot 10^{-3}$	$9{,}98 \cdot 10^{-4}$	−0,2
	K	10^{-4}	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	+1,0
		10^{-3}	$9{,}99 \cdot 10^{-4}$	−0,1
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
	Cs	10^{-4}	$9{,}80 \cdot 10^{-4}$	−2,0
		10^{-3}	$9{,}60 \cdot 10^{-4}$	−4,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$9{,}70 \cdot 10^{-4}$	−3,0
$5 \cdot 10^{-3}$	Na	10^{-4}	$4{,}95 \cdot 10^{-3}$	−1,0
		10^{-3}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	+0,4
	K	10^{-4}	$4{,}99 \cdot 10^{-3}$	−0,2
		10^{-3}	$5{,}15 \cdot 10^{-3}$	+3,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}15 \cdot 10^{-3}$	+3,0
	Cs	10^{-4}	$4{,}97 \cdot 10^{-3}$	−0,6
		10^{-3}	$4{,}89 \cdot 10^{-3}$	−2,2
		$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}85 \cdot 10^{-3}$	−3,0

Tabelle II

Bestimmung des Natriums in Gegenwart von Lithium, Kalium, Rubidium und Cäsium

Natrium-Einwaage Ionengew./L.	Benennung	Konzentration Ionengew./L. des Störions	Natrium, gefunden Ionengew./L.	Δ%
$1 \cdot 10^{-4}$	Li	10^{-4}	$9{,}83 \cdot 10^{-5}$	−1,7
		10^{-3}	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
	K	10^{-4}	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		10^{-3}	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	+1,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}03 \cdot 10^{-4}$	+3,0
	Rb	10^{-4}	$9{,}95 \cdot 10^{-5}$	−0,5
		10^{-3}	$9{,}95 \cdot 10^{-5}$	−0,5
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}035 \cdot 10^{-4}$	+3,5
	Cs	10^{-4}	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	−2,0
		10^{-3}	$9{,}90 \cdot 10^{-5}$	−1,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	−2,0
$1 \cdot 10^{-3}$	Li	10^{-4}	$1{,}002 \cdot 10^{-3}$	+0,2
		10^{-3}	$1{,}001 \cdot 10^{-3}$	+0,1
		$5 \cdot 10^{-3}$	$9{,}99 \cdot 10^{-4}$	−0,1
	K	10^{-4}	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	+2,0
	Rb	10^{-4}	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	+1,0
		10^{-3}	$1{,}001 \cdot 10^{-3}$	+0,1
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}006 \cdot 10^{-3}$	+0,6
	Cs	10^{-4}	$1{,}004 \cdot 10^{-3}$	+0,4
		10^{-3}	$1{,}003 \cdot 10^{-3}$	+0,3
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}006 \cdot 10^{-3}$	+0,6
$5 \cdot 10^{-3}$	Li	10^{-4}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	+0,4
		$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}96 \cdot 10^{-3}$	−0,8
	K	10^{-4}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}08 \cdot 10^{-3}$	+1,6
	Rb	10^{-4}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$4{,}96 \cdot 10^{-3}$	−0,8
		$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
	Cs	10^{-4}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$4{,}98 \cdot 10^{-3}$	−0,4
		$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}98 \cdot 10^{-3}$	−0,4

Die Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium nebeneinander in Gegenwart von viel Calcium

Bei der Aufschliessung nach LAWRENCE SMITH muss die Bestimmung der Alkalimetalle in Gegenwart von viel Calcium durchgeführt werden. Es wurde daher für notwendig erachtet, die flammenphotometrische Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium in Gegenwart von viel Calcium einer eingehenderen Prüfung zu unterwerfen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Anwesenheit von Calcium in einer Konzentration von 10^{-3} Ionengewicht/Liter keinen Messfehler hervorruft. Beträgt jedoch die Calciumkonzentration 10^{-1} Ionengewicht/Liter, so entsteht für Lithium ein grosser, für Natrium ein kleinerer und für Kalium ein noch geringerer Fehler. Zur Ermittlung der Eigenart der Störungen bestimmten wir das Emissionsspektrum des Calciums in der Nähe der charakteristischen Wellenlänge der drei Alkalimetalle u. zw. bei einer Spalt-

Tabelle III

Bestimmung des Kaliums in Gegenwart von Lithium und Natrium

Kalium, Einwaage Ionengew./L.	Benennung des Störions	Konzentration Ionengew./L. des Störions	Kalium, gefunden Ionengew./L.	Δ%
10^{-4}	Li	10^{-4}	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		10^{-3}	$1{,}02 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}025 \cdot 10^{-4}$	+ 2,5
	Na	10^{-4}	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		10^{-3}	$1{,}004 \cdot 10^{-4}$	+ 0,4
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}08 \cdot 10^{-4}$	+ 8,0
10^{-3}	Li	10^{-4}	$9{,}98 \cdot 10^{-4}$	— 2,0
		10^{-3}	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	+ 2,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}03 \cdot 10^{-3}$	+ 3,0
	Na	10^{-4}	$1{,}002 \cdot 10^{-3}$	+ 0,2
		10^{-3}	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}03 \cdot 10^{-3}$	+ 3,0
$5 \cdot 10^{-3}$	Li	10^{-4}	$4{,}98 \cdot 10^{-3}$	— 0,4
		10^{-3}	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4
		$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}99 \cdot 10^{-3}$	— 0,2
	Na	10^{-4}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0

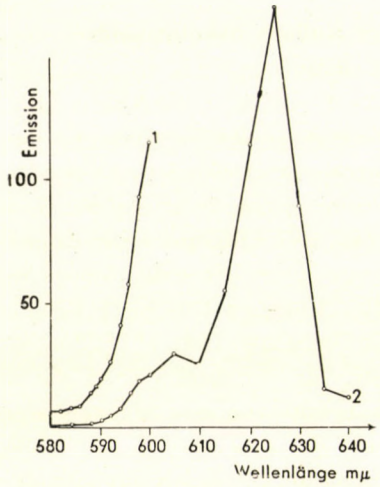


Abb. 2. Molekülspektrum des Calciums im Gebiet von 580 mμ bis 640 mμ
Calciumkonzentration : 10^{-1} Ionengew./l
Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
Kurve 1. : Spaltbreite : 0,1 mm
Kurve 2. : Spaltbreite : 0,04 mm

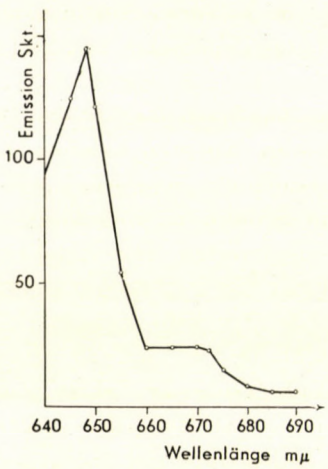


Abb. 3. Molekülspektrum des Calciums im Gebiet von 640 mμ bis 690 mμ
Calciumkonzentration : 10^{-1} Ionengew./l
Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
Spaltbreite : 0,1 mm

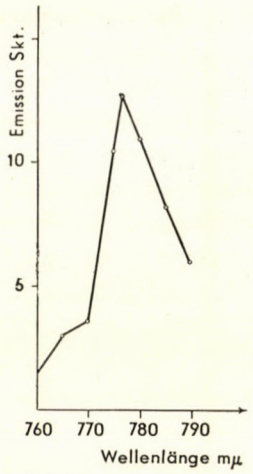


Abb. 4. Molekülspektrum des Calciums im Gebiet von 760 mμ bis 790 mμ
Calciumkonzentration : 10^{-1} Ionengew./l
Sauerstoffdruck : 1,19 atü.
Wasserstoffdruck : 0,35 atü.
Spaltbreite : 0,1 mm

Tabelle IV

Bestimmung des Natriums in Gegenwart von Kalium

Einwaage Ionengew/L.		Bezeichnung der Zerstäubung					
		1		2		3	
Natrium	Kalium	Natrium, gefunden					
		Ionengew./l	Δ%	Ionengew./l	Δ%	Ionengew./l	Δ%
$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0	$5{,}15 \cdot 10^{-4}$	+ 3,0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		$5{,}11 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}20 \cdot 10^{-4}$	+ 4,0	$4{,}98 \cdot 10^{-4}$	— 0,4
		$5{,}11 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}15 \cdot 10^{-4}$	+ 3,0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		$5{,}11 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}10 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		$5{,}11 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}15 \cdot 10^{-4}$	+ 3,0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}49 \cdot 10^{-3}$	— 0,4	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0	$2{,}45 \cdot 10^{-3}$	— 2,0
		$2{,}49 \cdot 10^{-3}$	— 0,4	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	— 0,8	$2{,}47 \cdot 10^{-3}$	— 1,2
		$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0	$2{,}42 \cdot 10^{-3}$	— 3,2
		$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0	$2{,}47 \cdot 10^{-3}$	— 1,2	$2{,}47 \cdot 10^{-3}$	— 1,2
		$2{,}49 \cdot 10^{-3}$	— 0,4	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	— 0,8		
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$	+ 3,2	$2{,}47 \cdot 10^{-3}$	— 1,2
		$2{,}49 \cdot 10^{-3}$	— 0,4	$2{,}59 \cdot 10^{-3}$	+ 3,6	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$2{,}53 \cdot 10^{-3}$	+ 1,2	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0	$2{,}47 \cdot 10^{-3}$	— 1,2
		$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0	$2{,}59 \cdot 10^{-3}$	+ 3,6		
		$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	— 0,8	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$	+ 3,2		

breite von 0,04 bzw. 0,1 mm für die Calciumkonzentration von 10^{-1} Ionengewicht/Liter. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 2, 3 und 4 dargestellt. In dem in der Nähe der D-Linie des Natriums ermittelten Spektrum konnte die von GILLE beschriebene Calciumlinie [3, 4] nicht aufgefunden werden, es trat aber das von LEJEUNE [5, 6] untersuchte und in das γ-System der Emission der Calciumverbindungen gehörende Band auf.

Die Störemission des Calciums ist für alle drei Alkalimetalle vollständig additiv und kann daher bei den Analysen in Rechnung gestellt werden. In Gegenwart von Calcium werden die drei Alkalimetalle wie folgt bestimmt.

Zunächst wird die Emission der zu prüfenden Lösung bei der charakteristischen Wellenlänge des zu bestimmenden Alkalimetalls gemessen, sodann bei derselben Wellenlänge die Emission einer Calciumlösung höherer Konzentration ermittelt (die Calciumkonzentration der Lösung muss nicht bekannt sein). Hierauf wird die Emission der zu prüfenden Lösung und der Calciumlösung höherer Konzentration in einem Wellenlängenbereich gemessen, in dem die Emission des Alkalimetalls nicht beobachtet werden kann, die Calciumemission jedoch in Erscheinung tritt.

Tabelle V

Bestimmung des Kaliums in Gegenwart von Natrium

Einwaage Ionengew./l		Bezeichnung der Zerstäubung					
		1		2		3	
Kalium	Natrium	Kalium, gefunden					
		Ionengew./l	Δ%	Ionengew./	Δ%	Ionengew./l	Δ%
$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}10 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0	$5{,}10 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0
		$5{,}10 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}15 \cdot 10^{-4}$	+ 3,0	$5{,}10 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0
		$5{,}10 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		$5{,}10 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}10 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		$5{,}10 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0		
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0	$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4	$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4
		$2{,}53 \cdot 10^{-3}$	+ 1,2	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0	$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4
		$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	— 0,8	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4	$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4		
		$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	— 0,8	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0		
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	— 0,8	$2{,}46 \cdot 10^{-3}$	—1,6	$2{,}49 \cdot 10^{-3}$	— 0,4
		$2{,}52 \cdot 10^{-3}$	+ 0,8	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	— 0,8	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	— 0,8	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4	$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4		
		$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,0	$2{,}51 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4		

Nachstehend soll das Prinzip obiger Methode am Beispiel der Natriumbestimmung erläutert werden.

Zuerst wird die Emission (E_1) der Lösung bei 589 mμ, sodann die (E_1') der konzentrierten Calciumlösung bei der gleichen Wellenlänge, danach bei 605 mμ die Emission (E_2) der zu prüfenden Lösung und die (E_2') der konzentrierten Calciumlösung gemessen. Hieraus können folgende zwei Gleichungen aufgestellt werden:

$$E_{Na} = E_1 - b \cdot E_2$$
$$E_1' = b \cdot E_2'$$

wo E_{Na} die zur Natriumkonzentration der Lösung gehörende Emission und b der Umrechnungsfaktor der bei zwei Wellenlängen gemessenen Calciumemission ist. Mit Hilfe des erhaltenen E_{Na}-Wertes kann die wahre Natriumkonzentration an Hand der Kalibrationskurve für Natrium ermittelt werden.

Dieselbe Methode wird auch für die Bestimmung des Lithiums und Kaliums benutzt, jedoch werden hier andere Wellenlängen gewählt. Die Ergebnisse der in Gegenwart von grossen Calciummengen auf geschildertem Wege durchgeführten Bestimmungen sind in Tab. VI enthalten. In dieser Tabelle

Tabelle VI

Bestimmung des Lithiums, Natriums und Kaliums in Gegenwart von viel Calcium

Bezeichn. des Musters	mμ	Emissionsskalenteile	b	$E_{Li, Na, K}$	Alkalimetallkonzentration berechnet	
					ohne Korrektion	mit Korrektion
1.	672 655	33,0 52,5	0,37	13,6	$5{,}90 \cdot 10^{-4}$	$2{,}57 \cdot 10^{-4}$
2.	672 655	23,8 27,0	0,37	13,8	$4{,}25 \cdot 10^{-4}$	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$
3.	589 605	44,2 160,0	0,093	29,3	$3{,}70 \cdot 10^{-4}$	$2{,}45 \cdot 10^{-4}$
4.	589 605	37,7 82,0	0,093	30,05	$3{,}14 \cdot 10^{-4}$	$2{,}50 \cdot 10^{-4}$
5.	770 785	83,8 7,0	0,60	79,6	$2{,}65 \cdot 10^{-4}$	$2{,}52 \cdot 10^{-4}$
6.	770 785	82,0 3,5	0,60	79,9	$2{,}64 \cdot 10^{-4}$	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$

Muster 1. und 2. enthielten $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Ionengew./L Lithium, Muster 3. und 4. $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Ionengew./L Natrium und Muster 5. und 6. $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Ionengew./L Kalium. Die Muster von ungeraden Nummern enthielten neben dem angegebenen Alkalimetall 10^{-1} Ionengew./L Calcium, die von geraden Nummern enthielten $5 \cdot 10^{-2}$ Ionengew./L Calcium.

sind auch die angewendeten Wellenlängen angegeben. Zu bemerken ist, dass bei Serienbestimmungen zweckmässig eine Vergleichswellenlänge gewählt werden kann, bei der in Gegenwart von Calcium keine Emission der drei Alkalimetalle auftritt. In diesem Falle sind zur Bestimmung der drei Komponenten nur 10 flammenphotometrische Ablesungen erforderlich. Wird dagegen bei der Bestimmung eines jeden Metalles irgendeine Wellenlänge des naheliegenden Molekülspektrums verwendet, so steigt die Anzahl der erforderlichen Messungen auf 12.

Das Prinzip der beschriebenen Methode ist der von einem von uns (*E. P.*) in Gemeinschaft mit A. HEGEDÜS [7] zur Bestimmung von Barium in Anwesenheit von Calcium und Strontium vorgeschlagenen Methode ähnlich.

Fehlerquelle der Natriumbestimmung

Aus einer grossen Anzahl durchgeführter Messungen wurde festgestellt, dass die Bestimmung des Natriums in den Konzentrationsgrenzen von 10^{-4}—$5 \cdot 10^{-3}$ Ionengewicht./Liter mit einem maximalen relativen Fehler von 2% behaftet ist. Im Verlauf unserer Untersuchungen konnten auch Erfahrungen über die Haltbarkeit der Vergleichslösungen gesammelt werden. Bei Aufbewahrung der Lösungen in natriumhaltigen Gläsern konnten Veränderungen beobachtet werden, auf Grund welcher Untersuchungen mit verschiedenen Sorten von Glasgefässen durchgeführt werden. Eine Konzentrationsreihe von natriumhaltiger Lösung wurde in Natriumglasgefässen, eine zweite Reihe in gleichen, jedoch mit einer inneren Silikonschutzschicht versehenen Glasgefässen und zuletzt noch eine dritte Reihe in Jenaer mit rotem Strich bezeichneten Glasgefässen aufbewahrt. Der Natriumgehalt einer jeden Lösung wurde viermal bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen VII und VIII zusammengefasst. Aus diesen geht hervor, dass die Erhöhung der Natriumkonzentration bei den in dieselbe Reihe gehörenden Glasgefässen zwar verschieden, aber der Grössenordnung nach gleich war.

Tabelle VII

Auslaugung von Natrium aus natriumhaltigen Glasgefässen in Gegenwart von Natriumchlorid

Natrium Einwaage Ionengew./l	Ausgelaugte Natriummenge in Ionengew./l nach		
	14 Tagen	33 Tagen	57 Tagen
10^{-4}	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$	$9{,}1 \cdot 10^{-5}$
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	0,0	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$

Tabelle VIII

Auslaugung von Natrium aus mit Silikonschutzschicht versehenen Natriumglasgefässen in Gegenwart von Natriumchlorid

Natrium Einwaage Ionengew./l	Ausgelaugte Natriummenge in Ionengew./l nach		
	14 Tagen	33 Tagen	57 Tagen
10^{-4}	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$9{,}4 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$	$5{,}8 \cdot 10^{-5}$
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,0	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$

Die Änderung der Natriumkonzentration kann auf Ionenaustausch oder auf Auslaugung zurückgeführt werden. Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten sollte an Hand der mit den flammenphotometrischen Messungen parallel durchgeführten pH-Messungen erfolgen. Letztere wurden in allen drei Serien nach 114tägigem Aufbewahren durchgeführt. Da die Standard-Natrium-

Tabelle IX

Die Änderung des pH-Wertes beim Gebrauch von natriumhaltigen Glasgefässen, nach 114 Tagen

Natrium, Einwaage Ionengew./L	pH-Werte			Ausgelaugtes Natrium in Ionengew./L	
	1*	2*	3*	2*	3*
10^{-4}	3,80	8,10	6,20	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	3,70	8,50	8,00	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	3,10	7,80	3,35	$7{,}7 \cdot 10^{-4}$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$

1* Jenaer Kolben, mit rotem Strich bezeichnet
2* Natriumhaltiges Glasgefäss
3* Natriumglasgefäss, mit Silikonschutzschicht versehen

lösungen aus Natriumcarbonat mit überschüssiger Salzsäure hergestellt wurden, waren die Ausgangslösungen stets etwas sauer. Die pH-Messungen sind in Tab.IX zusammengefasst. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass mit einer Auslaugung von Natrium zu rechnen ist, da die Lösungen beim Aufbewahren alkalisch geworden sind. Bezüglich des quantitativen Zusammenhanges zwischen den pH-Unterschieden und den ausgelaugten Natriummengen wurden wegen der Pufferwirkung der Kohlensäure keine Berechnungen angestellt. Aus obigen Ergebnissen kann der Schluss gezogen werden, dass die Natriumlösungen nur in natriumfreien Glasgefässen aufbewahrt werden dürfen.

Es sei hier auch auf die Herstellungsweise der Lösungen für die Natriumbestimmungen hingewiesen. Wird die zu prüfende Substanz in Gefässen aus natriumhaltigem Glas kalt gelöst und die flammenphotometrische Bestimmung

innerhalb 1—2 Tagen durchgeführt, so tritt kein Fehler infolge Auslaugung auf. Wird dagegen warm gelöst, etwa unter Sieden, so entsteht bei der Bestimmung von Natrium ein bedeutender Fehler. Als Beispiel seien Messungen erwähnt, bei welchen natriumfreies Aluminium in Quarz bzw. Natriumenthaltenden Gefässen gelöst wurde.* Die im Quarzkolben hergestellte Aluminiumlösung enthielt kein flammenphotometrisch nachweisbares Natrium, wogegen in den in Natriumglasgefässen bereiteten Lösungen von der Lösetemperatur abhängige Natriummengen in den Konzentrationsgrenzen $1{,}2—1{,}9 \cdot 10^{-4}$ Ionengewicht/Liter gefunden wurden. Bei Siedetemperatur löste sich innerhalb 2 Stunden eine Natriummenge auf, die bei Zimmertemperatur erst im Verlauf von zwei Monaten in Lösung geht.

Aus obigen Feststellungen geht hervor, dass die Bestimmung des Natriumgehaltes vom Lösen der Substanz angefangen mit der grössten Versicht zu erfolgen hat.

Die Standard-Lösungen müssen in natriumfreien Glasgefässen aufbewahrt werden. Zum Lösen bei höheren Temperaturen müssen natriumfreie Glasgefässe benutzt werden. Bei der Bestimmung von Kalium und Lithium sind unseren bisherigen Erfahrungen gemäss keine ähnlichen Vorsichtsmassregeln erforderlich.

Die mitgeteilte Methode ermöglicht die Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium nebeneinander und auch in Gegenwart von viel Calcium. Dies ist besonders bei der Aufschliessung nach LAWRENCE SMITH von Bedeutung.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die flammenphotometrische Bestimmung der Alkalimetalle untersucht und festgestellt, dass Lithium, Natrium und Kalium nebeneinander mit dem Beckmanschen Flammenphotometer gut bestimmbar sind. Bei anderen Alkalimetallen kommt aber eine nicht aufhebbare Störung vor. Zur Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium in Anwesenheit von grossen Mengen an Calcium wurde eine Methode ausgearbeitet, die zur Analyse des nach dem Aufschluss nach Lawrence—Smith erhaltenen Materials besonders geeignet ist. Im Falle einer Natriumbestimmung muss man zur Bereitung der Lösungen natriumfreie Gläser anwenden.

ДАННЫЕ К ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э. Пунгор и *Э. Э. Цапп*

(Кафедра неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 26 марта 1955 г.

Резюме

Авторы изучали пламенно-фотометрическое определение щелочных металлов и установили, что при помощи пламенного фотометра Бекмана хорошо определимы друг возле друга литий, натрий и калий. Однако, в случае остальных щелочных металлов возникает неустранимое мешающее действие. Разработан метод для определения лития,

* Die Bestimmungen wurden in Zusammenarbeit mit A. HEGEDÜS und I. KONKOLY THEGE (unser Institut) durchgeführt. Für ihre Mithilfe sei auch an dieser Stelle gedankt.

натрия и калия в присутствии большого количества кальция, что имеет важное значение при анализе вещества, полученного при разложении методом Лавренс—Смис. В случае определения натрия необходимо пользоваться посудой из стекла, не содержащего натрия.

DATA TO THE DETERMINATION BY FLAME PHOTOMETRY OF ALKALI METALS

E. Pungor and *E. É. Zapp*

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

Received March 26, 1955

Summary

The determination of alkali metals by flame photometry was investigated. Lithium, sodium and potassium proved to be readily determinable in the presence of each other by the Beckman flame photometer. In case of other alkali metals, however, interfering affects appeared which could not be eliminated. A method was evolved for the determination of lithium, sodium and potassium in the presence of great quantities of calcium, suited for use in analyzing substances after the Lawrence-Smith flux. In case of sodium determinations, all solutions should be prepared in flasks of sodiumfree glass.

Dr. Ernő Pungor
Erika Éva Zapp
Budapest, VIII., Múzeum körút 4/b

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XIV

CATALYTIC OXIDATION OF P-CYMENE AT ROOM TEMPERATURE

Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY and J. MORGÓS

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received March 29, 1955.

Only few investigators have so far dealt with the catalytic oxidation of p-cymene. In fact, the study of its autoxidation and catalytic oxidation, respectively, was laid stress upon but recently. SENSEMAN and STUBBS [1] oxidized p-cymene in the vapour phase, applying vanadium catalyst on carriers. This oxidation produced water, carbon dioxyde, formaldehyde, formic acid, p-toluylic acid and terephthalic acid, whereas a portion of cymene remained unchanged. CHARLOT [2] treated p-cymene with metal oxide catalysts, in a vapour-phase oxidation series of toluene derivatives and homologues. SENSEMAN and STUBBS [3] studied also the catalytic oxidation of p-cymene in the liquid phase in the temperature range 140—170°, in the presence of metal oxides and manganese-p-toluate, respectively. SOSIN and SLADKOV [4] in their survey on studies dealing with the oxidation of p-cymene mention that HARITCHKOV obtained at 150° 0,25 g of cuminic acid from 50 g of p-cymene. According to HARITCHKOV this indicates that — instead of the α-carbon atom of the isopropyl group — the methyl group is primarily attacked by the oxygen [5].

STEPHENS [6] studied systematically the rate of oxidation of the alkyl homologues of benzene in the liquid phase at 100°. He stated that the trend to oxidation increased with the growing number of the methyl groups, however, the products never contained more than one oxidized methyl group. The presence of water strongly retarded (in some cases completely inhibited) oxidation. Under these circumstances p-cymene converted at a ratio 1,5 : 1,0 into cuminaldehyde and cuminic acid. In his further investigations [7] it was found that under the action of oxygen it is the carbon atom of alkylbenzenes in α-position to the benzene nucleus which reacts, the secondary alkyl groups (cymene and cumene) convert by cleavage of a methyl group into keto-groups whereas the tertiary butyl benzene remains unoxidized during oxidation even for a long period. From these facts STEPHENS concluded that oxidation takes place only when at least one hydrogen is α-positioned to the benzene ring. He [8] further succeeded in obtaining acetophenone from ethylbenzene, propiophenone from n-propylbenzene, acetophenone from cumene and p-tolylmethylketone from p-cymene, as a result of oxidation for 30 hours at 110°.

HELBERGER and coworkers [9] separated p-cymene hydroperoxide by oxidating p-cymene for 10 days at 60°. The decomposition of hydroperoxide gave p-cuminaldehyde. HOCK and LANG carried out extensive studies [10, 11] into the oxidation of the alkyl homologues of benzene, investigating the separation of pure hydroperoxide, its identification and further conversions. They presumed that the activation of the hydrogen atom in α-position to the benzene ring is due to the aromatic double bond, analogously to the hydrogen atom of olefins in α-position to the double bond.

The catalytic effect of heavy metal compounds dissolved in hydrocarbons was observed by HARITCHKOV [5] when oxidizing cymene and other hydrocarbons at a temperature of about 150°, in the presence of manganese naphthenate. Oxidation reaction of the alkyl homologues of benzene carried out in the liquid phase, in the presence of catalysts is of a great practical significance. Namely, acetophenone may be prepared from ethylbenzene and izopropylbenzene by catalytic oxidation at 120° in the presence of copper and iron oxide [12]. The oxides and hydroxides of iron, manganese, cobalt and silver, further iron benzoate may be used as catalysts in this reaction [13].

NYMAN [14] oxidized p-cymene in the liquid phase by oxygen or air, in the presence of cobalt or manganese cuminates and of finely distributed potassium permanganate, respectively. Carrying out the reaction at 125—160°, and maintaining temperature at 60—125°, about 35% cuminic acid forms in addition to a larger or smaller quantity of dimethyl-p-tolyl-carbinol (at higher temperatures more).

VEIJOLA [15] investigated the oxidation of p-cymene in the liquid phase in the interval 60—140°, using 0,2% of cobalt stearate as a catalyst. The progress of the reaction was followed by measuring the change in acid number, hydroxylamine number, peroxide number and refraction index, as a function of oxygen absorbed. Depending on the temperature applied, oxidation products were obtained in yields of 70—90%. Refraction index increased parallel to oxygen absorption whereas the rise of acid number was first slow, then quicker, attaining a maximum of about 80. On the basis of the hydroxylamine number, the quantity of p-methyl-acetophenone formed below 100° was small, above this temperature, however, it was rather significant. The primary products of oxidation consisted of cuminic acid, dimethyl-p-tolyl carbonyl, methyl-acetophenone and terephthalic acid. The secondary oxidation products included isopropenyl toluene, p-acetyl benzoic acid, etc.

PALMER and BIBB [16] described the catalytic oxidation of p-cymene at 45—50°, applying manganese or copper acetate as catalyst. The major part of p-cymene was converted into a mixture of ketones, alcohols and acids.

Researches related to the oxidation of p-cymene have been carried out so far in the presence of different catalysts mostly in the gas phase, in some cases in the liquid phase, but always at temperatures exceeding room temperature. Several investigators emphasized the uncompleteness of the oxidation.

Experiments conducted by the authors

In the present experiments, the course and the kinetical progress of the heterogeneous catalytic oxidation of p-cymene was studied at room temperature, applying as catalysts palladium on carbon black and on barium sulphate, further copper oxide on barium sulphate. The experiments were carried out both *in substantia* and in solutions. A solvent not consuming in itself any oxygen and of an insignificant inhibitor action was to be selected. As the activity of the catalysts applied is subject to change by time, each series of experiments has been completed in the shortest period possible.

The oxygen uptake of p-cymene was studied at room temperature, *in substantia*. When carrying out tests for 150 minutes without any catalyst, no consumption of oxygen was observed (see Table I, 1.).

Table I

Oxygen uptake of p-cymene in substantia, and of different solvents, respectively

	Oxygen uptake in 150 minutes ml
1. 5 ml of p-cymene	0
2. 10 ml of ethanol	28,7
3. 10 ml of waterfree benzene	0
4. 10 ml of carbon tetrachloride	0

96% ethanol, absolute benzene and carbon tetrachloride were tested as solvents, applying 10% solutions of p-cymene. Ethanol (10 ml) alone absorbed 28,7 ml of oxygen in 150 minutes (Table I, 2), whereas waterfree benzene, alone showed no oxygen absorption in 150 minutes (Table I, 3). Similarly no oxygen was absorbed by waterfree benzene in the presence of palladium catalysts on a bariumsulphate carrier (Table II, 1). Thus, waterfree benzene seemed at first a suited solvent for our purposes.

Table II

Oxygen uptake of waterfree benzene and of 10 and 50% solutions of p-cymene in waterfree benzene, alone and in the presence of palladium catalyst on barium sulphate, respectively

	Oxygen uptake in 150 minutes ml
1. 10 ml of waterfree benzene + 0,68 g of palladium on barium sulphate	0
2. 1 ml of p-cymene + 9 ml of waterfree benzene	0
3. 1 ml of p-cymene + 9 ml of waterfree benzene + 0,5 g of palladium on barium sulphate	0
4. 5 ml of p-cymene + 5 ml of waterfree benzene	0
5. 5 ml of p-cymene + 5 ml of waterfree benzene + 0,5 g of palladium on barium sulphate	0

With a solution of p-cymene in waterfree benzene (1 ml of p-cymene + 9 ml of waterfree benzene) in 150 minutes no oxygen consumption was observed

in the absence of a catalyst (Table II, 2.). Similarly, no oxygen consumption was shown by a 10% and 50% solution of p-cymene, respectively, in waterfree benzene in 150 minutes, in the presence of palladium catalyst on barium sulphate (Table II, 3, 4, 5). As this latter result indicated a too strong inhibitor action of waterfree benzene, no further tests were carried out with this solvent.

Carbon tetrachloride as a solvent did not take up any oxygen either alone or with catalysts during the experimental period (Table I, 4; Table III, 1). 10% of p-cymene dissolved in carbon tetrachloride did not consume any oxygen (Table III, 2) saved in the presence of a catalyst (Table VII.). Thus carbon tetrachloride proved a potent solvent and accordingly, it was used in all further tests.

Table III

Oxygen uptake of carbon tetrachloride and of a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride, alone, and respectively in the presence of palladium catalyst on barium sulphate

	Oxygen uptake in 150 minutes ml
1. 10 ml of carbon tetrachloride + 0,5 g of palladium on barium sulphate	0
2. 1 ml of p-cymene + 9 ml of carbon tetrachloride	0
3. 1 ml of p-cymene + 9 ml of carbon tetrachloride + 0,6 g of palladium on barium sulphate	0

The first catalyst tested was palladium on barium sulphate (Pd content 5%), applied in various quantities without any solvent (See Fig. 1a, Table VI).

Fig. 1a shows the differing progresses of oxidation under the action of various quantities of the catalyst. The length of induction periods strongly fluctuates : from 10 minutes observed with the maximum quantities of catalyst (0,64 g) to about 40—50 minutes (with less catalyst) as indicated by Fig. 1b in accordance with results obtained in our earlier experiments of the catalytic oxidation of benzaldehyde [18].

The maximum volume of oxigen consumed plotted as a function of the quantity of catalyst applied follows the maximum-minimum curve shown in Fig. 2a. In accordance with our earlier measurements [17, 18] the same correlation appears (Fig. 2b) when the quantity of oxygen consumption is compared at any time (e. g. in the 15-th minute) measured from the actual start of oxidation.

The fact that the uptake of oxygen and the length of induction period are varying with different quantitites of the catalyst, may presumably be explained by the simultaneous formation of a great number of oxidation products during the oxidation of p-cymene and by differences in the promoting effect of various quantities of catalyst upon the reactions (see [22]).

In tests carried out with a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride and with the use of palladium on barium sulphate as catalyst, no

oxygen uptake was observed (Table III, 3). Similarly, no oxygen was consumed when *in substantia* tests were made with palladium on carbon black as catalyst (Table IV).

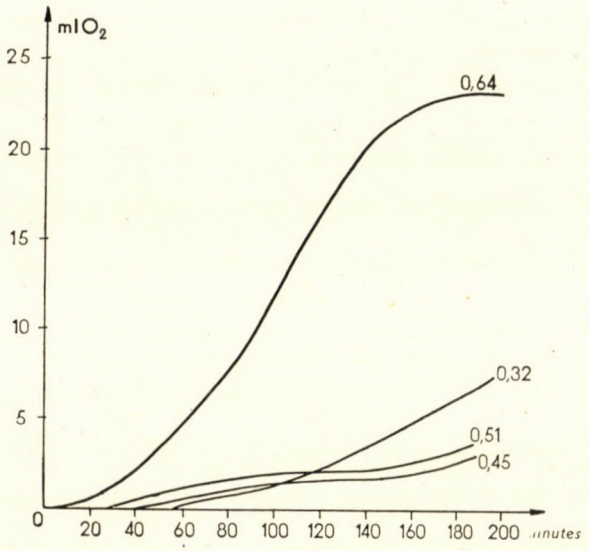


Fig. 1a. Oxygen uptake of p-cymene *in substantia*, with various quantities of palladium on barium sulphate as catalyst

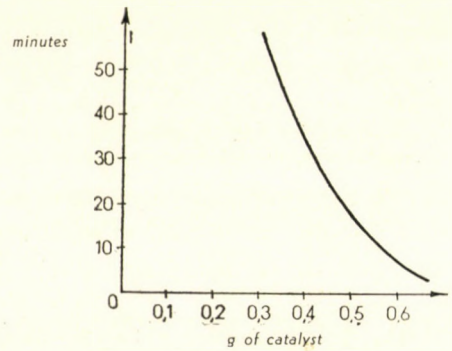


Fig. 1b. The length of induction period as a function of the quantity of catalyst applied, in the catalytic oxidation of p-cymene

Table IV

Oxygen uptake of p-cymene in substantia, in the presence of palladium on carbon black

	Oxygen uptake in 150 minutes ml
1. 5 ml of p-cymene + 0,6 g of palladium on carbon black	0

No induction period was observed in the oxidation of a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride, the curves of oxidation showing at first a rapid rise, then flattening more and more (Fig. 3, Table VII).

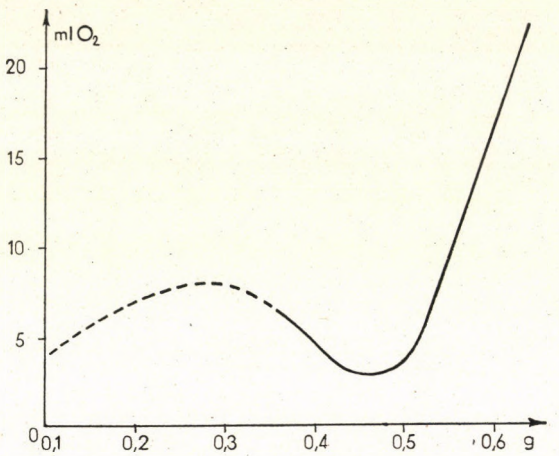


Fig. 2a. Maximum uptake of oxygen with p-cymene *in substantia*, using palladium on barium sulphate as catalyst, plotted against the quantities of catalyst applied

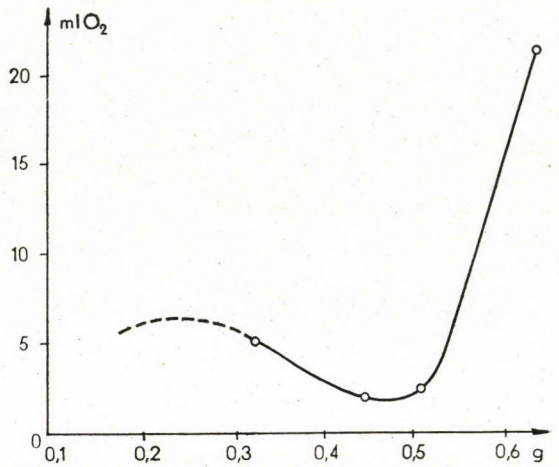


Fig. 2b. Oxygen uptake of p-cymene *in substantia* with palladium on barium sulphate as catalyst, plotted as a function of the quantities of catalyst applied, from the start of reaction to the 150th minute

Plotting the maximum quantities of oxygen consumed as a function of the quantities of the catalyst, a maximum-minimum type of correlation is obtained (Fig. 4).

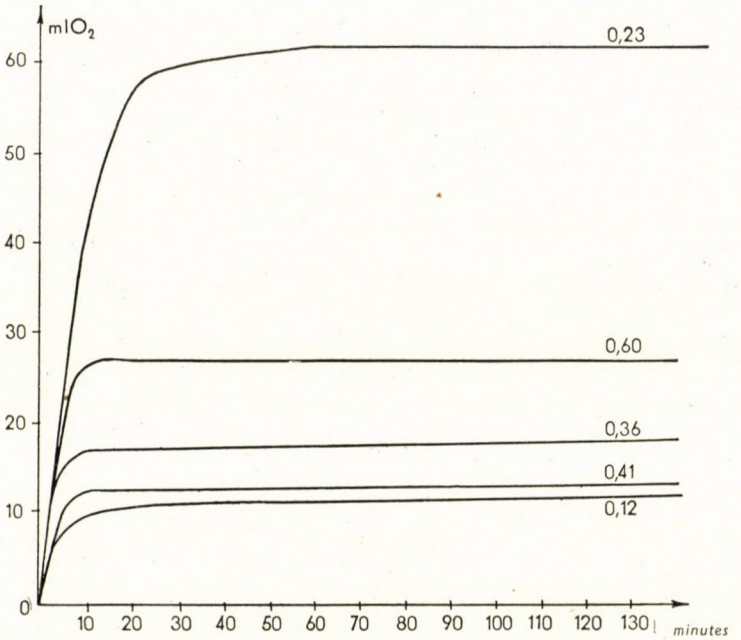


Fig. 3. Oxygen uptake of a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride, with different quantities of palladium catalyst on carbon black

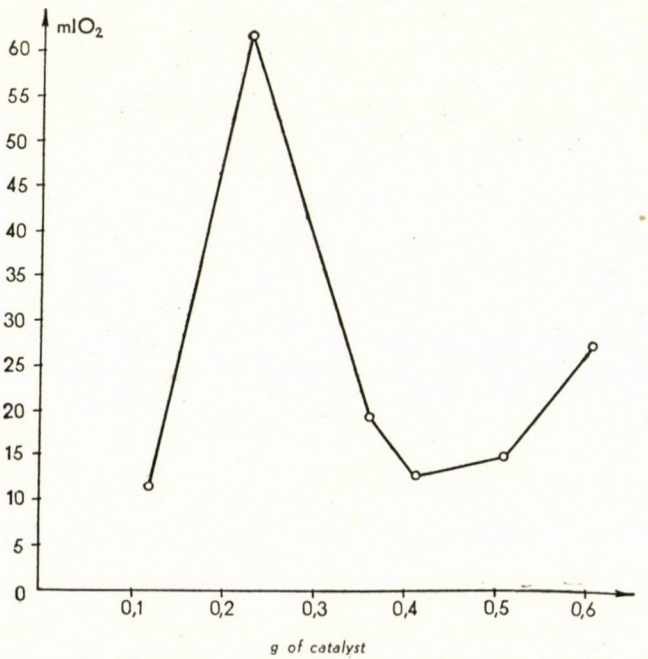


Fig. 4. Maximum uptake of oxygen of a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride with palladium on carbon black as catalyst, plotted as a function of quantities of catalyst applied

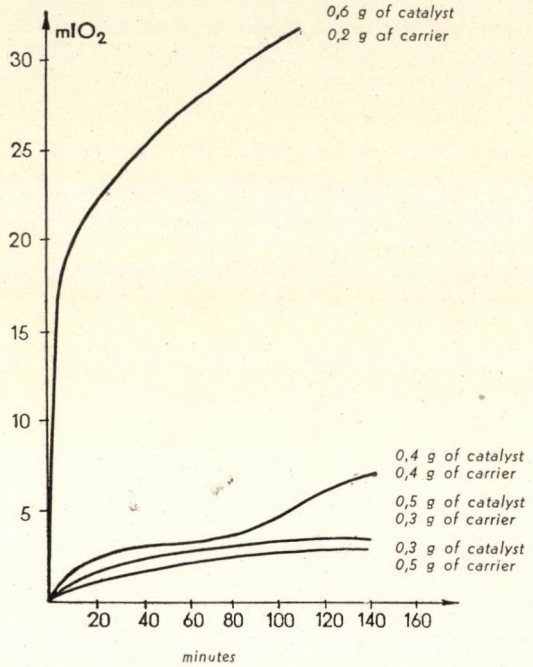


Fig. 5. Oxygen uptake of p-cymene *in substantia* with palladium on barium sulphate as catalyst, when complementing the quantity of catalyst with carrier substance to an identical total weight

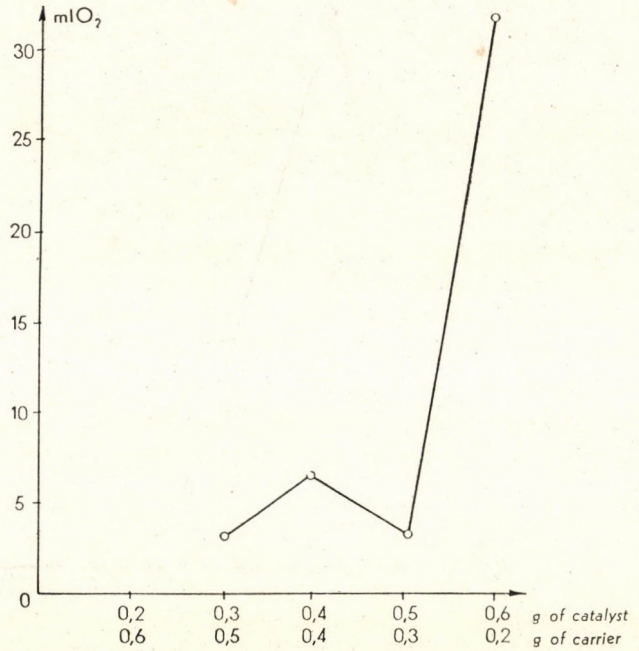


Fig. 6. Oxygen uptake of p-cymene *in substantia*, as a function of quantities of palladium catalyst on barium sulphate, when complementing with carrier substance to an identical total weight

No appreciable oxygen uptake was measured in the presence of copper oxide on barium sulphate as catalyst, with p-cymene *in substantia* or with a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride (Table V).

Table V

Oxygen uptake of a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride, and of p-cymene in substantia, in the presence of a copper oxide catalyst on barium sulphate

	Oxygen uptake in 150 minutes ml
1. 1 ml of p-cymene + 9 ml of carbon tetrachloride + 0,57 g of copper oxide on barium sulphate	0
2. 5 ml of p-cymene + 0,58 g of copper oxide on barium sulphate	0

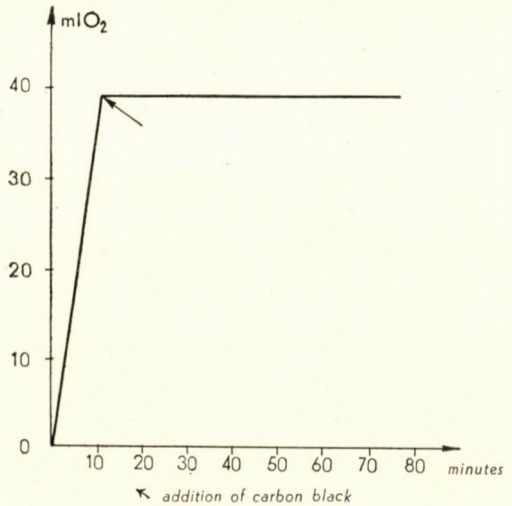


Fig. 7. Investigation of the inhibitor effect of carbon black carrier with a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride

In the next series, experiments were carried out with a palladium catalyst on barium sulphate, applying identical total quantities (0,8 g) of catalyst substance, however, complementing the quantity of catalyst with increasing amounts (0,2—0,5 g) of carrier. The results of these *in substantia* tests plotted as a function of time are shown in Fig. 5 and Table VIII. The quantity of oxygen consumed plotted against the quantity of catalyst applied implies a maximum-minimum type correlation (see Fig. 6), in accordance with our earlier observation [24] on the complemented *in substantia* oxidation of benzaldehyde.

No oxidation took place in tests made with a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride when the palladium catalyst on carbon black was complemented with different quantities of carrier (Table IX). As in the previously described tests palladium on carbon black proved to be a rather efficient catalyst, particular investigations were carried out to clear the inhibitor action of carbon black used as a carrier, an effect earlier stated by CSŰRÖS and his

Table VI

Oxygen uptake of p-cymene in substantia, in the presence of different quantities of palladium catalyst on barium sulphate

Time minutes	Oxygen uptake of 5 ml p-cymene, ml				
	Quantity of catalyst	0,32	0,45	0,51	0,64 g
10	Induction period	0	0	0	0,1
20		0	0	0	0,5
30		0	0	0,1	0,9
40		0	0	0,6	2,5
50		0	0,6	0,8	3,5
60		0,5	0,6	0,9	5,2
70		0,5	0,7	0,9	6,5
80		0,9	0,7	1,0	8,0
90		1,5	0,7	1,5	13,0
100		1,8	1,5	1,8	14,2
110		2,0	1,6	2,0	16,0
120		2,1	1,7	2,0	18,0
130		3,0	1,7	2,0	19,0
140		4,1	1,9	2,1	21,0
150		5,0	2,0	2,3	22,0
160		5,2	2,2	2,5	22,5
170		5,6	2,5	3,0	23,0
180		6,2	2,8	3,5	23,0
190		7,0	3,0	3,7	23,0
200		7,5	3,0	3,7	23,0

associates at the autoxidation of benzaldehyde [18, 23]. BRUNNER made similar statements in studies on blood carbon [19]. In contrast to these statements WIELAND ascribed a catalytic (prooxygen) effect to carbon black [20]. In the present experiments, palladium catalyst on carbon black was added to a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride and oxidation started. Separately, carbon black was suspended in some carbon tetrachloride and the suspension filled into a side container of the reaction flask. On adding this suspension in the tenth minute to the reaction mixture, the uptake of oxygen immediately ceased. Continuing the experiment for another 80 minutes, no consumption of oxygen was observed (Fig. 7, Table X). Comparing these results with those arrived at in our earlier investigations, it appears that the different types of carbon exhibit antioxidant properties. Thus, the technique of our experiments may be used, by selecting an appropriate model substance, as a basis in evolving an exact method of determining the activity of antioxidants applied in the industry.

Table VII

Oxygen uptake of a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride, in the presence of different quantities of palladium catalyst on carbon black

Time minutes	Oxygen uptake of the system 1 ml of p-cymene+9 ml of carbon tetrachloride in ml					
Quantity of catalyst	0,12	0,23	0,36	0,41	0,51	0,60 g
10	9	39	17	12	12	27
20	9,5	59,5	17,5	13	15	27
30	11	59,5	18	13	15	27
40	11	60	18	13,2	15	27
50	11,5	61,5	18	13,3	15	27
60	11,5	62	18	13,3	15	27
70	11,5	62	18	13,3	15	27
80	11,5	62	18	13,3	15	27
90	12	62	18	13,3	15	27
100	12	62	18	13,3	15	27
110	12	62	18,2	13,3	15	27
120	12	62	18,3	13,3	15	27
130	12	62	18,3	13,3	15	27
140	12	62	18,3	13,3	15	27

Table VIII

Oxygen uptake of p-cymene in substantia, in the presence of different quantities of palladium catalyst on barium sulphate, complemented with carrier substance to identical total mass

Time minutes	Oxygen uptake of 5 ml of p-cymene in ml			
Quantity of catalyst of carrier	0,6 0,2	0,5 0,3	0,4 0,4	0,3 g 0,5 g
10	20,5	1,2	2,0	1,0
20	22,0	1,5	2,0	1,0
30	24,5	2,0	2,5	1,0
40	25,0	2,0	3,0	1,5
50	26,0	2,0	3,0	1,5
60	27,0	2,0	3,2	2,0
70	28,0	2,2	3,3	2,0
80	29,0	2,3	3,3	2,1
90	30,0	2,5	3,5	2,2
100	31,0	2,8	4,0	2,5
110	31,0	3,0	4,5	3,0
120	31,5	3,2	6,0	3,0
130	32,0	3,4	6,8	3,2
140	32,0	3,4	6,8	3,2

Table IX

Oxygen uptake of a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride, in the presence of various quantities of palladium catalyst on carbon black, complemented with carrier substance to identical total mass

Quantity of catalyst, g	0,2	0,4	0,6
Quantity of carrier, g	0,6	0,4	0,2
Oxygen uptake in 200 minutes, ml	0	0	0

Table X

Investigation of the inhibitor action of carbon black in a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride

Time, minutes	10	20	30	40	50	60	70	80
Oxygen uptake, ml	39	39,5	39	39	39	39	39	39

Measured : 1 ml of p-cymene + 9 ml of carbon tetrachloride + 0,23 palladium catalyst on carbon black.

0,29 g of carbon black was suspended in a portion (5 ml) of carbon tetrachloride, and this portion added to the reaction mixture in the tenth minute of treatment.

Experimental

Description of the apparatus

The present experiments were carried out with the apparatus used by CSŰRÖS, GÉCZY and FARAGÓ [18] at the investigation of the autoxidation of benzaldehyde.

Materials used

a) p-cymene : Schuchardt puriss.

b) Solvents : 96% ethanol, waterfree benzene and carbon tetrachloride Chinoin, analytical grade, free of carbon disulphide.

c) Catalysts :

1. Palladium on barium sulphate (containing 5% of palladium), prepared according to VOGEL [21].

2. Palladium on carbon black (containing 5% of palladium), prepared according to VOGEL [21].

3. Copper oxide on barium sulphate (containing 5% of copper), prepared from copper hydroxide, ignited subsequently in a stream of oxygen [24].

SUMMARY

Studies into the catalytic oxidation of p-cymene at room temperature proved that

1. p-cymene may be oxidized at room temperature in a heterogeneous system being of liquid phase, in the presence of catalysts,

2. palladium on carbon black is an appropriate catalyst for oxidations in solution, whereas palladium on barium sulphate for those carried out *in substantia*,

3. carbon tetrachloride proved an adequate solvent,

4. no induction period appears when the oxidation is carried out in a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride, in the presence of palladium catalyst on carbon black,

5. with palladium catalyst on barium sulphate, the oxidation of p-cymene *in substantia* showed induction periods the length of which diminished with increasing quantities of catalyst,

6. no oxidation took place in the presence of copper oxide catalyst on barium sulphate,

7. in oxidation tests of p-cymene *in substantia* with palladium on barium sulphate, then of a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride with palladium on carbon black

and, further of p-cymene *in substantia* with palladium on barium sulphate, the maximum quantity of oxygen consumed showed, as a function of the quantity of catalyst applied, a correlation of maximum-minimum type,

8. the addition of carbon black stopped the oxidation in a 10% solution of p-cymene in carbon tetrachloride, indicating that carbon black, similarly to benzaldehyde, acts as an inhibitor on p-cymene,

9. the oxidation, in accordance with earlier observations, was incomplete in all tests,

10. nevertheless, the present experimental technique may be made applicable with an adequate reference substrate to the measurement and comparison, respectively, of the activity of industrial antioxidants.

LITERATURE

1. C. E. SENSEMAN, J. J. STUBBS : Ind. Eng. Chem. **23,** 1129 (1931) ; Chem. Zbl. **1932,** I. 379.
2. G. CHARLOT : Bull. soc. chim. France **1933,** 453, 572 ; Chem. Zbl. **1933,** II. 2810.
3. C. E. SENSEMAN, J. J. STUBBS : Ind. Eng. Chem. **24,** 1184 (1932) ; Chem. Zbl. **1932,** II. 3700.
4. S. L. SOSIN, A. M. SLADKOV : Усп. хим. (Advances of Chem.) **23,** 377 (1954).
5. K. V. HARITCHKOV : Ж. Р. Физ. Хим. J. Russ. Phys. Chem. Ges.) **41,** 345 (1909), cited in 4.
6. H. N. STEPHENS : J. Am. Chem. Soc. **48,** 1824 (1926).
7. H. N. STEPHENS : J. Am. Chem. Soc. **48,** 2920 (1926).
8. H. N. STEPHENS : J. Am. Chem. Soc. **50,** 2523 (1928).
9. J. HELBERGER, A. REBSY, H. FETTBACK : Ber. **72,** 1643 (1939).
10. H. HOCK, S. LANG : Ber. **76,** 169 (1943).
11. H. HOCK, S. LANG : Ber. **77,** 257 (1944).
12. E. P. 646087, Chem. Zbl. **1929,** I. 1507.
13. D. R. P. 309005, Chem. Zbl. **1927,** II. 1072.
14. G. A. NYMAN : Swedish P. 126464 ; C. A. **44,** 4504 (1950).
15. V. VEIJOLA : Suomen Kemistilehti 24, 25 (1951) ; Chem. Zbl. **1952,** 4283.
16. R. PALMER, C. BIBB : U. S. P. 2302466 ; C. A. **37,** 2392 (1943).
17. Z. CSŰRÖS, K. ZECH, I. GÉCZY : Hung. Acta Chim. **1,** 1 (1946).
18. Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY, Á. LENGYEL (née FARAGÓ) : Hung. Acta Chim. **1,** 45 (1949).
19. M. BRUNNER : Helv. Chim. Acta **10,** 707 (1927).
20. H. WIELAND : Ber. **45,** 2606 (1912).
21. A. J. VOGEL : Text-book of Practical Organic Chemistry, II. ed. (Longmans, Green and Co, London—New York—Toronto) 1951, 9. 996.
22. Z. CSŰRÖS, K. ZECH, T. PFLIEGEL : Hung. A Acta Chim. **1,** 24 (1946).
23. Z. CSŰRÖS, Z. HAJÓS : Acta Chim. Hung. **1,** 359 (1951).
24. Z. CSŰRÖS, J. MORGÓS : Magyar Kémiai Foly. **59,** 88 (1953).

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО КАТАЛИЗУ, XIV.

Каталитическое окисление п-цимола при комнатной температуре

З. Чюреш, И. Геци и *Й. Моргош*

(Кафедра органической химической технологии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 29 марта 1955 г.

Резюме

Изучено каталитическое окисление п-цимола при комнатой температуре. Установлено, что

1. при комнатной температуре в гетерогенной системе, в жидкой фазе п-цимол поддается каталитическому окислению ;

2. пригодными катализаторами являются : а) в растворе — Pd с костяным углем ; б) in substancia — Pd с сульфатом бария ;

3. в качестве растворителя может быть применен CCl_4 ;

4. катализатором и с костяным углем в растворе, содержащем 10% CCl_4, окисление происходит без индукционного периода ;

5. при использовании Pd с сульфатом бария in substancia имеет место индукционный период, продолжительность которого уменьшается с увеличением количества катализатора.

6. окисление не имеет места при использовании окиси меди с сульфатом бария;

7. результаты дополнительных опытов, проведенных паладием с сульфатом бария in substancia и паладием с костяным углем в растворе, содержащем 10% CCl_4, показывают, что изображая максимальное количество использованного кислорода в зависимости от количества катализатора, кривая проходит через максимум и минимум;

8. в растворе, содержащем 10% CCl_4, окисление прекращается при добавлении к раствору костяного угля; следовательно, костяной уголь, подобно бензальдегиду, имеет ингибиторное действие и на п-цимол;

9. окисление, в соответствии с существующими в настоящее время наблюдениями, ни в одном случае не является полным,

10. но: промышленный экспериментальный метод может быть приспособлен к измерению и сопоставлению эффективности промышленных противокислителей на соответствующей сравнительной носителе.

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XIV.

Katalytische Oxydation von p-Cymol bei Zimmertemperatur

Z. Csűrös, I. Géczy und *J. Morgós*

(Institut für Organische Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 29. März 1955

Zusammenfassung

Die Untersuchung der katalytischen Oxydation von p-Cymol bei Zimmertemperatur bestätigte,

1. dass p-Cymol bei Zimmertemperatur in flüssiger Phase in einem heterogenen System katalytisch oxydiert werden kann,

2. dass sich Palladium auf Knochenkohle in einer Lösung, bzw. Palladium auf Bariumsulfat bei »in Substantia« Oxydation als Katalysatoren gut bewähren,

3. dass Tetrachlorkohlenstoff ein geeignetes Lösungsmittel ist,

4. dass die Oxydation in einer 10%-igen p-Cymollösung in Kohlenstofftetrachlorid in Anwesenheit eines Palladiumkatalysators auf Knochenkohle ohne eine Induktionsperiode verläuft,

5. dass mit »in Substantia« angewandtem p-Cymol, in Anwesenheit eines Palladiumkatalysators auf Bariumsulfat eine Induktionsperiode anfiel, deren Länge mit vergrössernden Katalysatormengen sich verminderte,

6. dass in Anwesenheit von auf Bariumsulfat gefälltem Kupferoxyd keine Oxydation stattfand,

7. dass die maximalen Mengen des in Oxydationsversuchen verbrauchten Sauerstoffes, die mit p-Cymol *in Substantia* in Anwesenheit von Palladium auf Bariumsulfat bzw. mit einer 10%-igen p-Cymollösung in Kohlenstofftetrachlorid in Anwesenheit von Palladium auf Knochenkohle oder mit p-Cymol *in Substantia* in Anwesenheit von Palladium auf Bariumsulfat (deren Quantität mit Trägersubstanz auf die gleiche Menge ergänzt wurde) durchgeführt wurden, als eine Funktion der verbrauchten Katalysatormengen aufgetragen, eine Maximum-Minimum-Kurve darstellen,

8. dass die Zugabe von Knochenkohle die Oxydation in einer 10%-igen p-Cymollösung in Tetrachlorkohlenstoff sofort zum Stillstand bringt. Knochenkohle hat daher auf p-Cymol ähnlich wie Benzaldehyd, eine ausgeprägte Inhibitorwirkung,

9. dass die Oxydation — in vollem Einklang mit den vorangehenden Beobachtungen — nie eine vollkommene war,

10. dass jedoch die auf einem geeigneten Substrat angewandte Versuchtechnik zum Messen bzw. Vergleich der Aktivität verschiedener industrieller Antioxydanten mit Erfolg entwickelt werden kann.

Prof. Dr. Zoltán CSŰRÖS
István GÉCZY
Jenő MORGÓS
} Budapest, XI. Műegyetem

ÜBER DIE BEEINFLUSSUNG DER LICHTABSORPTION DURCH STERISCHE HINDERUNG, I

SYSTEMATIK DER WIRKUNGSARTEN

Á. KISS

(Institut für allgemeine und physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 30. März 1955*

Einleitung

Durch die Substituenten wird die Lichtabsorption von organischen Verbindungen induktiver [1], hyperkonjugativer und mesomerer [2] Art beeinflusst. Jeder mesomeriefähige Substituent übt auch eine Wirkung induktiver Art aus. Diese Effekte sind nicht additiv, sie überlagern sich auf verwickelte Weise [3].

Eine Vorbedingung der Mesomerie ist die Fähigkeit der mesomerisierenden Atome, sich in eine Ebene einzustellen. In solchen Fällen erreicht die Lichtabsorption der Verbindung ihren maximalen Wert [4]. Die ebene Anordnung der mesomerisierenden Atome ist aber aus sterischen Gründen oft nicht möglich. Vom Grade der Herausdrehung abhängend, nimmt die Mesomeriefähigkeit der herausgedrehten Atome ab, wodurch die Lichtabsorption der Verbindung geändert wird [5]. Diese Wirkung wird kurz (aber schlechthin) als die sterische Hinderung der Lichtabsorption genannt.

Diese Erscheinungen wurden von mehreren Forschern experimentell wiederholt untersucht. Wegen der Verwickeltheit der Effekte konnte aber das reiche Versuchsmaterial vom Standpunkt einer umfassenden Theorie bis jetzt nicht erklärt werden. Die vorliegende Arbeit bezweckt die Lösung dieser Frage.

1. Arbeitsweise

Zur Feststellung der Art bzw. des Grades der sterischen Hinderung sollten die Strukturmodelle der Verbindungen mit den Bindungsabständen, mit den Atomradien und mit den Valenzwinkeln gezeichnet werden. Durch die sich mehr oder weniger deckenden Kreise wird die sterische Hinderung angezeigt. Diese Atome, eventuell auch Atomgruppen, müssen aus der Ebene des Moleküls

* Vorgetragen am 3. Oktober 1952.

in dem Masse herausgedreht bzw. die Atomabstände oder die Valenzwinkeln in der Weise geändert werden, dass die sterische Hinderung aufgehoben werde. Beim Zeichnen der Molekülmodelle wird mit starren äusseren Elektronenschalen der Atome gearbeitet. Wegen der Deformierbarkeit derselben fallen die erwähnten Wirkungen geringer aus. Die Lichtabsorption wird jedoch auch durch die Deformation der Elektronenschalen beeinflusst. In komplizierteren Fällen ist mit Raummodellen der Moleküle zu arbeiten.

Zur quantitativen Auswertung der durch die sterische Hinderung verursachten Extinktionsänderung werden, im ganzen Absorptionsgebiet, die Flächen der Kurven $\varepsilon - \lambda$, oder $\varepsilon - 1/\lambda$ der Grundverbindung und ihres Derivaten ermittelt und mit diesen Daten die prozentuale Extinktionsänderung berechnet. Ist bei der kurzwelligsten Bande nur ihr Maximum bekannt, so berechnet man nach der Kurvenanalyse [6] ihren kurzwelligeren, absteigenden Ast. Durch die sterische Hinderung wird die Extinktion der einzelnen Banden allgemein in verschiedenem Masse beeinflusst, demzufolge sollte diese bei den einzelnen Banden ermittelt werden. Dem steht es aber im Wege, dass die einzelnen Banden oft mit der Kurvenanalyse nicht separiert werden können bzw., dass Banden durch die sterische Hinderung unbekannter Weise geändert werden.

Die in der Literatur vorliegenden, allgemein nur teilweise ausgemessenen Kurven sind erst nach einer entsprechenden Ergänzung zu benützen. Da die Kurven von organischen Verbindungen allgemein stark vom Lösungsmittel abhängig sind, können nur die in demselben Lösungsmittel gemessenen Kurven miteinander verglichen werden. Dies bedeutet, dass zur Beantwortung der zu stellenden Fragen neues, zuverlässiges Versuchsmaterial gesammelt werden muss. Nach Abschluss der experimentellen Arbeit werden diese Fragen bei gewissen Verbindungsgruppen eingehender besprochen.

2. Überblick der Wirkungsarten

Die Grösse der sterischen Hinderung hängt von der Struktur des Moleküls, von der Grösse und Struktur der, die sterische Hinderung ausübenden Gruppe ab. Wegen der sterischen Hinderung werden gewisse Atome bzw. Atomgruppen aus der Ebene des Moleküls herausgedreht, bzw. die Atomabstände und die Valenzwinkel geändert und die Elektronenschalen deformiert. Bei starren Molekülen übt die sterische Hinderung eine Spannung aus. Diese Wirkungsarten beeinflussen die Extinktion der Verbindungen spezifischer Weise, da die Grösse der Extinktionsänderung hängt davon ab, ob aus der Ebene des Moleküls mesomeriefähige, bzw. induktiver oder hyperkonjugativer Art wirkende Substituenten herausgedreht werden.

Die Annahme [5], dass die mesomeren und herausdrehenden Wirkungen gegeneinander arbeiten, ist berechtigt. Demzufolge werden aus der Ebene des

Moleküls womöglichst erst die hyperkonjugativer bzw. induktiver Art wirkenden Substituenten herausgedreht.

Man muss zugestehen, dass eine, alle Wirkungsarten beachtende Systematik nicht gegeben werden kann. Anderseits wird gezeigt, dass auch die sich entwickelnde unvollständige Systematik bei der experimentellen Aufklärung der Wirkungsarten der sterischen Hinderung gut zu verwerten ist. In der Systematik können nur die reinen Wirkungsweisen eingereiht werden. In der Wirklichkeit sind diese allgemein zusammengesetzt. Diese aufzuklären, ist die Aufgabe der in Gang gesetzten experimentellen Untersuchungen.

Nach der Struktur der Molekülen können die Wirkungsarten, mit gewissem Vorbehalt, in zwei grosse Gruppen eingeteilt werden.

I. Aus der Ebene des Moleküls wird ein Atom, bzw. eine kleinere Atomgruppe herausgedreht.

II. Wegen der sterischen Hinderung bilden die Molekülteile einen gewissen Winkel miteinander.

Die Wirkung I kommt bei den Derivaten von aromatischen Verbindungen vor. Durch die Wirkung II werden jene Verbindungen charakterisiert, bei welchen aromatische Ringe mit Einfachbindungen miteinander verbunden werden. Mangels der Versuchsdaten können grosse Gruppen der organischen (teilweise hydratisierten, gesättigten cyklischen) Verbindungen diesmal nicht beachtet werden. Es wäre nämlich verfehlt eine ganz theoretische Voraussage der zu erwartenden Wirkungsarten zu geben.

Wirkung I

In diese Gruppe gehören die folgenden zwei Wirkungsarten :

A) In der sterischen Hinderung sind induktiver bzw. hyperkonjugativer Art wirkende Atome oder Atomgruppen beteiligt.

Hieher gehören die folgenden zwei Wirkungsarten :

a) Aus der Ebene des Moleküls werden induktiver bzw. hyperkonjugativer Art wirkende Substituenten herausgedreht.

In solchen Fällen ändert sich die induktive bzw. hyperkonjugative Wirkung der aus der Ebene herausgedrehten Substituenten. Da diese Wirkungsarten allgemein klein sind, können ihre Änderungen nur mit genauen Messungen nachgewiesen werden.

Als Beispiel kann o-Xylol [9], dessen Kurvenfläche um 29,9% kleiner ist als jene der p-Verbindung, angeführt werden.

b) Durch den Substituenten wird eine Ringspannung hervorgerufen.

Bei mehreren kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen verursachen die, durch die benachbarten H-Atome hervorgerufenen Ringspannungen beträchtliche Strukturänderungen der Extinktionskurven [8]. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag besprochen.

B) In der sterischen Hinderung sind mesomeriefähige Atome, bzw. Atomgruppen beteiligt.

Von dem Grad der sterischen Hinderung abhängend, wird die Mesomeriefähigkeit eines Atoms bzw. einer Atomgruppe geschwächt. Die Folge davon ist die Verschiebung der ganzen Extinktionskurve bzw. gewisser Banden derselben, im Verband mit einer Extinktionsabnahme nach den kurzen Wellen. Die Ursache dessen ist die Zunahme der Anregungsenergie. Jene ist die normale Wirkung der sterischen Hinderung. Werden gewisse Banden nach den langen Wellen verschoben, so wird die Wirkung der sterischen Hinderung als anomale bezeichnet.

Die Grösse der Extinktionsänderungen hängt auch davon ab, ob die herausgedrehte Gruppe eine kleinere bzw. grössere Eigenabsorption besitzt. Wegen der Übersichtlichkeit werden diese Unterschiede erst bei der Besprechung der Versuchsdaten beachtet. Zu dieser Gruppe gehören die folgenden wichtigsten Wirkungsarten.

a) Das mesomerisierende Atom ist mit dem Molekül direkt verbunden. Somit bleibt das Atom in der Ebene des Moleküls und nur die mit ihm verbundenen Atome werden aus der Ebene des Moleküls herausgedreht. Die folgenden wichtigsten Fälle können erwähnt werden :

1. Im Falle einer starken sterischen Hinderung wird der Valenzwinkel bzw. der Atomabstand, oder beide geändert. Welche von den erwähnten Wirkungen vorkommen werden, kann nach Extinktionsmessungen nicht entschieden werden. Dazu werden Röntgen-Analysen, Dipolmoment-Messungen, oder Aufnahme des Ultrarot- bzw. Raman-Spektrums nötig. Die Resultate solcher Untersuchungen sollten bei der Bearbeitung der Detailfragen beachtet werden.

Beim o-Chloranilin [7] ist die Fläche der Kurve kleiner, als jene des p-Chloranilins. Gleich verhalten sich die Chlor-Dimethylanilin-Derivaten [7]. Beim o-Chlornitrobenzol ist die, durch die sterische Hinderung verursachte Extinktionsänderung so stark (47,9%), dass die Kurvenfläche kleiner ist, als die des Nitrobenzols [10].

2. Die mesomere Wirkung des in der Ebene des Moleküls bleibenden Atoms ist beinahe unabhängig von den herausgedrehten Atomen.

Trotz der sterischen Hinderung ist in solchen Fällen keine merkbare Extinktionsänderung nachzuweisen. Ein entsprechendes Beispiel kann einstweilen nicht angeführt werden.

3. Die Mesomerie der in der Ebene des Moleküls verbleibenden Atome ist von den mit ihnen verbundenen Atomen abhängig.

Diese Wirkung kommt bei den mit π-Elektronenabgabe mesomerisierenden negativeren Atomen (O, S, N) als das Kohlenstoffatom vor. Bei der Mesomerie der H_2N- und HO-Gruppen wird die, von den N- und O-Atomen übergebene Ladung teilweise von den H-Atomen ersetzt [11]. Bei den $N(CH_3)_2$- und OCH_3-

Gruppen wird die abgegebene Ladung teils durch hyperkonjugative Wirkung ersetzt. Die Herausdrehung der H-Atome bzw. der CH_3-Gruppen schwächt die mesomere Wirkung der N-, bzw. O-Atome. Dies ist ein sehr verbreiteter Fall der sterischen Hinderung.

Beim o-Kresol [9] ist die Kurvenfläche um 15,2% kleiner als jene des Phenols.

Beim Dimethylanilin können zwei H-Atome in der Ebene des Moleküls bleiben, somit kann die Ladungsabgabe des N-Atoms hyperkonjugativer Weise zum Teil ersetzt werden. Beim 2,6-Bimethyl-Dimethylanilin [12, 13] ist die Kurvenfläche um 26,8% kleiner, als jene der vorigen Verbindung. Die Ursache davon ist, dass die H-Atome der $N(CH_3)_2$-Gruppen aus der Ebene des Moleküls herausgedreht werden. Eventuell wird auch der Abstand C—N vergrössert. Somit kann eine gemischte Wirkung auftreten.

b) Aus der Ebene des Moleküls werden auch die mesomerisierenden Atome herausgedreht. Es können zwei Fälle vorkommen.

1. Durch die Herausdrehung wird die Mesomerie noch nicht unterbunden.

Beim o-Dinitrobenzol [10] ist die Kurvenfläche um 39,0% kleiner, als jene des m-Dinitrobenzols, da die mesomerisierenden O-Atome aus der Ebene des Moleküls herausgedreht werden. Beim 4-Nitro-3,5-Bimethyl-Dimethylanilin [13] wird diese Wirkung durch die 3- und 5-stelligen H_3C-Gruppen verursacht. Dementsprechend ist die Kurvenfläche um 33,7% kleiner, als jene des 4-Nitro-Dimethylanilins.

Beim 6-Isopropenyl-Chrysen [15] wird die Isopropenylgruppe in einer ihre Mesomerie ermöglichenden Weise aus der Ebene des Chrysenringes herausgedreht ; somit ist die Kurvenfläche nur um 8,9% kleiner, als jene des Chrysens.

2. Durch die Herausdrehung wird die Mesomerie unterbunden.

Beim 2, 4, 6-Trimethyl-Acetophenon [14] wird durch die 2- und 4-stelligen H_3C-Gruppen das O-Atom der Gruppe C = O aus der Ebene des Benzolringes in dem Masse herausgedreht, dass seine Mesomerie unterbunden wird. Dementsprechend ist die Kurvenfläche um 68,2% kleiner, als jene des Acetophenons.

Bis jetzt wurden solche einfache Beispiele der sterischen Hinderungen besprochen, bei welchen die, zu den aromatischen Ringen gebundenen Gruppen aus deren Ebene herausgedreht wurden. Werden die zu den Gruppen C = C, C = N und N = N gebundenen mesomeriefähigen Radikalen herausgedreht, so werden die Wirkungsweisen der sterischen Hinderungen und so auch die dadurch verursachten Extinktionsänderungen verwickelter.

Beim trans-Stilben [15] können die Radikalen des Moleküls ohne sterische Hinderung in einer Ebene Platz nehmen. Auf diese Weise bildet sich ein einheitliches mesomerisierendes System aus. Beim Methyl- bzw. Dimethyl-Stilben [15] werden ein bzw. beide Benzolringe herausgedreht. Dementsprechend sind die Kurvenflächen um 16,5, bzw. 37,7% kleiner als jene des Stilbens. Wegen

der Zunahme der Anregungsenergie werden die Banden nach den langen Wellen verschoben. Beim Dimethylstilben ist die Lage der Bande beinahe die gleiche, wie beim Styren, ausserdem ist die Struktur der Kurven der Verbindungen ähnlich der des Styrens. Beim Methylstilben ist dies verständlich, da nur ein Benzolring herausgedreht wird. Beim Dimethylstilben ist dieses Verhalten schwer erklärbar, da beide Benzolringe herausgedreht werden. Somit übt die sterische Hinderung auf die Lichtabsorption eine abnorme Wirkung aus.

Beim Benzalanilin können die Molekülteile in trans-Stellung ohne sterische Hinderung angeordnet werden. Beim Benzophenon-anil konnte die sterische Hinderung durch Herausdrehung eines Benzolringes aufgehoben werden. In diesem Falle sollte die Kurvenfläche der Verbindung angenähert gleich sein, als jene des Benzalanilins. Demgegenüber fällt sie um 60,1% kleiner aus. Ausserdem ist die Wirkung der sterischen Hinderung eine abnormale, da die erste Bande nach den langen Wellen verschoben wird.

Beim 2-Methoxy-Benzalanilin und beim 2′-Methoxy-benzalanilin [16] können sich die Molekülteile, bei der trans-Form, ohne sterische Hinderung anordnen. Wegen der Mesomerie des O-Atoms sollte die Kurvenfläche grösser sein, als jene des Benzalanilins. Demgegenüber sind die Kurvenflächen der Verbindungen um 47,7 bzw. um 57,3% kleiner, als jene des Benzalanilins.

Beim Benzal-1-Naphthylimin, wie beim Benzal-2′-Naphthylimin können die Molekülteile eben angeordnet werden. Trotz der starken Eigenabsorption des Naphthalins ist der Flächeninhalt der Kurven etwas kleiner, als jene des Benzalanilins. Beim 2-Oxybenzal-1′-Naphthylimin ist der Flächeninhalt der Kurve um 19,4% kleiner, als jene des Benzalanilins. Dieses anomale Verhalten kann einstweilen nicht erklärt werden. Es ist auffallend, dass es dann vorkommt, wenn verschieden grosse aromatische Ringsysteme zu den C-, oder N-Atomen des Azomethinradikals gebunden werden.

Die anomalen Wirkungen der sterischen Hinderung kommen bei den Stilben- und Azomethin-Derivaten vor. Somit ist ein gleiches Verhalten auch bei den Azo-Verbindungen zu erwarten. Um dies zu zeigen, sind Versuche im Gange.

c) Aus der Ebene des Moleküls wird eine mesomeriestörende Gruppe herausgedreht.

Eine Folge davon ist, dass die Mesomerie der in einer Ebene bleibenden Molekülteile erhöht wird. Demzufolge sollte die Extinktion der Verbindung zunehmen bzw. die Kurve der Verbindung nach den langen Wellen verschoben werden. Das Auftreten dieser Wirkungsart ist immer zu erwarten, wenn ein m-stelliges mesomeriefähiges Radikal herausgedreht wird. Die m-stelligen Substituenten schwächen nämlich ihre mesomeren Wirkungen gegenseitig [17]. Ein entsprechendes Beispiel kann einstweilen nicht angeführt werden.

Wirkung II

Die hieher gehörigen Wirkungsarten können in zwei Gruppen geteilt werden.

A) Die zwei Molekülteile mesomerisieren miteinander mit geschwächter Intensität.

Von dem Grade der Herausdrehung abhängend nimmt die Extinktion der Verbindung ab. Die ganze Extinktionskurve bzw. gewisse Banden derselben werden nach den kurzen Wellen verschoben. Eventuell wird auch der Mechanismus der Lichtabsorption und so auch die Anzahl der Banden geändert. Hieher gehören die folgenden Fälle :

a) Die sterische Hinderung wird durch die miteinander verbundenen Molekülhälften ausgeübt. In solchen Fällen kann die Extinktion der Verbindung ohne sterische Hinderung nicht bestimmt werden.

Beim Biphenyl können die zwei Phenylringe in einer Ebene nicht genau Platz nehmen. Dementsprechend wird ihre gemeinsame Mesomerie geschwächt, aber vollständig nicht unterbunden. Dies zeigt, dass die Kurvenfläche der Verbindung 100-mal grösser ist als zweimal die des Benzols [18].

b) Die sterische Hinderung wird durch Substituenten verursacht bzw. erhöht. In diesen Fällen kann die durch die sterische Hinderung verursachte Extinktionsänderung ermittelt werden.

Beim 2,2′-Diaminobiphenyl, bzw. beim 2,2′-Dioxybiphenyl [18] liegen die zwei Phenylringe auf eine ihre gemeinsame Mesomerie ermöglichende Weise in einer Ebene. Aber die Kurvenflächen sind um 77,1, bzw. 71,8% kleiner, als jene des Biphenyls.

B) Die gemeinsame Mesomerie beider Molekülteile wird unterbunden.

Wegen der sterischen Hinderung verhalten sich die beiden Molekülteile als getrennte Chromophore, die ihre Lichtabsorption nur induktiver Art beeinflussen. Wegen der kleineren Anzahl der miteinander mesomerisierenden Atome nimmt die Extinktion der Verbindung ab und die ganze Extinktionskurve, eventuell mit Strukturänderung, wird nach den kurzen Wellen verschoben. Hieher gehören die folgenden zwei Fälle :

a) Die miteinander verbundenen Molekülteile üben die sterische Hinderung aus. Da die Verbindung ohne sterische Hinderung nicht dargestellt werden kann, so kann die durch die sterische Hinderung verursachte Extinktionsänderung nicht abgeschätzt werden.

Beim 9,10-Biphenyl-Anthracen [19] werden die zwei Phenylringe um 57° aus der Ebene des Anthracenringes herausgedreht. Somit ist die Kurvenfläche der Verbindung um 13,6% kleiner als jene des Anthracens und zweimal die des Benzols.

Beim 1,1′-Dinaphthyl [13, 20] bilden die Ebenen der zwei Naphthalinringe einen Winkel von etwa 30° miteinander. Somit hört die gemeinsame

Mesomerie beider Naphthalinringe auf. Die Kurvenfläche der Verbindung sollte mindestens zweimal so gross sein als die des Naphthalins, hingegen fällt sie um 50% kleiner aus. Dieses Verhalten kann nur derart erklärt werden, dass beide Molekülhälften nur mit geschwächter Intensität absorbieren [19, 21]. Ist die sterische Hinderung bei 1,2'-Dinaphthyl [20] kleiner, so ist seine Kurvenfläche grösser als die der vorigen Verbindung. Beim 2,2'-Dinaphthyl fällt die sterische Hinderung weg [20], dementsprechend können die beiden Naphthylringe miteinander mesomerisieren. Da seine Kurvenfläche nur um 11,7% grösser ist als zweimal des Naphthalins, mesomerisieren die beiden Ringe nur schwach miteinander.

Beim 9,10-Bi(1-Naphthyl)-Anthracen [19] ist die des Anthracens und zweimal die des Naphthalins. Demgemäss absorbieren die zwei herausgedrehten Naphthalinringe nur mit geschwächter Intensität [19, 21].

b) Die sterische Hinderung wird durch Substituenten ausgeübt bzw. erhöht. Da die Lichtabsorption der Grundverbindung bekannt ist, kann die, durch die sterische Hinderung hervorgerufene Extinktionsänderung des Substitutionsproduktes bestimmt werden. Hieher gehören die folgenden Fälle.

1. Die sterische Hinderung wird durch induktiver Art wirkende Substituenten ausgeführt.

Als Beispiele können die an den 2- und 6-Stellen substituierten Methylderivaten des Diphenyls angeführt werden. Die Kurven sind aber so schlecht wiedergegeben, dass ihre Flächen nicht ausgewertet werden können.

2. Die sterische Hinderung wird durch mesomeriefähige Substituenten hervorgerufen bzw. erhöht. Es sind zwei Fälle möglich.

Die sterische Hinderung ausübende Gruppe kann mit einem Molekülteil mesomerisieren.

Beim 2,2'-Dinitro-Biphenyl [18] wirken die beiden Nitrophenyl-Gruppen als getrennte Chromophore. Die geschwächte Lichtabsorption der Nitrogruppe zeigt die um 32,2% kleinere Kurvenfläche als zweimal die des Nitrobenzols.

Die sterische Hinderung ausübende Gruppe wirkt als getrennter Chromophor.

Zuverlässige Versuchsdaten liegen einstweilen nicht vor.

3. Kritische Anmerkungen

Die angeführten wenigen Beispiele zeigen die Anwendbarkeit der entwickelten Theorie bzw. die Verwickeltheit der Wirkungsarten. Da die Wirkungen allgemein gemischt und nicht rein vorkommen, so hat die gegebene Systematik, wegen der Angabe der wichtigsten Wirkungsarten eine prinzipielle Bedeutung. Sie wird im Verband mit experimentellen Untersuchungen in den nachfolgenden Beiträgen weiterentwickelt werden.

Von den Anregungrichtungen und Anregungweisen abhängend, kann dieselbe Wirkungsweise der sterischen Hinderung die Lichtabsorption von verschiedenen Verbindungen in verschiedener Weise beeinflussen. Wegen der Häufigkeit der sterischen Hinderung wird die Untersuchung des Mechanismus der Lichtabsorption bzw. der Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution auf eine bis jetzt nicht genügend beachtete Weise erschwert.

In Kenntnis des Grades bzw. der Wirkungsweise der sterischen Hinderung können die zu erwartenden Extinktionsänderungen vorausgesagt werden. Bleibt dies unbeachtet, so kann man bei der Untersuchung der erwähnten Fragen grobe Fehler begehen.

Eine eingehende Untersuchung der sterischen Hinderung gestattet die Zuordnung gewisser Banden zu gewissen Anregungsvorgängen der komplizierteren Moleküle. Diese sind einstweilen die wichtigsten Anwendungsweisen der entwickelten Systematik.

Die zeitraubende Arbeit der Kurvenanalyse und der Auswertung der Kurvenflächen hat Frl. E. HORVÁTH durchgeführt, wofür ich auch an dieser Stelle danken möchte.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach mehrjähriger experimenteller und theoretischer Arbeit wurden die, durch die sterische Hinderung auf die Lichtabsorption ausgeübten Wirkungsarten systematisiert und die Brauchbarkeit der angegebenen Klassifizierung mit einigen Beweisbeispielen belegt.

LITERATUR

1. G. W. WEHLAND u. L. PAULING : J. Am. Chem. Soc. **57,** 2086 (1935).
2. C. K. INGOLD : Chem. Rev. **57,** 225 (1934).
3. K. SÁNDORFFY : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **3,** 42 (1950).
4. R. S. MULLIKEN : J. Chem. Phys. **7,** 14, 20, 21, 339, 364, 370 (1939).
5. R. N. JONES : J. Am. Chem. Soc. **67,** 2127 (1945).
6. Á. KISS u. K. SÁNDORFFY : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 71 (1948).
7. E. HORVÁTH : Magyar Kémiai Folyóirat **58,** 341 (1952).
8. E. CLAR : Aromatische Kohlenwasserstoffe (Berlin) 1941.
9. K. WOLF u. L. HEROLD : Z. physik. Chem. B. **13,** 201 (1931).
10. Á. KISS u. J. HIRES : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 76 (1948).
11. Á. KISS u. E. CSETNEKY : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 132 (1948).
12. H. B. KLEVENS u. J. R. PLATT : J. Am. Chem. Soc. **71,** 1714 (1949).
13. W. R. REMINGTON : J. Am. Chem. Soc. **65,** 1838 (1945).
14. M. T. O'SHAUGHNASSY u. W. H. RODEBUSCH : J. Am. Chem. Soc. **62,** 2906 (1946).
15. R. N. JONES : J. Am. Chem. Soc. **65,** 1815 (1943).
16. Á. KISS u. R. PAUNCZ : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 82 (1948).
17. Á. KISS : Acta Chem. Physica Univ. Szeged **2,** 82 (1948).
18. B. WILLIAMS u. W. H. RODEBUSH : J. Am. Chem. Soc. **63,** 3018 (1941).
19. R. N. JONES : Chem. Rev. **41,** 353 (1941).
20. R. A. FRIEDEL, M. ORCHIM u. L. REGGEL : J. Am. Chem. Soc. **70,** 119 (1948).
21. G. N. LEWIS u. M. CALVIN : Chem. Rev. **25,** 273 (1939);
R. N. JONES : J. Am. Chem. Soc. **67,** 1021, 1077 (1945).

ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА ПУТЕМ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

I. Систематизация способов действия

А. Киш

(Кафедра общей и физической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 30 марта 1955 г.

Резюме

После долголетней экспериментальной и теоретической работы автору удалось систематизировать способы действий, оказанных на поглощение света пространственным торможением. Применимость разработанной систематизации доказывается примерами.

THE INFLUENCE OF STERIC HINDRANCE ON LIGHT ABSORPTION, I.

System of types of action

Á. Kiss

(Institute of General and Physical Chemistry, University, Szeged)

Summary

The types of effect of steric hindrance on the light absorption are classified on the basis of experimental and theoretical investigations carried out for several years. The applicability of the system of classification evolved is confirmed by several examples.

Prof. Dr. Árpád Kiss Szeged, Rerrich Béla tér

THE ROLE OF ALUMINIUM HALOGEN ALCOHOLATES IN THE MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY REDUCTION, III

DETERMINATION OF THE OXO-GROUP BY A MODIFIED MEERWEIN REDUCTION

I. SIMONYI, G. TOKÁR and Gy. GÁL

(United Pharmaceutical and Nutrition Factory, Budapest)

Received April 11, 1955*

In connection with investigations into the Meerwein—Ponndorf—Verley reduction of various oxo-compounds the following conclusions were drawn in earlier papers [1, 2]:

a) The rate of reaction in reductions carried out with aluminium isopropylate may be increased by the addition of aluminium-chloro-isopropylate.

b) Reductions may be conducted at lower temperatures and in shorter periods, respectively, due to increased rates of reaction. This way, side reactions occurring under the effect of aluminium isopropylate could be in most of the cases suppressed or reduced to a great extent.

In the course of the investigations, the quantity of acetone measured in the reaction mixture ranged 75 to 95 per cent of the theoretical value even in cases of poor yields. It seemed to be of interest to examine whether a mixture of aluminium isopropylate and aluminium chloroisopropylate is suited for the analytical determination of oxo-compounds at which difficulties have so far been encountered. The development of the method was facilitated by the fact that on an analytical scale the ratio test substance : reagent could be chosen at variance.

First an apparatus suited to conduct the reaction without any loss of acetone was needed to allow an easy quantitative recovery of acetone by distilling the reaction mixture, following complete reduction. The apparatus consists of a reflux condenser equipped with a Kjeldahl flask of standard ground neck. The upper portion of the reflux condenser is connected by a glass tube to another ball condenser. The standard ground neck of condenser *C* is equipped with a dosing funnel. Each of the condensers is provided with separate cooling water supply. After the termination of a reflux reaction it is possible to distil the solvent without dissembling the apparatus. The funnel with stopcock serves for a proper dosage of reagents (Fig. 1).

Experiments carried out in this apparatus proved that acetone may quantitatively be recovered by distillation, from a solution of aluminium iso-

* Presented June 29, 1956 by F. SCHULEK.

propylate containing known quantities of acetone, on decomposing by diluted sulphuric acid. The quantity of acetone was established by hydroxylamine. The co-distilled isopropylalcohol interfered with the reproducibility of the titration, as it reduced the sensitivity of the indicator. When, however, the distillate was strongly diluted with distilled water prior to titration, the colour transition was readily perceptible. It was proposed to use aluminium isopropylate containing aluminium chloro-isopropylate, distillation tests were therefore car-

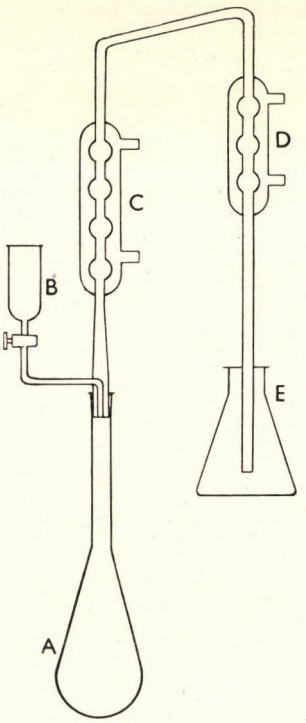


Fig. 1

ried out with this mixture as well. The values of acetone found were somewhat high, due to co-distilled substances of acidic nature rendering the measurements uncertain. To avoid this error, in place of the hydrochloric acid obtained during the formation of acetonoxime, the excess of the solution of hydroxylamine (adjusted — after completed distillation — to neutrality in the presence of bromophenolblue, and then diluted) was measured in the presence of phenolphthalein. Blank tests were made to determine the titer of the solution of hydroxylamine chlorohydrate. This way, colour could in both cases be adjusted at the same time to the same tint, reducing to a minimum extent the error caused by the indicator. The results found were in complete accordance with

Table I

Acetone measured mg	Acetone found mg	Deviation %
25,00	24,90	— 0,4
50,00	50,30	+ 0,6
100,00	100,20	+ 0,2
150,00	151,00	+ 0,66
200,00	200,00	—
250,00	248,00	— 0,8

The data of Table I prove that acetone may quantitatively be distilled.

the calculated content of acetone in the acetone stock solution. Accordingly the apparatus proved suited for the quantitative determination of acetone formed in the course of the reaction (Table I).

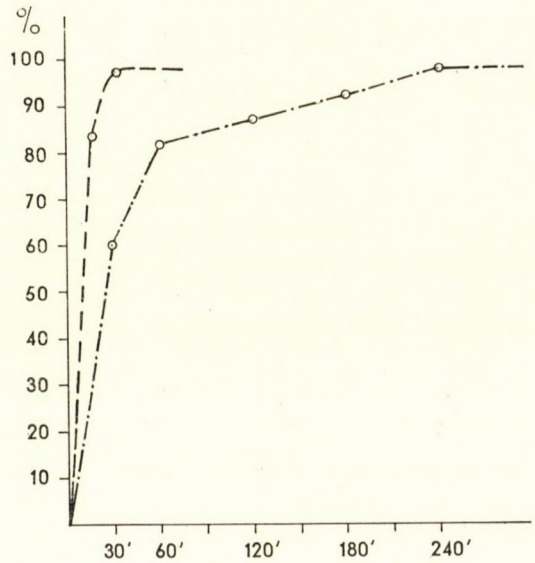
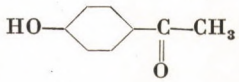
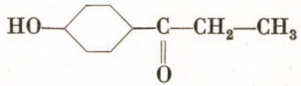
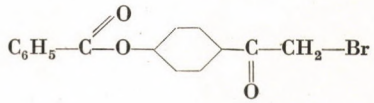
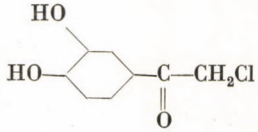
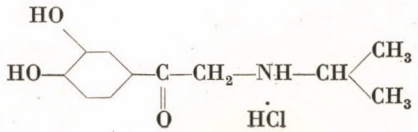


Fig. 2. Rate of reaction in the reduction of 4-oxy-acetophenone carried out with the use of aluminium isopropylate and aluminium chloro-isopropylate
– – – – rate of reaction with aluminium chloro-isopropylate
·—·—·— rate of reaction with aluminium isopropylate

Comparing measurements carried out with the use of 4-oxy-acetophenone, a model substance of low reducibility, showed that with aluminium isopropylate the reduction was completed after four hours of boiling. Substituting one third of the quantity of aluminium isopropylate applied by aluminium chloro-isopropylate, complete reduction was attained in only 30 minutes (Fig. 2).

Compounds examined are shown in Table II indicating the applicability of the method within wide limits.

Table II

Number	Compound tested	Duration of reduction min.	CO Found %	CO Calcd. %	Deviation %	Colour
1.		30	20,50	20,57	— 0,3	—
2.		40	18,46	18,64	— 1,0	—
3.		30	8,84	8,77	+ 0,8	—
4.		60	15,01	15,00	+ 0,1	green
5.		60	11,45	11,40	+ 0,5	red

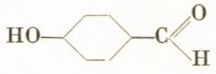
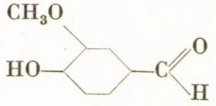
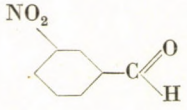
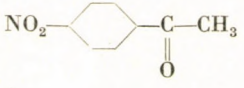
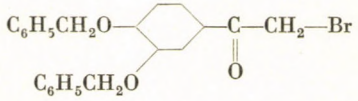
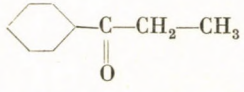
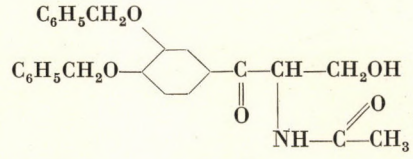
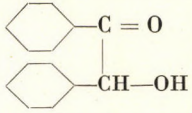
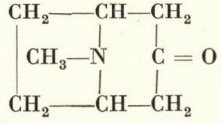
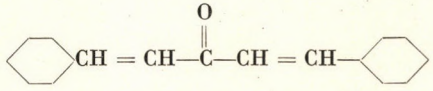
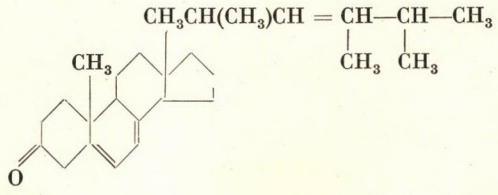
Number	Compound tested	Duration of reduction min.	CO Found %	CO Caled. %	Deviation %	Colour
6.		60	22,69	22,90	—0,9	blue
7.		60	18,34	18,40	—0,3	light green
8.		60	18,72	18,50	+1,2	—
9.		10	17,02	16,96	+0,4	light yellow
10.		40	6,75	6,80	—0,5	—
11.		40	18,53	18,65	—0,6	—

Table II (continued)

Number	Compound tested	Duration of reduction min.	CO Found %	CO Calcd. %	Deviation %	Colour
12.		50	6,74	6,67	+ 1,0	orange
13.		40	13,10	13,19	— 0,7	dark red
14.		15	20,29	20,13	+ 0,8	—
15.		30	12,07	11,95	+ 1,0	—
16.		60	7,00	7,09	— 1,2	—

Several substances (as compounds No. 10 and 12) could not be determined by either 2,4-dinitrophenylhydrazine or hydroxylamine. Certain substances listed in Table II showed characteristic colourations during the reaction under the effect of the reagent.

Table III

Oxo-compound calculated %	Oxo-compound found %	Deviation %
5,00	5,04	— 0,8
25,00	25,00	—
50,00	49,70	— 0,6
75,00	74,40	— 0,57

Table III indicates the results of the investigation of a mixture of 3,4-dibenzyloxyphenyl-ω-bromo-acetophenone and 3,4-dibenzyloxyphenyl-2-bromo-ethanol.

Table IV

Oxo-compound calculated %	Oxo-compound found %	Deviation %
5,00	5,05	+ 1,0
25,00	24,90	— 0,4
50,00	50,25	+ 0,5
75,00	74,50	—0,65

Table IV shows data referring to the investigation of a mixture of 3,4-dibenzyloxy-α-acetamino-β-hydroxypropiophenone and 1-(3,4-dibenzyloxyphenyl)-2-acetamino-1,3-propane diol

Table V

Testing of a mixture of tropinone and tropin

Oxo-compound calculated %	Oxo-compound found %	Deviation %
5,00	4,95	— 1,0
25,00	25,00	—
50,00	50,20	+ 0,4
75,00	75,20	+ 0,3

It appeared interesting to apply the method also when attempting to clear up a few fundamental problems. Oxyphenyloxo-compounds — mainly aldehydes — are known in literature [3] as substances hardly or not reducible by the Meerwein—Ponndorf—Verley reduction. The phenolic hydroxyl group of

these compounds forms with aluminium isopropylate a poorly soluble aluminium salt which escapes reduction by precipitating. Experiments carried out with the oxyphenyloxo-compounds listed in Table II proved not only successful but afforded a reduction taking place quantitatively, just as with any other model substances. In these cases, reaction was carried out by treating the solution of oxyphenyloxo-compounds in isopropylalcohol with a mixture of aluminium isopropylate and aluminium chloro-isopropylate solutions.

Table VI

Testing of a mixture of ergosterol and ergosterone

Oxo-compound calculated %	Oxo-compound found %	Deviation %
5,00	5,02	+ 0,4
25,00	24,95	— 0,2
50,00	50,30	+ 0,6
75,00	74,90	— 0,14

The results of tests carried out on a preparative scale will be discussed in a later paper.

The method lent itself also to the quantitative determination of the oxo-compound in mixtures of aldehyde and alcohol, and respectively, of ketone and alcohol.

The present experiments were carried out with the substances listed in Tables III, IV, V and VI, the simultaneous determination of which appeared to be of significance from a preparative point of view as well. Analysis by other methods was encountered by difficulties.

The method has, however, the drawback of its applicability being restricted only to systems containing some tenths per cent or no water at all. This, however, does not particularly add to the difficulties, as in most of the cases there is a possibility to reduce the water content of the substances to be tested.

Error limits of the method are $\pm 1{,}0-1{,}5\%$.

Experimental

Reagents required: A solution in waterfree isopropylalcohol of 8—10% of aluminium isopropylate and 4—5% of aluminium chloro-isopropylate.
Isopropylalcohol free of water and acetone.
Benzene.
Ethanol, 96%.
1% aqueous solution of hydroxylamine chlorohydrate.
0,1% solution of bromophenolblue in 20% ethanol.
1% solution of phenolphthalein in 96% ethanol.

25% solution sulphuric acid.
10% solution of sodium hydroxide.
10% solution of hydrochloric acid.
0,1 *N* solution of sodium hydroxide.

Preparation of the reagent. 500 ml of waterfree isopropylalcohol are transferred into a 1 liter ball flask equipped with a reflux condenser, and 0,1 g of mercury(II)chloride dissolved therein, then 12 g of aluminium foil placed in the liquid, heated to boiling, and 10 ml of dry carbon tetrachloride added through the condenser. The reaction may be extremely vigorous under formation of aluminium alcoholate. Therefore, external cooling by water is required. When aluminium is completely dissolved, the grey liquid is ready for immediate use. In a flask with a glass stopper coated with cock grease, the reagent is storable for about one month. In the case of a crystalline precipitate, the solution should be gently heated to restore solute prior to use.

The content of aluminium chloro-isopropylate can be determined in a 1 ml sample according to Volhardt, subsequent to decomposition by water. For the determination of the content of aluminium isopropylate any of the known methods of aluminium determination may be used. From the value thus obtained the amount referring to aluminium chloro-isopropylate is subtracted.

Technique of the determination

The reaction is to be carried in complete absence of water. The adequate removal of water of the apparatus may be performed as follows.

Measure 60—80 ml of benzene and 10 ml of 96% ethanol in the distilling flask (*A*) of the apparatus. Close by moistened cotton the orifice of a 300 ml Erlenmeyer flask (*E*) used as collector. Open the tap of the cool water for condenser *D*, keep flask (*A*) in gentle boiling by a gas burner and distil until the initial turbid distillate becomes clear (the mixture according to azeotropic distillation yields a completely waterfree product). The apparatus is now ready for immediate use ; the minute quantity of benzene retained in the condenser does not interfere.

Now transfer into flask *A* a quantity of oxo-compound corresponding to a consumption of 10—15 ml of a 0,1 *N* measuring solution, add 5 ml of isopropylalcohol, facilitate dissolving by gentle heating, add 20 ml of the reagent, place several pumice fragments in the flask, and assemble the apparatus. Open tap for cooling of condenser *C*, and keep flask *A* in gentle boiling by a gas burner. In the meantime transfer 20 ml of a 1% aqueous solution of hydroxylamine chlorohydrate in a 300 ml Erlenmeyer flask connected with condenser *D* so as to let the end of tube immersing into the liquid. As a rule, boil the reaction mixture for 15—60 minutes, depending on the nature of the substance to be tested. In cases of low reducibility, the reduction may be protracted.

Subsequent to boiling, remove collector *E*, drop a mixture of 20 ml of water and 5 ml of 25% sulphuric acid into the flask through funnel *B*, stop cooling of condenser *C* by draining, begin cooling of condenser *D*, place collector below condenser *D* so as to let the end of tube immerse into the liquid, and distil until the volume of liquid is reduced to one third of the initial one. Then lower the collector so that the condenser tube should not immerse in the liquid, drop 20 ml of distilled water through funnel *B*, distil again in order to wash condenser, then wash end of condenser tube with distilled water into the flask. In certain cases — when the reduced products are of volatile nature — the condenser should be washed by distilling 20 ml of ethanol. This is essential because the steam-distilled by-products will opalize when the solution of hydroxylamine is diluted and thus interfere with the titration. Now dilute the solution of acetonoxime in the collector by adding 150—180 ml of water, and allow the liquid to stand.

Prepare a blank test similarly, with the difference that no oxo-compound is added to flask *A*, and only a mixture of 20 ml of water and 5 ml of 25% sulphuric acid is distilled. Dilute distillate with distilled water to 150—180 ml. Now adjust test and blank solutions with a 10% solution of hydrochloric acid first to yellow, then with 0,1 *N* sodium hydroxide to bluish green, in the presence of bromphenolblue and titrate in the presence of phenolphthalein to the same pinkish tint with 0,1 *N* sodium hydroxide. The difference of the two titrations gives the quantity of hydroxylamine chlorohydrate bound by acetone. 1 mole of aceton is equal to 1 oxo-group.

SUMMARY

A new analytical method was evolved for the quantitative determination of oxo-compounds with the use of aluminium chloro-isopropylate, based on the quantitative measurement of acetone formed during the reduction. The determination of numerous oxo-compounds may be carried out simply and quickly in the apparatus proposed.

LITERATURE

1. GY. GÁL, G. TOKÁR and I. SIMONYI: Acta Chim. Hung. **7**, 421 (1955).
2. GY. GÁL, I. SIMONYI and G. TOKÁR: Acta Chim. Hung. **8**, 163 (1955).
3. ROGER ADAMS: Organic Reactions, II. (J. Wiley and Sons, Inc., New York) 1946, 186.

2 Presented September 23, 1955 by Á. GERECS.

РОЛЬ ГАЛОИДОАЛКОГОЛЯТОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕТОДОМ МЕРВЕЙНА—ПОНДОРФА—ВЕРЛИ, III.

Определение оксо-группы при помощи видоизмененного метода восстановления Мервейна

И. Шимоньи, Г. Токар и Дь. Гал

(Объединенный Завод фармацевтических препаратов и питательных продуктов, Будапешт)

Поступило 11 апреля 1955 г.

Резюме

На основе применения хлоризопропилата алюминия разработан новый способ для количественного определения оксо-соединений. Используя для исследования рекомендуемый авторами прибор, можно быстро и просто определить ряд оксо-соединений.

Определение основывается на количественном измерении ацетона, образующегося в ходе восстановления.

DIE ROLLE VON ALUMINIUMHALOGENALKOHOLATEN BEI DER MEERWEIN—PONNDORF—VERLEYSCHEN REDUKTION, III.

Bestimmung der Oxogruppe mit einer modifizierten Meerweinschen Reduktion

I. Simonyi, G. Tokár und *Gy. Gál*

(Laboratorium der Vereinigten Arzneimittel- und Nahrungsmittelfabrik, Budapest)

Eingegangen am 11. April 1955

Zusammenfassung

Es wurde eine neue analytische Methode für die quantitative Bestimmung von Oxoverbindungen mit Aluminiumchlorisopropylat entwickelt. Die Bestimmung beruht auf der Messung der während der Reduktion gebildeten Acetonmenge. Eine Reihe von Oxoverbindungen konnte in dem von den Verfassern empfohlenen Apparat einfach und rasch bestimmt werden.

István SIMONYI
Géza TOKÁR
György GÁL
Budapest, X. Keresztúri út 30

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ORGANIC FLUORINE COMPOUNDS, XVIII

SYNTHESIS OF SEVERAL NEW DI- AND TRIHALOGEN FLUOROBENZENES BY THE BALZ-SCHIEMANN REACTION

A. PAVLÁTH and Gy. OLÁH

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

Received April 21, 1955*

During researches into the halogenation of fluorobenzene the necessity of obtaining pure halogenated isomers of fluorobenzene arose. Of these isomers mainly the monohalogen derivatives have so far been know in literature. Of dihalogen derivatives, 3,4-dichloro-fluorobenzene was prepared by DE CRAUW [1], by the Sandmayer reaction of 3-amino-4-chloro-fluorobenzene. He also prepared 2,5-dichloro-fluorobenzene likewise by the Sandmayer reaction of 2-chloro-5-amino-fluorobenzene.

SUTER and WESTON described [2] the preparation of 2,4-dibromo-fluorobenzene by the Balz—Schiemann reaction of 2,4-dibromo-aniline. DEGIORGI and ZAPPI, in turn, dealt with the synthesis of 3,5-dibromo-fluorobenzene by the Balz—Schiemann reaction of the corresponding aniline [3], they reported [4] also of the preparation of 3,5-dichloro-fluorobenzene. As, however, no data of this compound were published by these authors, it cannot be ascertained whether they really succeeded in obtaining this product.

BOOTH, ELSEY and BURCHFIELD prepared [5] 2,4,6-trichloro-fluorobenzene by the Balz—Schiemann reaction of 2,4,6-trichloroaniline and found the compound to be rather unstable in that it greatly changed in colour, under decomposition, when heated to 200°.

DREISBACH, FLETCHER and KELLER [6] prepared a mixture of trichloro-fluorobenzenes by the direct chlorination of fluorobenzene for use as an insecticide. No attempts were made to separate pure isomers.

In a Raman-spectroscopic study of halogenated benzene derivatives KOHLRAUSCH [7] published the Raman spectra of 2,4- and 2,5-dichloro-fluorobenzenes, without, however, mentioning particulars about the preparation and properties of these compounds.

In the course of the present investigations, the following new di- and trihalogen-fluorobenzenes were prepared from the corresponding anilines by the BALZ and SCHIEMANN method [8]; 2,6-dichloro-fluorobenzene, 2,6-dibromo-fluorobenzene, 2,5-dibromo-fluorobenzene, 3,4-dibromo-fluorobenzene,

* Presented September 23, 1955 by Á. GERECS

2,3,5-trichloro-fluorobenzene, 2,4,5-trichloro-fluorobenzene, 3,4,5-trichloro-fluorobenzene, 2,3,5-tribromo-fluorobenzene, 2,4,5-tribromo-fluorobenzene, 2,4,6-tribromo-fluorobenzene, 3,4,5-tribromo-fluorobenzene. In addition to these, also 2,4-dichloro-fluorobenzene but mentioned by KOHLRAUSCH [7] and 3,5-dichloro-fluorobenzene described by DEGIORGI and ZAPPI [3], without any details an its properties, were prepared. Whereas 2,5- and 3,4-trichloro-fluorobenzenes, respectively, were synthesized by DE CRAUW through the Sandmayer reaction of chlorofluoroanalines, the authors of the present prepared them by the Balz—Schiemann reaction of the corresponding dichloroanilines.

When carrying out the Balz—Schiemann reaction of trihalogeno-anilines, attempts were made to prove whether a migration of substituent (a phenomenon often occurring with the reactions of polysubstituted benzenes) takes place during reaction. For this purpose, both 3,4,5-trichloro-fluorobenzene and 3,4,5-tribromo-fluorobenzene were prepared also by another method, in addition to producing them by the Balz—Schiemann reaction of 3,4,5-trichloroaniline and 3,4,5-tribromoaniline, respectively.

The chlorination of p-fluoroacetanilide yielded 2,6-dichloro-4-fluoro-acetanilide. The same product was obtained also by the acetylation with acetic anhydride of 2,6-dichloro-4-fluoro-aniline. The subsequent deacetylation of the acetanilide with ethanolic potassium hydroxide afforded 2,6-dichloro-4-fluoro-aniline which latter compound could be produced by the direct chlorination of p-fluoroaniline as well. When 2,6-dichloro-4-fluoroaniline was subjected to the Sandmayer reaction with copper(I)chloride, 3,4,5-trichloro-fluorobenzene formed. This product proved completely identical with that obtained from 3,4,5-trichloro-aniline by the Balz—Schiemann reaction. No depression of m. p. was observed with the mixture of both substance.

In a completely analogous manner, 3,4,5-tribromo-fluorobenzene was prepared by obtaining 2,6-dibromo-4-fluoroaniline from 2,6-dibromo-4-fluoro-acetanilide, and by subjecting the former to the Sandmayer reaction with copper(I)chloride. The product was completely identical with that obtained by the Balz—Schiemann reaction of 3,4,5-tribromoaniline.

Experimental

1. 2,4-dichloro-fluorobenzene. 16,2 g (0,1 mole) of 2,4-dichloroaniline in a mixture of 40 ml of concentrated hydrochloric acid and 40 ml of water was heated on the water bath, then cooled, and 7 g (0,1 mole) of sodium nitrite in 15 ml of water dropwise added under vigorous stirring and cooling by ice. Subsequent to complete adding, stirring was continued for an hour, the diazo-solution filtered cold, and 30 g (0,15 mole) of 40% HBF_4 added under vigorous stirring. The reaction mixture with the white precipitate was allowed to stand for 30 minutes, the complex filtered and washed with 10 ml ice water, then with 30 ml methanol and 30 ml ether, and dried in air. Yield: 19,5 g (74,6%) of 2,4-dichlorophenyl-diazonium borofluoride complex, decomposing at 155°. The dry complex was transferred into a fractionating flask equipped with a descending condenser. The collector flask was cooled by ice-salt mixture. The thermic decomposition of the complex was carried out cautiously, the flask having been

heated only until the evolution of borofluoride stopped. The product was washed twice with a 5% solution of alkali, dried with calcium chloride and distilled. Yield at b. p. 167—168° 8,5 g (68,7%) of 2,4-dichloro-fluorobenzene. Calcd. Cl 43,05%. Found Cl 42,92%. $n_D^{20} = 1{,}5261$.

2. 2,5-Dichloro-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 16,2 g (0,1 mole) of 2,5-dichloroaniline as under 1), 18 g (69%) of 2,5-dichlorophenyl-diazonium borofluoride complex decomposing at 132° was obtained. In decomposition, yield 7,5 g (68,5%) 2,5-dichloro-fluorobenzene, b. p. 155—156°.

3. 2,6-Dichloro-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 16,2 g (0,1 mole) of 2,6-dichloroaniline as under 1), 14 g (53,6%) of 2,6-dichlorophenyl-diazonium borofluoride complex was obtained. On decomposition at 235°, yield 6,7 g (72,7%) of 2,6-dichloro-fluorobenzene, m. p. 35°, b. p. 168—169°. Found Cl 42,81%.

4. 3,4-Dichloro-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 16,2 g (0,1 mole) of 3,4-dichloroaniline as under 1), 16 g (61,2%) of 3,4-dichlorophenyl-diazonium borofluoride complex was obtained. On decomposition at 152°, yield 6,1 g (59,8%) of 3,4-dichloro-fluorobenzene, b. p. 168°. Found Cl 42,85%. $n_D^{20} = 1{,}5213$.

5. 3,5-Dichloro-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 16,2 g (0,1 mole) of 3,5-dichloroaniline as under 1), 20,5 g (78,6%) of 3,5-dichlorophenyl diazonium borofluoride was obtained. On decomposition at 180°, yield 8,5 g (65,4%) of 3,5-dichloro-fluorobenzene, b. p. 160°. Found Cl 42,97%. $n_D^{20} = 1{,}5197$.

6. 2,5-Dibromo-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 25,1 g (0,1 mole) of 2,5-dibromoaniline as under 1), (with the only exception that the mixture was stirred at 0° for 3 hours to effect diazotation), 23 g (65,7%) of 2,5-dibromophenyl diazonium borofluoride complex was obtained. On decomposition at 197°, yield 9,8 g (58,7%) of 2,5-dibromofluorobenzene, m. p. 35°, b. p. 216°. Calcd. Br 62,95%. Found Br 62,69%.

7. 2,6-Dibromo-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 25,1 g (0,1 mole) of 2,6-dibromoaniline as under 6) (with the exception that diazotation required stirring for 4 hours), 25 g (71,4%) of 2,6-dibromophenyl diazonium borofluoride complex was obtained. On decomposition at 131°, yield 9,1 g (50,1%) of 2,6-dibromo-fluorobenzene, m. p. 53° (recrystallized from acetone). Found Br 62,82%.

8. 3,4-Dibromo-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 25,1 g (0,1 mole) of 3,4-dibromoaniline as under 6), 21 g (59,8%) of 3,4-dibromophenyl diazonium borofluoride complex was obtained. On decomposition at 160°, yield 8,6 g (56,5%) of 3,4-dibromo-fluorobenzene, b. p. $_{13}87°$. Found Br 62,68%. $n_D^{20} = 1{,}5821$.

9. 2,3,5-Trichloro-fluorobenzene. 19,7 g (0,1 mole) of 2,3,5-trichloroaniline in a mixture of 60 ml of concentrated hydrochloric acid and 40 ml of water was heated on the water bath to boiling, then cooled to 5° and of 7 g (0,1 mole) of sodium nitrite in 20 ml water dropwise added. After complete addition, stirring was continued for 5 hours, and the mixture allowed to stand overnight in an ice box. The cold diazo-solution was then filtered, the filtrate treated with 30 g (0,15 mole) of 40% HBF_4, allowed to stand for an hour, the precipitated complex filtered, washed with 10 ml of ice water, then with 30 ml of methanol and 30 ml of ether, and dried in air. Yield 16,5 g (55,6%) of 2,3,5-trichlorophenyl diazonium borofluoride complex, decomposing at 270°. At the thermic decomposition of the complex, the product crystallized in the condenser wherefrom — just as from the decomposition flask — it was extracted with acetone. The combined acetone solutions were clarified, evaporated, and the residue recrystallized from ethanol. Yield 6,1 g (54,5%) of 2,3,5-trichloro-fluorobenzene, m. p. 32°, b. p. $_{16}95°$. Calcd. Cl 53,30%. Found Cl 53,12%.

10. 2,4,5-Trichloro-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 19,7 g (0,1 mole) of 2,4,5-trichloroaniline as under 9), 18 g (yield 60,7%) of 2,4,5-trichlorophenyl-diazonium-borofluoride complex was obtained. On decomposing at 290°, yield 6,9 g (56,9%) of 2,4,5-trichloro-fluorobenzene, m. p. 28°, b. p. $_{19}101°$. Found Cl 53,06%.

11. 3,4,5-Trichloro-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 19,7 g (0,1 mole) of 3,4,5-trichloroaniline as under 9), 20,2 g (yield 67,4%) of 3,4,5-trichlorophenyl-diazonium borofluoride complex was obtained. On decomposition at 212°, yield 7,7 g (56,6%) of 3,4,5-trichloro-fluorobenzene, m. p. 52°. Found Cl 53,19%.

12. 2,3,5-Tribromo-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 16,5 g (0,05 mole) of 2,3,5-tribromoaniline as under 9), 11,2 g (yield 52,13) of 2,3,5-tribromophenyl-diazonium borofluoride complex was obtained. On decomposition at 295°, yield 5,2 g (60,6%) of 2,3,5-tribromo-fluorobenzene m. p. 41°. Calcd. Br 72,05. Found Br 71,88%.

13. 2,4,5-Tribromo-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 16,5 g (0,05 mole) of 2,4,5-tribromoaniline as under 9), 12,4 g (yield 57,7%) of 2,4,5-tribromophenyl-diazonium borofluoride complex was obtained. On decomposition at 192°, 4,5 g (yield 46,8%) of 2,4,5-tribromo-fluorobenzene, m. p. 39°. Found Br 71,97%.

14. 2,4,6-Tribromo-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 16,5 g (0,05 mole) of 2,4,6-tribromoaniline as under 9), 15,1 g (yield 70,2%) of 2,4,5-tribromophenyl-diazonium borofluoride complex was obtained. On decomposition at 243°, 6,2 g (yield 53,4%) of 2,4,6-tribromo-fluorobenzene, m. p. 62°. Found Br 71,88%.

15. 3,4,5-Tribromo-fluorobenzene. Carrying out the reaction with 16,5 g (0,05 mole) of 3,4,5-tribromoaniline as under 9), 12,9 g (yield 60,2%) of 3,4,5-tribromophenyl-diazonium borofluoride complex was obtained. On decomposition at 198°, 6,2 g (yield 62,6%) of 3,4,5-tribromo-fluorobenzene, m. p. 96°. Found Br 71,91%.

16. 2,6-Dichloro-4-fluoro-acetanilide.

a) The solution of 15,3 g (0,1 mole) of p-fluoro-acetanilide in 100 ml of hot chloroform was chlorinated by gaseous chlorine evolved from 9 g (0,075 mole) of potassium chlorate, the chloroform removed by distillation, the cooled residue filtered and recrystallised from ethanol. Yield 17 g (76,6%) of 2,6-dichloro-4-fluoro-acetanilide, m. p. 160°. Calcd. N 6,31, Cl 31,95. Found N 6,22, Cl 31,87%.

b) 2,6-dichloro-4-fluoroaniline was acetylated by acetic anhydride in fivefold excess, then the mixture poured onto ice. The product had a m. p. identical with that of the substance prepared under 16*a*. No depression of mixture m. p. was observed.

17. 2,6-Dichloro-4-fluoroaniline.

a) The solution of 11,1 g (0,1 mole) of p-fluoroaniline in 100 ml chloroform was chlorinated as under 16*a*, the chloroform removed by steam distillation and the residue recrystallised from ethanol. Yield 4,1 g (22,7%) of 2,6-dichloro-4-fluoroaniline, m. p. 33°. Calcd. N 7,77, Cl 39,42. Found N 7,59, Cl 39,27%.

b) 2,6-Dichloro-4-fluoro-acetanilide was hydrolysed by ethanolic potassium hydroxide in a threefold excess, the hydrolysed reaction mixture poured onto ice, the precipitated substance filtered and recrystallised from ethanol. The m. p. of 2,6-dichloro-4-fluoroaniline obtained this way in 75% yield was identical with that of the substance prepared under 17*a*. No depression of mixture m. p. was observed.

18. 2,6-Dibromo-4-fluoro-acetanilide.

a) 32 g bromine dissolved in 50 ml of chloroform was dropwise added to a solution of 15,3 g (0,1 mole) of p-fluoro-acetanilide in 100 ml of hot chloroform, the mixture kept on the water bath under reflux for an hour, the chloroform removed by steam distillation and the residue recrystallised from ethanol. Yield 26,5 g (84,6%) of 2,6-dibromo-4-fluoro-acetanilide, m. p. 205°. Calcd. N 4,47, Br 51,20. Found N 4,39, Br 50,95%.

b) 2,6-Dibromo-4-fluoroaniline was acetylated by acetic anhydride in a fivefold excess, the mixture poured onto ice and recrystallised from ethanol. The product had a m. p. identical with that of the substance obtained under 18*a*. No depression of the mixture m. p.

19. 2,6-Dibromo-4-fluoroaniline.

a) A solution of 32 g (0,2 mole) of bromine in 50 ml of glacial acetic acid was dropwise added to the solution of 11,1 g (0,1 mole) of p-fluoroaniline in 50 ml of glacial acetic acid, the mixture kept on the water bath under reflux for an hour, allowed to cool, the precipitated crystals filtered under suction. Dilution of the mother lye with 300 ml of water caused the formation of a new precipitate. Total yield on recrystallisation 20,3 g (75,1%) of 2,6-dibromo-4-fluoroaniline, m. p. 68°. Calcd. N 5,16, Br 59,11. Found N 5,02, Br 58,93%.

b) 2,6-dibromo-4-fluoro-acetanilide was hydrolysed by ethanolic potassium hydroxide in a threefold excess, the hydrolysed reaction mixture poured onto ice, the precipitated substance filtered and recrystallised from ethanol. The m. p. of 2,6-dibromo-4-fluoroaniline obtained this way in 78% yield was identical with that of the product prepared under 19*a*. No depression of the mixture m. p.

20. 3,4,5-Trichloro-fluorobenzene. The mixture of 9 g (0,05 mole) of 2,6-dichloro-4-fluoroaniline, 20 ml of concentrated hydrochloric acid and 20 ml water was heated to boiling on the water bath, cooled, diazotized by an aqueous solution of 3,5 g (0,05 mole) of sodium nitrate at a temperature about 5°. After complete addition, the mixture was stirred for another two hours, kept overnight in an ice box, the cold diazonium solution filtered and treated under stirring with a hot solution of 9 g (0,05 mole) of copper(I)chloride in 40 ml of concentrated hydrochloric acid, which evoked a vigorous evolution of nitrogen. After heating for an hour on the water bath, the mixture was diluted with 200 ml of water, the precipitated crystals filtered cold and recrystallised from ethanol. Yield 5,9g (59,1%) of 3,4,5-trichloro-fluorobenzene, m. p. 52°. Calcd. Cl 53,30. Found Cl 53,13%. No depression of the mixture m. p. was observed with the substance produced from 3,4,5-trichloroaniline as under 11).

21. 3,4,5-Tribromo-fluorobenzene. Carrying out the Sandmayer reaction with copper(I)-bromide as described under 20), 13,6 g (0,05 mole) of 2,6-dibromo-4-fluoroaniline afforded 12,1 g (yield 72,6%) of 3,4,5-tribromo fluorobenzene, m. p. 96°. Calcd. Br 72,05. Found Br 71,87%.

No depression of the mixture m. p. was observed with the substance prepared from 3,4,5-tribromoaniline as under 15).

Sincere thanks are expressed to I. Beke, Mrs. E. Béhr and E. Kocsis for their valuable help in carrying out the experiments.

SUMMARY

Starting from the corresponding halogenated anilines, the following new di- and trihalogen fluorobenzenes have been prepared by the Balz and Schiemann method : 2,6-dichlorofluorobenzene, 2,6-dibromo-fluorobenzene, 2,5-dibromo-fluorobenzene, 3,4-dibromo-fluorobenzene, 2,3,5-trichloro-fluorobenzene, 2,4,5-tribromo-fluorobenzene, 3,4,5-trichloro-fluorobenzene, 2,3,5-tribromo-fluorobenzene, 2,4,5-tribromo-fluorobenzene, 2,4,6-tribromo-fluorobenzene, 3,4,5-tribromo-fluorobenzene. By the same method also 2,4-dichloro-fluorobenzene and 3,5-dichloro-fluorobenzene (compounds mentioned in literature without any particaular data), further 2,5- and 3,4-dichloro-fluorobenzene, respectively (compounds obtained so far only by an indirect way, i. e. by the Sandmayer reaction) have been produced. In the course of studies into the Balz—Schiemann reaction of trihalogen-anilines, the preparation of the corresponding trihalogen-fluorobenzenes by another route has proved that no migration of substituents takes place during this reaction.

LITERATUR

1. T. De Crauw : Rec. trav. chim. **45,** 1063 (1926).
2. C. M. Suter and W. Weston : J. Am. Chem. Soc. **63,** 602 (1941).
3. H. Degiorgi and E. V. Zappi : Anales asoc. quim. Argentina **28,** 72 (1940) ; C. A. **34,** 6593^4 (1940).
4. Degiorgi and E. V. Zappi : Anales asoc. quim. Argentina **26,** 41 (1938) ; C. A. **33,** 152^9 (1939).
5. H. S. Booth, H. M. Elsey and P. E. Burchfield : J. Am. Chem. Soc. **57,** 2064 (1935).
6. R. R. Dreisbach, F. M. Fletcher and M. O. Keller : U. S. P. 2267587.
7. K. W. F. Kohlrausch : Monatshefte **76,** 249 (1947).
8. G. Balz and G. Schiemann : Ber. **60** B, 1186 (1927).

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА, XVIII

Изготовление некоторых ди- и тригалоидных фторобензолов путем реакции Бальца—Шимана

А. Павлат и *Дь. Олах*

(Центральный научно-исследовательский химический институт Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 21 апреля 1955 г.

Резюме

Исходя из галогенированных анилинов путем реакции Бальца—Шимана авторами изготовлены следующие новые ди- и тригалоидные фторбензолы: 2,6-дихлоро-фторбензол, 2,6-дибромо-фторбензол, 2,5-дибромо-фторбензол, 3,4-дибромо-фторбензол, 2,3,5-трихлоро-фторбензол, 2,4,5,-трихлоро-фторбензол, 3,4,5-трихлоро-фторбензол, 2,3,5-трибромо-фторбензол, 2,4,5-трибромо-фторбензол, 2,4,6-трибромо-фторбензол, 3,4,5-трибромо-фторбензол. Подобным методом изготовлены 2,4-дихлоро-фторбензол и 3,5-дихлоро-фторбензол, которые в литературе упомянуты, но без подробных данных ; а также 2,5 и 3,4-дихлоро-фторбензол, которые до сих пор были получены окольным путем (реакцией Зандмейера).

При исследовании реакции Бальца—Шимана тригалоидных анилинов, учитывая и другие методы изготовления тригалоидных фторбензолов, доказано, что при реакции не имеет места перемещение замещенного атома.

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG ORGANISCHER FLUORVERBINDUNGEN, XVIII

Darstellung von einigen neuen Di- und Trihalogenfluorbenzolen mit der Balz—Schiemann Reaktion

A. Pavláth und *Gy. Oláh*

(Zentrales Forschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 21. April, 1955.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden aus den entsprechenden halogenierten Anilinen mit der Balz—Schiemann'schen Reaktion, die folgenden neuen Di- und Trihalogenfluorbenzole dargestellt: 2,6-Dichlor-fluorbenzol, 2,6-Dibrom-fluorbenzol, 2,5-Dibrom-fluorbenzol, 3,4-Dibrom-fluorbenzol, 2,3,5-Trichlorfluorbenzol, 2,4,5-Trichlor-fluorbenzol, 3,4,5-Trichlor-fluorbenzol, 2,3,5-Tribrom-fluorbenzol 2,4,5-Tribrom-fluorbenzol, 2,4,6-Tribrom-fluorbenzol und 3,4,5-Tribrom-fluorbenzol. Mit derselben Methode wurden auch die in der Literatur ohne ausführliche Angaben erwähnten Verbindungen von 2,4-Dichlorfluorbenzol und 3,5-Dichlorfluorbenzol, sowie die bisher nur auf indirekter Weise (Sandmayer-Reaktion) erhaltenen 2,5- bzw. 3,4-Dichlor-fluorbenzole dargestellt. Bei der Untersuchung der Balz—Schiemann-Reaktion von Trihalogen-anilinen konnte durch eine mit einer anderen Methode durchgeführte Synthese der entsprechenden Trihalogen-aniline bestätigt werden, dass während dieser Reaktion keine Substituentenwanderung stattfindet.

Attila PAVLÁTH
György OLÁH, } Budapest, XIV., Hungária körút 114.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ORGANIC FLUORINE COMPOUNDS, XIX

FORMYLATION BY FORMYL FLUORIDE

Gy. OLÁH and I. KUHN

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

Received April 21, 1955*

NESMEIANOV and KAHN [10] were the first in producing formyl fluoride in 16% yield by treating waterfree formic acid and benzoyl chloride with potassium fluoride. MASHENTSEV [2] obtained formyl fluoride in 36% yield by allowing benzoyl fluoride to react with anhydrous formic acid. Earlier, we also investigated the production of formyl fluoride and attained a yield of 10% by the method of ultraviolet irradiation [3]. Recently we succeeded in this Laboratory — in the course of a systematic study on the preparation acid fluorides [4] — in producing formyl fluoride in 35,4% yield by treating waterfree formic acid and benzoyl chloride with potassium hydrogen fluoride.

Of the acid haloids of formic acid, only the fluoride has been known so far. Several authors dealt with the preparation and confirmation of existence of formyl chloride. Thus, KRAUSKOPF and ROLEFFSON [5] at the photochlorination of formaldehyde isolated from the reaction products at the temperature of liquid air a distillate which they could not take under a closer study, and which they presumed to be formyl chloride existing at the temperature of liquid air. This assumption has not been corroborated by later investigators either. In reactions of carbon monoxide and hydrochloric acid carried out under pressure, the existence of formyl chloride was likewise presumed, but, again, without any support of a direct experimental evidence. In experiments carried out in this Laboratory it was found that carbon monoxide does not combine with hydrochloric acid to formyl chloride even at the temperature of liquid air. Studies into the reaction CO + HCl under pressure are in progress, the results and the experiences gathered in investigations on the preparation of formyl fluoride with the use of carbon monoxide and hydrochloric acid will be published in our next communication.

Acylations of Friedel—Crafts type may be carried out, in general, with acid haloids and acid anhydrides, respectively, in the presence of catalysts of the Lewis acid type. The direct acylation of Friedel—Crafts type in formylations has so far been unknown, because formyl fluoride (the only known formyl

* Presented September 23, 1955 by Á. GERECS

haloid) has not yet been applied, and the corresponding formic anhydride is not known either.

By the possibility of preparing formyl fluoride in satisfactory yields under simple conditions of reaction as offered by this Laboratory the examination of formylations by formyl fluoride became feasible. Studies in this field were already mentioned in a recent publication [6], this paper dealing with an already finished part of investigation.

The application of aluminium chloride as catalyst failed to prove practical in formylations by formyl fluoride. Under the effect of aluminium chloride, formyl fluoride decomposes with a vigorous evolution of hydrochloric acid. Boron trifluoride proved a more potent catalyst in these formylations. The presumed intermediate complex in this reaction is

$$(HCO)^+ (BF_4)^-$$

the previously unknown formyl-borofluoride. As SEEL [7] succeeded in isolating acetyl-borofluoride by allowing acetyl fluoride to react with boron trifluoride at a low temperature, and because salts formed with the anion BF_4^- proved the most appropriate for the isolation of which in any other way proved difficult, it was presumed that — under practically chosen conditions of reaction — it will be possible to produce formyl- borofluoride.

For the production of formyl-borofluorid first boron trifluoride was solidified at the temperature of liquid air. Then formyl fluoride (in a quantity somewhat below the calculated) was allowed to condense onto the solidified boron trifluoride. The formyl fluoride, likewise solidified at the temperature of —140°. On allowing to warm up slowly, the mixture melted at —115—110°. After removing excess boron trifluoride by distillation (b. p. —101°), the complex was obtained in theoretical yield, m. p. —110°. The melted complex showed an intense boron trifluoride tension and above —50° decomposed appreciably. When hydrolysed by a saturated solution of potassium sulphate, the formyl borofluoride complex afforded acid in theoretical yield according to the equation

$$2\,HCO\,BF_4 + 2\,H_2O + K_2SO_4 \rightarrow 2\,HCOOH + H_2SO_4 + 2\,KBF_4\,.$$

Acylations by acid fluorides in the presence of aluminium chloride used as a catalyst were investigated by CALLOWAY [9], reacting acetyl fluoride with benzene, whereas CHAO-LUNG-TSENG and MAI [10] studied the reaction of benzoyl fluoride with benzene. It may be possible, however, that in these reactions the actual acylating agent was, in place of the acid fluoride itself, the acid chloride formed from acid fluoride under the effect of aluminium chloride. SMORGONSKI examined [11] acylations by acid fluorides in the presence of boron trifluoride, treating acetyl fluoride, propionyl fluoride and benzoyl fluoride and arrived at the conclusion that the coordinately unsaturated boron atom of the catalyst coordinates with the fluorine atom of the acid fluoride

whereas steric hindrances are met in the way of this coordination with acid chlorides or bromides. However, this presumption of steric hindrances should be accepted but with some caution since the boron trifluoride molecule of planar structure, showing sp^2 hybride valence directions of 120° may be readily attacked by halogens from both steric directions, relatively irrespective of its steric compaction.

SEEL proved[7] that the fluorine atom of acetyl fluoride is actually linked to the central boron atom of boron trifluoride, and the unbound pair of electrons of the oxygen atom in the carboxyl group do not participate in the coordination. Although no measurements of the electric conductivity of formyborofluoride could be carried out so far in this Laboratory, the chemical reactivity of this compound confirmed in all respects the coordination $-F\rightarrow BF_3$, because it momentaneously reacted cold with toluene, anisol, benzene and other aromatic compounds. Similarly, momentaneous reactions take place between the complex and the alcohols, yielding the corresponding formates. This way, reactions with methanol, ethanol and propanol were, among others, carried out.

The use of formyl fluoride if combined with the introduction at low temperature of gaseous boron trifluoride makes also a direct formylation of aromatic compounds feasible.

Owing to the volatility of formyl fluoride, it is practical to add copper(I)-chloride to the reaction mixture because it presumably forms a complex with formyl fluoride. Saturation of the reaction mixture with boron trifluoride gives the more stabile coordination complex of formyl-borofluoride capable of yielding formonium cations in the moment of reacting.

Formyl fluoride with aluminium chloride as a catalyst proved practicable for the formylation of aromatic compounds only in the presence of copper(I) chloride. Apparently, copper(I)chloride binds formyl fluoride likewise in form of a complex, just as it binds carbon monoxide in the Gattermann—Koch-reaction. In the absence of copper(I)chloride, no coordination of formyl fluoride with aluminium chloride can, in general, take place.

Attempts to obtain formyl compounds by reacting formyl fluoride with aromatic compounds without the use of catalysts failed. When formyl fluoride was allowed to stand in a bomb tube with the aromatic compound, no formylation took place, but formyl fluoride decomposed into carbon monoxide and hydrogen fluoride.

When, however, aryl and alkyl magnesium halogenides, respectively were reacted with formyl fluoride at —80°, the corresponding aryl and alkyl formyl compounds, respectively, were obtained in good yields.

Experimental

1. Formyl fluoride. To 46 g (1 mole) of waterfree formic acid 60 g (0,77 mole) of dry potassium hydrogen fluoride were added. No warming of the reaction mixture was observed. Then 116 ml (= 141 g, 1 mole) of benzoyl chloride was poured in and the mixture, slowly heated on the water bath. During the heating for an hour, the evolved formyl fluoride distilled over. Some co-distilled benzoyl chloride was collected in a condenser cooled with salt ice, whereas formyl fluoride not condensing here, was collected in a vessel cooled by acetone and dry ice. Yield 17 g (35,41%), b. p. -29^0.

2. Reaction of formyl fluoride with toluene in the presence of aluminium chloride and copper(I)chloride. The vigorously stirred mixture of 20 g (0,22 mole) of toluene, 20 g (0,15 mole) of aluminium chloride and 3 g (0,015 mole) of copper(I)chloride was cooled to $-15°$ by a salt ice mixture, then 4 g (0,085 mole) of formyl fluoride were added in small portions under continuous stirring. The mixture became intensively coloured and evolution of hydrochloric acid was observed. Subsequently, the mixture was allowed to warm to room temperature, and stirring continued at this temperature for another two hours. After the completion of the reaction, the mixture was poured onto ice, and — after the decomposition of the complex — distilled by steam. The organic phase of the distillate was separated, the aqueous phase was repeatedly extracted by ether, the dried extracts combined with the likewise dried organic phase and fractionated. After removing toluene by distillation, 1,5 g (yield 15%) of p-tolualdehyde were obtained, b. p. $204-205^0$. Its 2,4-di-nitrophenylhydrazone had an m. p. of 233^0.

3. Reaction of formyl fluoride with toluene in the presence of boron trifluoride and copper(I)chloride. Copper(I)chloride (5 g = 0,025 mole) cooled in a bath of acetone and dry ice was treated with 7 g (0,145 mole) of formyl fluoride likewise cooled to $-80°$. The mixture was taken out from the cold bath and slowly allowed to warm. Meanwhile the original colour of copper(I)chloride turned to greyish, presumably due to the formation of a copper(I)chloride-formyl fluoride complex. Unbound excess formyl fluoride (about 4 g) was removed by distilling at -25^0, then the complex cooled once more to -80^0, then 10 g (0,01 mole) of likewise cooled toluene added. The reaction mixture was in the cold saturated with boron trifluoride, allowed to stand for six hours to attain room temperature, then distilled by steam, the distillate separated after adding some ether, the aqueous phase extracted with ether, and the combined and dried organic phases distilled. After removing ether and toluene by distillation, yield 2 g of p-tolualaldehyde, b. p. $204-205^0$.

4. Reaction of formyl fluoride with toluene in the presence of boron trifluoride. Boron trifluoride was introduced at -80^0 into 2 g (0,042 mole) of formyl fluoride until saturation was complete. At first a vivid blue colour appeared, and a strong development of heat was observed. Subsequently, 5 g (0,055 mole) of toluene was added to the complex — previously cooled likewise to -80^0 — upon which a vivid red colour immediately appeared. The mixture, separating into two phases, was allowed under vigorous shaking slowly to attain room temperature, allowed to stand overnight, then poured onto ice, the organic phase after addition of some ether separated, the aqueous phase extracted by ether, the combined ethereal phases dried and distilled. Yield at b. p. $204-205^0$: 1,5 g (30%) of p-tolualdehyde.

5. Preparation of formyl- borofluoride complex. To 10 g (0,145 mole) borofluoride solidified by cooling to the temperature of liquid air, 7 g (mole 0,145) of formyl fluoride (m. p. $140-141^0$) previously cooled to -100^0 were slowly added, then the mixture allowed to warm slowly to $-115-110^0$, where it melted. On removing by distillation the slight excess of boron trifluoride, 17 g of complex (in theoretical yield) were obtained, m. p. 112^0. When melted, the complex showed a relatively high boron trifluoride tension ; it strongly decomposed at temperatures above -50^0.

6. Hydrolysis of formyl-borofluoride complex. Formyl-borofluoride complex (1,28 g, 0,011 mole) prepared from 0,53 g of formyl fluoride was decomposed by an excess of cold-saturated solution of potassium sulphate, according to the reaction

$$2\,HCO\,BF_4 + 2\,H_2O + K_2SO_4 \rightleftarrows 2\,HCOOH + H_2SO_4 + 2\,KBF_4\ .$$

The aqueous solution was complemented to 500 ml, and 10 ml portions (= 0,0256 g of formyl borofluoride complex) were titrated with 0,1 *N* sodium hydroxide in the presence of phenolphthalein. Calcd. alkali equivalent 4,42. Found 4,27 ml.

7. Reaction of formyl-borofluoride with toluene. Toluene cooled to -80^0 was added to 5 g (0,043 mole) of formyl-borofluoride complex cooled to the same temperature. Subsequent to the appearance of a vivid red colour, the mixture separated into two phases : a reddish oily lower and a colourless upper layer. After standing for five hours, the reaction mixture

was allowed slowly to attain room temperature, stored overnight, then treated as usual (pouring onto ice, extracting by ether, drying, fractioning). Yield 2 g (38,8%) of p-tolualdehyde, b. p. 204—205°. Its 2,4-dinitrophenylhydrazone had an m. p. of 233—234°.

8. Reaction of formyl-borofluoride complex with anisole. Starting from 5 g (0,043 mole) of formyl-borofluoride complex, the reaction was carried out as under 7.). Only a small quantity (below 0,5 g) of p-anisaldehyde could be detected in the product, in form of its 2,4-dinitrophenylhydrazone, m. p. 253—254°. In addition to it, phenol and about 1,5 g of a resinous oil formed, this latter being presumably a polymer or polycondensed product of p-anisaldehyde.

9. Reaction of formyl-borofluoride complex with methanol. Absolute methanol (10 ml) was added at —80° to 5 g (0,043 mole) of formyl-borofluoride complex prepared as previously described, and the mixture allowed to warm slowly. A poriton of borofluoride and hydrogen fluoride distilled of in the meanwhile. To completely remove hydrogen fluoride, sodium fluoride was added to the methanolic solution, which was then allowed to stand overnight, inorganic fluoride separated by filtering and the filtrate distilled. Yield 1,5 g (58,1%) of methyl formate of a charactesristic esteric odour, b. p. 32°.

10. Reaction of formyl-borofluoride complex with ethanol. Starting from 5 g (0,043 mole) of formyl-borofluoride complex, the reaction was carried out as under 9.). Yield 1,8 g (56,3%) of ethyl formate, b. p. 54°.

11. Reaction of formyl-borofluoride complex with propanol. Starting from 5 g (0,043 mole) of formyl-borofluoride, the reaction was carried out as under 9.). Yield 1,7 g (44,8%) of propyl formate, b. p. 81°.

12. Reaction of formyl fluoride with methyl magnesium iodide. The previously prepared ethereal solution of 5 g (0,03 mole) of methyl magnesium iodide was cooled to —70°, treated with 1,5 g (0,031 mole) of formyl fluoride cooled to —80°, vigorously shaken and allowed to slowly warm. The solution turned deep red, and the quantity of precipitate increased with progressing reaction. The reaction mixture when attaining 0° was allowed to stand for three hours, cooled again to —20°, the complex decomposed by adding 1 : 1 diluted hydrochloric acid, the organic phase separated and distilled. Yield 0,9 g (68,2%) of acetaldehyde, b. p. 20°; identified as 2,4-dinitrophenyl hydrazone, m. p. 166—167°.

13. Reaction of formyl-fluoride with phenyl magnesium bromide. The ethereal solution of 6 g (0,033 mole) of phenyl magnesium bromide cooled to —70°, was treated with small portions of likewise strongly cooled 1,6 g (0,033 mole) of formyl fluoride, under vigorous shaking. The solution was allowed slowly to warm, during which time quantity of precipitate increased with progressing reaction. After allowing the reaction mixture to stand at room temperature for three hours, it was strongly cooled, decomposed by 12 ml of 1 : 1 hydrochloric acid added, the organic phase separated, the aqueous phase extracted by ether, dried, the combined extracts dried and distilled. Yield 2 g (56,9%) of benzaldehyde, b. p. 179°; identified as 2,4-dinitrophenylhydrazone, m. p. 235—237°.

The authors express their gratitude to ISTVÁN BEKE for his valuable assistance in carrying out the experiments.

SUMMARY

The formylation reaction of Friedel—Crafts type directly feasible with the use of formyl-fluoride was studied. For purposes of this reaction boron trifluoride proved the best of catalysts. Reaction of boron trifluoride with formyl fluoride at the temperature of liquid air enabled to isolate the formyl-borofluoride complex which on the basis of its reactivity, appeared to be an $-F \rightarrow BF_3$ coordination complex, readily lending itself to yield formonium cations. The structure of the complex is defined by the formula $(CHO)-BF_4$. Various aromatic compounds (as toluene, anisole) could be directly formylated with the use of the formyl-borofluoride complex. Reacting the complex with alcohols, yielded, the corresponding alkyl formates. Alkyl and aryl magnesium halogenides treated with formyl fluoride, gave the corresponding aldehydes.

LITERATURE

1. A. N. NESMEIANOV, E. I. KAHN: Ber. **67,** 370 (1934).
2. A. I. MASHENTSEV: Ж. Общ. Хим. (J. General Chem.) **16,** 203 (1946).
3. GY. OLÁH, A. PAVLÁTH: A Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **3,** 27 (1953); Acta Chim. Hung. **3,** 191 (1953).

4. Gy. Oláh, I. Kuhn, I. Beke: A Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **7**, 233 (1956).
5. K. B. Krauskopf, G. K. Rollefson: J. Am. Chem. Soc., **56**, 2542 (1934).
6. Gy. Oláh: Chem. Techn. **7**, 120 (1955); Angew. Chem. **67**, 212 (1955).
Gy. Oláh, A. Pavláth: Vegyipari Kut. Intézetek Közl. **4**, 48 (1954).
7. F. Seel: Z. anorg. allg. Chem. **250**, 331 (1943).
8. K. Meerwein: J. prakt. Chem. (2) **147**, 257 (1937).
9. N. O. Valloway: J. Am. Chem. Soc. **59**, 1474 (1937).
10. Chao-Lung-Tseng, Mai: C. **1936**, II. 3297.
11. L M. Smorgonski: Ж. Общ. Хим. (J. General Chem.) **21**, 655 (1951).

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА, XIX

Формилирование при помощи фтористого формила

Дь. Олах и *И. Кун*

(Центральный химический исследовательский институт Академии Наук Венгрии, Будапешт)

Поступило 21 апреля 1955 г.

Резюме

Авторы изучали реакцию формилирования типа Фридль—Крафт, проводимую непосредственно при помощи фтористого формила. Установили, что для проведения реакции является подходящим в первую очередь катализатор фтористый бор. Вызывая реакцию фтористого бора с фтористым формилом при температуре жидкого воздуха, они изолировали комплекс формил-борфторид, который по своей реактивности оказался координационным комплексом $F \rightarrow BF_3$ и способным давать катион формоний. Строение комплекса выражается формулой $(CHO)\text{-}BF_4$. При помощи формил-борфторида можно непосредственно формилировать ароматические соединения (толуол, анизол). Вызывая реакцию комплекса с спиртами, авторы получили соответствующие эфиры муравьиной кислоты. При реакции магнийгалоидалкилов и арилов со фтористым формилом, получаются соответствующие альдегиды.

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG ORGANISCHER FLUORVERBINDUNGEN XIX.

Formylieren mittels Formylfluorid

Gy. Oláh und *I. Kuhn*

(Zentrales Forschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 21. April 1955.

Zusammenfassung

Die mit Formylfluorid unmittelbar durchführbare Friedel—Craft'sche Formylierungsreaktion wurde untersucht. Borfluorid erwies sich als der geeignetste Katalysator dieser Reaktion. Durch eine Behandlung von Borfluorid mit Formylfluorid bei der Temperatur der flüssigen Luft konnte der Komplex Formyl-Borfluorid isoliert werden. Dieser Komplex erwies sich auf Grund seiner Reaktionsfähigkeit als ein $F—BF_3$ Koordinationskomplex, der sehr leicht Formonium-Kationen abgeben kann. Die Struktur des Komplexes wird durch die Formel $(CHO)\text{-}BF_4$ gekennzeichnet. Verschiedene aromatische Verbindungen (Toluol, Anisol) konnten mit den Komplex Formyl-Borfluorid unmittelbar formyliert werden. Die Reaktion des Komplexes mit Alkoholen ergab die entsprechenden Ameisensäure-Ester, während eine Behandlung von Alkyl- bzw. Arylmagnesiumhalogeniden mit Formylfluorid die entsprechenden Aldehyden.

György Oláh
István Kuhn
Budapest, XIV., Hungária körút 114.

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DES CHLORAMPHENICOLS, IV

EINE NEUERE SYNTHESE DES CHLORAMPHENICOLS*

V. GÁBOR, J. KOLLONITSCH und A. HAJÓS

(Laboratorium des Forschungsinstitutes für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 26. April 1955

Unsere neueren Untersuchungen, die auf eine Synthese des Chloramphenicols gerichtet waren, führten an Hand der auf diesem Gebiete bei früheren Untersuchungen [1, 2] gesammelten Erfahrungen zu einer neuen und einfachen Synthese.

Diese Synthese geht aus Zimtalkohol bzw. dessen Äther aus. In unserer früheren Mitteilung [2] wurde festgestellt, dass die 1-Phenyl-1-methoxy-2-halogen-3-oxypropane bzw. ihre 3-Acyl-Abkömmlinge mit Ammoniak bzw. mit Phthalimidkalium wahrscheinlich durch die 2-3-Epoxyde [3] 1-Phenyl-1-methoxy-2-oxy-3-aminopropan Abkömmlinge ergeben. Wurde jedoch zur Vermeidung einer Umlagerung durch das Epoxyd die Hydroxyl-Gruppe in 3-Stellung trityliert, so trat keine Ammonolyse ein, sondern es bildeten sich unter Dehydrohalogenieren 1-Phenyl-1-methoxy-3-trityloxy-1-2-propen-Abkömmlinge.

In unseren gegenwärtigen Untersuchungen verwendeten wir zum Schutz der freien Hydroxylgruppe des 1-Phenyl-1-alkoxy-2-halogen-3-oxypropans statt der Trityl-Gruppe die Methyl-Gruppe.

*

Aus Zimtalkohol-methyläther wurden mit der von uns schon früher zur Addition der Elemente der Alkylhypobromite an die Doppelbindung ausgearbeiteten Methode [1] einige 1-Phenyl-2-halogen-1-3-dialkoxypropane hergestellt. So wurden z. B. in methanolischer Lösung durch Bromierung in der Gegenwart von Bleioxyd, das 1-Phenyl-2-brom-1-3-dimethoxypropan bzw. in äthylalkoholischer Lösung das 1-Phenyl-1-äthoxy-2-brom-3-methoxypropan hergestellt. (Interessanterweise schien die Zugabe einer kleiner Menge von Wasser die letztere Reaktion zu katalysieren.) Aus p-Nitrozimt-alkohol-methyläther ergab sich mit ähnlicher Methode das 1-p-Nitrophenyl-2-brom--1-3-dimethoxy-propan.

* III. Mitteilung: Acta Chim. Hung. 6, 381 (1955).

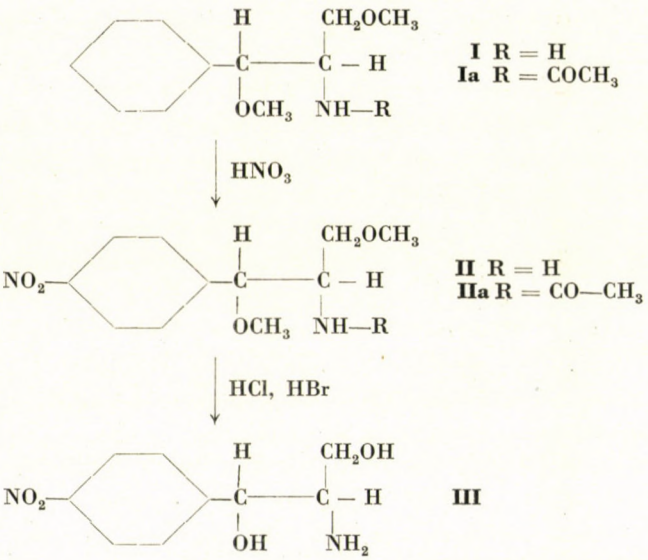
Die obigen 1-Phenyl-2-halogen-1-3-dialkoxypropane, im Gegenteil zu den 3-Trityläthern, ergaben mit 50%-igen alkoholischem Ammoniak längere Zeit bei 160—190° erhitzt die entsprechenden 1-Phenyl-2-amino-1-3-dialkoxy-Verbindungen. So wurde z. B. aus 1-Phenyl-2-brom-1-3-dimethoxypropan das 1-Phenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropan **[I]** hergestellt. Die Dehydrohalogenierung spielt sich auch hier, jedoch nur als Nebenreaktion ab [4]. **I** konnte mit wässrigem Bromwasserstoff zum threo-1-Phenyl-2-amino-1-3-dioxypropan demethyliert werden. Das Demethylierungsprodukt entschied jedoch nicht mit voller Gewissheit die Frage der Konfiguration von **I**, da wie es in früheren Arbeiten [1] beobachtet wurde, das erythro-1-Phenyl-2-amino-1-3-dioxypropan sich unter den Reaktionsbedingungen der Demethylierung in das threo-Isomer umwandelt. Der konfigurative Zusammenhang liess sich durch die Methylierung von authentischem threo-1-Phenyl-2-acetamino-1-3-dioxypropan mit Methyljodid und Silberoxyd beweisen. Das Produkt der Methylierung erwies sich als mit der durch Acetylierung von **I [Ia]** hergestellten Verbindung identisch; so erwies sich die Konfiguration von **I** unzweifelhaft als threo. (Diese Tatsache war darum entscheidend wichtig, weil wie wir uns schon bei früheren Arbeiten überzeugten, die erythro bzw. threo Modifikationen der 1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropane, im Gegenteil zu den Dioxyaminen ohne Nitrogruppe, unter der Demethylierungsbedingungen konfigurativ stabil sind, und somit kann bei der Bildung des erythro-Isomeren aus demselben das gewünschte threo-Isomer nur durch Behandlung seines N-Acetats mit Thionylchlorid [5, 6] erhalten werden.)

Das N-Acetat von **I** mit der Mischung von Salpetersäure and Essigsäureanhydrid nitriert ergab die p-Nitro-Verbindung **[IIa]**, die mit 2n oder 5n Salzsäure, nach einem Kochen von mehreren Stunden desacyliert das threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropan lieferte **[II]**. Dieses wurde mit Dibenzoylweinsäure in die optischen Antipoden gespaltet, aus denen durch Demethylieren mit Bromwasserstoff sich das D(—)— bzw. L(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropan **[III]** ergab.

Chloramphenicol konnte aus **III**, statt der früher mitgeteilten Methode mit Pentachloraceton [1], auch mit 1-1-Dichloracetessigester und 1-1,3-3-Tetrachloracetessigester hergestellt werden. Interessanterweise entsteht aus 1-1-Dichloracetessigester mit Ammoniak nicht Dichloracetamid, sondern Acetamid und Dichloressigester [7]. Auf die Acylierung von Aminen mit 1-1,3-3-Tetrachloracetessigester ist in der Literatur kein Hinweis zu finden.

Aus den obigen Resultaten können übrigens auf die Stereochemie der Ammonolyse der 2-Halogen-1-3-dialkoxypropane gewisse Schlüsse gezogen werden. Wie schon früher mitgeteilt wurde [1], kann aus der gewöhnlichen (trans) Zimtsäure herausgehend, aus dem bei 180° schmelzenden Diastereoisomeren der 2-Phenyl-2-methoxy-1-brompropionsäure das 1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropan mit *erythro*-Konfiguration hergestellt werden. Nach dem hier

mitgeteilten Verfahren bildet sich aber aus dem gewöhnlichen (trans) Zimtalkohol das *threo*-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropan. Wenn wir annehmen, dass die Addition der Elemente des Methylhypobromits [1, 8] zu trans-Zimtsäure und trans-Zimtalkohol Methoxybrom-Abkömmlinge mit identischer Konfiguration liefert, so ist es offenbar, dass die Ammonolyse in irgendeinem der möglichen Fälle mit Konfigurationsänderung verbunden ist. In Anbetracht des »Nachbargruppen-*(Neighbouring group)*-Effekts«, wonach bei der Ammonolyse des sich auf dem eine freie Carboxyl-Gruppe tragenden Kohlenstoffatom befindlichen Broms, eine Konfigurationsänderung nicht wahrscheinlich ist, da eine zweifache Inversion vorausgesetzt werden kann [9, 10, 11], muss eine Konfigurationsänderung bei der Ammonolyse der Methoxybrom-Abkömmlinge des Zimtalkohols angenommen werden. Der Reaktionstyp entspricht offenbar S_{N2}, d. h. der bimolekularer nucleophilen Substitution. Bei letzterer kann also infolge einer Waldenschen Umkehrung die Bildung von threo-1-3-Dialkoxy-2-aminopropanen erwartet werden. Diese Voraussetzung wurde durch die vorangehend angeführten Beobachtungen bestätigt.



Beschreibung der Versuche

Erythro-1-phenyl-2-brom-1-3-dimethoxypropan.

100 g Zimtalkohol-methyläther wurden in 800 ml Methanol gelöst, mit 81 g Bleioxyd versetzt, sodann unter Rühren und Eiskühlung während 2 Stunden 108 g Brom dazugetropft. Eine halbe Stunde wurde nachgerührt, das ausgeschiedene Bleibromid abgesaugt, und die Mutterlauge mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das ausgeschiedene Bleisulfid wurde abfiltriert, der Methanol in Vakuum abgejagt, der Rückstand in Vakuum fraktioniert: Hauptfraktion 132,5 g, Siedepunkt 3 mm: 122—124°.

$C_{11}H_{15}O_2Br$ (259). Ber.: OCH_3 24,5; Br 30,6. Gef.: OCH_3 20,5; Br 33,0.

Threo-1-phenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropan, (I).

40 g 1-Phenyl-2-brom-1-3-dimethoxypropan wurden in 80 ml abs. Alkohol gelöst und mit 60 ml flüssigem Ammoniak und ein paar Körnchen Kaliumjodid in einem eisernen Bombenrohr mit Glas-Einlage 35 Stunden lang bei 180—190° gehitzt. Nach Eindampfen wurde der Rückstand (38,23 g) mit verdünnter Säure verrührt und mit Chloroform ausgeschüttelt, die wässerige Phase danach alkalisch gemacht, und von neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Die letzteren Extrakte wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, sodann im Vakuum fraktioniert. Siedepunkt 3 mm: 109—110°, Schmp. des N-p-Nitrobenzoats 129—130°.

$C_{18}H_{20}O_5N_2$ (344) Ber.: N 8,13; OCH_3 18,2. Gef.: N 8,00; OCH_3 17,6.

Threo-1-phenyl-2-acetamido-1-3-dimethoxypropan (Ia).

5 g **I** wurden in 10 ml Eissigsäureanhydrid 1,5 Stunden lang bei 50° reagiert gelassen, in Vakuum eingedampft und der kristalline Rückstand in Essigester aufgekocht. Nach Abkühlen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt: 3,12 g, Schmp.: 94—95°. Aus der Mutterlauge konnten mit Petroläther weitere 1,07 g ausgefällt werden. Schmp.: 94—95°. Aus Essigester umkristallisiert Schmp.: 97—98°.

$C_{13}H_{19}O_3N$ (237) Ber.: C 65,82; H 8,02; N 5,91. Gef.: C 65,82; H 8,25; N 5,91.

Threo-1-p-nitrophenyl-2-acetamido-1-3-dimethoxypropan (IIa).

2 g **Ia** wurden während 10 Minuten zwischen −2 und +2° in die Mischung von 10 ml rauchender Salpetersäure und 3,4 ml Essigsäureanhydrid eingestreut, 15 Minuten stehen gelassen, wobei das Reaktionsgemisch die Zimmertemperatur aufnahm, sodann auf eine Mischung von Eis und Natriumhydrogencarbonat gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Extrakte über Natriumsulfat getrocknet, und in Vakuum eingedampft: 2,02 g Kristalle. Aus Alkohol umkristallisiert Schmp.: 129—130°.

$C_{13}H_{18}O_5N_2$ (282). Ber.: C 55,32; H 6,38; N 9,93. Gef.: C 55,29; H 6,66; N 9,94.

Threo-1-p-nitrophenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropan (II).

5,1 g **IIa** wurden in 50 ml 5n Salzsäure 8 Stunden am Wasserbade erwärmt, mit 2×30 ml Chloroform ausgeschüttelt, unter Eiskühlung mit 27 ml 10n Natronlauge alkalisch gemacht und mit 3×40 ml Chloroform ausgeschüttelt. Rückstand 3,9 g Öl.

Spaltung von II in die optischen Antipoden.

3,9 g **II** und 6,1 g Dibenzoyl-d-Weinsäure wurden in 150 ml abs. Alkohol unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es schieden sich 7,58 g Kristalle aus, die zweimal aus abs. Alkohol umkristallisiert optisch reines L(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropan-dibenzoyl-d-weinsaures Salz lieferten. Schmp.: 194—195° (Zersetzung). $(\alpha)_D$ −60° (c = 1%, in 30%igem Alkohol).

Die aktive Base wurde auf folgende Weise freigemacht: 1,4 g L(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropan-dibenzoyl-d-weinsaures Salz wurde in 11 ml Wasser gelöst und unter Rühren und Eiskühlung mit 3 ml 2n Natronlauge versetzt, die Base mit Chloroform ausgeschüttelt, dessen Rückstand 0,57 g Öl war. Aus Benzol kristallisiert Schmp.: 90—94°. $(\alpha)_D$ + 44° (c = 1% in Alkohol).

Die D(−)-threo-Modifikation kann in ähnlicher Weise mit Dibenzoyl-l-Weinsäure hergestellt werden.

L(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropan (III).

0,5 g L(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropan wurden mit 6 ml 50%iger wässriger Bromwasserstoffsäure 2 Stunden lang am Wasserbade erwärmt, danach 12 ml Wasser dazugegeben, im Kohlendioxydstrom 1 Stunde lang hydrolysiert, nach Abkühlen mit Chloroform ausgeschüttelt, alkalisch gemacht, und zuerst mit Chloroform, sodann mit Essigester ausgeschüttelt. Der Rückstand lieferte mit Benzaldehyd L(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-benzalamino-1-3-dioxypropan. Schmp.: 146—149°. Mischung mit authentischem

Material ergab keine Schmelzpunkt-Depression. Mit 1n Salzsäure gespaltet: L(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2 amino-1-3-dioxy-propan, Schmp.: 163—164°. $(\alpha)_D$ + 28° (c = 2% in n Salzsäure).

Aus dem basischen Chloroform-Extrakt kann die unreagierte Dimethoxy-Base im kristallinen Zustand regeneriert werden.

Methylierung von threo-1 Phenyl-2-acetamido-1-3-dioxypropan.

0,5 g threo-1-Phenyl-2-acetamido-1-3 dioxypropan (hergestellt nach LONG und TROUTMAN J. Am. Chem. Soc. **71**, 2469) wurden in 15 ml abs. Aceton gelöst und mit 6 ml Jodmethyl in Gegenwart von 6 g Silberoxyd unter Rühren 2,5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, die Mutterlauge in Vakuum eingedampft, und der ölige Rückstand (0,5 g) von neuem wie oben methyliert: 0,5 g Öl, das bei 0,02 m Vakuum destilliert wurde. Die bei 130—135° destillierende Fraktion wog 0,32 g. Aus Äther kristallisiert Schmp.: 90—92°. Nach dem Misch-Schmelzpunkt mit **Ia** identisch.

Acylierung von threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropan mit 1,1-Dichloracetessigäthylester.

3,37 g threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropan wurden in 60 ml trockenem Dioxan mit 1,6 ml 1-1-Dichloracetessigäthylester 2,5 Stunden lang gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft, der kristalline Rückstand in 70 ml Essigester aufgenommen, mit 3×30 ml 1n Salzsäure und 3×30 ml Wasser ausgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus 3 ml Essigester umkristallisiert, Schmp.: 146—147°. Nochmals umkristallisiert Schmp.: 150°. Mit authentischem racemischem Chloramphenicol gemischt: keine Schmelzpunkt-Depression.

$C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$ (323). Ber.: Cl 22,00. Gef.: Cl 20,98.

Acylierung von threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropan mit 1,1-3,3-Tetrachloracetessigäthylester.

3,2 g threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropan wurden in 60 ml trockenen Dioxan mit 2 g 1,1-3,3-Tetrachloracetessigäthylester 1 Stunde gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand in 60 ml Essigester aufgenommen, mit 3×30 ml 1 n Salzsäure und 3×30 ml Wasser ausgewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgejagt, der Rückstand mit 4 ml Essigester über Nacht im Eisschrank stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden am nächsten Tag abgesaugt. Schmp.: 144—145°. Aus Essigester umkristallisiert Schmp.: 148—150°. Mit authentischem racemischem Chloramphenicol gemischt: keine Schmelzpunkt-Depression.

$C_{11}H_{12}O_5N_2Cl_2$ (323). Ber.: Cl 22,00. Gef.: Cl 21,70.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus (trans)-Zimtalkoholmethyläther wurde durch die Addition der Elemente des Methylhypobromits das erythro-1-Phenyl-2-brom-1-3-dimethoxypropan hergestellt, das durch Ammonolyse (unter Voraussetzung einer Waldenschen Umkehrung) in das threo-1-Phenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropan (**I**) übergeführt wurde.

Die threo Konfiguration dieser Verbindung wurde durch Überführung von authentischem threo-1-Phenyl-2-acetamino-1-3-dioxypropan in threo-1-Phenyl-2-acetamino-1-3-dimethoxypropan (**Ia**) mit Jodmethyl und Silberoxyd bewiesen.

Ia lieferte nach Nitrierung, Desacetylierung und Demethylierung threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropan.

Threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropan (**II**) konnte mit Dibenzoylweinsäure in die optischen Antipoden gespaltet und mit Bromwasserstoff zur entsprechenden Dioxyverbindung (**III**) demethyliert werden, die mit 1,1-Dichloracetessigester und 1,1-3,3-Tetrachloracetessigester zu Chloramphenicol dichloracetyliert wurde.

LITERATUR

1. J. KOLLONITSCH, A. HAJÓS, V. GÁBOR und M. KRAUT: Acta Chim. Hung. **5,** 13 (1954).
2. J. KOLLONITSCH, A. HAJÓS, V. GÁBOR und M. KRAUT: Acta Chim. Hung. **6,** 381 (1955).
3. P. RABE: Ber. **44,** 824 (1911).
4. E. SPÄTH u. R. GÖHRING: Monatshefte für Chemie **41,** 319 (1920).
5. SUSUMA I. KUMA u. MASATOSKI NAGAWA: J. Pharm. Soc. Jap. **72,** 950 (1952).
6. PARKE, DAVIS & Comp.: U. S. P. 2513346.
7. M. CONRAD u. W. EPSTEIN: Ber. **20,** 3057 (1887).
8. P. D. BARTLETT u. D. S. TARBELL: J. Am. Chem. Soc. **58,** 466 (1936).
9. S. WINSTEIN u. R. E. BUCKLES: J. Am. Chem. Soc. **64,** 2780 (1942).
10. E. ABDERHALDEN u. W. ZEISSET: Helv. Chim. Acta **200,** 179 (1931).
11. E. FISCHER u. H. SCHEIBLER: Ber. **41,** 889 (1908).

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХЛОРАМФЕНИКОЛА, IV.

Новый способ синтеза хлорамфеникола

В. Габор, Й. Коллонич и *А. Хайош*

(Лаборатория Научно-исследовательского института фармацевтической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 26 апреля 1955 г.

Резюме

Из транс-метилового эфира коричного спирта путем присоединения элементов метилгипобромита авторами получен эритро-1-фенил-2-бром-1,3-диметроксипропан, преобразовываемый в трео-1-фенил-2-амино-1,3-диметоксипропан (I) с помощью амионолиза (путем предположенной перегруппировки Вальдена).

Трео-конфигурация этого соединения доказана преобразованием автентичного трео-1-фенил-2-ацетамино-1,3-диоксипропана в трео-1-фенил-2-ацетамидо-1,3-диметоксипропан (I/a) с помощью иодистого метила и окиси серебра.

Путем нитрации, дезацетилирования и деметилирования соединения I/a получен трео-1-р-нитрофенил-2-амино-1,3-диоксипропан.

Трео-1-р-нитрофенил-2-амино-1,3-диоксипропан (II) был расщеплен дибензоидвинной кислотой в оптический антипод, а бромистым водородом был деметилирован в соответствующее диоксисоединение (III); последний с помощью 1,1-дихлорацетоуксусного эфира и 1,1—3,3-тетрахлорацетоуксусного эфира был дихлорацетилирован в хлорамфеникол.

STUDIES IN THE FIELD OF CHLORAMPHENICOL, IV.

A new synthesis of chloramphenicol

V. Gábor, J. Kollonitsch and *A. Hajós*

(Laboratory of the Institute for Research in the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received April 26, 1955

Summary

From *trans*-cinnamic alcohol methylether as starting material through the addition of the elements of methylhypobromite *erythro*-1-phenyl-2-brom-1-3-dimethoxypropane was prepared, from which after ammonolysis (according to an assumed Walden inversion) *threo*-1-phenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropane (**I**) formed.

The *threo*-configuration of this compound was proved by converting *threo*-1-phenyl-2-acetamido-1-3-dioxypropane into **Ia** with methyliodide and silver oxyde.

Ia was nitrated, deacetylated and demethylated to give *threo*-1-p-nitrophenyl-2-amino-1-3-dioxypropane.

Threo-1-p-nitrophenyl-2-amino-1-3-dimethoxypropane was resolved with dibenzoyltartaric acid and demethylated with hydrobromic acid, the resulting dioxy compound was dichloracetylated with ethyl-1,1-dichloro-aceto-acetate and ethyl-1,1-3,3-tetrachloro-aceto-acetate to give chloramphenicol.

János KOLLONITSCH, Budapest, IV., Újpest, Tó u. 1—3.

WÄRMESPALTUNG ASPHALTHALTIGER ERDÖLE IN GEGENWART VON VERDÜNNUNGSMITTEL UND WASSERSTOFF

J. VARGA, Gy. RABÓ und P. STEINGASZNER

(Institut für chemische Technologie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 17. Mai 1955

Gegenstand unserer Mitteilung ist die Fortsetzung unlängst erschienener Abhandlungen [1, 2]. In Letzteren wurden jene Forschungen beschrieben, in denen an Asphaltstoffen und Schwefelgehalt reiche Erdöl aus Nagylengyel mit Tetralin verdünnt, in einem unter 70 at Druck kontinuierlich arbeitendem Apparat in der Gegenwart von fein verteiltem Aktivkohle-Katalysator und Wasserstoff einer Wärmespaltung unterworfen wurden. Als Ergebnis der Versuche gelang es den Asphaltgehalt des Erdöls (15%) und seine anderen hochmolekularen Verbindungen — unter dessen etwa die Hälfte des Schwefelgehaltes (3,5%) in Schwefelwasserstoff umgewandelt wurde, — nebst einigen Prozenten Gas und einige Zehntel Prozenten Koksbildung zu einem solchen Produkte zu überführen, dessen Destillatzusammensetzung eben die Verkehrte des natürlichen Zustandes war, indem es neben mehr als 70% atmosphärischem Destillat insgesamt nur 15—20% schon bei 325° zu sieden beginnender Rückstand ergab.

Um die Wirkung näher kennen zu lernen, die der aus dem Tetralin freigewordenen Wasserstoff auf die depolymerisierenden Asphaltverbindungen ausübt, bemühten wir uns die bisher aus der Literatur [3] bekannte Rolle des Tetralins eingehender zu bestimmen. Die eine Bedingung der genaueren Erkennung bestand aus der Bestimmung der Wasserstoffmenge, die aus dem Tetralin frei wurde.

Diese wird am genauesten durch die Menge des sich aus dem mit dem Erdöl vermischten Tetralin auf Wärmeeinwirkung bildenden Naphthalins charakterisiert. Nachdem wir zur Förderung der Vermischung, als Trägergas Ammoniak-Synthesegas (75% H_2) verwendet haben, erschien es notwendig die Rolle dessen Wasserstoffgehaltes ebenfalls zu erkennen. Zu diesem Zwecke wurde in parallelen Versuchen — sowohl bei 70 at, als auch bei 300 at Druck — auch reiner Stickstoff durch den Reaktionsraum gedrückt. Die den Naphthalingehalt der Reaktionsprodukte bezüglichen Daten wurden schon in den erwähnten Abhandlungen [1] und [2] bekannt gemacht : in diesen wurde jedoch nur auf den Zusammenhang hingewiesen, der zwischen den Naphthalingehalten der unter verschiedenen Drucken hergestellten Produkten besteht.

In Folgendem werden die Werte jenes Wasserstoffverbrauches der im letzten Jahre bei 70 at Druck in Stickstoff- und Wasserstoffstrom durchgeführten Versuche dargelegt, der dem mit ultravioletter Spektralphotometrie bestimmten Naphthalingehalt entspricht. (Siehe Mitteilung [2], Tabelle 4.)

Bei Versuchen, die im Stickstoffstrom in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wurden, umwandelten sich 35,4 Gew.% des Tetralins in Naphthalin. Es ist leicht zu berechnen, dass unterdessen aus dem 0,5 kg Tetralin des 1 kg Tetralin-Erdölgemisches 5,4 kg Wasserstoff frei werden. Der Wasserstoffbedarf des gemäss der in der Tabelle angeführten Daten charakterisierten Abbaues beträgt demnach auf das in den Reaktionsraum eingeleitete Erdöl berechnet etwa 1,1 *Gew.% Wasserstoff.*

Bei Anwendung von *Wasserstoffdurchströmung* nimmt in der Reaktion ausser dem aus dem Tetralin freigewordenen Wasserstoff auch der aus dem Gas ausgelöste Wasserstoff teil. Die in diesem Falle beobachtete 27,4%ige Tetralin-Konversion bedeutet, dass 46,6 Nlit = 4,2 g Wasserstoff frei werden; diese Menge entspricht 0,84 *Gew. % des zugeführten* 0,5 *kg Erdöls.* — Weniger sicher ist die Bestimmung der aus dem Zirkulationsgas ausgelösten Wasserstoffmenge. Zur annähernden Bestimmung kann am einfachsten der in dem bereits angeführten Werke *Krönig's* [3] (S. 25), auf das Wasserstofflösungsvermögen des Gasöls bezügliche Grafikon als Grundlage dienen. Laut diesem Grafikon ist 1 kg Gasöl imstande bei 440° aus einem unter 200 at Druck stehenden H_2-Gas 47 Nlit Wasserstoff auszulösen. (Bei unseren Versuchen ist das Lösungsvermögen des in der Flüssigkeitsphase gebliebenen Rohstoffes wahrscheinlich kleiner.) Angenommen, dass die Löslichkeit mit dem Druck in geradem Verhältnis steht, und dass die Gasphase ausschliesslich Wasserstoff enthält, — (wir vernachlässigen den partiellen Druck der verdampften Kohlenwasserstoffe und rechnen an Stelle des Synthesegases mit einem Wasserstoffgas von 100%iger Reinheit) — ist der unter 70 at Druck stehender Wasserstoff mit $\frac{47 \cdot 70}{200} = 16{,}4$ Nlit/kg ölgelöstem Wasserstoff im Gleichgewicht. Nachdem bei diesem Druck sich nur ungef. 50 Gew.% des Tetralin enthaltenden Erdölgemisches sich in der Flüssigkeitsphase* befinden, beträgt die Menge des gelösten Wasserstoffes: 8,2 Nlit = 0,73 g H_2/0,5 kg Rohstoff. Diese Wasserstoffmenge entspricht 0,15 *Gew.%* des 500 g Erdölgehaltes des in den Reaktionsraum zugeführten 1 kg Tetralin-Erdölgemisches.

Bei Wasserstoffdurchströmung wird also in den bei 450° durchgeführten Versuchen laut obiger Berechnung insgesamt ungef. 1,0 *Gew.%* (0,84 + 0,15 = = 0,99) Wasserstoff verbraucht. Laut der in der schon oben erwähnten Mitteilung in Tabelle 4 befindlichen Daten wurde im Wasserstoffstrom ein kräfti-

* Dieser Wert wurde durch Messungen von Flüssigkeitsphasen annähernder Genauigkeit erreicht.

gerer Abbau erreicht, als bei den mit um 10° niedrigerer Temperatur in Gegenwart von Stickstoff durchgeführten Versuchen (im vorigen Falle beträgt die Menge des bis 350° siedenden Destillates und des abgebauten Asphaltes in absolutem Werte ungef. 10% mehr). Aus diesem Grunde muss auch der Wasserstoffverbrauch des bei höherer Temperatur ablaufenden Prozesses etwas grösser sein. Die berechneten Werte des Wasserstoffverbrauches widerspiegeln diese Tatsache nicht — woraus gefolgert werden kann, dass im Wasserstoffstrom (ausser dem, aus dem Tetralin freigewordenem Wasserstoff) nicht nur die zur einmaligen Sättigung der Flüssigkeit notwendige Wasserstoffmenge im Laufe des Abbaues frei wird (wie wir dies bei den Berechnungen voraussetzten), sondern etwas mehr und dieser Wasserstoffüberschuss wird aus dem Gase durch Diffusion in der Flüssigkeit ersetzt. Der Druck von 70 at begünstigt aber die Diffusion weniger als der bei der klassischen Hochdruck-Hydrierung übliche Druck von 300 at, demzufolge kann bei den angewendeten Versuchsbedingungen die *aus dem Zirkulationsgas durch Diffusion herkommende Wasserstoffmenge im Verhältnis zur Menge des aus dem Tetralin freigewordenen Wasserstoffes, nur klein sein.*

Auf Grund der oben berechneten Werte des Wasserstoffverbrauches und der dazugeknüpften Bemerkungen, kann zusammenfassend festgestellt werden, dass *der aus dem Tetralin freigewordene Wasserstoff die Menge des bei 70 at Druck aus der Gasphase ausgelösten Wasserstoffes mehrfach übertrifft, also spielt bei der mit 70 at Druck in Gegenwart von Tetralin durchgeführten Hydrierung des Erdöls, der aus dem Tetralin freigewordene Wasserstoff eine wesentlich grössere Rolle als der aus der Gasphase ausgelöste.*

Um die Rolle des Tetralins weiter zu erforschen, wurden die Erdöl-Tetralin-Gemische einerseits bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Drucken, anderseits mit verschiedenem Tetralingehalt, also mit wechselnder Tetralinkonzentration in den Reaktionsraum eingeleitet. Die Änderung der Tetralinkonzentration wurde auf solche Weise verwirklicht, dass das zum Erdöl gemengte Tetralin mit einem, in seinen Siedegrenzen nahezu übereinstimmenden, in seiner Hauptmenge zwischen 200—220° siedender Mittelölfraktion (Erdöldestillat) fallweise in verschiedenen Verhältnissen ersetzt wurde.

Die Versuchsapparatur und die Versuchsbedingungen waren mit den in unter [1] und [2] angeführten Mitteilungen beschriebenen identisch. Die Wirkung der Änderungen der Temperatur, des Druckes und der Tetralinkonzentration wurden — um allein die Rolle des aus dem Tetralin freiwerdenden Wasserstoffes hervorzuheben — *ohne Anwendung eines Katalysators studiert.*

Um die Versuchsergebnisse richtig bewerten zu können, wurde auch untersucht, in welcher Weise sich *die Tetralinkonzentration* in der Flüssigkeitsphase auf Wirkung der Änderungen der Temperatur, des Druckes und der Gemischzusammensetzung verändert. Zur Absonderung der Flüssigkeit vom

Dampf wurde ebenfalls der schon früher erwähnte Reaktor benützt, — an den Unterteil des Reaktionsraumes wurde aber zum Ablassen der flüssigen Stoffe ein mit Ventil versehenes Rohr montiert. Der Apparat wurde in jedem Falle, nebst gleichzeitiger Durchströmung von Ammoniak-Synthesegas acht Stunden lang betätigt, in welcher Zeit der flüssige Stoff halbstündig abgezogen wurde. Der Tetralin- und Naphthalingehalt der aus der so gesammelten Flüssigkeit hergestellten Durchschnittsprobe wurde mit der bereits erwähnten spektrophotometrischen Methode bestimmt.

Das in den Proben nachweisbare wenige Naphthalin wies darauf hin, dass im Laufe der Untersuchungen ein Teil des Tetralins sich dehydrierte. Wir nahmen an, dass diese Naphthalinmenge in der Flüssigkeitsphase des in den Reaktionsraum eingeführten Rohstoffgemisches in der Form von Tetralin gegenwärtig war, und deshalb betrachteten wir es bei der Berechnung der Tetralinkonzentration als Tetralin.

Im Zusammenhange mit der Genauigkeit unserer Untersuchungmethode soll noch bemerkt werden, dass — nachdem die Versuchsbedingungen für Messungen solcher Natur sehr ungünstig waren (kontinuierliche Strömung von grösseren Gasmengen, die Möglichkeit des Eintretens von Reaktionen usw.) — eine überaus grosse Genauigkeit in absolutem Werte der erreichten Daten konnte kaum erwartet werden. Nachdem aber sämtliche Versuche bei übereinstimmenden Bedingungen in derselben Einrichtung durchgeführt wurden, war die relative Genauigkeit der Konzentrationswerte als genügend zu betrachten worüber wir uns übrigens auch durch mehrfache Wiederholung der einzelnen Bestimmungen überzeugten.

In den, die Versuchsergebnisse darstellenden Abb. 1, 2 und 3 wurde angemerkt, in welcher Weise sich die Konzentration des Tetralins in der Flüssigkeitsphase verändert, wenn die Temperatur, der Druck oder die Zusammensetzung des Gemisches geändert wird.

Wirkung der Temperaturänderung

Laut unseren Beobachtungen vollzieht sich die Zersetzung der Asphaltstoffe des Erdöls zwischen 400 und 450°. Aus diesem Grund untersuchten wir die Wirkung der Temperaturänderung zwischen diesen beiden Temperaturen. Die Ergebnisse der Versuche wurden in Tabelle I zusammengefasst und in Abb. 1 dargestellt.

Die Werte der Tabelle deuten darauf hin, dass die Veränderung des Erdöls bei 400° sehr gering ist. Der überwiegende Teil seines Hartasphaltgehaltes (80 Gew.%) bleibt unverändert und es bildet sich auch nur wenig Koks (0,4 Gew.%). Bei einer um 50° höheren Temperatur zerfallen schon 83 Gew.% des Asphaltgehaltes zu Öl und Gas, nebst einer, im Vergleich zu dem bei 400°

Reaktionstemperatur vorgenommenen Versuch wesentlich grösseren (4,0 Gew.%) Koksbildung.

Tabelle I

Umwandlung der Erdöl-Tetralin-Gemische bei verschiedenen Temperaturen

Mischungsverhältnis 1 : 1
Druck ..... 70 At
Raumgeschwindigkeit 0,6 kg/l/St.
Gasgeschwindigkeit.. 2 Nm^3 NH_3-Synthesegas/kg.

Temperatur, °C	400	420	440	445	450	460
Ausbeute des flüss. Produktes, Gew.% ...	98	96	94	93	92	90
Untersuchung des flüss. Produktes						
Spez. Gew. bei 25° C, g/ml	0,957	0,932	0,932	0,928	0,923	0,910
Saybolt bis 325° C (+Verlust), Gew.% .	65,0	74,1	82,6	84,0	85,9	89,0
Mittelöl bis 325° C						
Spez. Gew. bei 25° C, g/ml	0,910	0,920	0,910	0,907	0,894	0,893
Schwefel, Gew.%	0,23	0,30	0,35	0,37	0,38	—
Schweröl, oberhalb 325° C						
Schwefel, Gew.%	3,30	4,00	4,40	4,10	4,25	—
Hartasphalt, Gew.%	16,4	15,3	12,9	12,5	9,8	5,9
Entschwefelung, Gew.%	29	33	46	50	53	—
Koksbildung (aus dem Erdöl aus Nagylengyel), Gew.%	0,4	1,0	2,3	3,6	4,0	5,8
Unzersetzter Asphalt (in Gew.% des eingesetzten Rohöls)	11,9	7,3	4,6	3,7	2,5	1,2
Koks + Asphalt, Gew.%	12,3	8,3	6,9	7,3	6,5	7,0
Asphalt, umgewandelt						
zu Koks, Gew.%	3	7	15	24	27	39
zu Gas + Öl, Gew.%	17	42	54	51	56	53
Gesamte Asphaltkonversion, Gew.%	20	49	69	75	83	92

Aus Abb. 1 ist weiterhin ersichtlich, das die Menge des ungespaltet gebliebenen Asphaltes mit der Erhöhung der Temperatur in nahezu linearen Zusammenhang abnimmt. Das zu dem Erdöl beigemengte Tetralin beeinflusst die Zersetzung der Asphalte nicht in bestimmbarer Weise, nachdem z. B. bei einer Temperatur um 400°, wo die Flüssigkeitsphase laut Abb. 1 mehr als 40 Gew.% Tetralin enthält, sich nur ein kleiner Bruchteil der im Erdöl befindlichen Asphalte zersetzt. *Der primäre Prozess — die Depolymerisation der Asphaltstoffe — ist also von dem mit der Dehydrierung des Tetralins zusammenhängenden*

Hydrierprozess unabhängig : die Grösse der Zersetzung wird in erster Linie durch die Temperatur bestimmt.

Bei Erhöhung der Temperatur enststehen infolge der kräftigeren Krackung immer mehr und mehr instabile Verbindungen. Die Umwandlung derselben zu Koks wird durch den aus dem Tetralin freigewordenen Wasserstoff vermindert. Von 420° angefangen vermindert sich die Konzentration des Tetralins in der

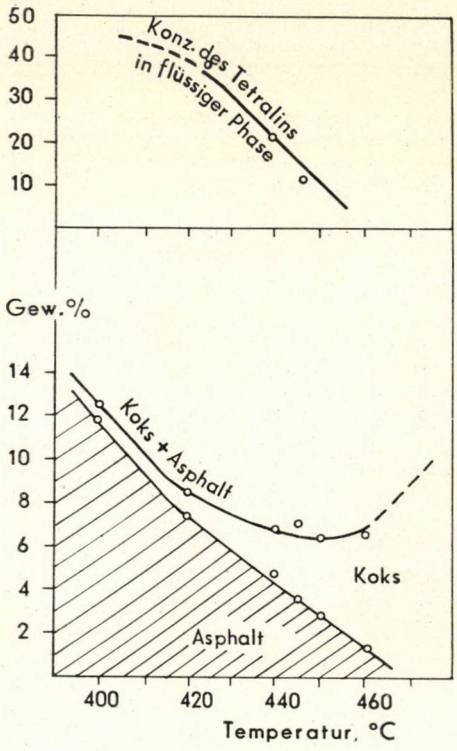


Abb. 1

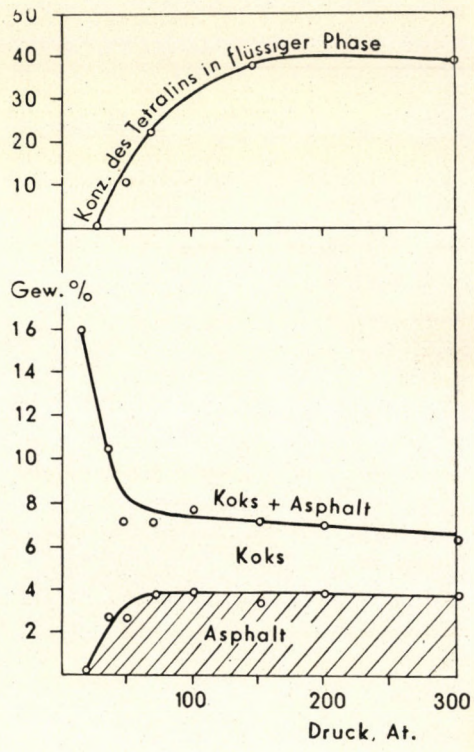


Abb. 2

Flüssigkeitsphase sehr rasch, demzufolge kann es die Koksbildung nur mit immer kleinerem Wirkungsgrad verhindern : die Menge des entstandenen Kokses wächst bis 420° in kleinem, von dieser Temperatur angefangen jedoch in progressivem Masse.

Die die Gesamtmenge des entstandenen Kokses und des im Produkte unzersetzt gebliebenen Asphaltes darstellende Kurve zeigt bei 450° ein Minimum (siehe Abb. 1). Bei dieser Temperatur befinden sich noch *10 Gew.%* Tetralin in der Flüssigkeit. *Im Falle von niedrigerer Tetralin-Konzentration* ist die Menge des freigewordenen Wasserstoffes zur Sättigung der instabilen Verbindungen des Krack-Prozesses ungenügend, — *die Verkokung des Erdöls setzt sich stürmsich fort.* Ohne Tetralin—Zusatz verstopft sich der Reaktionsraum bei einer

Temperatur über 420° und unter den angegebenen Versuchsbedingungen in einigen Stunden vollständig mit Koks. Die Menge des Kokses kann auch 16 Gew.% des in den Reaktionsraum eingeführten Erdöls erreichen.

Wirkung der Druckänderung

Diese Wirkung wurde zwischen 20 und 300 at Druck studiert. Die grösste Aufmerksamkeit wandten wir den sich zwischen 20—100 at abspielenden

Tabelle II

Umwandlung der Erdöl-Tetralin-Gemische bei verschiedenen Drucken

Mischungsverhältnis 1 : 1
Temperatur ..... 445° C
Raumgeschwindigkeit 0,6 kg/l/St.
Gasgeschwindigkeit.. 2 Nm^3 NH_3-Synthesegas/kg.

Druck, at.	20	40	50	70	100	150	200	300
Ausbeute des flüss. Produktes, Gew.%	88	91	92	93	97	97	97	98
Untersuchung des flüss. Produktes								
Spez. Gew. bei 25° C, g/ml	0,910	0,930	0,930	0,928	0,919	—	—	—
Saybolt bis 325° C, (+Velust) Gew.%	83,0	83,2	81,0	84,0	82,1	80,0	79,0	79,5
Mittelöl bis 325° C								
Spez. Gew. bei 25° C, g/m	0,908	0,917	0,908	0,907	0,902	0,916	0,913	0,895
Schwefel, Gew.%	—	—	—	0,37	—	—	—	0,26
Schweröl, oberhalb 325° C								
Schwefel, Gew.%	—	—	—	4,10	—	—	—	3,52
Hartasphalt, Gew.% ...	0,3	8,6	8,2	12,5	11,2	9,2	9,1	9,7
Entschwefelung, Gew.% .	—	—	—	50	—	—	—	50
Koksbildung (aus dem Erdöl aus Nagylengyel) Gew. %	15,7	7,9	4,4	3,6	3,8	3,5	3,2	2,5
Unzersetzter Asphalt (In Gew.% des eingesetzten Rohöls)	0,1	0,7	2,8	3,7	3,8	3,5	3,7	3,8
Koks + Asphalt Gew.% .	15,8	10,6	7,2	7,3	7,6	7,0	6,9	6,3
Asphalt, umgewandelt								
zu Koks, Gew.%	93	55	30	24	26	24	22	17
zu Gas+Öl, Gew.% ...	0	27	51	51	48	52	53	57
Gesamte Asphaltkonversion, Gew.%	93	82	81	75	74	76	75	74

Änderungen zu, nachdem sich die Wirkung der Druckänderung zwischen diesen beiden Grenzwerten am auffallendsten zeigte. Um der Verstopfung des Apparates mit Koks vorzubeugen, wurde eine Reaktionstemperatur von 445° gewählt. Die Ergebnisse der Versuche sind aus *Tabelle II* und *Abb. 2* ersichtlich.

Von dem atmosphärischen bis zu 20 at Druck, umwandelt sich die gesamte Hartasphaltmenge des Erdöls zu Koks — die Koksmenge ist sogar noch etwas grösser, als der Asphaltgehalt des Rohstoffes. Bei der Erhöhung des Druckes bis 50 at vermindert sich die Koksbildung äusserst rasch, hingegen bei höheren Drucken bis zu 300 at verändert sie sich nur mehr in kleinem Masse.

In der *Gesamtmenge des Kokses und des zurückbleibenden Asphaltes* zeigt sich bei Drucken über 50 at kaum eine kleine Veränderung, wenn hingegen der Druck unter 50 at sinkt, vergrössert sich dieser Wert — wegen der immer heftiger werdenden Verkokung — in ausserordentlichem Masse. Auf Abb. 2 zeigt die die Änderung der Tetralin-Konzentration darstellende Kurve, dass in einem Gemisch Erdöl-Tetralin von 1 : 1 Gewichtsverhältnis, bei 50 at Druck die Flüssigkeitsphase ungef. *10 Gew.%* Tetralin enthält. In vollem Einklang mit den Ergebnissen der bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Versuche *konnte festgestellt werden, dass die Flüssigkeitsphase mindestens 10 Gew.% Tetralin enthalten muss, damit bei angegebener Temperatur und Druck sich eine Verkokung grösseren Masses nicht vollziehen könne.*

Bei Erhöhung des Druckes über 50 at vermindert sich die Menge des entstandenen Kokses nur wenig.

Aus dem Verlauf der die Konzentrationsänderung des in der Flüssigkeitsphase befindlichen Tetralins darstellenden Kurve geht auch hervor, dass sich die Koksabscheidung verhindernde hydrierende Wirkung mit der Erhöhung des Druckes nicht in einem Masse vergrössert, wie dies auf Grund der Konzentrationserhöhung, des sich in der Flüssigkeitsphase befindlichen Tetralins zu erwarten wäre. Dies weist darauf hin, dass der aus dem strömenden Gas unter höherem Druck ausgelöste Wasserstoffüberschuss den Wirkungsgrad der Dehydrierung des Tetralins vermindert und so bei der Gestaltung der Gleichgewichts-Wasserstoffkonzentration immer vorwiegendere Rolle bekommt. Diese Wirkung zeigt sich besonders entschieden in der Gegenwart eines *Katalysators*. Aus Tabelle 4 der erwähnten Mitteilung [1] kann auch festgestellt werden, dass während sich bei einem Druck von 300 at im *Stickstoffstrom* 31,6 Gew.% des Tetralins in Naphthalin umwandeln, *im Wasserstoffstrom* nur 12,3 Gew.% dehydriert werden. Im letzteren Fall entsteht — entgegen des Kokswertes von 1,9% des im Stickstoffstrom durchführten Versuches — doch nur recht wenig Koks (0,2 Gew.%), *und dies beweist, dass die Koksbildung bei 300 at Druck in bedeutendem Masse durch den aus dem Gas ausgelösten Wasserstoff verhindert wird.*

Es kann festgestellt werden, dass bei Druckerhöhung die Rolle des aus dem Tetralin freigewordenen Wasserstoffes sich stufenweise vermindert, die des aus dem Gas ausgelösten hingegen zunimmt: bei 300 at Druck ist die Verhinderung der

Koksbildung grösstenteils der Wirkung des aus letzterer Quelle herstammenden Wasserstoffes zuzuschreiben.

Wirkung der Änderung der Tetralinkonzentration

In den bisher beschriebenen Versuchen wurde das Erdöl in jedem Fall im Verhältnis 1 : 1 mit Tetralin vermischt. Die Daten einiger Versuche verwahr-

Tabelle III

Hydrierung des asphalthaltigen Rohöls in Anwesenheit von Tetralin-Leichtöl-Zusätzen

Druck ..... 70 At
Temperatur ..... 445° C
Raumgeschwindigkeit. 0,6 kg/l/St.
Gasgeschwindigkeit... 2 Nm^3 NH_3-Synthesegas/kg

Zusammensetzung des Rohstoffes, Gew.%						
Tetralin	0	7,5	15	20	30	50
Leichtöl	50	42,5	35	30	20	0
Nagylengyeler Erdöl	50	50	50	50	50	50
Ausbeute des flüss. Produktes, Gew.%	87	92	92	92	93	93
Untersuchung des flüss. Produktes						
Spez. Gew. bei 25° C, g/ml	0,825	0,855	0,870	0,880	0,920	0,928
Saybolt bis 325° C (+Verlust) Gew.%	89,6	86,6	86,0	85,0	85,6	84,0
Mittelöl bis 325° C						
Spez. Gew. bei 25° C, g/ml	0,810	—	—	—	0,879	0,907
Schwefel, Gew.%	0,43	—	—	—	—	0,37
Schweröl, oberhalb 325° C						
Schwefel, Gew.%	3,79	—	—	—	—	4,10
Hartasphalt, Gew.%	6,6	9,1	10,9	10,2	11,1	12,5
Entschwefelung, Gew.%	50	—	—	—	—	50
Koksbildung (aus dem Nagylengyeler Erdöl) Gew.%	13,0	7,3	5,0	5,0	4,8	3,6
Unzersetzter Asphalt (in Gew.% des eingesetzten Rohöls)	1,2	2,2	2,8	2,8	2,9	3,7
Koks + Asphalt, Gew.%	14,2	9,5	7,8	7,8	7,7	7,3
Asphalt, umgewandelt						
zu Koks, Gew.%	90	49	34	34	32	24
zu Gas + Öl, Gew.%	2	36	47	47	48	51
Gesamte Asphaltkonversion, Gew.%	92	85	81	81	80	75

scheinlichten allerdings die Voraussetzung, dass die Tetralinkonzentration bei jedem Versuche ausreichend war, wir hielten es doch für notwendig jene Konzentration zu bestimmen, deren Überschreitung sich nicht mehr lohnen würde. Aus diesem Grund wurde der Tetralingehalt des Gemisches in der schon erwähnten Weise durch Zugabe von wechselnden Mengen einer zwischen 200—220° siedenden Erdölfraktion (Petroleumdestillat) verändert. Die Ergebnisse der Versuche sind in *Tabelle III und Abb. 3* dargestellt.

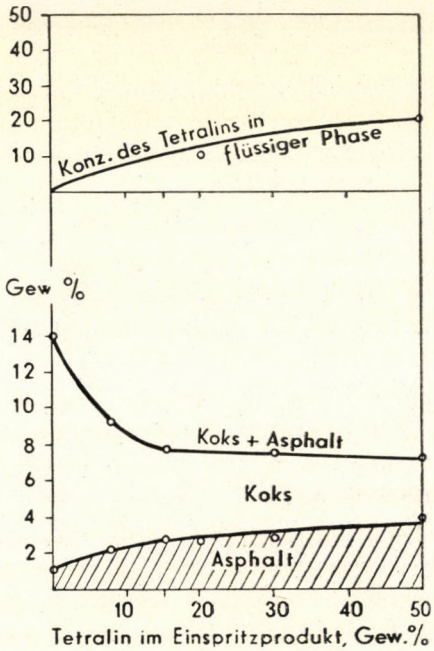


Abb. 3

Wenn das Erdöl im Verhältnis 1 : 1 allein mit dem Petroleumdestillat vermischt wird, so bildet sich im Laufe der Umwandlung 13 Gew.% Koks. Wird ein Teil des Petroleumdestillates mit Tetralin ersetzt, so verändert sich die Grösse des Asphalt-Abbaues nur kaum etwas, *die Menge des entstandenen Kokses vermindert sich dagegen heftig.* Bei dieser Versuchsserie konnte ebenfalls beobachtet werden, dass die Menge der unzersetzt gebliebenen Asphalte und des entstandenen Kokses *bei einer Tetralinkonzentration von 10 Gew.% den unteren Grenzwert erreicht.*

Es kann festgestellt werden, dass die, auch in den vorher beschriebenen Versuchsserien, als kritisch erscheinende Tetralinkonzentration von etwa 10 Gew.% in der Flüssigkeitsphase bei 445° und 70 at Druck, nur in dem Fall gesichert werden kann, wenn das in den Reaktor eingeführte Rohstoffgemisch nebst 35 Gew.%

Petroleumdestillat, mindestens 15 Gew.% Tetralin, das Verdünnungsmittel somit mindestens 30% Tetralin enthält.

Wird die Menge des Tetralins im zugeführten Rohstoff über 15 Gew.% erhöht, so vermindert sich die Koksbildung nur mehr in geringerem Masse; anstatt des 5,0 Gew.% Kokses, das aus dem 15 Gew.% Tetralin enthaltenden Rohstoff entstanden ist, sich 3,6 Gew.% Koks aus einem 50 Gew.% enthaltendem Gemisch ausschied.

Bewertung der Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche, welche mit Tetralin verdünntem Erdöl aus Nagylengyel in kontinuierlich arbeitenden Apparaten durchgeführt wurden, bezeugen, dass die asphalt- und harzartigen Verbindungen des, mit der klassischen Hochdruck-Hydrierung nur bei einem höheren Betriebsdruck als 300 at hydrierbaren Erdöls bei der Temperatur ihrer milden thermischen Zersetzung, infolge der Wirkung des aus dem Tetralin freigewordenen Wasserstoffes, schon bei einem Druck von 70 at mit gutem Wirkungsgrad nebst geringer Koksbildung zu Ölen abgebaut werden können. In Gegenwart von feinverteiltes Eisenoxyd enthaltendem Aktivkohle-Katalysator hebt der Wasserstoff, welcher aus dem in den Reaktionsraum gleichzeitig eingeführtem, wasserstoffhaltigem Trägergas ausgelöst wurde, den Wirkungsgrad der Hydrierung weiter und ergibt in Gegenwart von Tetralin eine von Koksbildung beinahe vollkommen freie Zersetzung der Asphaltverbindungen.

In Kenntnis des Naphthalingehaltes der Reaktionsprodukte wurde festgestellt, dass das Erdöl aus Nagylengyel im Laufe des Abbaues etwa 1 Gew.% Wasserstoff aufgenommen hat. Diese im Vergleich mit der in der Sumpfphase der klassischen Hochdruck-Hydrierung benötigten Wasserstoffmenge kleinere Wasserstoffaufnahme kann vermutlich damit begründet werden, dass bei einer der Asphaltzersetzung günstigen Temperatur ein bedeutender Teil des Wasserstoffes zur Hydrierung hochmolekularer Abbauprodukte, das heisst besonders zur Verhinderung der Koksbildung verbraucht wird.

Im Laufe der Wärmespaltung entstehen 5—7 Gew.% Gas und der Wasserstoffgehalt des Produktes ist — wegen der Destillatverteilung und des minderen Sättigungsgrades der Fraktionen — kleiner als bei dem Produkt der Hochdruck-Hydrierung. Die Produkte der Mitteldruck-Hydrierung (50—70 at) werden weniger durch ihre Verteilung nach ihren Siedepunkten, als eher durch die Eigentümlichkeit charakterisiert, dass sie — infolge Mangel an asphalt- und harzartige Verbindungen in namhafter Menge, — geeignet sind auf ruhenden Katalysator-Betten zu einem Endprodukt von beinahe beliebigen Destillatverteilung umgestaltet werden zu können.

Es wurde versucht, die hochmolekularen Verbindungen des untersuchten Erdöls auch in Gegenwart von Verdünnungsmitteln abzubauen, die vom Tetra-

lin chemisch abweichende Eigenschaften besitzen. Diese Versuche führten zur Erkenntnis dessen, dass die Asphalte und andere hochmolekulare Verbindungen des Erdöls bei Verwendung eines Wasserstoff enthaltenden Trägergases und eines Katalysators während einer, den kontinuierlichen Betriebsgang nicht hemmenden geringen Koksbildung, bei einem Druck von 70 at auch in Gegenwart von Verdünnungsmitteln in Öle umgewandelt werden können, die unter den Bedingungen des Abbaues nicht dehydriert werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde versucht ein ungarisches Erdöl von grossem Asphaltgehalt in Gegenwart von Tetralin bei 70 at Druck zu Kohlenwasserstoff kleineren Molgewichtes abzaubauen, wobei festgestellt wurde, dass sich die Zersetzung des Asphaltes und die Hydrierung der Zersetzungsprodukte in zwei, nacheinander folgenden Stufen vollzieht. Den ersten Prozess, die Spaltung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, beeinflusst in erster Linie die Temperatur in entscheidendem Masse, während die Wirksamkeit der darauffolgenden Hydrierung von der Menge, des in der Flüssigkeitsphase verbleibenden Tetralins abhängt. Der aus dem Tetralin freigewordene Wasserstoff sättigt die instabilen Zerfallsprodukte in solchem Masse, dass er hiedurch die weiteren koksbildenden Reaktionen verhindert. Diese Wirkung kommt besonders dort zur Geltung, wo die Konzentration des Tetralins in der Asphalte enthaltenden Flüssigkeitsphase mindestens 10 Gew.% beträgt. Der unter solchen Bedingungen entstandene Koks, der in bezug auf den Erdölgehalt des Rohstoffes 3—4 Gew.% beträgt, verhindert den fortlaufenden Betriebsgang nicht, da sich sein grösserer Teil mit dem Produkt aus dem Reaktor entfernt. Bei gleichzeitiger Durchströmung von Aktivkohle-Katalysator und wasserstoffhältigem Trägergas, ist die Menge des entstandenen Kokses noch weniger. Zur selben Zeit entfernt sich etwa die Hälfte des 3,5%igen Schwefelgehaltes des Erdöls in Form von H_2S.

Es wurde weiters festgestellt, dass das Erdöl, welches wegen seines grossen Hartasphaltgehaltes (15 Gew.%) mit der Arbeitsmethode der üblichen Hochdruck-Hydrierung, selbst unter einem Betriebsdruck von 300 at nicht ökonomisch zu Motorbetriebsstoffen umgewandelt werden kann, mit Tetralin gemischt schon bei 70 at Druck mit gutem Wirkungsgrad zu beinahe asphaltfreien Ölen zersetzbar ist. Bei den in unseren Versuchen festgestellten optimalen Bedingungen (bei 450° in Gegenwart von wasserstoffhaltigem Gas- und Aktivkohlen-Katalysator) konnte etwa 85 Gew.% der Asphalte in Öle, nebst einer praktisch kaum bestimmbaren Menge von etwa 0,2 gew.% Koks umgewandelt werden. Die Destillat-Zusammensetzung des Produktes ist gerade die Verkehrte der des rohen Erdöls, da im Gegensatz zu dem Letzteren, aus dem kaum mehr als 20% atmosphärisches Destillat erzeugbar ist, etwa 70 Gew.% des Produktes unter atmosphärischem Druck abdestilliert werden können. Der Wasserstoffbedarf des Abbaues beträgt auf das Rohöl berechnet, etwa 1 Gew.%.

Die Ergebnisse der Versuche, die mit, vom Tetralin chemisch abweichenden Eigenschaften besitzenden Verdünnungsmitteln durchgeführt wurden, wiesen auch auf die Möglichkeit hin, dass die hochmolekularen Verbindungen der asphalthaltigen Erdöle bei einem Druck von 70 at auch in Gegenwart von Verdünnungsmitteln wirksam zu Ölen umgewandelt werden können, aus welchen unter den Bedingungen des Abbaues kein Wasserstoff freiwerden kann.

Die für wichtiger gehaltenen Versuche wurden nicht nur in Reaktoren von 200 ml, sondern auch in solchen von 2 Lit. durchgeführt, fallweise in Arbeitsgängen von je 100 Stunden.

LITERATUR

1. J. VARGA: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5**, 443 (1955) (ungarisch).
2. J. VARGA, GY. RABÓ, A. SZÉKELY: Acta Chim. Hung. **5**, 445 (1955).
3. W. KRÖNIG: Katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen (Berlin). 1950, S. 97.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕФТИ АСФАЛЬТОВОГО ОСНОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ РАЗБАВИТЕЛЯ И ВОДОРОДА

Й. Варга, Дь. Рабо и *П. Штейнгаснер*

(Кафедра химической технологии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 17 мая 1955 г.

Резюме

Была сделана попытка разложить при давлении 70 атм. в присутствии разбавителя нефть венгерского происхождения, содержащую большое количество асфальта, в углеводороды, обладающие меньшим молекулярным весом. Установлено, что разложение асфальтов и гидрирование продуктов разложения в нефтяные молекулы происходят в двух последовательных ступенях. В то время как для первого процесса — для крекирования углеводородов с большим молекулярным весом — решающее действие имеет температура, то эффективность последующего гидрирования зависит от количества тетралина, оставшегося в жидкой фазе. Неустойчивые продукты разложения настолько насыщаются выделяющимся из тетралина водородом, что их дальнейшие реакции в направлении кокса замедляются. Это действие утверждается заметно тогда, когда в жидкой фазе, содержащей асфальты, концентрация тетралина составляет по крайней мере 10 вес %. Образующийся при таких условиях 3 – 4 вес % кокс (относящийся к содержанию нефти в сырье) не препятствует беспрерывному режиму работы, потому что большая его часть вместе с продуктом удаляется из реактора. При одновременном перетекании катализатора — активированный угольный порошок — и несущего водородосодержащего газа количество образованного кокса еще меньше. В то же время, примерно половина 3,5%-ного содержания серы в нефти удаляется в виде H_2S.

Установлено, что нефть, которую из-за большого содержания (15 вес %) твердого асфальта методом гидрогенизации высокого давления нельзя превратить экономично в моторное топливо даже при рабочем давлении 300 атм., смешанная с тетралином, уже при давлении 70 атм. с хорошим выхдом может быть превращена в масла, почти не содержащие асфальта. При оптимальных условиях, установленных при опытах (при 450° С, в присутствии водородосодержащего газа и катализатора активный уголь), примерно 85 вес % асфальтов превращено в масла, при чем образован 0,2% кокс, т. е. практически неопределенное количество. Состав дестиллата полученного продукта является обратным относительно сырой нефти, потому что, напротив еле больше 20%-ного атмосферного дестиллата последнего, при атмосферном давлении может быть перегнано больше чем 70% продукта. Потребление водорода разложения, рассчитанное для сырой нефти, составляет примерно 1 вес % водорода.

Результаты гидрогенизационных опытов, сделанных в присутствии разбавителей, химические свойства которых отклоняются от тетралина, указывают на возможность, что при давлении 70 атм. высокомолекулярные соединения нефти асфальтного основания могут быть эффективно превращены в масла в присутствии таких разбавителей, из которых при условиях разложения не может освободиться водород.

Изготовляя несколько продуктов реакции в рабочих процессах продолжительностью во 100 часам считавшиеся важными опыты авторы провели не только с использованием установок с объемом реактора 200 мил., но и с использованием установок объемом 2 л.

DECOMPOSITION BY HEAT OF NATURAL OILS CONTAINING ASPHALT, IN THE PRESENCE OF DILUTING AGENT AND HYDROGEN

J. Varga, Gy. Rabó and *P. Steingaszner*

(Institute of Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received May 17, 1955

Summary

Attempts to decompose a Hungarian natural oil of high asphalt content, in the presence of tetralin at a pressure of 70 atm., into hydrocarbons of lower molecular weight have shown that the decomposition of asphalts and the hydrogenation of the decomposition products to oil molecules takes place in two consecutive steps. The first process, the cracking of hydro-

carbons of high molecular weight, is conditional mainly of the temperature whereas the effect of the subsequent hydrogenation depends on the quantity of tetralin retained in liquid phase. Hydrogen liberated from tetralin saturates the unstable decomposition products to an extent inhibiting any coke-forming reactions. This effect is to be felt when the concentration of tetralin attains at least 10 per cent by weight in the liquid phase containing the asphalts. The quantity of coke (3—4 per cent by weight referred to the natural oil content of the initial substance) forming under these conditions does not impede continuous operation, since its major part leaves the reactor with the products. When pulverized active carbon is used as catalyst and at the same time a current of carrier gas containing hydrogen is conducted through the system, the quantity of coke formed may be reduced yet. At the same time, about half of the quantity of the total sulphur content (3,5%) of natural oil is removed in form of hydrogen sulphide.

It was found that types of natural oil which due to their high (15 per cent by weight) content of hard asphalt do not economically lend themselves to conversion into motor fuels by high pressure hydrogenation even when applying a pressure of 300 atm., may be at a pressure of 70 atm. readily decomposed into oils containing almost no asphalt, in good yields when they are mixed with tetralin. Under the most favourable conditions established by experiments (at 450°, in the presence of a gas containing hydrogen and with active carbon catalyst) about 85 per cent by weight of asphalts have been converted into oils, under formation of an almost indeterminable quantity (about 0,2 per cent by weight) of coke. The composition of destillates of the product obtained has proved just the reverse of that of the crude natural oil since more than 70 per cent by weight of the former substance has been distilled under common pressure against the atmospheric distillation yield of the crude natural oil, which has but hardly exceeded 20 per cent by weight. The hydrogen requirement of the decomposition referred to crude natural oil proved to be of the order of about 1 per cent by weight only.

The results of hydrogenation experiments carried out in the presence of diluting agents with chemical properties other than those of tetralin pointed to a possibility of converting at a pressure of 70 atm. into oils the compounds of high molecular weight of asphalteous natural oils even in the presence of diluents which do not deliver hydrogen under the prevailing conditions of decomposition.

The experiments of importance have been carried out — in addition to equipments of 200 ml reactor volume — also with reactors of 2000 ml volume, in runs amounting at times to 100 hours and producing several barrels of reaction products.

Prof. Dr. József VARGA
Dr. Gyula RABÓ
Pál STEINGASZNER
Budapest, XI., Gellért tér 4.

TITRATION OF SILVER AND IODIDE IONS, RESPECTIVELY, WITH AN END POINT INDICATION BY REVERSIBLE REDOX-SORPTION, II

J. BOGNÁR and L. NAGY

(Department Nr. II for Chemistry, Technical University M. Rákosi for the Heavy Industry, Miskolc)

Received May 23, 1955*

SCHULEK and PUNGOR observed [1] that when using p-ethoxy-chrysoidine as an indicator at the titration of a silver solution with iodide solutions, a superficial acid-base indication takes place, in essence, at the point of equivalence. From the point of view of the theory of adsorption indicators, this observation has been of appreciable importance. p-Ethoxy-chrysoidine, as an acid-base indicator, retains its character when adsorbed by the precipitate. However, its zone of transition is shifted to lower (excess silver ions) and higher (excess iodide ions) pH values, respectively, according to the nature and concentration of its own ions. The shift of the zone of transition appears to be responsible for the sudden change of colour at the point of equivalence whilst protons are adsorbed and delivered, respectively, by the dye adsorbate, changing this way the pH value of the solution. This behaviour of the dye adsorbate can be characterized briefly in that the dissociation constant of the indicator is altered by adsorption forces.

When interpreting, in turn, the behaviour of the derivatives of fluoresceine as adsorption indicators, it should be considered that these substances yield with silver ions coloured (mostly red) precipitates. The change of colour at the point of equivalence consists, in essence, in a strong reduction of the solubility product of these precipitates, due to adsorption. SCHULEK and PUNGOR [1] are right in stating that in the theory of adsorption indicators — in place of the "deformation" of ions, as a rather general phenomenon detectable in any chemical reaction — it is the change of physico-chemical constants (as dissociation constant, solubility product) of decisive importance.

The physico-chemical constants of the adsorbed indicator may in most cases be influenced by certain conditions of reaction in a way favourable to the action of the indicator. Thus in the argentometric titration of chlorides, in the presence of organic solvents of low dielectric constant and miscible with water (as dioxane), also eosine may be used as an end point indicator [2]. The organic solvent alters the dissociation constant of the indicator acid, further the solubility

* Presented June 15, 1956 by L. ERDEY

product of silver eosinate as well as of silver chloride, changing this way the adsorption potential of the eosinate anion and of its own ion, respectively. As shown by the investigations of BOGNÁR and SÁROSI [3] the application of this principle affords a wider use of the derivatives of fluoresceine (floxine, dibromofluoresceine, diiodofluoresceine, dimethyl diiodofluoresceine, rose bengale, erythrosine) in the argentometric titrations of haloids.

The authors were the first in describing the utilization of surface redox processes at the end point indication of precipitate titrations [4]. Namely, adsorption brings about a change of not only the dissociation constants but also the conditions of redox potential. Under these conditions, redoxy-reactions incapable of occurring in solutions, may take place on the surface. This applies to the indicator xyleneblue VS from the group of triarylmethanes, which indicates the end point as a redox indicator at the titration of iodides and silver ions, respectively, in the presence of minute quantities of free iodine. Adsorption plays an essential role in the mechanism of action of this indicator.

The apolar molecule of iodine is converted to a dipole, under the action of water as polar solvent. Thus, iodine dissociates in an aqueous solution probably to certain extent according to the equation :*

$$I_2 \rightleftharpoons I^+ + I^- \tag{1}$$

However, also the equilibrium :

$$I^+ + H_2O \rightleftharpoons IOH + H^+ \tag{2}$$

holds at the same time. In the presence of Ag^+ ions the dissociation and hydrolysis, respectively, of iodine take place momentaneously, due to the poor solubility of silver iodide, and — as shown by the kinetical investigations presented earlier [4] — the formed iodine-(I)-hydroxyde converts into iodate at a measurable rate according to a bimolecular order of reaction.

When titrating with silver nitrate a solution of iodide containing a xyleneblue indicator and minute amounts of free iodine, the dissociation equilibrium of iodine [eq. (1)] is, in the vicinity of the point of equivalence, shifted in the direction of the upper arrow. On the surface of precipitate showing changed over electric charges, in the presence of a minimum excess of silver, the dye adsorbate is oxidized under the action of the positive iodine ions formed :

$$I^+ + 2\varepsilon \rightleftharpoons I^- \tag{3}$$

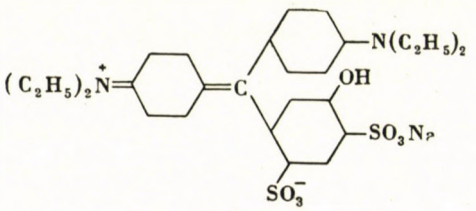
This process is reversible in that with an excess of iodide the dye is reduced

* On investigating the partition ratios of iodine between carbon tetrachloride and water, the dissociation of iodine was necessarily presumed to be responsible for the changes in the distribution ratios. According to distribution measurements the dissociation constant is $1{,}90 \cdot 10^{-5}$ at 20° and $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ at 30° [5].

under liberation of an equivalent quantity of iodine.* The indication takes place in the surface layer ;** xyleneblue is adsorbed by the surface of precipitate in the presence of an excess of both iodide and of silver ions, alike. It is demonstrable that iodine(I)hydroxyde is incapable of oxidizing xyleneblue in a solution.

Among the redox indicators of the triarylmethane group also *patentblue V* proved a serviceable redox-sorption indicator — as described later in this paper — at the titration of iodine and silver, respectively. Of the indicators of the group of triphenylmethanes the following proved unsuited for use at titrations due — although showing certain activity — to a slack change of colour or to an unsharp end point indication : eryogreen B, setoblaucine O, xylenecyanol (cyanol) FF, methylgreen. Certain members of this group as malachitegreen, brillant green, azur blue I and II, naphthalene green V, crystal violet, alkalblue 6B, p-rosaniline, astrablue G, methyl violet, diphenylamineblue, Victoriablue and formyl violet were found inactive. It must be noted that — in addition to the mentioned dyes — more than fifty substances of other dye groups, showing the property of redox indicators and changing their colour with cerium(IV)-sulphate or potassium permanganate were tested without however finding any of them suited for use as a redox sorption indicator.

Patentblue V as a pH — and redox — indicator was first proposed by YOE and BOYD [6]. Its colour (blue in a neutral, yellow in an acid solution) turns red under the action of cerium(IV)ions, whilst it at once reduces, by an excess of iron(II)ions. Its transition potential is 0,77 v., referred to the saturated calomel electrode.



Patentblue V lends itself readily, also as a common adsorption indicator, to the titration of iodides in an acetic solution by silver nitrate, acting as a superficial acid-base indicator. It is readily adsorbed by the silver iodide precipitate and shows at an excess of iodides its "acid", at an axcess of silver ions, in turn, its "alkaline" colour. The change from yellow to green is rather unsharp in titrations on a scale of 0,1 *N*.

* The colour change of the indicator is yellow-red (reduced and oxidized form, respectively).
** In the surface layer it is obviously the adsorption of the ions of water which is decisive the hydrolysis of I^+ [eq. (2)].

However, it indicates the end point rather sharp when in the presence of minute quantities of free iodine it acts as a redox indicator. The mechanism of action of the indication of end point is in every respect identical with that of xyleneblue. Stress is, likewise, laid on the fact that in the case of patentblue neither iodine nor iodine(I)hydroxide are capable of oxidizing the indicator in a solution. The mentioned oxidation occurring with a small excess of silver ions is a surface process. The solution to be titrated should contain an acid, and it is of particular advantage that the indicator readily acts in solutions containing even large amounts of mineral acid.

Solutions of iodine and of silver salts, respectively, were titrated as follows. The acidified solution poured into a titrating flask with ground glass stopper was diluted to 50—100 ml, then 1 drop of 0,1 *N* (1/6 M) potassium iodate or of 0,1 *N* ethanolic iodine solution and 0,3 ml of a 0,1% solution of xyleneblue added and then titrated with 0,1 *N* silver nitrate and potassium iodide, respectively.

The titration should be ended under vigorous shaking. This way, the precipitate readily flocculates still prior to the point of equivalence, and the colour change (from yellow to red or reversely) on the surface of the flocculated precipitate sharply appears. It is advisable to add the major part of the standard solution at once, particularly when silver is titrated in the presence of iodate. Namely, iodate is incapable of oxidizing the dye adsorbate. However, when titration is carried out quickly, iodide appearing in local excess will reduce iodate to iodine, which latter is, in turn, converted into iodine(I)hydroxide under the action of silver ions. When titrating silver solutions, the red oxidation colour does not appear at once at the start of titration, due to the fact that the dye is only gradually adsorbed by the surface of precipitate, along with the decrease of excess Ag^+ ions.

Table I

Initial volume : 100 ml Indicator : iodate-patentblue

Concentration of H_2SO_4	Volume of 0,1 *N* $AgNO_3$ consumed by	
	10 ml	15 ml
	of 0,1 *N* KI solution	
0,01 *N*	10,02	15,01
1,00 *N*	10,01	15,02
2,00 *N*	10,01	15,03
3,00 *N*	10,01	15,02
5,00 *N*	10,02	15,02
8,00 *N*	10,02	15,03
Mean value	10,015	15,02
Iodine-patentblue*	10,04	15,05
By potentiometry*.....	10,01	15,02

* Mean value of six parallel titrations (the potentiometric titration of Ag^+ was carried out at 90°, in a dilute solution of 0,02 *N* referred to sulphuric acid).

Investigations on the accuracy of titration were carried out, on the basis of the potentiometric end point. The data of titrations of iodine (Table I) indicate that with iodates the end point agrees with the potentiometric end point whereas in the case of iodine certain over-consumption takes place. Considering the mechanism of colour change, it is obvious that in the latter case the sample has been over-titrated by the equivalent of the iodine added, whereas with iodate the over-consumption amounted only to 1/6 of the equivalent, a quantity negligible under the prevailing conditions, falling between the error limits of reading.

The case is, however, the reverse at the titration of silver (Table II). At the point of equivalence, under the action of the iodide standard solution increased to excess, the dye adsorbate is reduced and iodine is liberated. Thus iodine, if used for indication, will be liberated in an equivalent quantity after the termination of colour change and no over-consumption of standard solution occurs. When, however, iodate is applied, an excess of iodide (amounting to 5/6 of the equivalent quantity) is required *i. e.* the point of equivalence is, after completed colour change, exceeded by a volume of standard solution equivalent to this excess quantity. In the present considerations the dye was presumed to be in an oxidation equivalence with iodine and iodate, respectively. In this connection it must be noted that the quantity of dye applied is an empirical one since the chemical nature of dye oxidation is so far unknown.

Table II

Initial volume : 50 ml Indicator : iodine-patentblue

Concentration of H_2SO_4	Volume of 0,1 *N* KI consumed by		
	5 ml	10 ml	15 ml
	of 0,1 *N* $AgNO_3$		
0,01 *N*	4,99	9,98	14,99
0,1 *N*	5,01	9,98	14,98
1 *N*	4,99	9,99	14,97
3 *N*	5,00	9,97	14,97
5 *N*	5,00	9,98	14,97
8 *N*	4,98	9,99	14,99
10 *N*	5,00	9,99	15,00
Mean value ..	5,00	9,98	14,98
Iodate-patentblue*	5,02	10,00	15,01
By potentiometry*	4,99	10,98	14,97

* Mean value of six parallel titrations (the potentiometric titration of Ag^+ was carried out at 90°, in a dilute solution of 0,02 *N* referred to sulphuric acid).

The data of Tables I and II also show that the presence of acid does not shift the end point in solution of 0,01—8,0 and 10,0 *N*, respectively, referred to sulphuric acid. In concentrations above this range, however, the change of colour becomes appreciably less distinct. Phosphoric, perchloric and nitric acids do not interfere with the titration of silver and iodide ions, respectively, in a wide range of concentration.

As regards the interfering effect of alien salts, it was found that even minute amounts of chloride or bromide proved to interfere with the action

of indicator whereas no adverse effect of 10 g of KNO_3 or of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ was observed in 100 ml total volume of a 1,0 *N* sulphuric acid medium. Under identical conditions, the precise determination of silver was still feasible in the presence of 3 g of $Cu(NO_3)_2$, or 3 g of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,* or 1,5 g of $(NH_4)_2FeSO_4 \cdot 6\ H_2O$, or 8 g of sodium acetate, and the indication of the end point was readily observable in the presence of 10 g of $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$* or $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ or $(NH_4)_2SO_4$.

The effect of dilution on the titration was examined as well. The indication of end point was sharp and readily observable within one drop even when titrating 1000 ml of 0,0005 *N* solutions of $AgNO_3$ and KI, respectively.

Azurblue S (Gurr) of a structure identical with that of patentblue V, saved that in place of sodium it contains a calcium salt — lends itself to the titration of iodide and silver, respectively, as a redox-sorption indicator.

In a next paper it is proposed to deal with the volumetric determination of zinc by potassium iron(II)cyanide where both xyleneblue and patentblue may be most successfully used as reversible redoxy-adsorption indicators.

SUMMARY

Patentblue V and azurblue S-Gurr, respectively, are proposed for use as redox indicators at the titration of solutions of iodide and silver, respectively, containing minute amounts of free iodine. The indicator adsorbed by the silver iodide precipitate is oxidized with I^+ and IOH, respectively, which formed at the point of equivalence with a minimum excess of silver. The redoxy-reaction is a superficial one and proved reversible. In a solution, iodine(I)hydroxide is incapable of oxidizing the indicator. However, the redoxy conditions of potential are changed by adsorption. When at the titration of a silver salt at a concentration of 0,1 *N* one drop of 0,1 *N* ethanolic iodine solution is applied, or in the case of titrating a solution of iodide free iodine is produced by the addition of one drop of 0,1 *N* potassium iodate, the end points will completely agree with the potentiometric one. Solutions of even as low concentrations as 0,0005 *N* may be readily titrated. The titration may likewise be performed in solutions of a high concentration of mineral acids. Great quantities of alien salts do not interfere with the action of the indicator.

LITERATURE

1. E. SCHULEK and E. PUNGOR: Magyar Kémiai Folyóirat **56,** 11 (1950); Anal. Chim. Acta **4,** 109, 213 (1950); **5,** 422 (1951); **7,** 243 (1952).
2. J. BOGNÁR and J. VERESKŐI: Acta Chim. Hung. **5,** 105 (1954).
3. J. BOGNÁR and SZ. SÁROSI: Acta Chim. Hung. **7,** 361 (1955).
4. J. BOGNÁR and O. JELLINEK: Acta Chim. Hung. **10,** 125 (1956).
5. CH. WINTHER: Z. Phys. Ch. **B3,** 313 (1923).
6. J. H. YOE and G. B. BOYD: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **11,** 492 (1939); **12,**399 (1940)

* Preparations of copper and zinc sulphate of analytical grade proved to contain reducing contaminations of interfering effect. For this reason, the salt solutions were — prior to use — boiled with a few drops of hydrogen peroxide.

ТИТРОВАНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА И ИОДИДА ОБРАТИМОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АДСОРБЦИОННОЙ СИГНАЛИЗАЦИЕЙ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ, II.

Я. Богнар и *Л. Надь*

(Химическая кафедра № 2 Технического университета тяжелой промышленности им. Матиаса Ракоши, г. Мишкольц)

Поступило 23 мая 1955 г.

Резюме

Для титрования растворов иодида или серебра, содержащих небольшое количество свободного иода, авторы рекомендуют окислительно-восстановительный индикатор «патент-голубой» V (т. е. лазуревый голубой Ш – Гурр). Адсорбирующийся на иодистом серебре индикатор окисляется J^+ или JOH, образующимися в точке эквиваленции при минимальном избытке серебра. Поверхностная окислительно-восстановительная реакция обратима. В растворе индикатор не окисляется JOH. В результате адсорбции изменяются условия окислительно-восстановительного потенциала. Если при титровании раствора серебристой соли применяют 1 каплю 0,1 н. спиртового иодного раствора, или-же при титровании раствора иодида иод получают добавлением 1-ой капли 0,1 н. иодата калия, то конечная точка титрования совпадает с потенциометрической. Растворы концентрации 0,0005 н. еще поддаются титрованию. Титрование можно провести даже в очень крепких растворах минеральных кислот. Посторонние соли даже в большом количестве не мешают действию индикатора.

TITRATION DES SILBER- BZW. JODIONS MIT REVERSIBLER REDOXY-ADSORPTIONSINDIKATION, II.

J. Bognár and *L. Nagy*

(Lehrstuhl II für Chemie der Technischen Universität M. Rákosi für die Schwerindustrie, Miskolc)

Eingegangen am 23. Mai 1955.

Zusammenfassung

Verfasser empfehlen das Patentblau V bzw. das Azurblau S-Gurr zur Verwendung als reversible Redox-Indicatoren bei der Titration von Jodid- bzw. Silberlösungen in Anwesenheit von geringen Mengen an Jod. Der durch Silberjodid adsorbierte Indikator wird vom in der Äquivalenzpunkt bei einem minimalen Silberüberschuss entstandenem J^+ bzw. JOH oxydiert. Die Redoxy-Reaktion verläuft an der Oberfläche in reversibler Weise. In der Lösung vermag Jodhydroxyd nicht den Farbstoff zu oxydieren. Infolge der Adsorption verändern sich die Verhältnisse des Redoxy-Potentials. Wenn bei Anwendung einer 0,1 n Masslösung zur Titration einer Silbersalzlösung 1 Tropfen einer 0,1 n äthanolischen Jodlösung zugegeben bzw. bei der Titration einer Jodidlösung freies Jod durch Zugabe von 1 Tropfen 0,1 n Kaliumjodat erzeugt wird, so stimmen die Endpunkte mit dem der potentiometrischen Titration vollkommen überein. 0,0005 n Lösungen können noch zuverlässig titriert werden. Die Titration kann auch in Lösungen von hohen Mineralsäuregehalt durchgeführt werden. Fremde Salze stören selbst in grossen Mengen nicht.

János Bognár
Lajos Nagy
Miskolc, Egyetemváros

DATA ON THE COMPARATIVE INVESTIGATION BY FLUORIMETRY OF THE GLYCOSIDES OF DIGITALIS LANATA

ESTIMATION OF THE CONTENT OF LANATOSIDE B EXPRESSED AS GITOXIN IN ISOLANID-RICHTER (LANATOSIDE C) AND IN NEOADIGAN-RICHTER (LANATOSIDE A+B+C), FURTHER OF THE GITOXIN CONTENT IN DIGITOXINE, BY PULFRICH FLUORIMETER

I. GYENES

(Analytical Department of the Chemical Works Gedeon Richter, Ltd., Budapest)

Received May 26, 1955*

In recent years preparations containing the genuine glycosides (lanata glycoside A, B and C) of *Digitalis lanata* or isolated pure lanatoside C are ever more gaining ground from pharmaceutic preparations containing the glycosides of *Digitalis purpurea.*

Methods known so far for the preparation of pure lanatoside A, B and C were based on differences in the distribution ratios of glycosides [17, 20]. Lanatoside C free of lanatoside A is easier to produce than that free of lanatoside B, because of the difference of distribution ratios between lanatoside A and C exceeding those between lanatoside C and B, and A and B, respectively.

Differences in the genines of the three glycosides are indicated by their structure already known.

The sterane skeleton of digitoxigenin contains hydroxyl groups in the carbon atoms 3 and 14, that of gitoxigenin in the carbon atoms 3,14 and 16, whereas that of digoxigenin in the carbon atoms 3,12 and 14 [7, 17, 18, 19, 22].

A few publications are known on the determination of the components of lanata glycosides A+B+C. STOLL and KREISS separate the lanata glycosides A, B and C on the basis of their different distribution ratios, then measure them by gravimetry. VASTAGH and TUZSON improved this method by introducing an absorptiometric determination of the separated genuine glycosides, based on the KELLER—KILIANI colour test [8, 17, 21]. The USKERT method, applying a fractionate (counter-current) distribution, lends itself to both preparative and analytical purposes [20].

PETIT et al. [4], further PESEZ [12] observed the fluorescence of a solution of gitoxin in concentrated phosphoric acid under the effect of ultraviolet light. The portion of the molecule capable of fluorescence is the aglucon in that it contains a hydroxyl group in carbon atom 16 of the sterane skeleton. Under the dehydrating effect of concentrated phosphoric acid, dianhydrogitoxigenin with conjugated double bonds and capable of fluorescence forms [1, 12]. Whereas

* Presented June 15, 1956 by L. ERDEY

digitoxigenin shows neither yellow colour nor fluorescence, pure gitoxigenin exhibits a blue fluorescence without any yellow colour [14].

JENSEN measures the fluorescence of gitoxigenin in a mixture of hydrochloric acid and glycerol [9], MURPHY, in turn, applied a 1 : 1 mixture of propylene glycol and hydrochloric acid for the determination of gitoxin, measuring the fluorescence by a Coleman photofluorimeter [11].

The present investigations were undertaken with the aim to carry out the fluorimetric comparative examination by a Pulfrich type fluorimeter. The spectrum of the fluorescence standards supplied with the Pulfrich fluorimeter is not always identical with that of the fluorescence actually excited. For this reason, the field of the ocular shows two sections differing in shade and rendering thus the correct reading difficult. Although the application of filter Pulfrich L 3 (violet) secured an identical shade to each half of the ocular field, it made them appreciably darker. Thus, it seemed advisable to use a mixture of phosphoric acid and propylene glycol, since in certain cases the strength of fluorescence increased with increasing viscosity of the medium [2, 3, 4].

The stirring to a homogenous liquid is impeded by the high viscosity of the reagent since the air bubbles brought in by the stirring do not lift to the surface and interfere with the measurement in that they shadow and scatter both ultraviolet and fluorescence light. This difficulty was supervened by producing a space of reduced pressure above the heated reagent, cooling this way the system and making the large amount of solute gas to remove. The quantity of gas from air corresponding to common pressure is dissolved by the reagent only very slowly.

The first standard curve was established with gitoxin. However, by adding lanatoside C to gradually rising quantities of gitoxin, the slope of the standard curve will not be identical with that of gitoxin, due to the yellow colour formed, excepting at low values of fluorescence (5—15%). Therefore, the content of gitoxin (in micrograms) was calculated for each member of the series tested, containing higher concentration of lanatoside C. The mean percentage value of gitoxin content found with small quantities weighed served as a basis of these calculations, the numerical result of which were plotted against the respective percentages of fluorescence read (Fig. 2). By this procedure even 1 γ of gitoxin may be determined with an error of $\pm$ 0,3 γ which, among other evidences, speaks for the points of this matter.

The reference curves of lanatosides were established for four standard substances with gitoxin contents as follows :

1. Neoadigan ..... 13,3% gitoxin,*
2. Isolanid (prepared by an earlier technique) ..... 5,3% gitoxin,*
3. Isolanid (prepared by a new technique) ..... 3,9% gitoxin,*
4. Isolanid (prepared by a new technique) ..... 2,2% gitoxin.*

* Weighed quantities were chosen so as to yield low percentages of fluorescence. The calibration graph obtained for gitoxin served as a basis for calculating the contents of gitoxin.

As shown by the Tables and the calibration graph, the points serving as bases of this curve lie on identical slopes, independently of the portion of sample incapable of fluorescence. This second curve (curve B in Fig. 2) served as a basis for calculating the content of gitoxin in genuine glycosides or in a mixture of digitoxin and gitoxin showing a faint yellow colour when allowing to stand for 4—5 hours in the reagent propylene glycolphosphoric acid.

It must be noted, however, that the experiments conducted so far are insufficient to prove that deacetyl-lanatoside B is to give under the experimental conditions described an intensity of fluorescence identical with that of an equimolar quantity of lanatoside B.

Experimental

The variation of the strength of fluorescence as a function of the composition of reagent, time and viscosity

Portions of 0,5 ml of a stock solution prepared by dissolving 10 mg of gitoxin in 50 ml of a 2+1 mixture of chloroform and methanol were evaporated in a test tube, then 6,5 ml of reagent (prepared by mixing varied ratios of pure syrupy phosphoric acid and propylene glycol-1,2) added.* Subsequent to proper stirring, the change in the intensity of fluorescence as a function of the composition of reagent was studied.

Concentrated phosphoric acid proved unsuited, since the content of the test tube, depending on the duration of standing, turned yellow and showed after 40—50 minutes a light reddish brown colour. This colour absorbed both ultraviolet light and blue fluorescence to an extent frustrating any attempts of quantitative measurement. Propylene glycol alone, in turn, yielded no fluorescence at all. A 4+3 mixture of phosphoric acid-propylene glycol proved the most appropriate.

The change of fluorescence as a function of time was examined by dissolving portions of 18—110 γ of gitoxin, weighed in thin-wall test tubes of 16 mm. diameter, in a 4+3 mixture of phosphoric acid-propylene glycol, prepared as described later. The maximum fluorescence was observed 4 hours after the addition of the reagent. This maximum value proved stable for one hour, then it slowly began to diminish (Fig. 1). Accordingly, the fluorescence was measured between the 4th and 5th hour, subsequent to adding the reagent.

Portions of 0,2—0,8 ml of a stock solution (prepared by dissolving 25,7 mg of a mixture digitoxin-gitoxin in 100 ml of a 2+1 mixture of chloroform-methanol) were treated as described later, then new portions of 0,2—0,8 ml were treated with 6,5 ml portions of a 1+1 mixture of propylene glycol and hydrochloric acid of 20° [11], and allowed to stand at 20° for 30 minutes. Then the intensity of fluorescence was read as referred to Pulfrich fluorescence standard „D" by applying filter L 3. As seen from the experimental data, the fluorescence in propylene glycol-phosphoric acid is about five times as strong as that observed in propylene glycol-hydrochloric acid (Table I).

Tests carried out with reagents prepared from phosphoric acid of different viscosity proved that the intensity of fluorescence changes with the viscosity of the medium (Table II). Likewise, variation of viscosity caused by changes of temperature affects the intensity of fluorescence observed (Table III).

The data in Tables II and III indicate the necessity of controlling the water content of the reagent by measuring its refractive index, and of maintaining at the measurement of fluorescence a temperature of 25 $\pm$ 0,2°.

* Phosphoric acid (d = 1,745) of analytical grade, Riedel de Haën and British Drug Houses, Ltd. and propylene glycol-1,2, L. Light Co., Ltd., n_D^{20}: 1,4321 at 20° C (literature: 1,4326), d_{25^0}: 1,037—1,038 (USP XIV: 1,035—1,037) were used.

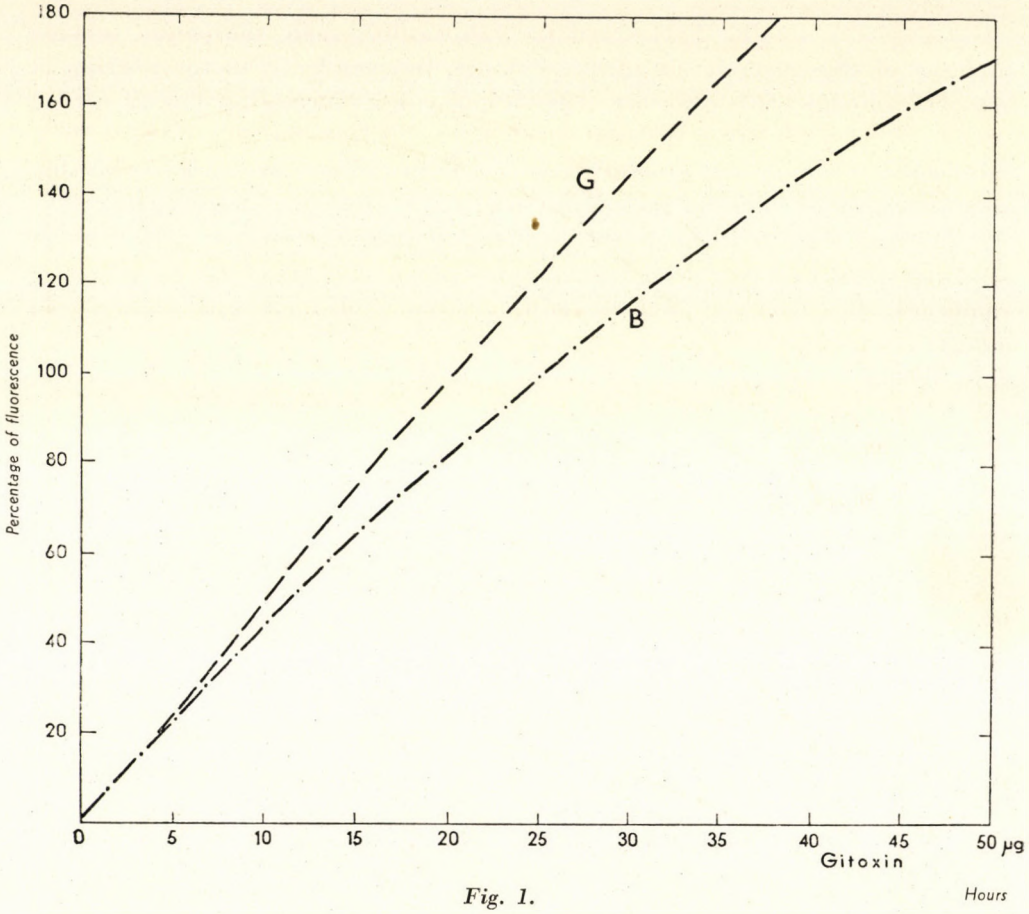


Fig. 1.

Table I

Changes in the intensity of fluorescence of gitoxin as a function of the composition of reagent

Number of substance	Digitoxin weighed γ	Percentage of fluorescence in a 3 + 4 mixture of propylene glycol and phosphoric acid	Gitoxin found γ	Percentage of fluoerescence in a 1 + 1 mixture of propylene glycol and hydrochloric acid [11]
I	51,4	21,7	5,0	3,7
	77,1	31,0	7,0	6,3
	102,8	40,1	9,3	9,8
	154,3	64,2	15,0	13,7
	205,6	74,7	18,3	17,1

The mean value of ratios of fluorescence observed in the examined two types of reagents is 4,8 : 1

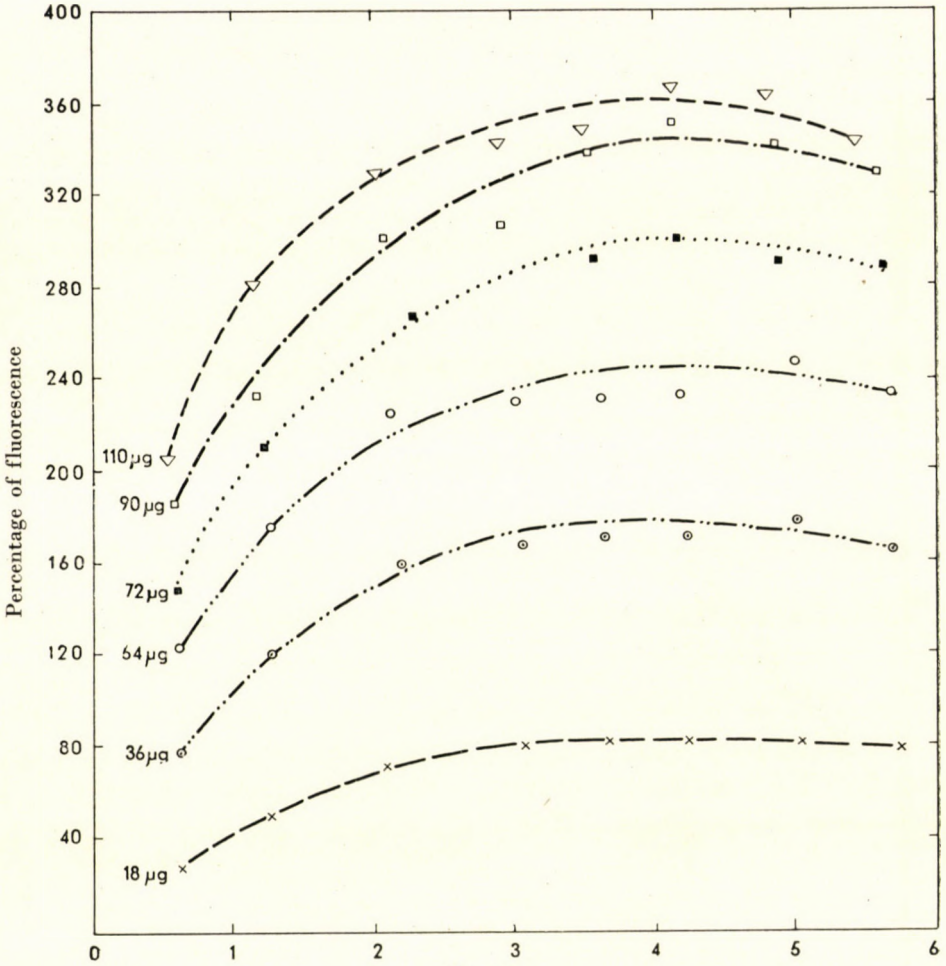


Fig. 2.

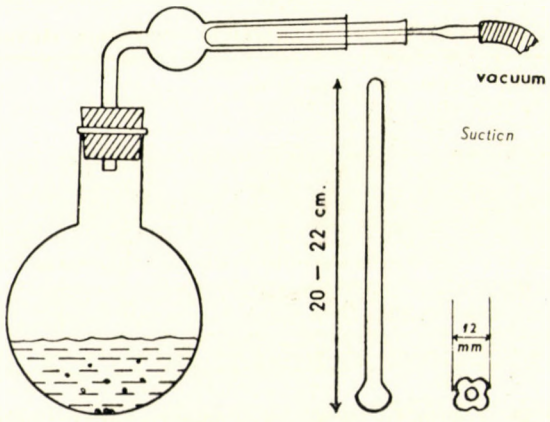


Fig. 3. Stirring rod

Table II

Changes of fluorescence as a function of viscosity of the reagent (propylene glycol-phosphoric acid)

Number of substance	H_3PO_4 d_{25}^{25}	Refractive index of reagent n_D^{25}	Viscosity of reagent $\nu_{25°}$ cSt	Percentage of fluorescence of gitoxin		Decrease of intensity %
				11 γ	15,6 γ	
XVI	1,74	1,4368	150	48,0	66,0	—
	1,693	1,4336	100	32,8	43,7	—33
	1,651	1,4303	70	20,8	24,5	—60
	1,606	1,4273	57	12,0	15,6	—76
	In reagent propylene glycol-hydrochloric acid [11]		10	9,6	13,2	—80

Table III

Changes in the strength of fluorescence as a function of temperature

Number of subctance	Temperature °C	Percentage of fluorescence
XIV Gitoxin weighed : 10,1 γ	8—9	72,8
	16,5	61,1
	21,5	55,5
	25,0	44,3
	32,5	35,4

The technique of the method in detail

Equipment required : Pulfrich photometer with fluorimetry attachment, filter L 3, ultrathermostat, colourless test tubes of 16 mm diameter, a thick-wall Erlenmeyer flask of 100 ml, a measuring pipet with a 0,01 ml scale, a burette of broad orifice with a 0,1 ml scale, volumetric flasks, graduated cylinder with ground stopper, beakers, evaporator and stirring device as shown in Fig. 3.

Materials provided : methanol, reagent grade, chloroform, free of water and ethanol stabilized by 1 vol. % of petroleum ether, colourless phosphoric acid, reagent grade, d_{25}^{25}: 1,74—1,75 ; colourless propylene glycol-1,2, d_{25}^{25} : 1,035—1,039, n_D^{25} : 1,4298—1,4312;* in a test tube of 16 mm diameter, it should not show more than 2,5% fluorescence, referred to the fluorescence, standard Pulfrich "D". When mixed with reagent grade phosphoric acid inaratio 3 + 4 by vol., and kept for 30 minutes in a water bath of 100°, no brownish colour should appear.

Preparation of the reagent : Pour 32 ml of phosphoric acid and 24 ml of propylene glycol in a 100 ml graduated cylinder with glass stopper, homogenize by vigorous shaking, transfer into a 100 ml thick-walled Erlenmeyer flask, place in a water bath of 70—80° under a pressure of 30—50 mm. Heat for 10 minutes, allow to cool under reduced pressure.

* By measuring the refractive index of propylene glycol, its water content may be quickly established by the use of the corresponding tables [5].

The reagent should show physical constants ranging between the limits n_D^{25}: 1,4368—1,4378 and d_{25}^{25}: 1,472—1,480. It should be highly viscous so as to allow 6,5 ml of reagent to flow out at 25° in 1,3—1,4 minutes from a burette, from which distilled water flows out in 0,08 minute. The quantity of 6,5 ml represents an optimum value of reagent, securing a liquid colum necessary during operation in a test tube of 16 mm diameter. The fluorescence of the reagent, referred to the fluorescence standard Pulfrich "D", using filter L 3, should not exceed 1% or so. In case of higher values of blank tests, an appropiate correction value should be applied.

Comparative test: The following approximate quantities of substance dried over phosphorus pentoxide for 12 hours should be weighed with an accuracy of 0,1 mg : 100 mg of Isolanid, 40 mg of digitoxin and 20 mg of Neoadigan. Portions of 0,10—0,80 ml of a stock solution (prepared by dissolving the weighed quantity in 2 + 1 by vol. mixture of chloroform-methanol and diluting to 100 ml) are transferred into test tubes, allowing the mixture to flow along the seam in the tube wall, then the liquid evaporated in a simple apparatus consisting of a 500 ml round-bottom flask and a glass tube of 2 cm inner diameter with a rubber stopper, attached at a right angle to the flask, as shown in Fig. 3. The current of steam flowing through the glass tube makes the content of the test tubes — hold at an almost horizontal position in the former tube — to evaporate concentrically on the wall of the test tube whilst the test tube is rotated quickly around its longitudinal axis and the vapours of solvent are removed by slight suction. This way the evaporation of eight test tubes requires only four minutes.

Now 6,5 ml portions of reagent are transferred into the test tubes and the exact time is read (±5 minutes). The reagent should be dosed along the seam on the wall of the test tube, to dissolve completely the traces of glycosides which evaporated to dryness on this wall.

The content of test tubes is stirred with a glass rod which is rotated around its axis and moved in vertical direction as well, without however allowing air to be mixed into the liquid. After stirring for one-one half minute, the test tubes are immersed into an ultrathermostat of 25±0,2°, for four hours, then stirred again carefully through once or twice, taken out, and the intensity of the fluorescence read after having let our eyes to accommodate ten minutes to the dark colour to be measured, so as to end the measurement of the last tube before the elapse of the fifth hour from the addition of the reagent.

When the tubes are placed in ultraviolet light, it can be readily observed that the liquid is not homogenous from an optical point of view, either, because stripes of fluorescence of different strenghts become visible (Schlieren). The stirring with glass rod is therefore indispensable for homogenizing.

Data corresponding to the mean values of each five readings are taken from the calibration graph where the quantities of gitoxin (in micrograms) are plotted against the percentages of fluorescence. By multiplying the quantity of gitoxin by 1,25, the content of lanatoside B is obtained (the molecular weight of gitoxin being 780,9, that of lanatoside B without crystal water 985,1).

Experiments with gitoxin

The standard curve of gitoxin was established with a preparation containing 76—80% gitoxin, and tested by counter-current distribution. The preparation was found free of gitoxigenin (by tests with paper chromatography), and showed no yellow colour when standing with the reagent for several hours.* Gitoxin dried over phosphorus pentoxide was dissolved in a 2 + 1 mixture of chloroform-methanol and treated as described at the detailed discussion. The experimental data are shown in Table IV and curve "G" in Fig. 2.

At measurements by fluorimetry, the presence of products of decomposition, and oxidation derivatives affect the spectrum and intensity of fluorescence stronger than the intensity of colour at absorptiometric measurements carried out in the visible domain [6, 16]. Thus, *e.g.* gitoxin stored for eight weeks over phosphorus pentoxide in diffuse light turned in a mixture of phosphoric acid-propylene glycol just as pale yellow as Isolanid and Neoadigan, respectively.** For this reason, in subsequent reference control tests, the standard curve "B" was chosen as a standard also for gitoxin (Fig. 2). To clear the nature of the changes taking place in the molecule in the course of a long drying period exceeded the aims set in this paper (Table V).

* Thanks are expressed to K. KÖVÉR for preparing gitoxin and to A. USKERT for carrying out the examinations by counter-current distribution (Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Budapest).

** Quinine sulphate, *e.g.* when dried for a longer period intensively, showed reduced fluorescence [15].

Experiments with Isolanid

Quantities of Isolanid samples taken from three different batches were weighed to obtain fluorescence values ranging from 5 to 15%. Contents of gitoxin corresponding to the percentage of fluorescence read were obtained from the lowest section of the standard curve of gitoxin. Mean values of the results of a great number of parallel experiments were 2,2, 3,9 and 5,3% of gitoxin, respectively, in samples III, IV and V.

Table IV.

Experimental data of the standard curve of gitoxin

Number of substance	Gitoxin weighed γ	The time of determination	Percentage of fluorescence	Gitoxin weighed γ	The time of determination	Percentage of fluorescence
II.*	18	After four hours	81	0,95	Between 4—5 hours	5,5
				1,1		6,5
	36	«	172	1,25		8,3
	54	«	233	3,4		19,0
				5,5		28,9
	72	«	300	7,8		37,1
				10,0		51,0
	90	«	352	14,2		65,4
	108	«	367	16,2		76,0
	18	After five hours	80,7	20,0		99,0
	36	«	176	20,3		105
	54	«	247	26,3		133
	72	«	291	30,4		152
	90	«	343	32,4		157
	108	«	365	36,5		162

* Tested by counter-current distribution: contained 76—80% gitoxin. See table V.

Table V.

Experimental data of gitoxin soluble with pale yellow colour in propylene glycol-phosphoric acid

Weighed gitoxin γ	Percentage of fluorescence	Gitoxin found γ	Percentage of gitoxin
10,05	36,5	8,0	79,6
20,1	63,6	15,0	74,6
30,15	88,7	22,2	73,6
40,2	122	32,0	79,6
60,3	164	47,5	78,8
			Mean: 77,2% gitoxin

In a new series of tests, the fluorescence of Isolanid of known gitoxin content was studied in the function of increasing quantities of gitoxin. With quantities exceeding 1 mg, appreciably lower values are obtained, due to the yellow colour formed, mainly with genuine glycosides of low gitoxin content. Scattering of values was observed above 160% of fluorescence. For this reason, quantities weighed should be chosen so as to obtain intensities of fluorescence ranging between 30 and 100% or at least 10 and 160% (Tables VI and VII).

Table VI

*Experimental data of the standard curve of Isolanid**

Number of substance	Lanatoside weighed γ	Gitoxin γ	Percentage of fluorescence	Number of substance	Lanatoside weighed γ	Gitoxin γ	Percentage of fluorescence
III.	148	3,2	16,4	IV.	354	13,1	56,3
	222	4,8	22,5		374	14,6	62,1
	296	6,4	28,3		443	16,4	69,3
	370	8,0	32,6		468	18,3	72,6
	444	9,6	40,2		468	18,3	74,2
	597	12,7	57,7		531	19,6	79,0
	740	15,9	60,0		561	21,9	97,8
					561	21,9	84,2
IV.	177	6,6	31,2		655	25,6	110
	187	7,3	32,0		708	27,6	110
	266	9,9	41,4		1060	41,4	152
	281	11,0	50,2		1150	44,9	155

Substance III : containing lanatoside B equivalent with 2,2% gitoxin
Substance IV : containing lanatoside B equivalent with 3,9% gitoxin

* Isolanid prepared by a new technique.

Table VII

*Experimental data of the standard curve of Isolanid**

Number of substance	Lanatoside C weighed γ	Gitoxin γ	Percentage of fluorescence
V.	81,7	4,4	22,2
	123	6,5	32,2
	163	8,7	44,0
	245	11,0	48,9
	327	17,3	72,7
	490	26,0	91,1
	654	34,6	137
	817	43,3	170

* Isolanid prepared by an earlier technique, containing 5,3% gitoxin

Experiments with Neoadigan

The standard curve for Neoadigan was plotted as described before (Table VIII). Experimental results referring to the examined three types of Isolanid and to Neoadigan showed identical slopes (curve „B" in Fig. 2).

Table VIII

*Experimental data of the standard curve of Neoadigan**

Number of substanece	Lanatoside A+B+C weighed, γ	Gitoxin γ	Percentage of fluorescence
VI.	18,2	2,4	12,3
	27,3	3,6	14,3
	36,4	4,8	20,8
	45,5	6,0	27,1
	54,6	7,3	31,6
	72,8	9,7	40,6
	91,0	12,1	48,6
	109,2	14,5	60,0

* Neoadigan, containing lanatoside B equivalent with 13,3% gitoxin.

Precision limits and sensitivity of detection

Table IX shows the results of investigation of 25 samples. The probable error of gitoxin determinations calculated from 122 experimental data ranges $\pm 0{,}4$ abs. % above 5% gitoxin and $\pm 0{,}1$ abs. % at 1—2% gitoxin, respectively. One γ of gitoxin may be determined with an accuracy of $\pm 0{,}3$ γ.

The sensitivity of detection is under the conditions of the present experiments about $1 : 6{,}5 \cdot 10^6$ when, however, the solution of gitoxin in propylene glycol-phosphoric acid is cooled to 0^0, the strength of fluorescence increases by 1,8.

In the course of the present experiments, attempts to clear the correlation of the fluorescence of deacetyl lanatoside B and of that of an equivalent quantity of lanatoside B failed.

SUMMARY

The strength of fluorescence of Isolanid-Richter (lanatoside C) containing minute amounts of lanatoside B, further of Neoadigan-Richter (lanatoside A + B + C), and of digitoxin containing gitoxin, were compared with the fluorescence of gitoxin examined by counter-current distribution.

The determinations were carried out in a reagent of high viscosity, by a Pulfrich fluorimeter. Reagent: a 4 : 3 by vol. mixture of phosphoric acid-propylene glycol. Fluorescence standard "D", filter Pulfrich L 3, cuvette: test tubes of 16 mm diameter, temperature $25 \pm 0{,}2°$.

The probable error of a determination ranged 0,1—0,4 abs. % gitoxin.

The method lends itself readily to the comparative appraisal of the content of lanatoside B in Isolanid and Neoadigan, and of gitoxin in digitoxin.

Various digitoxins of Richter and other makes, further various types of Isolanide and Neoadigan were compared.

Table IX

Name and number of substance	Number of determinations	Content of glycosides capable of fluorescence, expressed as gitoxin %	Maximum deviation in abs. %	Mean deviation from mean value in abs. %
Digitoxin-Richter, prepared by earlier technique I	8	9,45	+ 1,4 — 0,95	± 0,63
Digitoxin-Richter, prepared by new technique VII	7	1,3	+ 0,3 — 0,15	± 0,11
Digitoxin-Richter VII, purified repeatedly	3	0,85	± 0,05	± 0,03
Digitoxin-Richter, prepared by new technique VIII	9	1,15	+ 0,35 — 0,15	± 0,15
Digitoxin Merck IX	6	5,35	± 0,65	± 0,4
Digitoxin, Vychod. chemicny zavod, Pardubice-Rybitvi X	5	6,1	+ 0,5 — 0,55	± 0,35
Neoadigan-Richter XI	6	7,2	± 0,4 + 0,2	± 0,33
« « XII	7	8,13	— 0,45	± 0,26
« « XIII	5	8,2	+ 0,5 — 0,1	± 0,26
« « XIV	4	10,0	+ 0,6 — 0,85	± 0,45
Isolanid-Richter, prepared by new technique XV	4	3,8	± 0,3 + 0,15	± 0,16
« « « « « « XVI	4	3,6	— 0,4 + 0,32	± 0,16
« « « « « « XVII	4	3,45	— 0,25	± 0,17
« « « « « « XVIII	3	3,33	± 0,22	± 0,15
Isolanid-Richter XVIII, repeatedly purified	4	1,62	+ 0,07 — 0,11	± 0,06
Isolanid-Richter, prepared by new technique XIX	6	3,1	+ 0,05 — 0,1	± 0,05
« « « « « « XX	6	3,1	+ 0,2 — 0,25	± 0,13
« « « « « « XXI	4	2,4	+ 0,05 — 0,1	± 0,05
« « « « « « XXII	4	2,35	+ 0,25 — 0,15	± 0,11
« « « « « « XXIII	5	2,13	+ 0,14 — 0,07	± 0,06
« « « « « « XXIV	4	2,6	+ 0,17 — 0,15	± 0,11
« « « « « « XXV	5	1,9	± 0,15	± 0,10
« « « « « « XXVI	3	2,76	+ 0,07 — 0,07	± 0,04
« « « « « « XXVII	3	2,44	+ 0,15 — 0,09	± 0,10
« « « « « « XXVIII	3	2,2	+ 0,2 — 0,25	± 0,17

LITERATURE

1. P. Bellet : Ann. pharm. franc. **8,** 471 (1950) ; C. A. **45,** 817 (1951).
2. J. Bouchard : Comt. rend. **198,** 649 (1934) ; C. A. **28,** 2270 (1934).
3. J. Bouchard : Comt. rend. **199,** 460 (1934) ; C. A. **28,** 5339 (1934).
4. J. Bouchard : J. Chim. phys. **33,** 237 (1936) ; C. A. **30,** 4382 (1936).
5. G. O. Curme, F. Johnston : Glycols (Reinhold Publ. Co., New York) 1953. 223.
6. I. Gyenes, K. Szász : Magyar Kémiai Folyóirat **61,** 393 (1955).
7. H. Heuser : Konstitution, Konfiguration u. Synthese digitaloider Aglykone u. Glykoside, in Fortschritte der Chemie org. Naturstoffe (Springer, Berlin) 1950. pp. 94, 110, 115.
8. A. E. James, F. D. Laquer, J. D. McIntyre : J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. **36,** 1 (1947).
9. K. B. Jensen : Acta Pharm. et Toxicol. **8,** 101 (1952) ; C. A. **46,** 10253 (1952).
10. K. B. Jensen : Acta Pharm. et Toxicol. **9,** 66 (1953) ; C. A. **47,** 11295 (1953).
11. J. E Murphy : J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. **43,** 659 (1954).
12. M. Pesez : Ann. pharm. franc. **8,** 746 (1950) ; C. A. **45,** 1242 (1951).
13. M. Pesez, P. Poirier : Methodes et reactions de l'analyse organique. (Masson et Cie, Paris) 1954. III. 231.
14. A. Petit, M. Pesez, P. Bellet, G. Amiard : Bull. soc. chim. France **1950,** 288.
15. A. Petrikaln : Z. Phys. **42,** 435 (1927) ; C. **1927,** II. 902.
16. J. A. Radley, J. Grant : Fluorescence Analysis in Ultra-Violet Light (Chapman and Hall Ltd., London) 1954. 64.
17. A. Stoll, W. Kreiss : Helv. Chim. Acta **16,** II. 1049 (1953).
18. A. Stoll, W. Kreiss : ibidem **16,** 1390 (1933).
19. A. Stoll, W. Kreiss : ibidem **17,** I, 592 (1934).
20. A. Uskert : Vegyipari Kutató Intézetek Közleményei, **4,** 166 (1953).
21. G. Vastagh, J. Tuzson : Magyar Kémiai Folyóirat **59,** 212 (1953).
22. A. Windaus, G. Schwarte : Ber. **58,** 1515, 2503 (1925).
23. A. Windaus, K. Westphal, G. Stein : Ber. **61,** 1847 (1928).

ДАННЫЕ К ФЛУОРОМЕТРИЧЕСКОМУ СРАВНИТЕЛЬНОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ ГЛЮКОЗИДОВ «DIGITALIS LANATA»

И. Дьенеш

(Аналитическая лаборатория Химического завода «Рихтер», г. Будапешт)

Поступило 26 мая 1955 г.

Резюме

Автором проведено сравнительное исследование по интенсивности флуоресценции «Isolanid—Richter» (Ланатозид с) и «Neoadigan—Richter» (Ланатозид А + В + С), содержащих малое количество ланатозида *В*, и дигитоксина, содержащего гитоксин, относительно интенсивности флуоресценции гитоксина, изученной противоточным разделением.

Определения проведены в среде с большой вязкостью (в смеси фосфорной кислоты и пропиленгликона в отношении 4 : 3 по объему) при помощи флуорометра типа Цеисс—Пульфриха. Стандарт флуоресценции — D ; цветофильтр — Lz ; кювета — пробирки диаметром в 16 мм ; температура 25 ± 0,2. Вероятная погрешность одного определения 0,1—0,4% гитоксина.

Предложенный метод является пригодным для сравнительной оценки концентрации ланатозида *В* в «Isolanid» и в «Neoadigan», а также содержания гитоксина в дигитоксине.

При температуре 0° Ц уже 0,1—0,4 гитоксина дает хорошо наблюдаемую флуоресценцию.

В ходе исследования было сравнено несколько препаратов гитоксина производства «Рихтер» и других заводов. Получены следующие результаты : содержание гитоксина в «Digitoxin—Richter», полученном при старой производственной технологии, — 9,45%, в «Digitoxin—Richter», полученном при новой технологии, — 1,3% ; в последнем же, после повторной очистки — 0,85%. Содержание гитоксина в «Digitoxin—Merck» — 5,35% и в «Digitoxin—Vychod chemicny Zavod Pardubice— Rybitvi — 6,1%.

Содержание ланатозид *B* в «Isolanid—Richter», полученном путем старой технологии, является минимально 5,3% (выражено в гитоксине), в то время как продукт, полученный по новой технологии, содержит 3% ланатозида *B*, (выражая в гитоксине), а после повторной очистки это содержание понижается до 1,6%.

BEITRÄGE ZUR VERGLEICHENDEN FLUORIMETRISCHEN UNTERSUCHUNG VON DIGITALIS LANATA GLYCOSIDEN

I. Gyenes

(Analytische Abteilung der Chemischen Fabrik G. Richter, Budapest)

Eingegangen am 26. Mai 1955

Zusammenfassung

Die Intensität der Fluoreszenz von wenig Lanatosid B enthaltendem Isolanid-Richter (Lanatosid C) und Neoadigan-Richter (Lanatosid A + B + C), sowie von Gitoxin enthaltendem Digitoxin wurde mit der Intensität der Fluoreszenz von durch Gegenstromverteilung untersuchtem Gitoxin verglichen.

Die Bestimmungen wurden in einem hoch viskosen Medium mit einem Pulfrich-Fluorimeter durchgeführt. Reagens: 4 + 3 Raumteilgemisch von Phosphorsäure-Propylenglycol. Fluoreszenzstandard »D«, Farbenfilter Pulfrich L 3, Küvetten: Reagensgläser von 16 mm Durchmesser, Temperatur: 25 ± 0,2°.

Der wahrscheinliche mittlere Fehler einer Bestimmung betrug 0,1—0,4 abs. % Gitoxin.

Die Methode kann zur vergleichenden Bewertung des Lanatosid B-Gehaltes von Isolanid und Neoadigan, sowie des Gitoxingehaltes von Digitoxin gut verwendet werden.

Im Laufe der Untersuchungen wurde die Wertbestimmung von verschiedenen Digitoxinpräparaten (von Richter und anderen Fabrikaten) durchgeführt.

István Gyenes Budapest, X., Cserkesz u 63.

REMARKS ON THE ADSORPTION OF THE COMPONENTS OF BINARY LIQUID MIXTURES

G. SCHAY

(Institute of Physical Chemistry of the Technical University, Budapest)

Received June 15, 1955*

It is a well known fact that whenever the admixture of another component to a liquid results in a lowering of the surface tension, this must be accompanied, according to Gibbs' equation, by an enrichment of this very component in the surface layer as compared with the interior of the mixture. Stated briefly, the substance is capillary-active in the solution in question. It is customary to use this concept of capillary-activity without further restriction also when it is not the free surface of the liquid but the interface liquid/solid which is concerned, i. e. when the adsorptive properties of a solution in contact with a solid adsorbent are dealt with. Experience shows, that in the great majority of cases it is indeed always the same component of a binary mixture which concentrates on the solid surface. As known, an enrichment of this kind may be detected by equilibrating with the adsorbent a mixture of known composition in which the initial mole fraction of the component in question is x_0, then separating (by filtering or centrifuging, etc.) as much of the solution as feasible, and finally determining the equilibrium mole fraction x in the latter. In the case $x < x_0$, it follows that the surface layer adhering to the adsorbent is richer in the component in question, i. e. the latter is behaving in a capillary-active manner. It is also known, however, that this procedure does not permit determination of the absolute amounts adsorbed because generally we are not able to ascertain the amount of the other component in the surface layer.

As already mentioned, with a given system adsorbent/solvent, the behaviour of a solute is in many instances unequivocal, i. e. it may exhibit e. g. capillary-activity over the whole range of the concentrations attainable. In the case of completely miscible pairs of liquids, however, it often happens that at the one end of the composition range it is one of the components whereas at the other end it is the other which is adsorbed more strongly, i. e. activity or inactivity depend on the composition of the mixture. In Fig. 1a and 1b, experimental curves found by BARTELL [1] are shown for mixtures of benzene with methanol and ethanol, respectively, on charcoal. WILLIAMS, further

* Lecture delivered Mai 6, 1955

OSTWALD and IZAGUIRRE and more recently BARTELL tried to explain such behaviour by assuming that in fact both components are simultaneously adsorbed over the whole composition range, each one according to its own characteristic isotherm. The equations resulting from the combination of the im dependent individual isotherms can indeed, by proper choice of the constants, be fitted to give the alternation of positive and negative apparent adsorption.

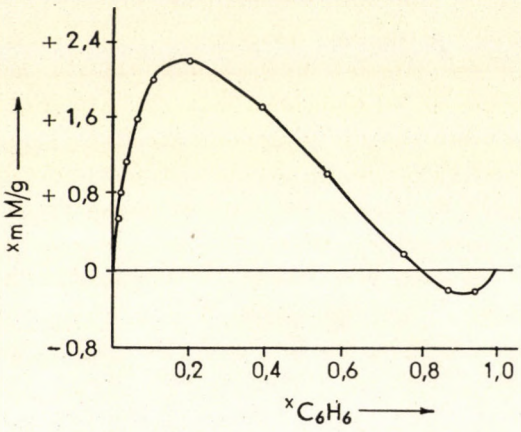


Fig. 1a

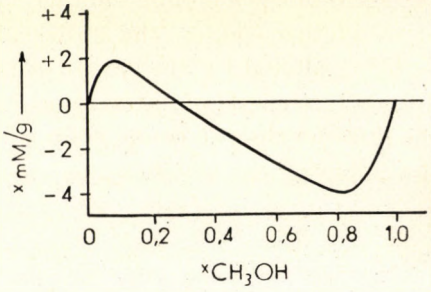


Fig. 1b

It has been pointed out previously [2] that such equations cannot be considered quite satisfactory because they assume independent adsorption of the components.

On inspection of the curves of Fig. 1 a striking similarity becomes apparent to the curves which result when plotting the difference of the mole fractions of vapour and liquid phase $(y-x)$ of azeotropic mixtures against thecomposition (x) of the liquid. In this case the change of sign occurs at the azeotropic composition. The systems of Fig. 1a and 1b in fact form azeotropes, the azeotropic composition at 25° lying at $x = 0{,}55$ in the case of the system benzenemethanol and at $x = 0{,}30$ in that of the system benzene-ethanol (x being the mole fraction of the alcohols). This analogy suggests an explanation of the course of the adsorption curves along the same lines as in the case of azeotropes. As known, azeotropes appear as a consequence of positive or negative deviations from RAOULT's law, provided the fugacities of the two pure components are not too different. Our starting point for the following discussion is therefore the assumption that this same thermodynamic behaviour is responsible also for the change of sign in the case of adsorption. In order to draw concrete conclusions from this assumption, a concrete underlying picture of adsorption on solid surfaces must be formed. This picture is as follows. In the unimolecular liquid layer adjoining the adsorbent surface, the primary difference in state as compared with the

interior of the liquid lies in that the molecules have fewer neighbours of liquid molecules, but they are staying instead in the potential field of the solid surface. As a consequence, the energy state of the molecules being in contact with the surface is different from that prevailing in the interior of the liquid even in the case of a pure liquid. Stated otherwise, in the surface layer the activity of the pure liquid has an altered value which could be described by a suitable activity coefficient. For the following equilibrium calculations, however, it seems more convenient to add a suitable term $\Delta\mu^0$ (of negative sign) to the chemical potential μ^0 characteristic of the interior of the liquid. On the assumption that the interaction of one species of molecules with the adsorbent surface is independent of whether their nearest liquid neighbours are of the same or of another species, the basic value of their chemical potential may be put as being altered by the same $\Delta\mu^0$ also in the case of a mixture. Owing to the different strength of interaction, this $\Delta\mu^0$ will of course not be, in general, the same for the two components of the mixture. For the adsorption equilibrium, the following set of equations results from this conception :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mu_1^0}{RT} + ln a_1 &= \frac{\mu_1^0 + \Delta\mu_1^0}{RT} + ln a_1' \\ \frac{\mu_2^0}{RT} + ln a_2 &= \frac{\mu_2^0 + \Delta\mu_2^0}{RT} + ln a_2' \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

where the a stand for the activities in the interior of the liquid, the a' for those in the interface layer, the indices referring to the two components.

In the case of ideal mixtures of liquids, the activities of the components are equal to their mole fractions. Adsorption will be determined only by the $\Delta\mu^0$ values and as a consequence, the component with stronger interaction with the surface will prove capillary-active throughout the entire composition range. In this case, namely, conditions of equilibrium, for each individual component, will be as follows :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mu_1^0}{RT} + ln(1-x) &= \frac{\mu_1^0 + \Delta\mu_1^0}{RT} + ln(1-x') \\ \frac{\mu_2^0}{RT} + lnx &= \frac{\mu_2^0 + \Delta\mu_2^0}{RT} + lnx' \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

where x denotes the mole fraction of component 2 inside the liquid and x' that in the interface layer. By subtracting one equation from the other and eliminating logarithms :

$$\frac{x}{1-x} \cdot \exp\left(\frac{\Delta\mu_1^0 - \Delta\mu_2^0}{RT}\right) = \frac{x'}{1-x'} \tag{3}$$

whence

$$x' = \frac{x \cdot \exp\left(\frac{\Delta\mu_1^0 - \Delta\mu_2^0}{RT}\right)}{1 + x\left[\exp\left(\frac{\Delta\mu_1^0 - \Delta\mu_2^0}{RT}\right) - 1\right]} \tag{4}$$

Let us suppose that it is component 2 which is more strongly adsorbed. This means that $\Delta\mu_2^0$ is of a greater negative value than $\Delta\mu_1^0$, hence the exponent is positive and the exponential greater than unity. From (3) it then immediately follows that (except for the limits 0 and 1) $x' > x$ in the entire concentration range, i. e. it is indeed component 2 which concentrates on the interface. The "adsorption-isotherm" (4), on the other hand, is obviously a function of the LANGMUIR type with an initial slope equal to the exponential in the numerator and ending with the value $x' = 1$ when $x = 1$, the latter result being obviously in accordance with the physical picture underlying our calculations.

In the case of nonideal liquid mixtures deviations from ideality may be accounted for, as a first approximation, by the symmetrical formulae derived for the so-called regular mixtures. As known, the rational activity coefficients of the components in this case are:

$$lnf_1 = qx^2 \qquad \text{and} \qquad lnf_2 = q(1-x)^2 \tag{5}$$

where q is a constant (at a given temperature) characteristic of the interaction between the two liquid components. According to statistical mechanics [3], however, this q is proportional to what may be termed the coordination number of a molecule, i. e. to the average number of nearest neighbours. This number is obviously smaller in the surface layer. A rough estimate of this decrease may be made on the following lines. Similarly as in the case of the usual derivation of EÖTVÖS' rule concerning surface tension, each molecule may be imagined to be comprised in a cube. In the interior of the liquid there are 26 cubes immediately surrounding each cube (those with common corners included), whereas in the surface layer there are only 17, i. e. less by 9 of them. Accordingly, we may put forward that the constant characteristic of the interaction in the surface layer is $q' = 0{,}654q$.*

* This estimate, rough as it is, appears nevertheless to be more or less reliable, as concluded also from the fact that it yields a value of $26/9 \approx 2{,}9$ for the ratio surface-energy/energy of evaporation (STEFAN's rule), which is the same as that derived by more rigorous considerations (see e.g. A. EUCKEN, Lehrb. d. chem. Physik, 3rd ed., II, 1197, Leipzig, 1949). As pointed out by HILDEBRAND (Solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed., 404), the conception of close packed molecular spheres yields 4 for this ratio, which number appears to be too high a value for normal liquids. According to him this may be due to a certain degree of interaction existing also between more distant neighbours. Apparently by considering molecular cubes with common corners to be likewise neighbours we have happened to take into account the more distant neighbours to about just the right extent.

These being settled, the thermodynamical condition of equilibrium between the interior of the liquid and the interfacial layer can be directly written as follows :

$$\frac{\mu_1^0}{RT} + ln(1-x) + qx^2 = \frac{\mu_1^0 + \Delta\mu_1^0}{RT} + ln(1-x') + 0{,}654\, qx'^2 \tag{6}$$

$$\frac{\mu_2^0}{RT} + lnx + q(1-x)^2 = \frac{\mu_2^0 + \Delta\mu_2^0}{RT} + lnx' + 0{,}654\, q(1-x')^2 \tag{7}$$

Expanding the squared terms in (7) and subtracting (6), the resulting equation can be rearranged to give a somewhat simpler relation between x and x' :

$$q + \frac{\Delta\mu_1^0 - \Delta\mu_2^0}{RT} + ln\frac{x}{1-x} - 2qx = 0{,}654\, q + ln\frac{x'}{1-x'} - 2 \cdot 0{,}674\, qx' \tag{8}$$

or

$$0{,}346\, q + \frac{\Delta\mu_1^0 - \Delta\mu_2^0}{RT} + ln\frac{x}{1-x} - 2qx = ln\frac{x'}{1-x'} - 1{,}308\, qx' \tag{9}$$

It is obvious that the change in sign shown in Fig. 1 can occur only if the adsorbabilities of the two pure components are practically equal. Thus for the purposes of the following informative calculations the second term on the left side of (9) may be neglected. Nevertheless, no concrete calculations can be made without the knowledge of q.

The quantity q, being a measure of deviations from RAOULT's law, can be determined from vapour pressure data and, most conveniently, from the relative activities ($a = p/p^0$) at $x = 0{,}5$. In the case of truly regular mixtures the activities of both components should have the same value at this point. As this symmetry is never met in the case of real mixtures, the most convenient way to approximate with symmetric formulae is to take the algebraic mean of the two activities at $x = 0{,}5$. In the case of the pair benzene-ethanol, for instance, the activities at 25° in the equimolal mixture being $a_1 = 0{,}8616$ and $a_2 = 0{,}7000$ (the two activity curves are intersecting at about $x = 0{,}65$, whilst the maximum vapour pressure, corresponding to the azeotrope, lies at about $x = 0{,}3$; thus the mixture is far enough from being symmetrical), the mean 0,781 can be used. From the general equation

$$q = \frac{ln(a/x)}{(1-x)^2} \tag{10}$$

valid for regular mixtures, we get $q = 1{,}784$, when substituting $a = 0{,}781$ and $x = 0{,}5$. Thus for the determination of equilibrium values of x'

$$0{,}617 + ln\frac{x}{1-x} - 3{,}568x = ln\frac{x'}{1-x'} - 2{,}333x' \tag{11}$$

is obtained from (9), if the individual adsorbabilities are assumed to have the same value. Using this equation, the calculated values of x', corresponding to various assumed values of x are as follows:

$x =$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$x' =$	0,180	0,327	0,421	0,470	0,500	0,529	0,578	0,672	0,820

The course of the function $(x'-x)$ against the value of x as represented

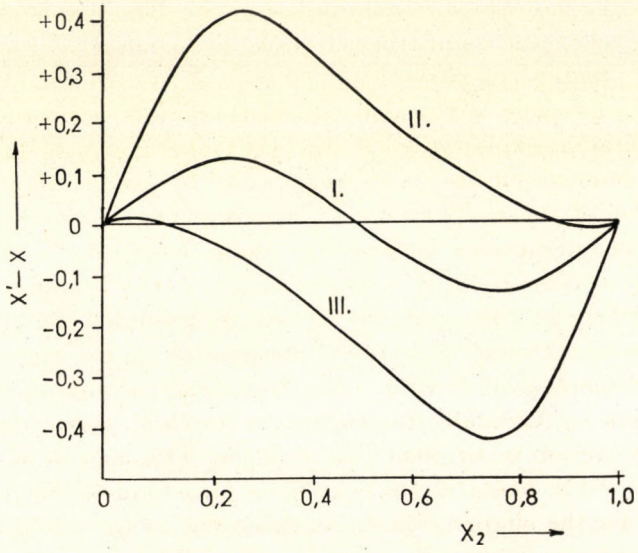


Fig. 2

by these numbers, is shown by curve I in Fig. 2. Obviously, the trend of this curve is qualitatively the same as that of the curves in Fig. 1.

It is to be noted that the qualitative trends are similar for any positive value of q (but, as is well known, in the case of completely miscible pairs q cannot exceed 2), it is but the extent of deviations which is dependent on its magnitude. It is of particular interest that, as a consequence of the supposed symmetry, the change in sign always occurs at $x = 0{,}5$ and on both sides of this value it is always the component with the smaller mole fraction which appears enriched in the surface layer. The two curves in Fig. 1 bear out the validity of this latter statement. The order of sequence should be of course reversed if q were negative, though no experimental data could be found for such systems.

As a further improvement, account could be taken of the term on the left hand side of (9) representing the difference of adsorbabilities. Curve II in Fig. 2 shows how curve I modifies for the case $\Delta\mu_1^\circ - \Delta\mu_2^\circ = +0{,}5\ RT$. As already pointed out, a positive difference means that on coming into contact with the adsorbent, the activity of component 2 decreases to a greater extent

than that of component 1, i. e. the adsorbability of the former is assumed to be greater. It may be seen directly from the figure that in this case the interface layer appears indeed considerably enriched with respect to component 2 almost throughout the entire composition range, with the exception of the right hand end where, although to an almost imperceptible degree, some negative adsorption takes place. Curve III refers to the case when, with only the sign reversed the same value for the difference of adsorbabilities is assumed, i. e. in this case component 1 is the one which is adsorbed stronger. The absolute value of the difference being taken the same, the two curves are symmetrical to one another relative to the "center" of curve I.

Naturally, the scope of the above calculations does not permit more than to offer a qualitative explanation of the behaviour shown in Fig. 1. In any practical case, however, it is by no means easy to predict the consequences a given deviation of the individual activities from the symmetrical behaviour will have on the interactions between the liquid molecules in the interfacial layer. The mere consideration of a simple change of the co-ordination number would hardly suffice in this case, the relative magnitudes and orientations of the molecules being certainly of increased importance. In the case of the system benzene/ethanol/charcoal e. g. (Fig. 1/a), the change of sign of the apparent adsorption occurs at 0,2 mole fraction of the alcohol. Hence the adsorption of benzene may appear to be somewhat stronger. This had to be reflected by the magnitudes of the heats of wetting of the pure liquids but, no such data being available for the charcoal used, the difference in the adsorbabilities cannot be ascertained. Anyhow, it is remarkable that the asymmetry of the liquid mixture alone lies in the opposite sense (as mentioned above, the activity curves of the two components intersect at the value 0,65 of the mole fraction of alcohol), thus the two effects appear to be opposed in character to each other. If systematic experimental investigations were carried out on a possibly great number of similarly behaving liquid pairs, along the lines indicated by the above theoretical considerations, the present calculations could presumably be extended to real systems as well. The correctness of the underlying basic picture seems, however, to be satisfactorily supported even by the few data available at present.

In connection with the present calculations it may be noted that SCHUCHOWITZKY, further BELTON and EVANS, then GUGGENHEIM and more recently HILDEBRAND [4] have published calculations based on similar principles, concerning the tension of the free surface of binary liquid mixtures. According to the latter author condition of equilibrium between the interior of the liquid and the surface layer is, for each of the two components :

$$\frac{\mu_1^0}{RT} + ln a_1 = \frac{\mu_1^0 + (\gamma_1 - \gamma)\Sigma_1}{RT} + ln a_1' \qquad (12)$$

and

$$\frac{\mu_2^0}{RT} + ln a_2 = \frac{\mu_2^0 + (\gamma_2 - \gamma)\Sigma_2}{RT} + ln a_2' \tag{13}$$

where a_1 and a_2 are the relative activities in the interior of the solution, γ_1 and γ_2 the surface tensions of the pure liquids, Σ_1 and Σ_2 their molar surfaces (more correctly partial molar surfaces), γ is the surface tension of the given mixture and a_1' and a_2' are the relative activities in the surface layer referred to a hypothetical state of the pure liquids in which their surface tensions were equal to that of the given mixture.

It is obvious that the above equations are of the same type as equations (1). For reasons inherent in the nature of the problem, however, expressions (12) and (13) contain the change of the molar surface free energy instead of our $\Delta\mu^0$. As a consequence, when trying to apply these formulae to the calculations of either the dependence of surface-tension on concentration or of the composition of the surface-layer, explicit occurrence of the molar surface areas cannot be avoided, not even if, for the sake of simplicity, the surface areas occupied by the individual components are assumed to be equal. This, evidently, is a consequence of the fact that the fraction of the surface tension (or more precisely of the excess free energy per *unit* area) referred to a single molecule depends on the area occupied by this molecule. On the other hand the change of potential in the force field of the adsorbent being independent of this area, our above calculations could assume simpler forms. It must be remembered, however, that this may be true only so far as spherical symmetry of the molecules may be presumed, i. e. when no account has to be taken of possible orientations at the interface; such orientations would change the coordination number as well as the interactions of neighbours, as compared with the interior of the liquid.

SUMMARY

Based on the thermodynamical theory of ideal and regular liquid mixtures, calculations of a general character can be made concerning the adsorption of the individual components of liquid mixtures on solid adsorbents, or stated more precisely, it is possible to draw quantitative conclusions as to the differences in composition between the interior and the interface-layer of the liquid. On the assumption that as a consequence of the proximity of the solid surface, the activity of each component is decreased by a characteristic definite factor, for ideal mixtures it is found that the component exhibiting a stronger interaction with the surface should concentrate in the interfacial layer throughout the entire range of compositions. In this case the mole fraction in the interface layer as a function of the mole fraction in the liquid can be described by an equation of the LANGMUIR type, where the initial slope is a BOLTZMANN-factor, with the difference of the interaction potentials in the exponent. When assuming the liquid to obey the laws of regular mixtures and the interaction potentials between adsorbent and solute to be for both components practically equal, then for positive deviations from ideal behaviour, it is found that at equimolar composition there is no change of concentration in the interfacial layer, whereas in the rest of the composition range the component with lower mole fraction invariably concentrates at the interface. Thus, the apparent adsorption changes sign between the two composition ranges. This is in accordance, among others, with the observations of

BARTELL and co-workers on benzene-methanol and benzene-ethanol mixtures in contact with charcoal. — If, besides assuming regularity, a value comparable with RT representing the difference of the interaction potentials of the two components with the adsorbent, is taken likewise account of, enrichment of the component exhibiting stronger interaction becomes in general much more pronounced. With the increase of this difference the change of sign of adsorption is rapidly shifted towards higher mole fractions of the component showing stronger interaction and, as a result, its negative adsorption soon becomes practically imperceptible.

LITERATURE

1. F. E. BARTELL and C. K. SLOAN: J. Am. Chem. Soc. **51,** 1637, 1643 (1929); F. E. BARTELL, G. H. SCHEFFLER and C. K. SLOAN: ibid. **63,** 2510 (1931).
2. T. ERDEY-GRÚZ, G. SCHAY: Elméleti Fizikai Kémia II (Budapest, 1954) 380 (in Hungarian).
3. See e. g. FOWLER—GUGGENHEIM, Statistical Thermodynamics (Cambridge, 1949) 352.
4. J. H. HILDEBRAND—R. L. SCOTT: The solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed. 1950, 406—415 (New York).

ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Г. Шай

(Кафедра физической химии Технического университета, г. Будапешт)

Р е з ю м е

На основе термодинамической теории идеальных и регулярных жидких смесей возможно провести теоретические расчеты относительно того, каким образом адсорбируются на поверхности твердого адсорбента отдельные компоненты жидкой смеси, или иначе, насколько отличается состав поверхностного слоя жидкости от состава внутри жидкости. Если предполагать, что соседство твердой поверхности понижает химический потенциал каждого компонента с характерным для данного компонента определенным значением, то для идеальных смесей получается, что в случае серии разных составов обогащается тот компонент в поверхностном слое, который имеет более интенсивное взаимодействие с поверхностью. В этом случае зависимость молярной доли компонента в поверхностном слое от молярной доли в жидкости описывается уравнением Лангмуира, начальный наклон касательной которого является фактором Больцмана, образованным разницей взаимных потенциалов.

Если принять законы регулярных смесей действительными для жидкости и предположить, что потенциалы взаимодействия двух компонентов являются практически идентичными адсорбенту, то в случае положительного отклонения от идеальности получается, что состав эквимолекулярной смеси не изменяется на поверхности, а на двух разных сторонах от этого состава на поверхности концентрируется всегда тот компонент, молярная доля которого в смеси меньше. Таким образом, кажущаяся адсорбация меняет знак в полном концентрационном интервале. Это соответствует наблюдениям Бартеля и его сотрудников на активном угле в случае адсорбации смесей: бензол-метиловый спирт и бензол-этиловый спирт.

Если предположить, что смесь регулярна, и принять еще во внимание соизмеримую со значением разницу между потенциалами взаимодействия двух компонентов с адсорбентом, то обогащение компонента с бóльшим взаимодействием является вообще гораздо больше, и изменение знака адсорбции передвигается к более большим молярным долям этого компонента, отрицательная же адсорбция скоро становится практически незаметной.

BEMERKUNGEN ZUR ADSORPTION DER KOMPONENTEN BINÄRER FLÜSSIGKEITSGEMISCHE

G. Schay

(Lehrstuhl für physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 15. Juni 1955.

Zusammenfassung

Auf Grund der thermodynamischen Theorie idealer und regulärer Flüssigkeitsgemische scheint es möglich, prinzipielle Berechnungen durchzuführen über den Vorgang der Adsorption der einzelnen Komponenten von Flüssigkeitsgemischen an der Oberfläche fester Adsorbentien, bzw. über das Mass in welchem die Zusammensetzung der an die Oberfläche grenzenden Schicht von der des Flüssigkeitsinnern abweicht. Auf Grund der Annahme, wonach die Nähe einer festen Oberfläche die Aktivität einer jeden Komponente um einen für sie charakteristischen Faktor herabsetzt, folgt im Fall idealer Gemische, dass, unabhängig vom Mischungsverhältnis, in der Oberflächenschicht durchaus jene Komponente angereichert wird, die stärkere Wechselwirkung mit der Oberfläche aufweist. Der Molenbruch in der Oberflächenschicht als Funktion des Molenbruchs in der Flüssigkeit wird in diesem Fall durch eine Kurve vom LANGMUIRschen Typ beschrieben, deren anfängliche Richtungstangente durch den mit der Differenz der Wechselwirkungspotentiale gebildeten BOLTZMAN-Faktor gegeben ist.

Nimmt man an, dass die Regeln der regulären Mischungen für die Flüssigkeit gelten, hingegen das Potential der Wechselwirkung beider Komponenten mit dem Adsorbenten praktisch gleich gross ist, so ergibt sich bei positiven Abweichungen von dem idealen Verhalten, dass die Zusammensetzung eines äquimolaren Gemisches auf der Oberfläche unverändert bleibt, während auf beiden Seiten dieses Zusammensetzungspunktes immer die Komponente mit dem kleineren Molenbruch sich anreichert. Die scheinbare Adsorption erleidet demgemäss in der Mischungsreihe einen Vorzeichenwechsel. Diese Tatsache ist in vollem Einklang mit den z. B. von BARTELL und Mitarbeitern an Aktivkohle bei Gemischen Benzol-Äthanol sowie Benzol-Methanol beobachteten Erscheinungen. Wenn — nebst der Annahme der Regularität — auch noch ein mit RT vergleichbarer Unterschied zwischen dem Potential der Wechselwirkung der Komponenten mit dem Adsorbenten berücksichtigt wird, so zeigt die Komponente mit der stärkeren Wechselwirkung allgemein eine wesentlich höhere Anreicherung, und der Vorzeichenwechsel in der Adsorption wird mit der Erhöhung des Unterschiedes rasch gegen die höheren Molenbrüche dieser Komponente verschoben, so dass die negative Adsorption bald praktisch unbemerkbar wird.

Prof. Dr. Géza SCHAY Budapest, XI., Sztoczek u. 2.

BEITRAG ZUR HYDROLYSE DES SCHWEFELS UND ZUR CHEMIE DER POLYSULFIDE

E. SCHULEK, E. KŐRÖS und L. MAROS

(Institut für analytische und anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 4. September 1955*

Wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Apparat (Vgl. Abb. 1.) fein gepulverter Schwefel mit Wasser gekocht, so wird nach verhältnismässig kurzer Zeit der untere Teil des Kühlers von einem feinen weissen Schwefelbelag überzogen. Lässt man nun das Wasser des Rückflusskühlers ab, hält man allein den zum Rückflusskühler parallel geschalteten zweiten vertikalen Kühler in Betrieb, und das aus dem Schwefel und Wasser bestehende Gemisch weiter im Sieden, so verschwindet bald der im Rückflusskühler abgelagerte Schwefelbelag und erscheint an der Wand des zweiten, in Betrieb gehaltenen Kühlers wieder. Gleichzeitig kann im Destillat Schwefelwasserstoff und im Destillierkolben schwefelige Säure nachgewiesen werden.

Der Grund für diese seit langem her bekannte und bei Siedetemperatur deutlich wahrnehmbare, jedoch bisher kaum geklärte Erscheinung [1] ist in der Hydrolyse des Schwefels zu suchen, obschon nach JONES [2] in geringem Masse auch des Schwefel mit dem Wasserdampf überdestilliert. Von CALCAGNI [3] wird die Hydrolyse des Schwefels — ohne jedoch die Erscheinung beschrieben zu haben — durch die folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben :

$$3\,S + 2\,H_2O = SO_2 + 2\,H_2S \qquad (1)$$

Diese Gleichung stimmt mit den Ergebnissen der von GELIS [4] und MYERS [5] schon viel früher in einem Bombenrohr, bei 400° durchgeführten Versuchen gut überein. Über 400° zerfällt der Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasserstoff, und so ergeben sich als Reaktionsprodukte allein SO_2 und H_2.

Von MYERS [6] wird die zwischen dem Schwefel und Wasserdampf verlaufende Reaktion durch die folgende Gleichung beschrieben :

$$3\,H_2O + 4\,S = H_2S_2O_3 + 2\,H_2S \qquad (2)$$

Genannter Autor bemerkt aber, dass im Laufe der Reaktion auch mit der Entstehung von Schwefelverbindungen komplizierterer Zusammensetzung ($H_2S_5O_6$) gerechnet werden muss. Ähnliches lässt sich aus der Arbeit von CROSS

* Vorgetragen von E. SCHULEK am 26. Mai 1955.

und HIGGIN [7] entnehmen, worin der Verlauf der primären Reaktion durch die Gleichung (1) beschrieben wird. Nach ZIELER [8] reagieren der im Bombenrohr auf 150° erhitzte Wasserdampf und der Schwefel miteinander nach der Reaktionsgleichung (2). Die zwischen dem Schwefel und Wasserdampf vor sich gehende Reaktion wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert des Mediums durch CHERBULIEZ und WEIBEL [9] untersucht. In einem neutralen Medium und unter 100° wurden von diesen Autoren ähnliche Resultate erhalten. Unter pH 5 zersetzt sich das Thiosulfat unter Bildung von Schwefel und Schwefeldioxyd. Nach den Untersuchungen von SCHULEK und KŐRÖS [10] soll über pH 7, bei pH 9, schon auch mit der Bildung von Polysulfiden gerechnet werden. Nach LEWIS, RANDALL und BICHOWSZKY [11] stellt sich bei Temperaturen von ungefähr 100—200° zwischen dem Schwefel und dem Wasserdampf im Sinne der Reaktionsgleichung (1) ein Gleichgewicht ein. Später wurde der Schwefel von BICHOWSZKY [12] mit einem grossen Überschuss an Wasser 60 Tage lang in einem Quarzrohr bei einer Temperatur von 260° reagieren gelassen. Nach den Untersuchungen dieses Forschers kann die totale Umsetzung des Schwefels durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:

$$4\,S + 4\,H_2O = 3\,H_2S + H_2SO_4 \qquad (3)$$

Es kann im allgemeinen festgestellt werden, dass die Arbeiten über die Hydrolyse des Schwefels an der Anzahl äusserst gering sind. In einzelnen Arbeiten von verwandtem, jedoch nicht identischem Gegenstand tauchen die auf den Mechanismus der Hydrolyse bezüglichen Daten als durch quantitative Untersuchungen nur ungenügend unterstützten Vorstellungen auf. Ausser den vorerwähnten Arbeiten sollen noch die Arbeiten von BASSETT und DURRANT [13] und die von MARTIN [14] erwähnt werden. Genannte Autoren meinen, die primäre Reaktion könne durch Gleichung (4) beschrieben werden. Nach der Ansicht dieser Autoren werden die Reaktionsprodukte H_2S und H_2SO_2 in saurer Lösung zu Sulfit, Schwefel und Sulfid, in alkalischer Lösung dagegen zu Polysulfid und Thiosulfat umgesetzt. Von GRÜNERT [15] wird die primäre Entstehung von H_2SO_2 [Gleichung (1)] für die wahrscheinlichste gehalten, wobei im Verlaufe der weiteren Reaktionen Polythionate gebildet werden.

Nach HEINZE [16] erscheint im Laufe der Reaktion zwischen Schwefel und Wasserdampf als Primärprodukt H_2SO, während nach GABTIER [17] als Primärprodukte $H_2S_2O_2$ und H_2S erscheinen. Die im Verlauf der in der Einleitung beschriebenen Versuche beobachtete Schwefelausscheidung und die bei dem relativ niedrigen pH-Wert (ungefähr 9) — bei dem der Schwefelwasserstoff aus dem Reaktionsmedium schon ausgekocht werden kann — beobachtete Bildung von Polysulfid legten den Gedanken nahe, dass die die Hydrolyse des Schwefels deutende Reaktionsgleichung (1) in die folgenden Teilgleichungen aufgespaltet werden kann:

$$2\,S + 2\,H_2O = H_2S + H_2SO_2 \tag{4}$$

$$2\,H_2SO_2 = SO_2 + S + 2\,H_2O \tag{5}*$$

bzw. über pH = 7:

$$2\,H_2SO_2 = S_2O_3^{--} + H_2O + 2\,H^+ \tag{6}$$

Die Richtigkeit dieser Auffassung wird unserer Meinung auch durch die Beobachtung bestätitgt, dass ein Ag_2SO_3-Niederschlag, mit einer wässerigen Schwefelsuspension geschüttelt, schon in der Kälte, bei Siedehitze jedoch rasch unter Bildung von Ag_2SO_4 reagiert. Der Verlauf der Reaktion ist also im wesentlichen identisch mit der zwischen den Silberionen und Thiosulfationen verlaufenden Reaktion (7 und 8).

$$2\,Ag^+ + SO_3^{--} + S + H_2O = Ag_2S + SO_4^{--} + 2\,H+ \tag{7}$$

$$2\,Ag^+ + S_2O_3^{--} + H_2O = Ag_2S + SO_4^{--} + 2\,H^+ \tag{8}$$

Durch die SO_3^{--} Ionen wird die reduzierende Wirkung des Silbers auf den Schwefel in hohem Masse beschleunigt, somit ist es zu erwarten, dass Silberion selbst durch die in der Gleichung (4) verkommende Sulfoxylsäure nicht reduziert wird, da die durch die Gleichung (6) angedeute Reaktion, die Disproportionierung der Sulfoxylsäure, momentan vor sich geht. Diese unsere Annahme wird auch durch die Tatsache unterstützt, dass das Silberion nach unseren Versuchen in der Kälte und in neutralem oder schwach saurem Medium durch das Natriumdithionit nur teilweise reduziert wird, und dass das letztere mit dem Silberion im Sinne der folgenden Gleichung reagiert:

$$2\,S_2O_4^{--} + 2\,H_2O + 2\,Ag^+ = SO_4^{--} + 2\,H_2SO_3 + Ag_2S \tag{9}$$

Auf Grund dieser Vorstellungen und bei Zuhilfenahme der richtungsbestimmenden Wirkung des Silberions auf die Hydrolyse des Schwefels wurde ein Gemisch aus fein gepulvertem Schwefel und einer in der Gegenwart von Phenolrot als Indikator vorsichtig neutralisierten, verdünnten $AgClO_4$-Lösung in einem in der Einleitung beschriebenen und mit Rückflusskühler versehenen Destillierapparat (Vgl. Abb. 1) lebhaft gekocht, wobei der Apparat von einem auch von Spuren des Sauerstoffes sorgfältig gereinigten Stickstoffstrom durchströmt wurde. Das Reaktionsgemisch, in dem bald ein schwarzer Niederschlag erschien, wurde nach Verlauf von drei Stunden in Stickstoffstrom abkühlen gelassen. Es sei dabei bemerkt, dass die Schwefelausscheidung in dem Rückflusskühler auch nach dreistüdigem Kochen äusserst gering war.

* Werden Rongalit-Kondensate in saurem Medium in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht, so scheidet an der Wand des Rückflusskühlers Schwefel in Form eines weissen Belages aus.

Es war von vornherein nicht auszuschliessen, dass der gebildete schwarze Niederschlag infolge der möglichen Reduktion der Silberionen auch metallisches Silber enthielt. Die stattgefundenen Reaktionen können nämlich in zweierlei Weise wiedergegeben werden:

I. $4\,S + 4\,H_2O = 2\,H_2S + 2\,H_2SO_2$

$2\,H_2SO_2 = S_2O_3^{--} + H_2O + 2\,H^+$

$2\,H_2S + 4\,Ag^+ = 2\,Ag_2S + 4\,H^+$

$S_2O_3^{--} + 2\,Ag^+ = Ag_2S_2O_3$

$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + SO_4^{--} + 2\,H^+$

II. $4\,S + 4\,H_2O + 6\,Ag^+ = 3\,Ag_2S + SO_4^{--} + 8\,H^+$ (10)

$3\,S + 3\,H_2O = 2\,H_2S + H_2SO_3$

$2\,H_2S + 4\,Ag^+ = 2\,Ag_2S + 4\,H^+$

$H_2SO_3 + 2\,Ag^+ = Ag_2SO_3 = 2\,H^+$

$Ag_2SO_3 + H_2O = 2\,Ag + SO_4^{--} + 2\,H^+$

$3\,S + 4\,H_2O + 6\,Ag^+ = 2\,Ag_2S + 2\,Ag + SO_4^{--} + 8\,H^+$ (11)

Aus den unter I. und II. ausführlich beschriebenen und den in den Gleichungen (10) und (11) zusammengefassten Reaktionen lassen sich folgende Verhältniszahlen (Ag^+/H^+, SO_4^{--}/H^+, S^{--}/Ag^+) berechnen:

	Ag^+/H^+	SO_4^{--}/H^+	S^{--}/Ag^+
Aus Gl. I.(10)	0,75	0,125	0,50
Aus Gl. II.(11)	0,75	0,125	0,33

Tabelle I

Ag^+/H^+			SO_4^{--}/H^+			S^{--}/Ag^+		
Erwarteter	Gemessener		Erwarteter	Gemessener		Erwarteter	Gemessener	
	Einzel-	Mittel-		Einzel-	Mittel-		Einzel-	Mittel-
Wert			Wert			Wert		
$\frac{6,00}{8,00}=0,75$	0,74 0,75 0,74 0,76	0,748	$\frac{1,00}{8,00}=0,125$	0,128 0,123 0,121	0,126	$\frac{1,00}{2,00}=0,50$*	0,52	0,53
						$\frac{1,00}{3,00}=0,33$**	0,54	

* Nach Gleichung (10).
** Nach Gleichung (11).

Auf Grund dieser Zahlenwerte kann entschieden werden, welcher Reaktionsverlauf der wahrscheinlichere ist. Die Ergebnisse der recht mühsamen Analysen

sind nach den Angaben der Tabelle die folgenden :

$$Ag^+/H^+ = 0{,}748, \qquad SO_4^{--}/H^+ = 0{,}126, \qquad S^{--}/Ag^+ = 0{,}53$$

Diese Zahlenreihe und die beschriebene (im Grossteil die Zersetzung der H_2SO_2 begleitende) Schwefelausscheidung spricht für die unter I beschriebene und in der Gleichung (10) zusammengefasste Rekationsreihe. Der unmittelbarste Beweis jedoch, namentlich die Isolierung der Sulfoxylsäure (in Form von Rongalit oder Co-Sulfoxylat, etc.) blieb einstweilen ohne Erfolg.

*

Parallel mit der Hydrolyse des Schwefels wurden auch die Bedingungen der Entstehung der Polysulfide aus elementarem Schwefel in alkalischen wässerigen Lösungen wiederholt eingehend studiert, da sich hierbei eine Analogie zur Hydrolyse des Schwefels erwarten liess. Diese Reaktion kann durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden :

$$(4 + 2x)S + 6\ OH^- = 2\ (S \cdot S_x)^{--} + S_2O_3^{--} + 3\ H_2O^* \qquad (12)$$

Die Untersuchungen wurden in Stickstoffstrom durchgeführt. In unserer ersten Untersuchungsreihe wurde mit einem Überschuss an Lauge gearbeitet. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur völligen Lösung des Schwefels erhitzt. Es wurden aus den Daten der Analysen der Verhältnis von Polysulfidschwefel und Sulfidschwefel (S_x/S^{--}), ferner das Verhältnis von Sulfidschwefel und Thiosulfatschwefel (S^{--}/S_2O_3) berechnet. Das erste Verhältnis wurde ungefähr 2 : 1 gefunden, was für die Bildung von S_3^{--}-Ionen spricht. Das zweite Verhältnis verschob sich anstatt des erwarteteten Wertes 1 : 1 stark in der Richtung der Thiosulfatbildung. Der Grund hierfür wird in Zusammenhang unserer später zu beschreibenden Versuche besprochen.

In der zweiten Versuchsreihe wurde mit einem Überschuss an Schwefel gearbeitet. Die Reaktionsgemische wurden in mehreren Versuchen verschieden lang erhitzt. Das in Stickstoffstrom abgekühlte Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoff filtriert, und das Filtrat unter Pentan aufbewahrt. In dieser Versuchsreihe ergab sich das Verhältnis S_x/S^{--} in natronalkalischem Medium zu 3,83, in kalialkalischen Medium zu 3,77, und in dem mit Bariumhydroxyd alkalisch gemachten Medium zu 3,97. Für das Verhältnis $S^{--}/S_2O_3^{--}$ wurde in dieser Versuchsreihe einen noch grössere Abweichung von dem theoretischen Wert gefunden.

*

* Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die in verschiedenen Bindungen vorhandenen Schwefelmengen bestimmt, und die Analyse wurde auch durch die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes kontrolliert. Die hierfür angewandte analytische Methode wurde schon in einer früheren Mitteilung angegeben.

Es wurde im Laufe dieser Untersuchungen beobachtet, dass während der Reaktion Schwefelwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entweicht, wobei sich das Reaktionsgemisch nach und nach entfärbt. Die entfärbte Lösung enthielt den Angaben der Analyse gemäss ausser Spuren von Sulfationen allein Thiosulfat. Auf Grund unserer Beobachtungen stellt also das Polysulfid in der Schwefel-Laugen-Reaktion nur ein Übergangsprodukt dar. Der Polysulfidschwefel wird als lose gebundener Schwefel hydrolysiert, und von den Produkten dieser Hydrolyse kann der Schwefelwasserstoff ausgekocht werden, während das Thiosulfat in unveränderter Form zurückbleibt. Als Folge dessen nimmt der Wasserstoffexponent der Versuchslösung allmählich ab, und der pH-Wert des Reaktionsgemisches fällt allmählich von 9,5—10 auf 6,5, den pH-Wert der Thiosulfatlösung zurück. Die Schwefelwasserstoffbildung kann auch beim Kochen der stark alkalischen (pH = 13) Trisulfidlösungen in Stickstoffstrom beobachtet werden.

Mit Rücksicht auf diese Befunde wird die zwischen dem Schwefel und den Hydroxylionen vor sich gehende Reaktion durch die Gleichung:

$$12\,S + 6\,OH^- = 2\,(S \cdot S_4)^{--} + S_2O_3^{--} + 3\,H_2O$$

und die Hydrolyse durch die Gleichung:

$$2\,(S \cdot S_4)^{--} + 6\,H_2O = 2\,S_2O_3^{--} + 6\,H_2S$$

wiedergegeben, und so lässt sich der volle Umsatz durch die folgende Summenreaktion darstellen:

$$4\,S + H_2O + 2\,OH^- = S_2O_3^{--} + 2\,H_2S \qquad (13)$$

Wir bemerken dabei, dass unsere Annahmen durch die Totalanalyse der Reaktionsprodukte (Schwefelwasserstoff und die Schwefelverbindungen der zurückgebliebenen Lösung), die durch verschieden lang andauerndes Sieden der Alkalipentasulfide genau bekannter Zusammensetzung in Stickstoffstrom erhalten wurden, vollauf bestätigt wurden (siehe Tabelle II).

Tabelle II

Reaktions dauer Stund.	S^{--}-Schwefel mg/ml	S^{--}-Schw. entwichen mg/ml	S_X-Schw. mg/ml	$S_2O_3^{--}$-Schw. mg/ml	Ges. Schw. mg/ml	$\frac{S_\lambda}{S^{--}}$
0	3,20	—	12,90	4,32	20,42	4,0
1,5	3,13	(0,4)*	12,30	4,61	—	3,9
3	1,02	6,65	3,80	9,22	20,68	3,7

* Gefolgerter Wert. Abweichung in Gesamtschwefel: 1,3%.

In Laufe unserer weiteren Kontrollversuche wurde ein Gemisch aus Schwefel und überschüssiger Lauge in Stickstoffatmosphäre, in Bombenrohr bei 200—220° (unter 16—24 at.) bis zur völligen Entfärbung der Lösung erhitzt. In der erkalteten Lösung waren nur Sulfid und Thiosulfat vorhanden, deren Verhältnis ($S_2O_3^{--}/S^{--}$) anstatt des erwarteten Wertes von 1,—1,09 betrug Wurde eine Natriumsulfidlösung (unter Pentan) dialysiert, so nahm mit dem Fortschreiten der Dialyse der Pentasulfidgehalt der Lösung dem Verhältnis entsprechend zu. Bei Fortsetzung der Dialyse konnte eine Schwefelausscheidung beobachtet werden. Es sei schliesslich erwähnt, dass nach den Dialyse-Versuchen kann durch die Na_2S-Lösung nur soviel Schwefel stabil gelöst werden, wie es der Formel Na_2S_5 entspricht (Tabelle III).

Tabelle III

Zeitdauer der Dialyse Stunden	S_x-Schwefel/S^{--}-Schwefel		
	I.*	II.*	III.**
0	1,93	2,09	2,17
1	2,18	—	—
1,5	2,55	—	—
2,0	2,76	—	—
5,5	—	3,71	5,41***
6,5	—	3,92	—
7,0	—	zersetzt	5,69***

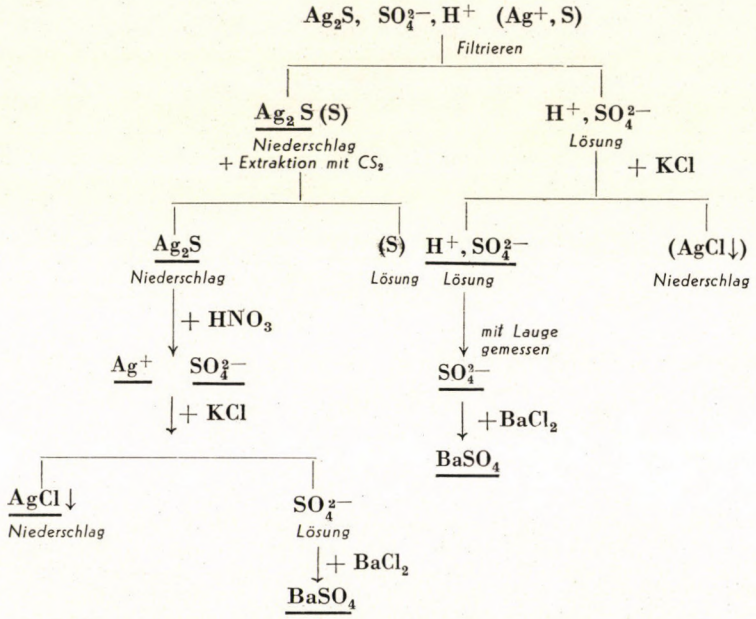
* Aus Na_2S—S bereitete Lösung.
** Aus NaOH (im Überschuss) — aus S bereitete Lösung.
*** Die im Eisschrank unter Pentan aufbewahrte Lösung zersetzte sich unter Schwefelausscheidung im 5—6 Stunden.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, dass auch der Bildung der Polysulfide eine Hydrolyse des Schwefels vorausgeht, die nach aller Wahrscheinlichkeit durch die Reaktionsgleichungen (1) und (2) bzw. (4) und (5a) beschrieben werden kann. Das entstehende Sulfid tritt wiederum mit dem noch nicht hydrolysierten Schwefel unter Bildung von Polysulfid in Reaktion. Der Polysulfid-Schwefel wird hingegen weiter hydrolysiert und zu Sulfidschwefel und Thiosulfatschwefel disproportioniert.

Beschreibung der Versuche

Die Hydrolyse des Schwefels bzw. die der Alkalipolysulfide wurde in dem in Abb. 1 dargestellten Apparat, in einem sogar von Spuren des Sauerstoffes gereinigten Stickstoffstrom studiert. Der aus der Stahlflasche ausströmende Stickstoffstrom wurde durch die mit einem Glasfilter G 3 versehene Jenaer Gaswaschflasche (1), sodann durch ein ungefähr 300 mm langes Quarzrohr von 10 mm innerem Durchmesser (2) geführt. Nach dem Quarzrohr, durch Vermittlung eines Glashahnes, folgten dann, wie aus der Abbildung ersichtlich, die in zwei Reihen angeordneten Gaswäscher (3, 4, 5, 6). Die Gaswäscher wurden miteinander durch Hülsen mit Normalschliff, die Wäscher mit den ovalen Reaktorkolben (7) von ungefähr 50 ml Inhalt ebenfalls mit Schliff verbunden. In dem Kolben war eine, bis zum Boden reichende und mit

einem Zweiweghahn versehene Kapillare eingeschmolzer. In den Hals des Reaktorkolbens war ein Rückflusskühler eingeschliffen, der sich an einen zweiten Rückflusskühler ähnlicher Dimension anschloss. An das untere Ende dieses Rückflusskühlers schlossen sich in der aus der Abbildung ersichtlichen Anordnung die Kugelrohre (8, 9, 10) ebenfalls durch Normalschliffe an. Die Schliffe wurden im allgemeinen durch Hülsen mit Normalschliffen verbunden, wodurch die Steifheit des Systems verringert wurde. Alle Schliffe wurden mit etwas Vaseline gedichtet.



Übersicht 1

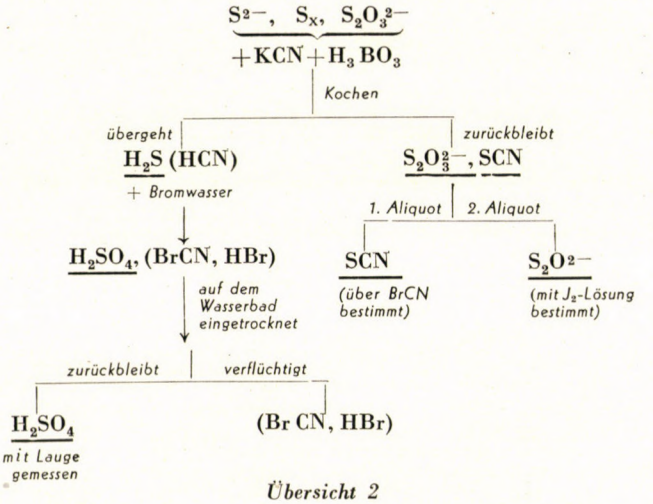
Zum Zurückhalten der in Stickstoff vorhandenen Sauerstoffspuren wurde der mit Glasfilter versehene Gaswaschflasche (1) mit ungefähr 50 ml einer Lösung beschickt, die 5% Natronlauge, 10% Natriumdithionit und 5% Pyrogallol enthielt. In das Quarzrohr wurde zwischen zwei aus Platinbloch gedrehten Stopfen in einer Länge von ungefähr 10 cm Glasschrot gestreut, das 15% $MnCO_3 \cdot 2\,H_2O$ enthielt, und das Rohr mit Hilfe eines Widerstandsdrahtes auf ungefähr 250° erhitzt (18). Der mit dieser Einrichtung gereinigte Stickstoff erwies sich als vollständig sauerstofffrei. Die zur Untersuchung der Hydrolyse des Schwefels dienende Versuchsanordnung war die folgende: Die Gaswaschflaschen (3) und (4) wurden ausgeschaltet. In der Gaswaschflasche (5) wurden 10—15 ml Wasser, in den Wäscher (6) 10—15 ml einer ungefähr 1 m $AgClO_4$-Lösung* gefüllt.

In der Reaktorkolben wurde sodann aus Schwefelkohlenstoff umkristallisierter und fein gepulverter Schwefel gesetzt. Die Zehnkugelrohre (8, 9, 10) wurden mit einer ungefähr 0,01 molaren $AgNO_3$-Lösung bzw. mit einer mit 4—5 Tropfen einer 0,1 n $KMnO_4$-Lösung versetzten schwach alkalischen wässerigen Lösung gefüllt. Die Kühler wurden an die Wasserleitung geschlossen. Nach Vertreibung der Luft aus dem System durch einen Stickstoffstrom wurde durch Umkippen des Wäschers (6) dessen Inhalt ($AgClO_4$) in den Reaktorkolben gepresst. Das Reaktionsgemisch schwärzte sich langsam schon in der Kälte, in der Wärme bzw. bei gelindem Sieden erfolgte, jedoch diese Schwärzung sehr rasch, als Zeichen dafür, dass der Schwefel mit den Silberionen in Reaktion trat. Nach 5—6 stündigem Kochen wurde das Reaktionsgemisch in Stickstoffstrom abgekühlt, und in der Übersicht 1 schematisch angegebenen Weise analysiert. Wie es schon eingangs erwähnt wurde, konnte keine Änderung in der Zehnkugelrohre be-

* Eine 0,1 m $AgOOCCH_3$-Lösung wurde mit einem geringen Überschuss an Perchlorsäure zur Trockene eingedampft, der mit Wasser benetzte trockene Rückstand mehrere Male eingeengt und das mit Wasser aufgenommene $AgClO_4$ neben Phenolrot neutralisiert.

obachtet werden. Dies spricht dafür, dass sich die zwischen dem Schwefel und Wasser vor sich gehende und bis zu einem gewissen Grad durch die Silberionen gesteuerte Reaktion in dem Reaktorkolben abspielt. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen wurden in Tab. I zusammengefasst.

Die Hydrolyse der Polysulfide wurde in dem in Abb. 1 schematisch dargestellten Apparat, in der folgenden Anordnung studiert: Die Reservewaschflasche (3) wurde leer gelassen, während



Übersicht 2

in den Wäscher (4) ungefähr 20 ml Pentan gegossen wurde. Die Wäscher (5) und (6) wurden mit Wasser gefüllt. Die Zehnkugelrohre (8, 9, 10) enthielten ein mit 3% Wasserstoffperoxyd versetzte 5%-ige Natronlauge. Der Reaktorkolben (7) wurde bis zur Entlüftung des ganzen Apparates leer gelassen. Nach der Entlüftung wurde der Reaktorkolben des mit Stickstoffgas gefüllten Apparates geöffnet, sodann gleich umkristallisierter, fein gepulverter Schwefel und fester NaOH, bzw. in einem anderen Versuch eine abgewogene Menge Schwefel und $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ eingebracht. Der Apparat wurde sodann rasch zusammengestellt, und die Luft durch einen Stickstoffstrom wieder vertrieben. Es wurde dann durch Umkippen des Wäschers (5) luftfreies Wasser in den Reaktorkolben gepresst. Der Schwefel wurde durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, und die so bereitete Polysulfidlösung bie ständigem Stickstoffstrom in lebhaftem Sieden gehalten. Die Kühler wurden während der

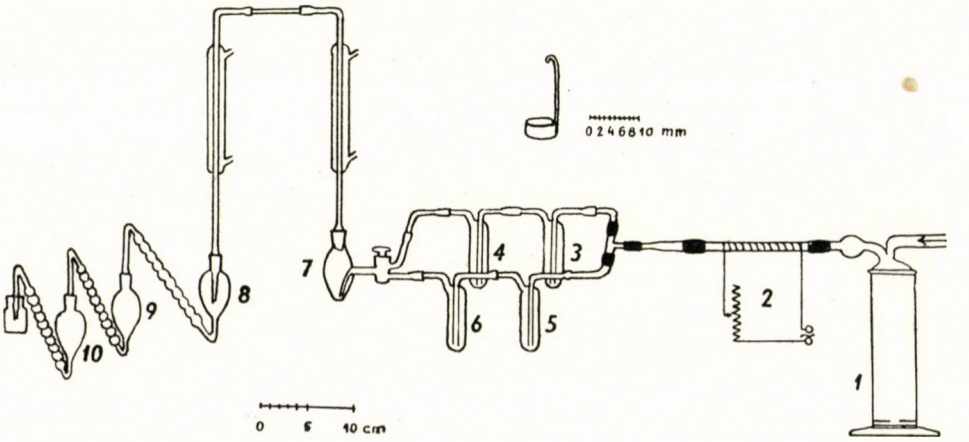


Abb. 1

Versuche stets im Betrieb gehalten. Während der einzelnen Versuche wurden die Reaktionsgemische verschieden lang gekocht (siehe Tab. II) und sodann in Stickstoffstrom abkühlen gelassen. Es wurde nach dem Erkalten durch Umkippen des Wäschers (4) in den Reaktorkolben Pentan eingebracht, und das Reaktionsgemisch mit einer auf der Oberfläche schwimmenden Pentanschicht von der Luft versperrt. Das so vorbereitete Reaktionsgemisch wurde nach dem in der Übersicht 2 schematisch dargestellten Analysengang gemäss analysiert.

Die Inhalte der Zehnkugelrohre wurden vereinigt und die durch Oxydation des Schwefelwasserstoffes erhaltene Schwefelsäure nach L. W. WINKLER in Form von $BaSO_4$ gravimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tabelle II zusammengefasst.

Die auf verschiedene Art hergestellten und sorgfältig analysierten Natriumpolysulfidlösungen wurden auch einer Dialyse unterzogen. Wir benutzten dabei einen von Frau E. KŐRÖS modifizierten und an anderer Stelle beschriebenen geschlossenen Dialysierapparat nach BRINTZINGER, in dem während der Dialyse die Lösungen vor Luft durch eine Pentanschicht geschützt wurden. Die im Laufe der Versuche verschieden lang dialysierten Lösungen wurden nach Übersicht 2 analysiert und die Versuchsergebnisse in Tab. III zusammengefasst.

Wir sprechen der Ungarischen Akademie der Wissenschaften unseren Dank für die materielle Unterstützung aus, die unsere jahrelang andauernden Untersuchungen ermöglichte.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen wird die zwischen Schwefel und siedendem Wasser vor sich gehende Reaktion durch die folgende Reaktionsgleichung beschreiben:

$$2\,S + 2\,H_2O = H_2S + H_2SO_2 \qquad (4)$$

Die momentane Zersetzung der H_2SO_2 kann unter pH 7 durch die Reaktionsgleichung

$$2\,H_2SO_2 = SO_2 + S + 2\,H_2O \qquad (5)$$

und über pH 7 durch die Gleichung

$$2\,H_2SO_2 = S_2O_3^{--} + 2\,H_2O + 2\,H^+ \qquad (6)$$

charakterisiert werden. Die Bildung der Polysulfide wird durch die gleiche Hydrolyse des Schwefels eingeleitet, jedoch bleibt die Zersetzung der $S_2O_3^{--}$-Ionen in diesem Falle aus. Der unverändert gebliebene Schwefel wird durch das gebildete Sulfid als Polysulfid aufgelöst. Das lose gebundene Polysulfid kann in wässriger Lösung höchtens als S_5^{--} stabil bestehen. Der Polysulfidschwefel wird beim Sieden allmächlich weiter hydrolysiert. Diese Hydrolyse kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$2\,(S \cdot S_4)^{--} + 6\,H_2O = 2\,S_2O_3^{--} + 6\,H_2S \qquad (14)$$

Dementsprechend stellt das in der zwischen dem Schwefel und der Lauge stattfindenden Reaktion gebildete Polysulfid lediglich ein Übergangsprodukt dar.

Um den Ablauf der hydrolytischen Reaktion eingehender zu studieren, wurde auch die durch die Silberionen gesteuerte Hydrolyse eingehend untersucht.

ДАННЫЕ К ГИДРОЛИЗУ СЕРЫ И К ХИМИИ ПОЛИСУЛЬФАТОВ

Э. Шулек, Э. Кёрёш и Л. Марош

(Кафедра неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 4 сентября 1955 г.

Резюме

На основании проведенных авторами исследований гидролитическая реакция, происходящая между серой и кипящей водой, может быть описана следующими уравнениями:

Ergänzung zu Seite 300 des Bandes 10

LITERATUR

1. GMELINS Handbuch der anorg. Chemie 8. Auflage, System Nummer 9, Teil A. Lief. 3. S. 692 (Verlag Chemie) 1953.
2. J. JONES: Mem. Pr. Manchester lit. phil. Soc. **56**, Nr. 14, 1 (1911—12).
3. G. CALCAGNI: Gaz. Chemie Ital. **65**, 559 (1935).
4. I. GELIS: C. R. **56**, 1014 (1863).
5. J. MYERS: Liebigs. Ann. **159**, 124 (1871).
6. J. MYERS: J. pr. Chem. **108**, 23 (1922).
7. C. F. CROSS, A. HIGGIN: J. Chem. Soc. **35**, 249 (1879).
8. H. ZIELER: Z. anorg. Ch. **162**, 187 (1927).
9. E. CHERBULIEZ, R. WEIBEL: Helv. Chim. Acta **19**, 796 (1936).
10. E. SCHULEK, E. KŐRÖS: Acta Chim. Hung. **3**, 111 und 125 (1953).
11. G. N. LEWIS, M. RANDALL, F. R. v. BISCHOWSKY: J. Am. Chem. Soc. **40**, 356 (1918).
12. F. R. v. BICHOWSKY: J. Am. Chem. Soc. **44**, 116 (1922).
13. H. BASSETT, R. G. DURRANT: J. Chem. Soc. **1927**, 1402.
14. H. MARTIN: J. agric. Sci. **20**, 32 (1930).
15. E. GRÜNERT: J. pr. Ch. (2) **122**, 58 (1929).
16. E. HEINZE: J. pr. Ch. (2) **99**, 177 (1919).
17. A. GUBTIER: Z. anorg. Ch. **152**, 167 (1926).
18. E. SCHULEK, E. PUNGOR: Magy. Kém. Foly. **56**, 213 und 252 (1950).

$$2S + 2H_2O = H_2S + H_2SO_2 \quad (4)$$

Немедленное разложение H_2SO_2 может быть характерзовано при pH$<$ 7 уравнением :

$$2H_2SO_2 = SO_2 + S + 2H_2O \quad (5)$$

а при pH$>$ 7 уравнением :

$$2H_2SO_2 = S_2O_3^{--} + 2H_2O + 2H^+ \quad (6)$$

Образование полисульфатов начинается таким же гидролизом серы, но разложения иона $S_2O_3^{2-}$не имеет места. Неизменная сера растворяется в образованном сульфиде как полисульфид. Малосвязный полисульфид в водном растворе может существовать устойчиво по крайней мере S_5'' Полисульфидная сера при кипячении медленно гидролизуется. Этот гидролиз описывается уравнением :

$$2(S \cdot S_4)^{--} + 6H_2O = 2S_2O_3^{--} + H_2S \quad (14)$$

Следовательно, полисульфид, образованный при реакции между щелочью и серой, является лишь промежуточным продуктом.

С целью более основательного изучения хода гидролитической реакции авторами подробно исследован и гидролиз направляемый ионами серебра.

DATA ON THE HYDROLYSIS OF SULPHUR AND THE CHEMISTRY OF POLYSULPHIDES

E. Schulek, E. Kőrös and *L. Maros*

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

Received September 4, 1955

The hydrolytic reaction taking place between sulphur and boiling water was studied and described by the following equations :

$$2\,S + 2\,H_2O = H_2S + H_2SO_2 \quad (4)$$

and further at pH values below 7, due to the momentaneous decomposition of H_2SO_2 :

$$2\,H_2SO_2 = SO_2 + S + 2\,H_2O \quad (5)$$

and, at pH values above 7, respectively,

$$2\,H_2SO_2 = S_2O_3^{2-} + 2\,H_2O + 2\,H^+ \quad (6)$$

The formation of polysulphides is introduced by a hydrolysis of sulphur, with the difference, however, that no decomposition of $S_2O_3^{2-}$ ions take place. The produced sulphide dissolves the unchanged sulphur as polysulphide. The loosely bound polysulphide may exist in the form of a stable compound in an aqueous solution at best as S_5^{2-}. Polysulphide-sulphur when boiled undergoes to hydrolysis according to the equation :

$$2\,(S \cdot S_4)^{2-} + 6\,H_2O = 2\,S_2O_3^{2-} + 6\,H_2S \quad (14)$$

Accordingly, polysulphide formed in the reaction of alkalihydroxide and sulphur represents only an intermediate product.

To study the course of the hydrolytic reaction even in details the hydrolysis directed by silver ions was thoroughly investigated as well.

Prof. Dr. Elemér SCHULEK
Endre KŐRÖS
László MAROS
Budapest, VIII., Múzeum körút 4/b

STEPWISE ELUTION ANALYSIS FOR THE SEPARATION OF RARE EARTH METALS*

PRELIMINARY COMMUNICATION

A. ALMÁSY

(Institute for Research in the Heavy Chemical Industry, Veszprém)

Received November 29, 1955

In ion exchange chromatographic methods applied to the separation of rare earth metals, the usual technique consists in the consecutive elution of rare earth metals by complex-forming solutions (citric, lactic or nitrilotri-

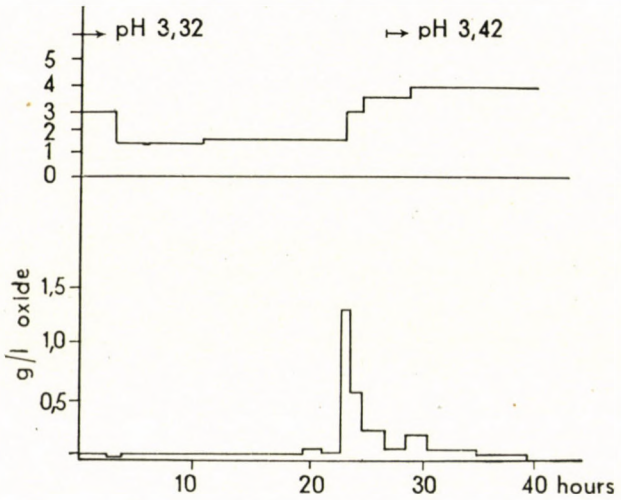


Fig. 1. Ion exchange chromatography of a natural mixture of rare earth metals. The pH value and the content of oxides of rare earth metals as functions of the time required. Column : 120 cm. long, 1 cm. in diameter ; charge : Dowex-50 (hydrogen form) ; grain size 10 000—16 900 mesch screens. Eluting solution : 5% citric acid containing 0,5% of phenol, pH values adjusted by concentrated ammonium hydroxide. Flow rate : 0,62 ml/minute

acetic acids). The pH value of the eluting solution is chosen so as to secure a separation of adequate accuracy and feasible in a few hours. KETELLE and BOYD [1] when separating the complete group of rare earth metals changed the pH value of citric acid thrice, whereas NERVIK [2] applied a gradient elution, at a rate of pH change experimentally arrived at in earlier tests.

* Presented June 15, 1956 by L. ERDEY.

In general, this method offers an adequate separation of rare earth metals provided that they are present in approximately equal quantities ; difficulties are encountered, however, with these quantities differing from each other by orders of magnitude. On the other hand, the use of an incorrect pH value in an elution results the major part of the rare earth metals without any separation (Fig. 1).

The present investigations carried out to find the optimum values of pH showed that with lactic acid the rate of elution of rare earth metals as a

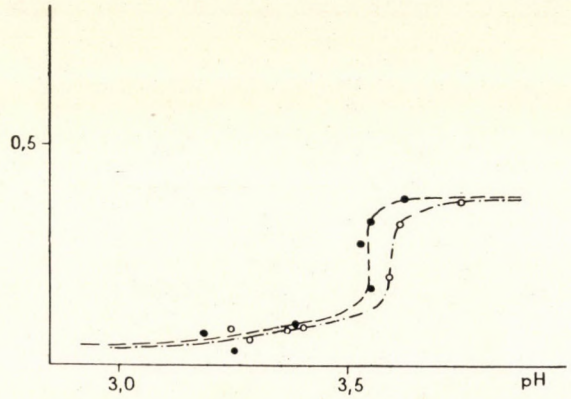


Fig. 2. Relative rates of elution (rate of eluting solution = 1) as a function of pH values. Column : 170 cm., 1 cm. in diameter ; charge : Dowex-50 (in equilibrium with the eluting solution), grain size 10 000—16 900 mesh screens. Eluting solution : 1,0 *M* lactic acid containing 0,1 mole of phenol, pH values adjusted by gaseous ammonia. Values of pH measured with a Radiometer (Copenhagen). Standards of pH : potassium hydrogen tartrate and 0,1 *N* hydrochloric acid.

○ 10 mg of Eu_2O_3
× 50 mg of Sm_2O_3

Data of elution rates refer to activity peaks obtained by indication with radioactive isotopes.

function of the pH value of the solution undergoes at a given pH asudden change the value of which is different for each rare earth metal. Fig. 2 indicates the rates of elution for europium and samarium as a function of p_H values. Obviously, such unambiguous dependance on pH values may only be obtained when all other experimental conditions are maintained identical. Investigations conducted so far showed, however, that the value of pH at which the rate of elution suddenly change is stable within the limits of experimental error. This makes it possible to arrive at a stepwise elution of mixtures of rare earth metals by the use of solutions of lactic acid—ammonium lactate of pH values chosen according to the nature of substances present.

This method was combined with radioactive indication. The sample to be tested was actived by means of a neutron source. At the stepwise elution

subsequent to a complete activity peak, the solution of a pH adjusted to the elution of the next element was added.

This way, the quantity of each rare earth metal present may be taken into account in that with solutions of pH values encouraging the elution of

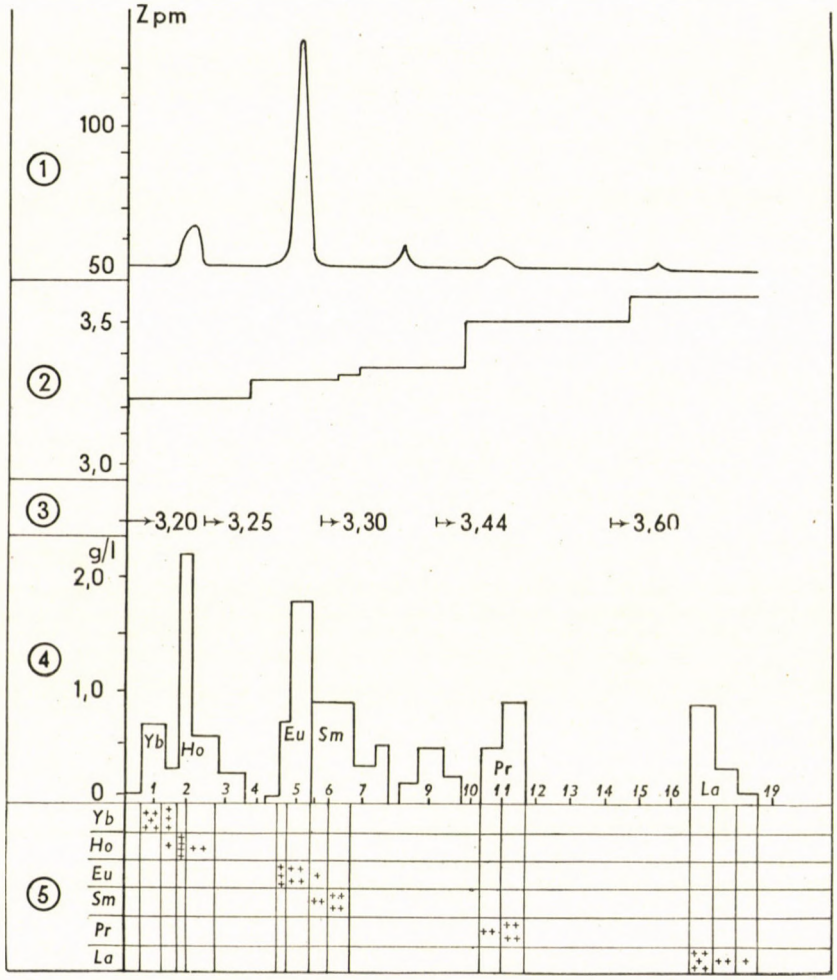


Fig. 3. Ion exchange chromatography by stepwise operation of a mixture of six rare earth metals. The activity, pH value and oxide content of the escaping solution as functions of the time of experiment. Data referring to the column and the soluting are as in Fig. 2.

1. Activity, 2. pH value of the escaping solution, 3. pH value of the eluting solution, 4. oxide content of the escaping solution, 5. results of the qualitative examination by spectrography

elements present in great quantities, elution of relatively longer duration, with those of p_H values agreeing with the elements present in small amounts, shorter elution is to be applied. Fig. 3 shows the data of an analysis carried out this way.

The application of the method to quantitative analyses will be discussed in a later paper.

Thanks are due to the State Institute for Oncology and to DR. LÁSZLÓ BOZÓKY for the activation of samples.

LITERATURE

1. B. H. KETELLE and G. E. BOYD : J. Am. Chem. Soc. **69**, 2800 (1947).
2. W. E. NERVIK : J. Phys. Chem. **59**, 690 (1955).

Andor ALMÁSY Veszprém, Victor Hugo u. 1.

EINE NEUE MATHEMATISCHE LÖSUNG DES ADDITIONSVERFAHRENS IN DER SPEKTRALANALYSE

(KURZE MITTEILUNG)

S. CSÉTI

(Materialprüfungsabteilung der M. Rákosi Werke, Budapest)

Eingegangen am 23. Januar 1956*

Es wurde in den letzten Jahren von mehreren Verfassern ein neues Verfahren ausgearbeitet, das die alltäglich benutzten, chemisch analysierten Leitproben eliminiert. Das Verfahren ist besonders bei der Analyse völlig unbekannter Proben wichtig. Der Mechanismus dieses sog. Additions-, oder leitprobenfreien Verfahrens ist der Folgende: es wird zu der zu untersuchenden Probe die bestimmende Komponente (die sicher in der Probe vorhanden ist) in zweckmässiger Konzentration addiert, ihr Spektrum hergestellt, die Schwärzungen der entsprechenden Linien photometriert und die Auswertungskurve in Kenntnis der addierten Konzentrationen konstruiert.

Einige Verfasser bestimmen die unbekannte Konzentration durch Extrapolation der Arbeitskurve — wobei sie die zur Intensitätsverhältnis $I_Z/I_G = 0$ gehörige Konzentration suchen — andere, so DUFFENDACK und WOLFE [1] zeichnen die Auswertungskurve, deren Ende naturgemäss nach oben gekrümmt ist, und suchen experimentell jenen Konzentrationswert, der die Arbeitskurve eben linear gestalten würde. PIERCE und NACHTRIEB [2] konstruieren eine vorläufige Kurve und ziehen zu dieser eine Parallele, die das Zentrum des Koordinatensystems ΔI, log c durchschneidet; der horizontale Abstand zwischen den beiden Kurven liefert den gesuchten Konzentrationswert. Zuletzt hat ADDINK [3] auf der Konferenz in Gmunden über die verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten des Additionsverfahrens berichtet.

Das Additionsverfahren beruht auf folgendem Prinzip: Es besteht zwischen der Intensität I einer Linie und der zu ihr gehörenden Konzentration c der folgende Zusammenhang:

$$I = kc^n$$

Sind die addierten Konzentrationswerte c_1, c_2, c_3 der Grössenordnung von c_x, so beeinflusst nach der Literatur die Änderung der Werte k und n den ursprünglichen Zusammenhang zwischen I und c, und so auch c_x nur innerhalb der

* Vorgelegt am 29. Juni 1956 von E. SCHULEK.

erlaubten Fehlergrenze. Bei der Bildung der Schwärzungsdifferenz $\Delta S = \gamma \log \frac{I_1}{I_2}$ fällt deswegen k weg.

Auf diesem Prinzip beruht auch die Methode von NAGY [5]. Er teilt die zu analysierende Probe in drei Teile. Der erste enthält die Zusatzsubstanz in den unbekannten c_x, der zweite in $(c_x + c_1)$, der dritte in $(c_x + c_2)$ Konzentration. Angenommen, das im Intervall der gemessenen Schwärzungen $\gamma = \text{const}$, was durch geeignete Transformation erreichbar ist, gilt (durchwegs Schwärzungsdifferenzen geschrieben) :

$$S_x = \gamma \log c_x$$
$$S_1 = \gamma \log (c_x + c_1)$$
$$S_2 = \gamma \log (c_x + c_2)$$

$$\frac{S_2 - S_x}{S_1 - S_x} = \alpha = \frac{\log \frac{c_x + c_2}{c_x}}{\log \frac{c_x + c_1}{c_x}} = \frac{\log \left(1 + \frac{c_2}{c_x}\right)}{\log \left(1 + \frac{c_1}{c_x}\right)},$$

$$\left(1 + \frac{c_1}{c_x}\right)^{\alpha} = \left(1 + \frac{c_2}{c_x}\right).$$

NAGY löst diese Gleichung graphisch.

Man könnte die graphische Lösung vermeiden, wenn z. B. $c_1 < c_x$, wodurch die linke Seite in Reihe entwickeln werden könnte. Da aber c_x unbekannt ist, und c_1 die oben erwähnten Bedingungen erfüllen muss, ist die Wahl von c_1 sehr schwierig.

Führt man die vorherigen Differenzbildungen in umgekehrter Reihe durch, so folgt

$$\frac{S_x - S_2}{S_x - S_1} = \frac{\log \frac{c_x}{c_x + c_2}}{\log \frac{c_x}{c_x + c_1}} = \frac{\log \left(1 - \frac{c_2}{c_x + c_2}\right)}{\log \left(1 - \frac{c_1}{c_x + c_1}\right)}$$

Obwohl jetzt schon $\frac{c_1}{c_x + c_1} < 1$, erhält man nach der Reiheentwicklung dennoch keinen einfachen und brauchbaren Ausdruck für c_x.

Gibt man aber aus rein mathematischen Gründen schon zum ersten Teil der zu analysierenden Probe eine Verunreinigungsmenge von Konzentration c_1, und der Reihe nach zum zweiten eine von c_2, zum dritten eine von c_3, so können im Falle $\gamma = \text{const}$ die folgenden Gleichungen aufgeschrieben werden :

$$S_1 = \gamma \log (c_x + c_1),$$

$$S_2 = \gamma \log (c_x + c_2),$$

$$S_3 = \gamma \log (c_x + c_3).$$

Nach Differenzbildung

$$S_2 - S_1 = \gamma \log \frac{c_x + c_2}{c_x + c_1},$$

$$S_3 - S_1 = \gamma \log \frac{c_x + c_3}{c_x + c_1},$$

Division

$$\frac{S_3 - S_1}{S_2 - S_1} = \alpha = \frac{\log \dfrac{c_x + c_3}{c_x + c_1}}{\log \dfrac{c_x + c_2}{c_x + c_1}} = \frac{\log \left(1 + \dfrac{c_3 - c_1}{c_x + c_1}\right)}{\log \left(1 + \dfrac{c_2 - c_1}{c_x + c_1}\right)}$$

und Umformung folgt

$$\left(1 + \frac{c_2 - c_1}{c_x + c_1}\right)^{\alpha} = \left(1 + \frac{c_3 - c_1}{c_x + c_1}\right).$$

Ist $\dfrac{c_2 - c_1}{c_x + c_1} < 1$, also $c_1 < c_2 \leq 2c_1$, so kann die linke Seite in Reihe entwickelt werden:

$$1 + \alpha \frac{c_2 - c_1}{c_x + c_1} + \frac{\alpha(\alpha - 1)}{2} \left(\frac{c_2 - c_1}{c_x + c_1}\right)^2 = 1 + \frac{c_3 - c_1}{c_x + c_1}.$$

woraus

$$c_x = \frac{1}{2} \frac{\alpha(\alpha - 1)(c_2 - c_1)^2}{(c_3 - c_1) - \alpha(c_2 - c_1)} - c_1.$$

Es genügt die ersten zwei Glieder der Reihenentwicklung in Betracht zu nehmen, da das dritte Glied, der Rechnungen gemäss, nur die dritte wertvolle Ziffer beeinflusst.

In obiger Weise wurde eine Pb Verunreinigung in Zink bestimmt. Die zu untersuchende Probe wurde in Lösungsform bereitet. Die Ergebnisse sind:

anstatt 0,50 : 0,48%, 0,54%, 0,51%
anstatt 0,30 : 0,34%, 0,31%, 0,30%

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine mathematische Lösung zur Bestimmung der Zusammensetzung unbekannter Stoffe beschrieben. Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass die Bestimmung des unbekannten Konzentrationswertes, gegen den bisherigen graphischen Methoden, durch eine exakte mathematische Formel durchgeführt wird.

LITERATUR

1. D. S. DUFFENDACK und R. A. WOLFE : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10,** 161 (1938).
2. W. C. PIERCE und N. H. NACHTRIEB : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **13,** 774 (1941).
3. N. W. H. ADDINK : Mikr. Act. **2—3,** 703 (1955).
4. H. J. EICHHOFF und E. MAINKA : Mikr. Act. **2—3,** 298 (1955).
5. Z. NAGY : Magyar Kémiai Folyóirat **61,** 12 (1955).

Sarolta CSÉTI, Budapest—Csepel, Rákosi Mátyás Művek

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE. POLAROGRAPHIE – INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY. POLAROGRAPHY – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ

I. Sajó und *L. Barna :* Massanalytische Schnellbestimmung der Kieselsäure in fluorhaltigen Stoffen — *И. Шайо* и *Л. Барна:* Быстрый метод объемного определения кремневой кислоты во фтористых веществах 19

B. Jámbor and *E. Bajusz :* Polarographic Investigation of Ditetrazolium Salts. — *В. Ямбор* и *Э. Байюс:* Исследование солей дитетразолиума методом полярографии 27

J. Bognár und *Zs. Nádler :* Anwendung von Methanylgelb-, Astrablau-, Xylenblau- und Setoglaucin-Indikatoren in der Cerimetrie — *Я. Богнар* и *Б. Надлер:* Применение индикаторов метанил-желтого, астра-синего, ксиленового синего и сето-глауцина в цериметрии 51

L. Erdey, F. Paulik und *J. Paulik :* Ein neues thermisches Verfahren : die Derivationsthermogravimetrie — *Л. Эрдеи, Ф. Паулик, Й. Паулик:* Дифференциальная термогравиметрия 61

L. Jankovits : Bestimmung kleiner Calciummengen mittels jodanylsauren Hemiäthers — *Л. Янкович:* Определение малого количества кальция хемиэфиром дииоддиоксихинона 99

J. Bognár and *O. Jellinek :* Titration of Silver and Iodide Ions, respectively, with an End Point Indication by Reversible Redoxy-adsorption, I — *Я. Богнар* и *О. Еллинек:* Титрование ионов серебра и иодида обратимой окислительно-восстановительной адсорпционной сигнализацией конечной точки, I..... 125

Gy. Vágó und *I. Malovecz :* Die papierchromatographische Untersuchung der synthetischen Gerbstoffe — *Дь. Ваго* и *И. Маловец:* Исследование синтетических дубильных веществ методом бумажной хроматографии..... 169

E. Pungor und *E. É. Zapp :* Beiträge zur flammenphotometrischen Bestimmung der Alkalimetalle — *Э. Пунгор* и *Э. Э. Цапп:* Данные к пламенно-фотометрическому определению щелочных металлов..... 179

J. Bognár and *L. Nagy:* Titration of Silver and Iodide Ions, respectively, with an End Point Indication by Reversible Redox-sorption, II — *Я. Богнар* и *Л. Надь:* Титрование ионов серебра и иодида обратимой окислительно-восстановителной адсорпционной сигнализацией конечной точки, II. 259

I. Gyenes : Data on the Comparative Investigation by Fluorimetry of the Glycosides of *Digitalis lanata* — *И. Дьенеш:* Данные к флуорометрическому сравнительному исследованию глюкозидов Digitalis Lanata 267

E. Schulek, E. Kőrös und *L. Maros :* Beitrag zur Hydrolyse des Schwefels und zur Chemie der Polysulfide — *Э. Шулек, Э. Кёрёш* и *Л. Марош:* Данные к гидролизу серы и к химии полисульфатов 291

A. Almásy : Stepwise Elution Analysis for the Separation of Rare Earth Metals (Preliminary Communication) 303

S. Cséti : Eine neue mathematische Lösung des Additionsverfahrens in der Spektralanalyse. (Kurze Mitteilung) 307

PHYSIKALISCHE CHEMIE. KATALYSE – PHYSICAL CHEMISTRY. CATALYSIS – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Á. Kiss : Über den Mechanismus der Lichtabsorption von hydratisierten Atomionen — *А. Киш:* Механизм поглощения света гидратированными атомными ионамы 39

J. Fodor and *Z. Hajós :* Esterification Catalyzed by Ion Exchangers, II. — *Й. Фодор* и *З. Хайош:* Образование сложного эфира, катализированное ионообменниками, II. 141

Z. Csűrös, I. Géczy and *J. Morgós :* Investigations on Catalysts, XIV. Catalytic Oxidation of p-Cymene at Room Temperature — *З. Чюреш, И. Геци* и *Й. Моргош:* Исследования по катализу, XIV. Каталитическое окисление п-цимола при комнатной температуре 193

Á. Kiss : Über die Beeinflussung der Lichtabsorption durch sterische Hinderung, I. Systematik der Wirkungsarten — *А. Киш:* Воздействие на поглощение света путем пространственного торможения, I. Систематизация способов действия 207

G. Schay : Remarks on the Adsorption of the Components of Binary Liquid Mixtures — *Г. Шай:* Замечания относительно адсорбции компонентов бинарных жидких смесей 281

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Z. Földi : Über 5-Aryl-oxazolidine — *З. Фёльди:* О 5-арил-оксазолидинах 1

I. Mondvai und *I. Géczy :* Synthetische lineare Polymere, I. Blockpolymerisation von Methylmethacrylat bei 37° mit Hilfe von Initiator-Aktivator-Systemen — *И. Мондваи* и *И. Геци:* Синтетический линеарний полимери, I. Блочная полимеризация метилметакрилата при 37° С с помощью окислительно-восстановительных систем 111

F. Kállay : Oxidation of Furfural by Hydrogen Peroxide — *Ф. Каллаи:* Окисление фурфурола перекисью водорода 157

I. Simonyi, G. Tokár and *Gy. Gál :* The Role of Aluminium Halogen Alcoholates in the Meerwein—Ponndorf—Verley Reduction, III. Determination of the Oxo-Group by a Modified Meerwein Reduction — *И. Шимоньи, Г. Токар* и *Дь. Гал:* Роль галоидоалкоголятов алюминия при восстановлении методом Мервейна—Пондорфа—Верли, III. Определение оксогруппы при помощи видоизмененного метода восстановления Мервейна 217

A. Pavláth and *Gy. Oláh :* Synthesis and Investigation of Organic Fluorine Compounds, XVIII. Synthesis of Several New Di- and Trihalogen Fluorobenzenes by the Balz-Schiemann Reaction — *А. Павлат* и *Дь. Олах:* Изготовление и изучение органических соединений фтора, XVIII. Изготовление некоторых ди- и тригалоидных фторо-бензолов путем реакции Бальца—Шимана 227

Gy. Oláh and *I. Kuhn :* Synthesis and Investigation of Organic Fluorine Compounds, XIX. Formylation by Formyl Fluoride — *Дь. Олах* и *И. Кун:* Изготовление и изучение органических соединений фтора, XIX. Формилирование при помощи фтористого формила 233

V. Gábor, J. Kollonitsch und *A. Hajós :* Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols, IV. Eine neuere Synthese des Chloramphenicols — *В. Габор, Й. Коллонич* и *А. Хайош:* Исследование в области хлорамфеникола, IV. Новый способ синтеза хлорамфеникола 239

CHEMISCHE TECHNOLOGIE – CHEMICAL TECHNOLOGY – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

J. Varga, Gy. Rabó und *P. Steingaszner :* Wärmespaltung asphalthaltiger Erdöle in Gegenwart von Verdünnungsmittel und Wasserstoff — *Й. Варга, Дь. Рабо* и *П. Штейнгаснер:* Термическое разложение нефти асфальтового основания в присутствии разбавителя и водорода 245

AUTHOR'S NOTE

In a previous paper (Acta Chim. Hung. **6**, 365, 1955) on the improved synthesis of tropinone we recorded the physical data of 2,5-dimethoxy-tetrahydrofurane obtained from the Institute of Organic Chemistry of the University, Szeged. Unfortunately, we were unaware of the earlier synthesis of this compound by D. G. JONES (Brit. Pat. 610 876, October 21, 1948) and by N. CLAUSON KAAS, S. O. LI and N. ELMING (Acta Chem. Scand. **4**, 1233, 1950).

GY. GÁL and associates

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1956. V. 5. — Terjedelem: 26,80 (A/5) ív, 95 ábra

39410 — Akadémiai nyomda, V., Gerlóczy utca 2. — Felelős vezető: Puskás Ferenc

Les Acta Chimica paraissent en russe, allemand, anglais et français, et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction et écrits à la machine 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 de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura» (Budapest, VI., Sztálin út 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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

The Acta Chimica appear in parts of varying size, making up one volume.

Manuscripts should be typed and addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to

The rate of subscription to the Acta Chimica is 110 forints a volume. Orders may be placed with „Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Sztálin út 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

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

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, mit Maschine geschrieben, an folgende Adresse zu senden :

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

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

Abonnementspreis pro Band 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultura« (Budapest, VI., Sztálin út 21. Bankkonto Nr : 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

78,– Ft

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, Á. KISS, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 10. FASCICULUS 4.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1957

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

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

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

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, több füzet alkot egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

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

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető a belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (Budapest V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), a külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI., Magyar Ifjúság útja 21. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

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

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band.

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

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

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

Abonnementspreis pro Band: 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »*Kultura*« (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Bankkonto No. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

OXYDIMETRISCHE TITRATIONEN IN ALKALISCHEN LÖSUNGEN

J. BITSKEI

(Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 10. Januar 1955*

Die Oxydations-Reduktionsprozesse sind typische Zeitphänomene, deren Verlauf von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Darunter spielt die Wasserstoffionenkonzentration (H^+) bzw. der pH-Wert der Lösung eine wichtige Rolle. Unter Umständen kann sogar die Richtung des Reaktionsverlaufes durch eine extreme Verschiebung des pH-Wertes geändert werden. Solche Reaktionen verlaufen daher in einer bestimmten Richtung quantitativ nur innerhalb eines bestimmten pH-Gebiets.

Es wäre daher erwünscht, die oxydimetrischen Titrationen stets in dem geeignetesten pH-Bereich durchzuführen. Oft findet man jedoch in der Praxis keine geeignete Methode für die Analyse. Die Verteilung der zur Verfügung stehenden Methoden über das ganze pH-Gebiet ist nämlich nicht gleichmässig. In Ermangelung der geeigneten Farbstoffindikatoren, die den Endpunkt der Titration in alkalischer Lösung indizieren könnten, werden die Titrationen in überwiegender Mehrheit in saurer Lösung vorgenommen. Der Endpunkt der Titration in alkalischer Lösung muss daher beinahe ausschliesslich durch Messung der Änderung einer physikalischen Eigenschaft nachträglich festgestellt werden.

Diese, spezielle Messinstrumente erfordernden Methoden können aber keineswegs die fehlenden einfachen Verfahren ersetzen, deren Mangel sich bei den praktischen Analysen stark fühlbar macht. Um diesen oben geschilderten Mangelhaftigkeiten einigermassen abzuhelfen, wurden vom Verfasser und von seinen Mitarbeitern, FÖRHÉNCZ [1], PETRICH [2] und KOLTAI [3] Versuche angestellt.

Die Ergebnisse dieser Versuche wiesen darauf hin, dass drei natürliche Farbstoffe, namentlich die Carminsäure, das Santalin und das Brasilin, in alkalischer Lösung und bei einer Temperatur von 50—60° als gut funktionierende oxydimetrische Indikatoren verwendet werden können. Es stellte sich schliesslich heraus, dass bei gleichzeitiger Anwendung des Brasilins als Indikator und des Kaliumjodids als Katalysator die Indikation auch bei Zimmertemperatur genau vor sich geht. Diese Indikation erwies sich jedoch in einzelnen Fällen als unsicher,

* Vorgelegt von L. ERDEY am 15. Juni 1956.

da sie infolge der Verschiebung des Endpunktes fehlerhafte Resultate ergab. Somit ergab sich die nächste Aufgabe, d. h. die Bestimmung der Bedingungen, unter denen die oben beschriebene Indikation sicher, von selbst eintritt.

Die katalytische Wirkung des Kaliumjodids

Die Oxydations-Reduktionsprozesse, die bei Zusammentreffen der ClO^-- ind J^--Ionen in der Lösung vor sich gehen, können nach BRAY [4] mit folgenden Gleichungen ausgedrückt werden.

$$ClO^- + J^- = Cl^- + JO^- \tag{1}$$

$$JO^- + J^- + 2H^+ = H_2O + J_2 \tag{2}$$

$$J_2 + 5\,ClO^- + H_2O = 2JO_3^- + 5Cl^- + 2H^+ \tag{3}$$

Somit werden im Laufe dieser mit verschiedenen Geschwindigkeiten fortschreitenden Reaktionen die J^--Ionen schliesslich zu JO_3^--Ionen oxydiert. Nach Feststellung des Verfassers tritt jedoch der Brasilinindikator nur mit den JO^--Ionen in Reaktion. Für die Indikation erscheint es daher günstig, dass Reaktion (1) die grösste Geschwindigkeit besitzt. — Die oben angeführten Reaktionen (1—3) können auch durch die folgende Summengleichung ausgedrückt werden

$$6ClO^- + 2J^- = 6Cl^- + 2JO_3^- \,. \tag{4}$$

Die Reaktion führt daher zur Bildung von Jodationen, und die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt, nach unseren früheren Feststellungen, bei einer stufenweise Zunahme der Alkalität der Lösung stufenweise ab. Hier ist eben

Tabelle I

Vorliegendes Gemisch von		Zugegebene Menge von		Menge der zuletzt zugegebenen 0,1 n NaOCl-Lösung, Tropfen	Die von Zugabe NaOCl-Lsg. bis zum Auftreten des Farbumschlages verstrichene Zeitspanne, Sekunden
dest. Wasser ml	1 n Natronlauge ml	1%iger Brasilin	5%iger KJ		
		Lösung			
		Tropfen	Tropfen		
49	1	1	1	1	1
—	100	1	10	3	1
—	100	1	20	2	1
—	50	1	15	1	10
—	50	1	20	1	1

der Grund der Unsicherheit der von uns empfohlenen Indikation zu suchen. Eine einfache Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann daher nicht nur durch eine Erhöhung der KJ-Konzentration, sondern auch durch die Erniedrigung der Alkalität der Lösung erreicht werden. Auf welche Art und Weise der Umschlag der in alkalischer Lösung rötlich violetten Farbe des Indikators in das Gelblichgrüne vor sich geht, lässt sich auf Grund der folgenden, aus zahlreichen Indikationsversuchen herausgegriffenen und in Tabelle I zusammengestellten Daten beurteilen.

Diese Indikationsversuche wurden also in alkalischer Lösung, unter Verwendung einer empirisch für zweckmässig gefundenen Menge einer 1%igen Brasilin-Indikatorlösung und einer 5%igen KJ-Katalysatorlösung durchgeführt. Die gewonnenen Versuchsergebnisse, die selbstverständlich ausschliesslich praktische Zwecke verfolgen, entsprechen völlig der Erwartung. Eine empfindliche Indikation kann daher in der oben geschilderten Weise entweder bei einer höheren KJ-Konzentration, oder aber bei einer niedrigeren Alkalität der Lösung erzielt werden. Im folgenden wird die letztere Möglichkeit zunutze gemacht, und als obere Grenze des pH-Wertes der zu titrierenden Lösung ein pH-Wert von 12,3 gesetzt.

Bereitung und Eigenschaften des Brasilin-Indikators

Der Indikator wurde hier nicht, wie früher, durch Extraktion des Pernambukholzes *(Lignum pernambuci)*, sondern einfach durch Auflösen von 1 g des hellbraunen Brasilin-Präparates der Firma Geigy in 100 ml Äthylalkohol bereitet. Die anfänglich beinahe farblose Lösung nahm bereits nach einigen Tagen eine rötlichbraune Farbe an. Auf diese Weise kann die durch Luftoxydation bewirkte Umwandlung des Brasilins zu Brasilein auch sinnlich verfolgt werden.

Dieser in der Folge nur als Brasilinindikator, oder Brasilinlösung genannte Indikator, der also schon von Anfang her Brasilin und Brasilein enthält, besitzt nicht allein die Eigenschaften eines zweifarbigen Säure-Basen-Indikators, sondern auch die eines im alkalischen Gebiete funktionierenden irreversiblen Redoxindikators. Versetzt man nämlich etwa 30 ml einer 0,01n Natronlauge mit einem Tropfen des Brasilinindikators, so wird die Lösung rotviolett. Wird nun das Gemisch auch mit einem Tropfen einer 5%igen KJ-Lösung versetzt, und schliesslich der umgeschüttelten Flüssigkeit einem Tropfen einer 0,1n NaOCl-Lösung zugetropft, so schlägt die Farbe der Lösung vom Rotvioletten ins Gelblichgrüne um.

Es stellte sich bei den weiteren Untersuchungen heraus, dass der Farbumschlag des Indikators auch in Lösungen von höheren pH-Werten scharf bleibt (über pH 12,3), in Lösungen niedrigeren pH-Wertes (unter pH 10,5) wird er jedoch stufenweise unschärfer. Der pH-Bereich, in dem die Titrationsergebnisse richtig ausfallen können, wird daher durch die pH-Werte von 10,5 bzw. 12,3 begrenzt. Es erschien daher zweckmässig, den pH-Wert der zu titrierenden Lösung schon im voraus innerhalb dieser Grenzwerte einzustellen.

Darstellung und Aufbewahrung der Messlösung

Die ungefähr 0,1n NaOCl-Lösung wurde durch Einleiten eines Chlorgasstromes in eine etwa 1n Natronlauge und durch entsprechende Verdünnung dieser Lösung bereitet, wobei der Gehalt der Lösung an NaOCl auf etwa 0,1n und der Gehalt an NaOH auf etwa 0,4—0,5n eingestellt wurde. Die annähernde Bestimmung des NaOCl-Gehaltes — bei der Bereitung der Lösung — wird zweckmässigerweise jodometrisch vorgenommen. Der NaOH-Gehalt der Lösung wird folgendermassen bestimmt: Es werden 20 ml der Lösung abgemessen und mit einigen Tropfen einer 30%igen H_2O_2-Lösung versetzt. Das entweichende Sauerstoffgas wird

durch Umschütteln der Flüssigkeit entfernt. Nach Aufhören des Brausens wird nun der Kolben auf das Wasserbad gestellt, um den Rest des H_2O_2 zu zersetzen. Nach Verlauf von etwa einer halben Stunde wird die abgekühlte Lösung — unter Anwendung von Methylorange als Indikator — mit einer 1n HCl-Lösung titriert. Auf Grund dieser Ergebnisse wird nun die Verdünnung so lange fortgesetzt, bis die Lösung in bezug auf NaOCl etwa 0,1n, und in bezug auf NaOH 0,4—0,5 n wird. Die so erhaltene Messlösung ist sodann an einem kühlen Ort und in dunkler Flasche aufzubewahren.

Einstellung der Messlösung

Die Einstellung der 0,1n NaOCl-Lösung wird zweckmässig durch Titrieren einer 0,1n As_2O_3-Lösung, die durch Auflösen von 4,948 g As_2O_3 in 50 ml einer 1n Natronlauge und Auffüllen der Lösung auf 1000 ml bereitet wurde, vorgenommen. Der pH-Wert dieser Lösung beträgt etwa 8. Diese Lösung kann natürlich mit einer 0,1n $KBrO_3$-Lösung nachgeprüft werden. Nachdem die derart bereitete Lösung, wie auch im allgemeinen die reduzierend wirkenden Lösungen, den eingetropften Indikator in eine farblose Verbindung überführen, erschien es vorteilhaft die zu titrierende Lösung zuerst stark alkalisch zu machen, und die so erhaltene Alkalität sodann nachträglich zu erniedrigen. Zu diesem Zwecke kann Natronlauge bzw. chemisch reines Kaliumhydrogenkarbonat verwendet werden. Die erforderliche Menge an Kaliumhydrogenkarbonat wurde auf Grund der Reaktionsgleichung:

$$NaOH + KHCO_3 = HOH + KNaCO_3$$

stöchiometrisch, d. h. auf Grund des Verhältnisses 40 : 100, mit Berücksichtigung der angewendeten Menge an NaOH berechnet. Die zugegebene Menge an Kaliumhydrogenkarbonat entsprach also jedesmal der 2,5fachen Menge des verwendeten NaOH. Wurden z. B. der Lösung 10 ml n Natronlauge zugefügt, so musste die Lösung nachträglich mit $0{,}4 \cdot 2{,}5 = 1$ g $KHCO_3$ versetzt werden (selbstverständlich handelt es sich hier nur um annähernde Mengen). Der Karbonatgehalt der Natronlauge kann in diesem Falle als ein günstiger Zustand betrachtet werden, da die dadurch unverändert zurückgelassene Menge an Kaliumhydrogenkarbonat nicht verloren geht, vielmehr zur Erniedrigung der im Laufe des Titrierens erhaltenen, aus der alkalischen Messflüssigkeit herrührenden Alkalität benutzt wird.

Auf Grund der vorangehenden Darlegungen kann die Einstellung der Messlösung folgendermassen durchgeführt werden:

Die in einem Titrierkolben von ungefähr 300 ml Inhalt abgemessene Menge einer 0,1n As_2O_3-Lösung (die Lösung betrage etwa 20—25 ml) wird mit 10 ml n Natronlauge und 1 g $KHCO_3$ versetzt. Das einige Male gut durchgeschüttelte Gemisch wird nun mit destilliertem Wasser auf 50—60 ml aufgefüllt, und nach Versetzen mit je einem Tropfen einer 1%igen alkoholischen Brasilin- und einer 5%igen KJ-Lösung mit der einzustellenden NaOCl-Lösung bei langsamer Zugabe und unter ständigem Rühren so lange titriert, bis die Farbe der Flüssigkeit vom Rotvioletten ins Gelblichgrüne umschlägt. Wird die zu titrierende Flüssigkeit in steter wirbelnder Bewegung erhalten, so wird eine örtliche Übersättigung der Lösung und die dadurch bedingte Zersetzung des Indikators auf ein unwesentliches Mass verringert. Widrigenfalls erscheint es zweckmässig, die Flüssigkeit noch vor dem Endpunkt der Titration abermals mit einem Tropfen des Indikators zu versetzen. Die bezüglichen Titrationsergebnisse wurden in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Vorgelegte 0,1n As_2O_3-Lösung	Verbrauchte 0,1n NaOCl-Lösung	Der auf 10 ml der As_2O_3-Lösung bezogene Verbrauch an 0,1n NaOCl-Lösung
ml		
24,19	21,95	9,07
24,19	21,95	9,07
18,96	17,20	9,07
20,57	18,60	9,04
	Mittelwert	9,06

Daraus ergab sich als Faktor der verwendeten 0,1 n NaOCl-Lösung, f = 1,104.

Bestimmung des As_2O_3-Gehaltes

Obiges Verfahren kann selbstverständlich auch zur Bestimmung des As_2O_3-Gehaltes verwendet werden. Nach Versetzen der Probe mit 10 ml n Natronlauge und mit 1 g $KHCO_3$ wird die Titration in solchem Falle genau in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Die Bestimmung beruht auf folgender Reaktionsgleichung:

$$2NaOCl + As_2O_3 = 2NaOCl + As_2O_5, \text{ oder}$$

$$2ClO^- + 2AsO_3^{---} = 2Cl^- + 2AsO_4^{---}.$$

Dementsprechend misst 1 ml 0,1 n NaOCl-Lösung 4,948 mg As_2O_3.

Bestimmung des dreiwertigen Antimons

Diese Titrationsmethode beruht auf folgenden Reaktionsgleichung.

$$ClO^- + SbO_3^{--} = Cl^- + SbO_4^{---}.$$

Somit misst 1 ml Messlösung 6,09 mg Sb.

Zur Bestimmung des Antimongehaltes wurde eine verdünnte Lösung von Brechweinstein verwendet. Die im Titrierkolben vorgelegte Probe wurde zuerst mit 10 ml n Natronlauge und 1 g $KHCO_3$, sodann mit je einem Tropfen des Indikators und des Katalysators versetzt und die mit destilliertem Wasser auf etwa 50 ml aufgefüllte Flüssigkeit in der bereits beschriebenen Weise titriert.

Die entsprechenden Versuchsresultate wurden in Tabelle III zusammengestellt. Zum Vergleich der Messergebnisse wurden in der Tabelle auch die jodometrisch ermittelten Daten aufgenommen.

Tabelle III

Vorgelegte Brechweinsteinlösung ml	Verbrauchte Menge der 0,1n		Gefunden Sb mg
	J_2-Lösung ml	NaOCl-Lösung ml	
20	20,39	—	124,18
20	20,45	—	124,54
10	—	10,21	62,28
10	—	10,24	62,36
20	—	20,46	124,60
20	—	20,48	124,72

Im Nachfolgenden werden direkte und indirekte oxydimetrische Verfahren behandelt. Letztere sind keine einfachen Rücktitrationen. Mit der oben angegebenen Indikation kann nämlich allein eine As_2O_3-Lösung mit NaOCl-Lösung — nicht aber umgekehrt! — titriert werden. Die gegebenenfalls im Überschuss verwendete NaOCl-Lösung muss also mit einer äquivalenten Menge von As_2O_3 versetzt, sodann der Rest des letzteren mit der 0,1n NaOCl-Lösung titriert werden. Die ml-Anzahl der bei der Titration verbrauchten Messlösung ist in diesem Falle mit der bei der Oxydation tatsächlich verbrauchten identisch.

Oxydimetrische Bestimmung von Natriumthiosulfat

Diese Bestimmung beruht auf folgender Reaktionsgleichung:

$$S_2O_3^{--} + 4ClO^- + H_2O = 2SO_4^{--} + 4Cl^- + 2H^+ .$$

Auf Grund dieser Gleichung erfordert die Oxydation von 24,82 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 8 000 ml 0,1n NaOCl-Lösung; 1 ml Messlösung misst daher 3,1025 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Um einen allzu grossen Verbrauch an Messflüssigkeit zu vermeiden, wurden bei den Versuchen je 0,6994 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ eingewogen. Die Probe wurde in destilliertem Wasser gelöst, und die Lösung auf 250 ml verdünnt. Die Titrationen dieser Lösungen von etwa 1/80 Normalität wurden unmittelbar nach ihrer Bereitung sowohl auf direktem, wie auch auf indirektem Wege durchgeführt. Die Oxydation wurde jedoch in beiden Fällen in stark alkalischer Lösung vorgenommen.

I. Indirektes Verfahren

Die im Titrierkolben genau abgemessene Lösung wurde mit 10 ml einer 2n Natronlauge versetzt, und zur Lösung eine überschüssige Menge von 0,1n NaOCl-Lösung aus einer Bürette zugeleitet. Nach Umschütteln des Kolbens

wurde die Lösung mit einer der verwendeten 0,1n NaOCl-Lösung äquivalenten Menge an 0,1n As_2O_3-Lösung versetzt. Die umgerührte Flüssigkeit wurde dann nach Zugabe von 2 g $KHCO_3$ und Versetzen mit je einem Tropfen der Indikator- bzw. Katalysatorlösung mit der 0,1n NaOCl-Lösung in der üblichen Weise titriert. Die Resultate dieser Bestimmungen wurden in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Vorgelegte Thiosulfat-Lsg.	Zugegebene 0,1n		Verbrauchte Menge 0,1n NaOCl-Lösung	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	
	1. NaOCl-	2. As_2O_3-		gef.	eingewog.
	Lösung				
ml	ml	ml	ml	mg	mg
10	20	20	8,96	27,80	27,98
10	20	20	8,97	27,83	27,98
10	20	20	8,98	27,86	27,98
20	25	25	17,93	55,63	55,96
20	25	25	17,96	55,72	55,96
20	25	25	17,93	55,63	55,96

II. Direktes Verfahren

Das Natriumthiosulfat kann auch durch direkte Titration bestimmt werden, indem man die Thiosulfatlösung mit 20 ml einer 2n Natronlauge versetzt, und die mit destilliertem Wasser auf etwa 50 ml verdünnte Lösung nach Versetzen mit je einem Tropfen der Indikator- bzw. Katalysatorlösung mit der 0,1n NaOCl-Lösung in der bereits beschriebenen Weise titriert. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle V zusammengestellt. Zum Zwecke des Vergleiches wurden in der Tabelle auch die jodometrisch erhaltenen Daten aufgenommen.

Tabelle V

Vorgelegte Thiosulfatlsg.	Verbrauchte 0,1n		$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$		Gefundener Wert auf 10 m Thiosulfatlsg. bezogen
	NaOCl-	J_2-			
	Lösung		gef.	eingew.	
ml	ml	ml	mg	mg	mg
10	8,98	—	27,86	27,96	27,86
10	8,96	—	27,80	27,96	27,80
50	—	5,61	139,24	139,80	27,85
20	17,94	—	55,67	55,92	27,84
20	17,96	—	55,72	55,92	27,86
20	17,93	—	55,63	55,92	27,82

Obwohl bei diesen Titrationen die früher erwähnte obere Grenze des pH-Wertes weit überschritten wurde, führte die neue Indikation doch zu richtigen Resultaten. Merkwürdigerweise blieb die Farbe des Indikators ganz bis zum Erreichen des Endpunktes unverändert, und man konnte im Laufe der Titration überhaupt keine Zersetzung des Indikators beobachten ; unmittelbar vor dem Endpunkte erblasste die Farbe des Indikators ein wenig. Von diesem Zeitpunkte an musste die Titration noch langsamer als bisher fortgesetzt werden. Man schaltete Pausen von 3—4 Sekunden ein, ohne jedoch das Rühren der Lösung abzustellen, und führte die Titration bis zum Erreichen des Farbumschlages zu Ende.

Bestimmung des Kaliumhydrosulfits

Die Bestimmung beruht auf der folgenden Reaktionsgleichung:

$$ClO^- + SO_3^{--} = Cl^- + SO_4^{--} .$$

Es entsprechen demnach 1,000 ml der Messlösung 6,009 g $KHSO_3$.

Die Verwendung eines alkalischen Mediums ist bei der Bestimmung der Sulfite und der schwefeligen Säure gleichfalls wichtig. Es hat sich der folgende Arbeitsvorgang als zweckmässig erwiesen. Der Titrierkolben wird zuerst mit 10 ml einer 2n Natronlauge beschickt ; dieser Lösung wird nun eine abgemessene Menge der zu bestimmenden Sulfitlösung zugegeben, und unmittelbar darauf eine überschüssige Menge der 0,1n NaOCl-Lösung aus einer Bürette zulaufen gelassen. Nach Umschütteln wird nun das Gemisch mit einer der verwendeten 0,1n NaOCl-Lösung äquivalenten Menge von 0,1n As_2O_3-Lösung und 2 g $KHCO_3$ versetzt. Die mit je einem Tropfen der Indikator- bzw. Katalysatorlösung versetzte Flüssigkeit wird schliesslich mit der 0,1n NaOCl-Lösung bis zum Farbumschlag vom Rotvioletten ins Gelblichgrüne in der üblichen Weise titriert. Die erhaltenen Versuchergebnisse, samt den jodometrisch ermittelten Kontrollbestimmungen, wurden in Tabelle VI zusammengefasst.

Tabelle VI

Vorgelegte $KHSO_3$-Lösung	Zugegebene Menge 0,1n		Verbrauchte Menge 0,1n		$KHSO_3$ gef.
	1. NaOCl-	2. As_2O_3-	NaOCl-	J_2-	
	Lösung		Lösung		
ml	ml	ml	ml	ml	mg
10	20	20	11,49	—	69,04
10	20	20	11,52	—	69,22
10	20	20	11,50	—	69,10
20	35	35	23,02	—	138,33
20	35	35	22,98	—	138,09
20	—	—	—	23,01	138,27

Bestimmung des Kaliumpyrosulfits durch direkte Titration

Sulfite können mit einer 0,1n NaOCl-Lösung auch direkt titriert werden, wenn die zu bestimmende Lösung vorher mit 10 ml einer 2n Natronlauge und 2 g $KHCO_3$ versetzt wird. Die Versuche wurden mit Kaliumpyrosulfitlösung durchgeführt. Die zwischen dem Kaliumpyrosulfit und dem Natriumhypochlorit auftretende Reaktion kann mit der folgenden Reaktionsgleichung beschrieben werden

$$K_2S_2O_5 + H_2O + 2NaOCl = K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2HCl$$

oder

$$S_2O_5^{--} + H_2O + 2ClO^- = 2SO_4^{--} + 2Cl^- + 2H^+ .$$

Demgemäss sind 1 ml 0,1n NaOCl-Lösung m : 40 = 5,5585 mg $K_2S_2O_5$ äquivalent.

Die Bestimmung wird folgendermassen durchgeführt: Der Titrierkolben wird zuerst mit 10 ml einer 2n Natronlauge und darauf mit einer abgemessenen Menge der zu bestimmenden Lösung beschickt, und das Gemisch mit 2 g $KHCO_3$ versetzt. Nach einmaligem Umschütteln wird die Flüssigkeit mit je einem Tropfen der Indikator- bzw. der Katalysatorlösung versetzt und in der üblichen Weise titriert. Die Resultate dieser Bestimmungen, samt denen der Kontrollbestimmung, wurden in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII

Vorgelegte $K_2S_2O_5$-Lsg.	Zugegebene Menge 0,1n		Verbrauchte 0,1n NaOCl-Lsg.	$K_2S_2O_5$	
	1. NaOCl-	2. As_2O_3-		gef.	eingew.
	Lösung				
ml	ml	ml	ml	mg	mg
10	—	—	8,66	48,15	55,88
10	—	—	8,68	48,26	55,88
20	—	—	17,32	96,30	111,76
20	—	—	17,34	96,41	111,76
20	20	20	17,32	96,30	111,76

In dem zur Verfügung gestellten Präparat wurde somit ein $K_2S_2O_5$-Gehalt von 86,24% gefunden.

Bestimmung der Alkalicyanide

Wie bekannt, verläuft die Hydrolyse der Alkalicyanide nach der folgenden Reaktionsgleichung

$$HOH + CN^- = HCN + OH^- .$$

Die Hydrolyse der Alkalicyanide kann durch Erhöhung der OH^--Ionenkonzentration zurückgedrängt werden. Durch Verschiebung des Gleichgewichtes

von rechts nach links kann die Konzentration der Blausäure in dem Masse erniedrigt werden, dass ein Verlust durch Entweichen der flüchtigen Blausäure nicht zu befürchten ist. Da hierdurch auch die Gefährlichkeit der Blausäuredämpfe eliminiert werden kann, scheint die Verwendung eines stark alkalischen Mediums bei der oxydimetrischen Bestimmung der Alkalicyanide zweckmässig zu sein.

Die Oxydation erfolgt nach der Gleichung

$$CN^- + ClO^- = OCN^- + Cl^- .$$

Es entsprechen also 1 ml 0,1n NaOCl-Lösung 3,256 mg KCN.

Die Bestimmung wird folgendermassen durchgeführt. Die im Titrierkolben vorgelegte Probe wird mit 10 ml einer 2n Natronlauge und einer überschüssigen Menge von 0,1n NaOCl-Lösung versetzt. Nach Umschütteln wird der Probe eine der verwendeten NaOCl-Lösung äquivalente Menge von 0,1n As_2O_3-Lösung zugefügt. Die Probe wird nun mit 2 g $KHCO_3$ und mit je einem Tropfen der Indikator- bzw. Katalysatorlösung versetzt, und die Titration, wie vorher beschrieben, zu Ende geführt. Die Bestimmungsergebnisse sind in Tabelle VIII zusammengefasst.

Die letzte Titration wurde nach der Methode DENIGÈS—KOLTHOFF durchgeführt. Versuche betreffs einer direkten Titration der KCN-Lösung blieben ohne Erfolg.

Tabelle VIII

Vorgelegte KCN-Lsg.	Zugefügte 0,1n		Verbrauchte		KCN gef.
	1. NaOCl-	2. As_2O_3-	NaOCl-	$AgNO_3$	
	Lösung		Lösung		
ml	ml	ml	ml	ml	mg
10	20	20	13,99	—	45,55
10	20	20	14,04	—	45,71
10	20	20	14,02	—	45,65
20	35	35	27,97	—	91,07
20	—	—	—	7	91,15

Bestimmung des KSCN-Gehaltes von Kaliumrhodanidlösungen

Die Oxydation des Rhodanidions verläuft nach der folgenden Reaktionsgleichung.

$$SCN^- + 4ClO^- + H_2O = SO_4^{--} + OCN^- + 4Cl^- + 2H^+$$

Nach der obigen Gleichung misst 1 ml 0,1n Messlösung 1/80 Mol, d. h. 1,215 mg KSCN.

Die Vorbereitung und Durchführung der Titration ist übrigens nach den Vorschriften der Cyanidtitration vorzunehmen. Die bezüglichen Bestimmungsergebnisse sind aus Tabelle IX ersichtlich.

Tabelle IX

Vorgelegte KSCN-Lsg.	Zugefügte 0,1n 1. NaOCl- Lösung	Zugefügte 0,1n 2. As_2O_3- Lösung	Verbrauchte 0,1n NaOCl Lösung	Gef. KSCN-Gehalt	Gef. KSCN-Gehalt auf 10 ml der Grundlösung bezogen	
ml	ml	ml	ml	mg	mg	mg
10	20	20	7,99	9,71	9,71	9,77
10	20	20	8,05	9,76	9,76	9,77
10	20	20	8,02	9,74	9,74	9,77
20	25	25	16,06	19,51	9,76	19,54
20	25	25	16,04	19,49	9,75	19,54

Die Zahlenwerte der letzten Kolumne ergaben sich aus der Titration einer 0,1n $AgNO_3$-Lösung mit der ursprünglichen KSCN-Lösung, unter Anwendung von Ferriion-Indikator. Man fand, dass 10 ml der ursprünglichen Lösung 10,05 ml 0,1n $AgNO_3$-Lösung äquivalent waren. Der KSCN-Gehalt einer 10 ml Lösung wurde demgemäss für $9{,}718 \cdot 10{,}05 = 97{,}67$ mg gefunden. Die zehnfach verdünnte Lösung, die bei diesen Titration verwendet wurde, enthielt daher 9,77 mg KSCN pro 10 ml.

Bestimmung des Sulfidgehaltes von K_2S-Lösungen

Die neue Methode der Bestimmungen, die sich in einigen Fällen gut bewährt hatte, versagte bei der Titration von Sulfidlösungen. Dies konnte an der unregelmässig beginnenden Schwefelabscheidung und an den voneinander abweichenden Resultaten deutlich erkannt werden.

Merkwürdigerweise glatt verläuft jedoch der Oxydationsvorgang von S^{--}- zu SO_4^{--}-Ionen in der Gegenwart einer entsprechenden Menge von As_2O_3-Lösung bei Zimmertemperatur. In Abwesenheit dieses Stoffes, oder wenn eine ungenügende Menge der As_2O_3-Lösung verwendet wird, erscheint jedoch freier Schwefel bei der Oxydation.

Die Bestimmungen des Sulfidgehaltes von entsprechend verdünnten Lösungen können daher zweckmässig in der folgenden Weise durchgeführt werden. Die abgemessene Sulfidlösung wird mit 5 ml einer 25%igen Natronlauge und im Überschuss (20—30 ml) mit einer abgemessenen Menge einer 0,1n As_2O_3-Lösung versetzt. Unter ständigem Umschütteln wird nun eine der verwendeten As_2O_3-Lösung äquivalente Menge einer 0,1n NaOCl-Lösung dem Gemisch

titrationsweise zugetropft. Nach Umschütteln wird nun die Flüssigkeit mit 3 g $KHCO_3$ und je einem Tropfen der Indikator- bzw. Katalysatorlösung versetzt, und, wie bereits früher beschrieben, titriert. Die ml-Anzahl der zuletzt verbrauchten 0,1n NaOCl-Lösung ist auch in diesem Falle mit der der tatsächlich verbrauchten der Messlösung identisch. Im Sinne der Bruttogleichung

$$4ClO^- + S^{--} = 4Cl^- + SO_4^{--}$$

Demnach misst 1 ml 0,1n Messlösung $^1/_{80}$ Mol, d. h. 0,4009 mg Sulfidschwefel.

Der Verbrauch an Messlösung ist daher viermal so hoch als bei dem jodometrischen Verfahren, da letzteres auf der folgenden Reaktionsgleichung beruht.

$$J_2 + S^{--} = 2J^- + S$$

Demnach misst 1 ml 0,1n Jodlösung ... S/20=32,07/ 20 = 1,6035 mg Sulfidschwefel.

Die bezüglichen Titrationsergebnisse sind in Tabelle X zusammengestellt.

Tabelle X

Vorgelegte K_2S-Lösung	Zugefügte 0,1n Lösung		Zuletzt verbrauchte 0,1n NaOCl-Lösung	Verbrauchte 0,1n J_2-Lsg.	Sulfidschwefel gefunden
	1. As_2O_3-	2. NaOCl-			
ml	ml	ml	ml	ml	ml
20	—	—	—	7,67	12,30
20	—	—	—	7,64	12,40
10	20	20	15,54	—	6,20
10	20	20	15,48	—	6,20
10	20	20	15,50	—	6,20
20	30	30	31,08	—	12,40
20	30	30	31,05	—	12,40

Letzte Methode ist mit der vorher beschriebenen Methode beinahe identisch, allerdings mit dem Unterschied, dass diesmal zuerst die As_2O_3-Lösung und nachher die NaOCl-Lösung der vorbereiteten Flüssigkeit zugefügt werden muss. Durch diese äussere Ähnlichkeit werden jedoch gewisse komplizierte Reaktionsverhältnisse verdeckt. Diese interessante und für die Sulfidbestimmung auch wertvolle Eigenschaft der As_2O_3-Lösung beruht wahrscheinlich auf der Bildung von AsS^{---}-Ionen.

$$3S^{--} + As^{+++} = AsS_3^{---}$$

Möglicherweise verrichten die AsS_3^{---}-Ionen die Zugabe des ganzen Sulfidgehaltes in kleinen Anteilen zur Oxydation. Die entsprechenden Reak-

tionen können nach folgenden Reaktionsgleichungen verlaufen:

$$AsS_3^{---} + ClO^- = AsS_2O^{---} + Cl^- + S$$

$$S + 3ClO^- + H_2O = SO_4^{--} + 3Cl^- + 2H^+$$

$$AsS_2O^{---} + ClO^- = AsSO_2^{---} + Cl^- + S$$

$$S + 3ClO^- + H_2O = SO_4^{--} + 3Cl^- + 2H^+$$

$$AsSO_2^{---} + ClO^- = AsO_3^{---} + Cl^- + S$$

$$S + 3ClO^- + H_2O = SO_4^{--} + 3Cl^- + 2H^+$$

$$AsO_3^{---} + ClO^- = AsO_4^{---} + Cl^- .$$

Die nähere und genauere Untersuchung dieser Reaktionsreihe bzw. die Aufklärung der tatsächlich verlaufenden Reaktionen liegt jedoch ausser dem Rahmen dieser Arbeit.

Ich fühle mich verpflichtet, dem Leiter des Instituts, Prof. Dr. J. PROSZT, meinen aufrichtigsten Dank für die liebenswürdige Beihilfe, die die Durchführung meiner Versuche ermöglichte, auszusprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

»Brasilin«, der Farbstoff des südamerikanischen Pernambukholzes *(Lignum Pernambuci)* weist die Eigenschaften eines Säure-Basen — sowie auch eines in alkalischen Lösungen funktionierenden allgemeinen Redoxindikators auf.

Eine genaue Indikation des Endpunktes der bei Zimmertemperatur vorgenommenen oxydimetrischen Titrationen durch die gemeinsame Anwendung von Brasilin als Indikator und KJ als Katalysator ist nur dann möglich, wenn der pH-Wert der zu titrierenden Lösung über 10,5 liegt.

Die Titrationen von As_2O_3-Lösungen mit einer NaOCl-Lösung, unter Anwendung je eines Tropfens der Indikator- bzw. Katalysatorlösung, liefern richtige Resultate erst wenn der pH-Wert der zu titrierenden Lösung in den mit den Werten von 10,5 bzw. 12,3 begrenzten pH-Bereich verschoben wird. Durch Titration mit NaOCl-Lösung in alkalischem Medium lassen sich folgende Ionen quantitativ bestimmen: AsO_3^{---}, SbO_3^{---}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, CN^-, SCN^- und S^{--}.

Interessanterweise liefern die Sulfidbestimmungen nur in Gegenwart einer entsprechenden Menge an As_2O_3-Lösung richtige Resultate.

LITERATUR

1. J. BITSKEI, M. FÖRHÉNCZ: Magyar Kémikusok Lapja, **2**,117 (1947).
2. J. BITSKEI, K. PETRICH: Magyar Kémikusok Lapja, **2**,230 (1947)
3. J. BITSKEI, GY. KOLTAI: Magyar Kémikusok Lapja **2**,282 (1947)
4. W. C. BRAY: Zeitschrift für phys. Chemie **54**, 462 (1906).

ОКСИДИМЕТРИЧЕСКИЕ ТИТРОВАНИЯ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Й. Бичкеи

(Кафедра неорганической химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 10 января 1955 г.

Резюме

»Бразилин» — красящее вещество южноамериканского пернамбукового дерева (**Lignum pernambuci**) обнаруживает не только свойства индикатора кислотности-основности, но и свойства общего оксидиметрического индикатора.

Автор установил, что точное определение конечной точки окислительных титрований, проводимых при комнатной температуре, при совместном применении индикатора бразилина и катализатора KJ возможно только тогда, если pH раствора выше 10,5.

Автору удалось в щелочной среде определить содержание AsO_3^{3-}, SbO_3^{3-}, $S_2O_2^{2-}$, SO_3^{2-}, CN^-, SCN^- и S^{2-} в растворе при помощи 0,1 н. NaOCl, применяя вышеуказанное индуцирование.

Выяснилось, что указанное титрование сульфидов удается только в том случае, если раствор одновременно содержит и «соответствующее количество» раствора As_2O_3.

OXYDIMETRIC TITRATIONS IN ALKALINE SOLUTIONS

J. Bitskei

(Institute of Inorganic Chemistry of the Technical University, Budapest)

Received January 10, 1955

Summary

Brazilin, the colouring matter of brazilwood *(Lignum Pernambuci)* shows the properties of an acid-base indicator and of a general redox indicator applicable in an alkaline solution.

Experiments proved that the indication of the end point of oxydimetric titrations carried out at room temperature is possible in the presence of brazilin as indicator and of potassium iodide as catalyst, when the pH value of the titrated solution exceeds 10,5.

It was found that the titration of an arsenic trioxide solution with a solution of sodium hypochlorite in the presence of one drop indicator and of one drop catalyst yields reliable results only when the pH value of the solution is adjusted to 10,5—12,3, prior to titration. Titration with a solution of sodium hypochlorite in an alkaline solution proved suited for the determination of AsO_3^{3-}, SbO_3^{3-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, CN^-, SCN^- and S^{2-}.

It is of interest to state that determination of sulphide gave correct results only in the presence of an adequate quantity of an arsenic trioxide solution.

József Bitskei, Budapest, I., Mátray u. 6.

BESTIMMUNG DES WASSERSTOFFPEROXYDS NEBEN OXALSÄURE

J. BITSKEI

(Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 7. März 1955*

Oxalsäure bzw. Alkalioxalate werden als Zusätze zu der H_2O_2 enthaltenden Bleichlösungen für tierische und schwer zu bleichende pflanzliche Fasern sehr häufig angewendet. Die Bestimmung des H_2O_2-Gehaltes dieser Lösungen stellte daher stets ein interessantes, mit der Praxis eng verknüpftes und daher wichtiges Problem dar.

FEHRE [1] hat zuerst die Oxalsäure mit einer $CaCl_2$- bzw. $BaCl_2$-Lösung gefällt, den Niederschlag nach 8 bzw. 2 Stunden filtriert und gewaschen. Das H_2O_2 enthaltende Filtrat titrierte er dann in der üblichen Weise mit einer $KMnO_4$-Lösung. Später wollte derselbe Autor [2] die Zeitdauer der Betriebskontrolle dadurch abkürzen, dass er die gasvolumetrische Methode von LUNGE [3], die zur Bestimmung des Hypochloritgehaltes diente, zur Bestimmung des H_2O_2-Gehaltes heranzog.

SIMON und REETZ [4] kehrten zur massanalytischen Methode zurück, und kürzten die Zeitdauer der Betriebskontrolle wesentlich ab [5]. Sie bestimmten zuerst in der üblichen Weise (durch Titration mit $KMnO_4$-Lösung in saurem Medium) die Summe von $H_2O_2 + (COOH)_2$. In einer zweiten Probe wurde dann durch Zusatz von NH_3, oder NaOH und $FeCl_3$, oder eines Mangansalzes als Katalysator, das H_2O_2 durch 5 Minuten langes Kochen zerstört, die Flüssigkeit sodann mit Schwefelsäure oder mit ZIMMERMANNscher Lösung angesäuert und die Oxalsäure in der Hitze mit einer 0,1n $KMnO_4$-Lösung titriert. Der H_2O_2-Gehalt konnte aus der Differenz berechnet werden.

Im folgenden wird geschildert, wie in derselben Probe der H_2O_2-Gehalt genau und der $(COOH)_2$- Gehalt annähernd genau bestimmt werden können. Man braucht nur die Analyse des erstgenannten Stoffes in stark alkalischer und die des zweitgenannten in saurer Lösung durchzuführen.

* Vorgelegt von L. ERDEY am 15. Juni 1956

Kombinierte Titrationen mit 0,1n NaOCl- und 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösungen

Die oxydimetrische Bestimmung des H_2O_2 mit einer 0,1n NaOCl-Lösung in stark alkalischem Medium lässt sich durch die Anwendung einer 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung als Hilfslösung durchführen. Durch diese Hilfslösung wird nämlich der Überschuss an NaOCl reduziert. Um etwaige Missverständnisse zu vermeiden, sei hier gleich bemerkt, dass die »0,1n« Normalität diesmal nicht in jodometrischem Sinne, sondern der Gleichung

$$S_2O_3^{--} + 4ClO^- + H_2O = 2SO_4^{--} + 4Cl^- + 2H^+$$

entsprechend zu verstehen ist. Es enthält demgemäss 1 L 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung $^1/_{80}$ Mol, d.h. 3,1025 g chemisch reines Präparat von $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Um die Haltbarkeit der Lösung zu erhöhen, erwies sich als zweckmässig, bei der Bereitung die Lösung je Liter auch mit 0,2 g Na_2CO_3 zu versetzen.

Zur Feststellung der günstigen Alkalität der geplanten Titrationen, wurden allererst einige Titrationen dieser Lösung mit einer in bezug auf NaOH normalen 0,1n NaOCl-Lösung vorgenommen, wobei die Titrationen bei verschiedenen Alkalitäten und unter Anwendung von je 1 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Brasilinlösung als Indikator und einer 5%igen KJ-Lösung als Katalysator durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Versuchsnummer	Vorgelegte 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung	Menge der zugefügten Natronlauge	Konzentration der zugefügten Natronlauge	Volum der mit dest. Wasser verdünnt. Lsg.	Normalität der Lösung in Bezug auf NaOH	Verbrauchte 0,1n NaOCl Lösung
	ml	ml	Volum%	ml	n	ml
1	20	5	4	50	0,1	17,85
2	20	10	8	50	0,4	18,10
3	20	5	30	50	0,75	18,50
4	20	20	8	50	0,80	18,50
5	20	10	30	50	1,50	18,50
6	20	20	30	50	3,0	18,50

Da der Endpunkt bei den Versuchen 1 und 2 vorzeitig angezeigt wurde, musste die geeignete Alkalität aus den folgenden Versuchen ermittelt werden. Aus praktischen Gründen diente Versuch 3 als Muster, und bei den späteren Titrationen wurden zur Einstellung der geeigneten Alkalität stets 5 ml einer 30%igen Natronlauge verwendet.

Im Laufe der Arbeit mit einer stark alkalischen Lösung liess sich aber auch die Bereitungsart der 0,1n NaOCl-Lösung vereinfachen. Man braucht nur in eine annähernd 1n Natronlauge so lange Chlorgas einzuleiten, bis die Lösung auf NaOCl — nach jodometrischer Kontrolle — ungefähr 0,1n wird. Eine gegebenenfalls konzentriertere Lösung kann ohne weiteres mit der 1n Natronlauge auf das gewünschte Volum verdünnt werden. Diese Messflüssigkeit ist länger haltbar als diejenige niedrigerer Alkalität, sie ist jedoch in dunkler Flasche und an einem kühlen Ort aufzubewahren, und soll von Zeit zu Zeit mir einer 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung kontrolliert werden. Beide Lösungen können naturgemäss auch mit chemisch reinen Stoffen (As_2O_3, J_2, usw.) eingestellt werden.

Die genaue Einstellung bzw. Kontrolle der 0,1n NaOCl-Lösung wird auf folgende Weise durchgeführt:

Zu der aus einer Bürette abgemessenen 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung werden 5 ml einer 30%igen Natronlauge und je 1 Tropfen der Indikator- bzw. Katalysatorlösung zugefügt. Das auf etwa 50 ml verdünnte Gemisch wird nun mit einer 0,1n NaOCl-Lösung allmählich und unter ständigem Rühren titriert, bis die Farbe der Lösung vom Rotvioletten ins Gelblichgrüne umschlägt. Unmittelbar vor dem Endpunkt tritt eine Erblassung der ursprünglichen Farbe der Lösung ein; die weitere Titration ist noch langsamer und unter Einschaltung von Pausen von 3—4 Sekunden bis zum Erreichen des Endpunktes fortzusetzen.

Nach der Einstellung der 0,1n NaOCl-Lösung spielt die 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung bei den Berechnungen schon keine Rolle, da die äquivalenten Mengen der beiden Lösungen durch die Titration bereits festgestellt wurden. Um die praktische Verwendbarkeit der geplanten »kombinierten Titrationen« beurteilen zu können, wurden einige Versuche auch in der Gegenwart von organischen Substanzen vorgenommen. Die bezüglichen Versuchsergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Vorgelegte 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung	Anwesende organische Substanz	Verbrauchte 0,1n NaOCl-Lösung	Verbrauchte 0,1n NaOCl-Lösung auf 10 ml der Grundlösung bezogen
ml	g	ml	ml
25	—	18,50	9,25
25	—	23,00	9,20
25	—	23,00	9,20
25	0,5($Na_2C_2O_4$)	23,00	9,20
25	1,00($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)	23,00	9,20

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass sich die Bestimmung des S_2O_3-Ions auf diese Weise auch in der Gegenwart von organischen Stoffen vornehmen lässt. Die Verwendung der 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung als Hilfslösung bei den Titrationen mit NaOCl-Lösung erscheint jedoch ebenfalls vorteilhaft.

Es erübrigt sich nämlich in diesem Falle die Alkalität der zu titrierenden Lösung zu erniedrigen, wie dies sonst bei Verwendung der As_2O_3-Lösung als Hilfslösung durch Verschieben des pH-Wertes in einen bestimmten pH-Bereich der Fall wäre. Auch ist der Umstand, dass die SO_4^{--}- und die Cl^--Ionen, die sich in der Lösung am Ende der Titration vorfinden, als indifferente Ionen auch eine weitere oxydimetrische Bestimmung ermöglichen, von Vorteil. Aus diesen Gründen schien es angezeigt, die Bestimmungen mit diesem Lösungspaare

vorzunehmen. Naturgemäss muss auch in diesem Falle die »kombinierte Titration« verwendet werden, da lediglich eine $Na_2S_2O_3$-Lösung mit einer NaOCl-Lösung, nicht aber umgekehrt, titriert werden kann. Die geplanten Bestimmungen können demnach auf folgende Weise durchgeführt werden :

Die zu titrierende und zweckmässig in einem Titrierkolben von 300 ml Inhalt vorgelegte Lösung wird mit 5 ml einer 30%igen Natronlauge versetzt, und sodann zur Lösung eine mit der bei der Einstellung der vorgelegten Menge (20—25 ml) von $Na_2S_2O_3$ verbrauchten identischen Menge NaOCl zugefügt. Nach Beendigung der Oxydation wird dem Gemische — gleichfalls aus einer Bürette — eine der verwendeten NaOCl-Lösung äquivalente Menge von 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung zugeleitet. Die mit je einem Tropfen der Indikator- bzw. Katalysatorlösung versetzte Flüssigkeit wird nun wie früher beschrieben titriert. Nach diesem Verfahren können zahlreiche Stoffe, wie z. B. Sulfite, Cyanide, Rhodanide, usw. in alkalischer Lösung oxydimetrisch bestimmt werden.

Die Bestimmung des H_2O_2 in stark alkalischer Lösung

Es sei bemerkt, dass hier nur die Lösung der Aufgabe der H_2O_2-Bestimmung mitgeteilt wird. Diese Bestimmung, deren Verwirklichung bereits vor etwa 10 Jahren [6] und auch vor kurzer Zeit [7] vom Verfasser versucht wurde, beruht auf der folgenden Reaktionsgleichung :

$$NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2 .$$

Die Methode lässt sich wie folgt durchführen :

Die in der üblichen Weise verdünnte H_2O_2-Lösung wird mit 5 ml einer 30%igen Natronlauge (100 ml der Lösung enthalten 30 g NaOH) versetzt, sodann zur Probe eine überschüssige Menge 0,1n NaOCl-Lösung aus einer Bürette zugeleitet. Durch ständiges Umschütteln der Flüssigkeit lässt sich das

Tabelle III

Vorgelegte H_2O_2-Lösung	Verbrauchte 0,1n NaOCl- Lösung	Verbrauchte 0,1n $KMnO_4$- Lösung	Reaktion der Lösung
ml	ml	ml	
10	16, 37	—	alkalisch
10	16,39	—	,,
5	8,20	—	,,
10	—	16,40	sauer
5	—	8,20	,,

entweichende Sauerstoffgas in etwa 2—3 Minuten fast vollkommen aus der Lösung entfernen. Nach Aufhören des Brausens wird der Flüssigkeit eine der verwendeten Menge von NaOCl äquivalente Menge von 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung zugelassen, und nach Versetzen mit je einem Tropfen der Indikator- bzw. Katalisatorlösung die Probe wie oben beschrieben titriert. Die erhaltenen Werte wurden in Tabelle III zusammengestellt, in welche auch die mit einer 0,1n $KMnO_4$-Lösung erhaltenen Resultate aufgenommen wurden.

Die Zahlenwerte der zweiten Kolumne sind selbstverständlich mit denen identisch, die die bei der Oxydation tatsächlich verbrauchten Mengen ausdrücken, und stimmen mit den Zahlenwerten der dritten Kolumne praktisch überein. Die bei der neuen Titrationsmethode erhaltenen Resultate (ml-Anzahl der verbrauchten NaOCl-Lösung) sind daher mit 1,7 zu multiplizieren, um die Menge des H_2O_2 in mg ausgedrückt zu erhalten.

Die Bestimmung des H_2O_2 neben Oxalsäure

Die oben beschriebene Methode ist keineswegs besser oder genauer als die bisher üblichen vorzüglichen Methoden. Die neue Methode hat jedoch einen praktisch wichtigen Vorteil: ihre Anwendung lässt die Bestimmung des H_2O_2 auch in Gegenwart von organischen Substanzen durchführen.

Um einen Beweis hierfür zu erbringen, wurden Gemische bereitet, die den Bleichlösungen ähnlich aus einem Gemisch einer verdünnten H_2O_2- und einer 0,1n $(COOH)_2$-Lösung bestehen, und diese sodann analysiert.

Zuerst soll der Gehalt an H_2O_2 in alkalischer Lösung bestimmt werden. Diese Bestimmung kann in der vorher beschriebenen Weise durchgeführt werden. Sodann wird die Titration in saurer Lösung fortgesetzt, um den annähernden Gehalt an $(COOH)_2$ zu bestimmen. Die nach der Titration erhaltene alkalische Lösung muss daher mit 15 ml einer 20%igen Schwefelsäure (gegebenenfalls mit einer ZIMMERMANNschen Lösung) angesäuert werden. Die hierbei farblos gewordene Flüssigkeit wird nun erwärmt, und in der üblichen Weise mit einer 0,1n $KMnO_4$-Lösung titriert.

Die zweite Titration kann prinzipiell keine absolut genauen Werte liefern, da die Stoffe der ersten Titration eine wenn auch nur geringe störende Wirkung ausüben. Der relative Fehler der Bestimmung wird jedoch geringer, wenn die Menge der Oxalsäure — wie es auch in der Praxis der Fall ist — genügend gross genommen wird. Die bei der zweiten Titration am Endpunkt erhaltene Rosafarbe schlägt übrigens bald ins Braune um.

Um die Verwendbarkeit zu Zwecken einer Betriebskontrolle und die Genauigkeit der neuen Methode beurteilen zu können, wurden einige Versuche nach dem oben geschilderten Arbeitsvorgang durchgeführt. Die erhaltenen Analysenergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Kennzeichnend für die neue Methode ist die überzeugende Kraft der Analysen, die aus je einer Probe für die beiden Bestimmungen befriedigende Resultate liefern, woraus auch der praktische Vorteil dieses Verfahrens besteht.

Tabelle IV

Der Gehalt des Gemisches an		1. In alkalischem	2. In saurem
verdünnter H_2O_2-	0,1n $(COOH)_2$-	Medium verbrauchte	
Lösung		0,1n NaOCl	0,1n $KMnO_4$
		Lösung	
ml	ml	ml	ml
5	—	8,18	—
10	—	16,38	—
10	—	16,37	—
10	—	—	16,40
10	—	—	16,40
—	20	—	20,70
5	20	8,19	20,75
10	20	16,33	20,70
10	20	16,37	20,70
15	20	24,53	20,70

Ich spreche dem Leiter des Instituts, Prof. Dr. J. PROSZT, meinen innigsten Dank für die liebenswürdige Beihilfe aus, mit der er die Durchführung meiner Versuche ermöglicht hatte.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, dass eine $Na_2S_2O_3$-Lösung sich unter Anwendung von Brasilin als Indikator und KJ als Katalysator in stark alkalischem Medium mit einer 0,1n NaOCl-Lösung genau titrieren lässt.

Es wurde eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe H_2O_2 in stark alkalischem Medium durch die »kombinerte Titration« mit NaOCl- und $Na_2S_2O_3$-Lösungen auch in der Gegenwart von Oxalsäure genau bestimmt werden kann. In letzterem Falle kann sogar der Oxalsäuregehalt annähernd bestimmt werden, indem die nach der ersten Titration erhaltene alkalische Lösung angesäuert und mit einer 0,1n $KMnO_4$-Lösung zu Ende titriert wird.

LITERATUR

1. W. FEHRE: Zeitschrift für anal. Ch. **87,** 180 (1932).
2. W. FEHRE: Zeitschrift für anal. Ch. **87,** 185 (1932).
3. N. LUNGE: Zeitschrift für anal. Ch. **25,** 143 (1886).
4. A. SIMON, TH. REETZ: Zeitschrift für anal Ch. **104,** 249 (1936).
5. A. SIMON, TH. REETZ: Zeitschrift für anal.. Ch. **105,** 321 (1936).
6. I. BITSKEI, K. PETRICH: Magyar Kémikusok Lapja, **2,** 230 (1947).
7. I. BITSKEI: Acta Chim. Hung. **8,** 203 (1955).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Й. Бичкеи

(Кафедра неорганической химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 7 марта 1955 г.

Резюме

Автор установил, что соответственно уравнению

$$S_2O_3^{2-} + 4ClO^- + H_2O = 2SO_4^{2-} + 4Cl^- + 2H^+$$

0,1 н. раствор $Na_2S_2O_3$ в сильно щелочной среде может титроваться 0,1 н. раствором NaOCl в присутствии индикатора бразилина и катализатора KJ.

Применяя вышеуказанные два растворы, автор разработал «метод комбинированного титрования», заключающийся в том, что к сильно щелочному раствору определяемого восстанавливающего вещества добавляется в избытке 0,1 н. раствор NaOCl, а после окончания окисления — эквивалентное количество 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, и, наконец, после добавления одной капли катализатора и одной капли индикатора раствор медленно титруется до получения зеленой окраски. Данным методом автор определил содержание H_2O_2 в растворе перекиси водорода в сильно щелочной среде.

Из смеси перекиси водорода и щавелевой кислоты, а именно из единой пробы смеси, он определил в щелочной среде содержание H_2O_2, а затем в подкисленной среде содержание $(COOH)_2$.

DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF OXALIC ACID

J. Bitskei

(Institute of Inorganic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received March 7, 1955

Summary

It was found that a 0,1 *N* solution of sodium thiosulphate may readily be titrated in a strongly alkaline solution with 0,1 *N* sodium hypochlorite in the presence of brazilin as indicator and of potassium iodide as catalyst, according to the equation:

$$S_2O_3^{--} + 4ClO^- + H_2O = 2\,SO_4^{--} + 4\,Cl^- + 2\,H^+$$

A „combined" titration method was evolved with the use of both aforementioned solutions. The strongly alkaline solution of the reducing substance to be determined is treated with 0,1 *N* sodium hypochlorite in excess, then — after the termination of oxidation — with an equivalent quantity of 0,1 *N* sodium thiosulphate. Subsequent to addition of 1 drop catalyst and 1 drop indicator, the solution is titrated until green colour appears. This way, the H_2O_2 content of a solution of hydrogen peroxide may be determined in a strongly alkaline medium.

With the use of this method, first the content of hydrogen peroxide was determined in alkaline medium in a sample containing both hydrogen peroxide and oxalic acid, then the liquid acidified and oxalic acid determined.

József Bitskei, Budapest, I., Mátray u. 6.

SYNTHESE VON PEPTIDEN DURCH AMINOLYSE VON NITROPHENYLESTERN

M. BODÁNSZKY

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 6. Mai 1955

Die Aminolyse von Estern ist einer der ältesten Wege, der zu Peptiden führt. Schon E. FISCHER [1] erkannte, dass die Reaktionsfähigkeit der Methylester grösser ist, als die der Äthylester, aber weder er, noch spätere Forscher haben versucht, andere, noch schneller reagierende Ester in der Peptidsynthese anzuwenden. Die Steigerung der Reaktionsfähigkeit ist nicht nur wegen des raschen Ablaufs der Reaktion, sondern auch wegen seiner Eindeutigkeit notwendig. Wenn nämlich die Reaktionsfähigkeit der Estergruppe der geschützten Aminosäure nicht grösser ist, als die der Ester-Gruppe des die freie Aminogruppe enthaltenden Aminosäureesters (oder Peptidesters), dann können sich mehrere Reaktionen nebeneinander abspielen, von denen nur eine zu dem gewünschten geschützten Peptid führt. Eine eindeutige Peptidsynthese durch Aminolyse von Estern ist nur dann durchführbar, wenn die Reaktionsfähigkeit der reagierenden Ester verschieden ist, d. h. die Estergruppe der geschützten Aminosäure viel rascher reagiert, als der die freie Aminogruppe enthaltende Ester.

Die Arbeiten von GORDON, MILLER und DAY [2] liefern wertvolle Daten bezüglich der relativen Reaktionsfähigkeit verschiedener Estergruppen. Die Reihenfolge ist : Phenyl > Vinyl > Methyl > Benzyl > Äthyl. Vinylester wurden unseres Wissens zur Aminolyse bisher nicht benützt.

Die Arbeiten brachten uns auf den Gedanken, dass die von WIELAND [3] in die Peptidsynthese eingeführten Acylaminosäure-thiophenylester ihre besondere Reaktionsfähigkeit nicht ihrem Thiolsäure-, sondern eher ihrem Phenylester-Charakter verdanken. In diesem Falle scheint es aber zweckmässiger, die Gebräuchlichkeit verschiedener Phenylester und nicht nur der verschiedenen Thiolsäure-Abkömmlinge zu untersuchen.

Eigene Ergebnisse

Im Sinne der obenangeführten Erwägungen wurden Phenylester der N-Acylaminosäuren bereitet um ihre Aminolyse-Reaktionen zu studieren. Es schien zweckmässig mit den gut kristallisierenden Estern des leicht zugänglichen

Tabelle I

Aktive Ester

Ester	Darstellungsmethode	Ausbeute %	Schmp. C° unkorr.	Krystallform und Lösungsmittel	Brutto-Formel	Molgewicht	N% ber.	N% bef.	Bemerkungen
Phthalylglycin-phenylester	Säurechlorid gemischte Anhydrid (a)	63 57	124—125	Nadeln aus Methanol	$C_{16}H_{11}O_4N$	281,3	4,98	4,91, 4,97	
Phthalylglycin-thiophenylester	Säurechlorid gemischte Anhydrid (b)	47 76	103—106	Feine Nadeln aus Methanol	$C_{16}H_{11}O_3NS$	297,3	4,71	4,61, 4,65	S ber.: 10,7 S gef.: 10,6 10,4
Phthalylglycin-o-nitrophenylester	Säurechlorid gemischte Anhydrid (b)	27 72	170—172	Nadeln aus Ethanol	$C_{16}H_{10}O_6N_2$	326,3	8,59	8,58, 8,73	o-Nitrophenol mit Säurechl. in Pyridin acyliert. Ausb. II. 5%
Phthalylglycin-m-nitrophenylester	Säurechlorid gemischte Anhydrid (b)	77 75	158—160	Säulen aus verdünntem Ethanol	$C_{16}H_{10}O_6N_2$	326,3	8,59	8,62, 8,70	
Phthalylglycin-p-nitrophenylester	Säurechlorid gemischte Anhydrid (b)	90 84	180—181,5	Rombusförmige Plättchen aus Methanol oder wässerigem Dioxan	$C_{16}C_{10}O_6N_2$	326,3	8,59	8,66, 8,49	p-Nitrophenol in alkalischem Medium mit Säurechlorid acyliert, wurde eine Ausb. von 29% erreicht.

Phthalylglycin-2,4-dinitrophenylester	gemischte Anhydrid (b)	81	217	Nadeln aus Dioxan Methanol	$C_{16}H_9O_8N_3$	371,3	11,32	11,38,11,42	
Carbobenzyloxyglycin-p-nitrophenylester	gemischte Anhydrid (b)	50	128	Nadeln aus Methanol	$C_{16}H_{14}O_6N_2$	330,3	8,48	8,28, 8,49	
Phthalyl-L-alanin-p-nitrophenylester	gemischte Anhydrid (b)	67,5	127	Säulchen aus Methanol	$C_{17}H_{12}O_6N_2$	340,3	8,23	8,37, 8,29	(D=—92° c=5, Dioxan)
Phthalyl-L-leucin-p-nitrophenylester	gemischte Anhydrid (b)	55	82	Nadeln aus Methanol	$C_{20}H_{18}O_6N_2$	382,4	7,33	7,39	(D=—104° c=1, Dioxan)
Phthalyl-D-leucin-p-nitrophenylester	gemischte Anhydrid (b)	54	82	Nadeln aus Methanol	$C_{20}H_{18}O_6N_2$	382,4	7,33	7,43, 7,29	(D=+100° c=1, Dioxan)
N-Carbobenzyloxy-S-benzyl-L-cystein-o-nitrophenylester	gemischte Anhydrid (b)	5,35	101—102	Nadeln aus Methanol	$C_{24}H_{22}O_6N_2S$	466,4	6,01	6,53, 6,42	S ber.: 6,86 S gef.: 7,05 7,06
N-Carbobenzyloxy-S-benzyl-L-cystein-m-nitrophenylester	gemischte Anhydrid (b)	51	80	Nadeln aus Methanol	$C_{24}H_{22}O_6N_2S$	466,4	6,01	6,04, 6,09	S ber.: 6,86 S gef.: 7,05 6,92
N-Carbobenzyloxy-S-benzyl-L-cystein-p-nitrophenylester	gemischte Anhydrid (b)	66,5	84—86	Nadeln aus Methanol	$C_{24}H_{22}O_6N_2S$	466,4	6,01	6,07, 6,07	S ber.: 6,86 S gef.: 7,02 6,88

(a) In Chloroform, in Gegenwart von Triäthylamin
(b) In Tetrahydrofuran, in Gegenwart von N-Äthylpiperidin

Phthalylglycins zu beginnen. Deshalb stellten wir zuerst den Phenylester und den Thyophenylester der Phthalylglycins nach zwei verschiedenen Methoden her. Einerseits wurden die Ester durch Zusammenschmelzen von Phthalylglycylchlorid und Phenol, anderseits durch die Methode der gemischten Anhydride gewonnen. Infolge besserer Ausbeuten wurde meistens diese zweite Methode angewandt, während die erste blos zur Bereitung neuer Phenylester und zur Bekräftigung ihrer Struktur verwendet wurde. Beim Umkristallisieren der verschiedenen Phenylester aus Alkohol erfolgte keine Alkoholyse. Sie werden weder durch heisses Wasser, noch durch Säuren in der Kälte, wohl aber durch Alkalien auch in der Kälte leicht verseift, wobei das gebildete Phenol nachweisbar ist.

Der Phenylester des Phthalylglycins **(I)** wurde mit Glycinäthylester in Toluol, Benzol, Chloroform, Tetrahydrofuran oder Äthylacetat bei Zimmertemperatur versetzt. Nach drei Tagen konnte der geschützte Dipeptidester **(II)** mit guter Ausbeute isoliert werden. Unter gleichen Reaktionsverhältnissen bildete sich kein Dipeptidester aus Phthalylglycin-methylester, dieser konnte grösstenteils unverändert zurückgewonnen werden. Von Phthalylglycin-methylester und -phenylester lieferte nur der letztere ein Anilid.

Demnächst wurde die Reaktionsgeschwindigkeit des Phenylesters mit der des Thiophenylesters gegenüber Glycinäthylester verglichen. Phthalyl-diglycinäthylester bildete sich aus dem Thiophenylester rascher und in etwas höherer Ausbeute. Wir vermuteten weiters, dass die Aminolysegeschwindigkeit der Phenylester durch elektronenanziehende Substituenten (z. B. Nitrogruppen) weiter gesteigert werden kann. Folglich wurden die Phthalylglycylester aller drei Nitrophenole hergestellt. Bei dem Verschmelzen von o-Nitrophenol mit Phthalylglycylchlorid setzte die Entwicklung von HCl nur bei hoher Temperatur ein und die Ausbeute erwies sich als schwach, was der sterischen Hinderung zugeschrieben werden kann. Die Darstellung von Phthalylglycin-2,4-dinitrophenylester konnte — vermutlich aus ähnlichem Grunde — allein durch die »gemischte Anhydrid-Methode« durchgeführt werden. Ausgehend von Pikrinsäure lieferte die Säurechlorid-Methode ebenfalls keinen Phthalylglycylester, was auf Grund der Kalotten STUART—BRIEGLEB vorausgesagt werden konnte.

In unseren Versuchen wurden hauptsächlich Ester des p-Nitrophenols angewandt, da diese sich durch die relativ grösste Kristallisationsfähigkeit auszeichnen. Die in Tab. I angegebenen Phenylester stellten wir zum ersten Male dar.

In der Kondensation der hier beschriebenen Phenyl-, Thiophenyl- und Nitrophenyl-ester des Phthalylglycins mit Glycinäthylester wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit aus der Menge des unveränderten Glycinesters und des gewonnenen Phthalyl-diglycinesters berechnet (Tab. II). Man wählte Reaktionsbedingungen, unter denen die Umsetzung nicht vollständig war.

Nitrophenylester reagiert — gemäss unserer Erwartung — viel schneller, als die Phenylester oder sogar als die Thiophenylester. Dies konnte bloss durch Beobachtung des Reaktionsgemisches festgestellt werden, als die in Benzol bei

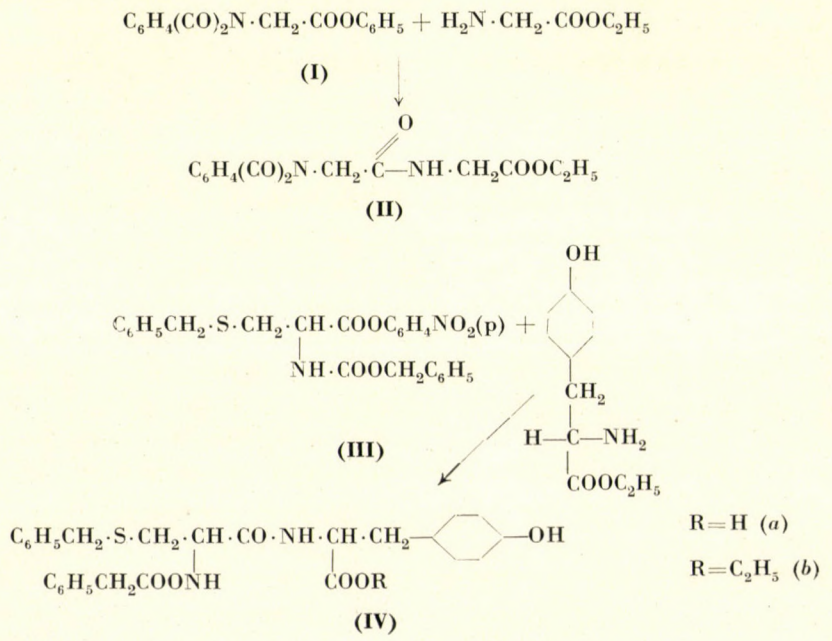
Tabelle II

Aminolysengeschwindigkeit der Phthalylglycinester

Ester	Ausbeute %	Konversion %
Phthalylglycin-phenylester	3	26,5
Phthalylglycin-thiophenylester	31	47,5
Phthalylglycin-o-nitrophenylester	76	90
Phthalylglycin-m-nitrophenylester	83	97,5
Phthalylglycin-p-nitrophenylester	75	95

0,004 Mol. Ester wurden in 10 ml Benzol, mit 0,0043 Mol. Glycinäthylester-chlorhydrat und 0,0043 Mol. Triäthylamin 20 Minuten lang unter Rückfluss erwärmt, dann 10 Minuten in Eiswasser gekühlt, die Kristalle filtriert, mit 4×2 ml. Benzol und 5×5 ml Wasser gewaschen und bis zum konstantem Gewicht getrocknet. Die mit der Mutterlauge vereinigten Waschwässer wurden mit n-Salzsäure in Gegenwart von Methylorange titriert.

Zimmertemperatur schlecht löslichen Nitrophenylester schon im Laufe des Erwärmens in einigen Minuten zur Ausscheidung der Phthalyldiglycinester führten, während diese Erscheinung bei dem Thiophenylester nur viel später erfolgte. Dies ist der Fall auch bei den bei Zimmertemperatur durchgeführten Aminolysen. Es konnte z. B. bei den Nitrophenylestern sogar eine gelinde Selbsterwärmung beobachtet werden. Bei dem 2,4-Dinitrophenylester tritt dies ganz ausgeprägt in Erscheinung, das Reaktionsgemisch erstarrte in wenigen Minuten zu einer Kristallmasse.



Es wurde zwar betont, dass die Aminolysengeschwindigkeiten der in dem Peptidaufbau teilnehmenden zwei Estergruppen verschieden sein müssen, doch erscheint es nicht wichtig, den Unterschied zwischen dem Äthyl- und dem Phenylester oder sogar zwischen dem Äthyl- und dem Thiophenylester noch weiter zu vergrössern. Es ist daher nicht bestimmt, ob die Nitrophenylester für präparative Zwecke in der Peptidsynthese bedeutend brauchbarer wären, als die Phenyl- oder Thiophenylester. Nach unserer Meinung liegt die Bedeutung unserer Beobachtungen vielmehr darin, dass sie die Aufmerksamkeit auf den Phenylester-charakter der reaktionsfähigen Gruppen lenkten und zu neueren Forschungen in dieser Richtung anregten. Es ist natürlich auch möglich, dass die in unseren Versuchen gebrauchten Nitrophenylester brauchbare Zwischenprodukte der Peptidsynthese sein werden. Im Gegensatz zu den Thiophenylestern zeigt es sich als vorteilhaft, dass bei unserer Methode kein Thiophenol gebraucht werden muss.

Es sei hier bemerkt, dass Nitrophenylester nicht nur mit Aminosäureestern, sondern selbst mit freien Aminosäuren unter Bildung von Peptidbindungen zu reagieren vermögen. So wurde Phthalylglycylglycin aus Phthalylglycin-p-nitrophenylester und Glycin bereitet.

Nachdem die Aminolysengeschwindigkeit der Phenylester in der beschriebenen Weise untersucht wurde, konnte man wieder an das ursprünglich gewählte Thema greifen, nämlich den blockierten Aminosäure-phenyl-, oder Nitrophenylester an Hydroxylgruppe enthaltende Aminosäureester zu knüpfen. Als Modell wurde zuerst Phthalylglycyl-L-tyrosin-äthylester hergestellt um dann zu den als Hauptziel dienenden S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl-L-tyrosin zu gelangen. Die Acylierung von Tyrosin-ester mit S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl-azid lieferte kein identifizierbares Produkt. HARRINGTON und PITT RIVERS [4] wandten demnach zur Herstellung von S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl-L-tyrosin mit Recht anstatt Tyrosinäthylester O-Benzoyl-tyrosin-äthylester an. Die Acylierung der Aminogruppe des Tyrosinesters mit den (aus geschütztem Cystein und Chlorkohlensäureäthylester hergestellten) gemischten Anhydrid ergab eine geringe Ausbeute. Infolgedessen versuchten wir das geschützte Cysteinyl-tyrosin durch die Phenylester zu synthetisieren.

Wegen der schweren Kristallisierbarkeit der Carbobenzyloxyverbindungen wurden die Ester des S-Benzyl-N-Carbobenzyloxy-cystein mit den drei Nitrophenolen bereitet. Die Ausbeute an p-Nitrophenylester (III) war am höchsten, auch die Peptidsynthese konnte am besten mit letzterem durchgeführt werden. Aus der Reaktion von S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cystein-p-nitrophenylester mit Tyrosinnatrium in wässerigem Tetrahydrofuran konnte das gewünschte Dipeptid in schwacher Ausbeute erhalten werden. Unter diesen Umständen wurde jedoch der gegen Alkalien empfindliche Nitrophenylester wahrscheinlich teilweise hydrolysiert, folglich übergingen wir zu dem Tyrosin-äthylester, das aus einem äquimolaren Gemisch von Triäthylamin und Aminosäurechlor-

hydrat hergestellt wurde. Das Reaktionsprodukt, der geschützte Dipeptidester, bildete ein nicht kristallisierendes Öl, das ohne weitere Reinigung durch 1 Mol Alkali verseift wurde. Man isolierte das blockierte Dipeptid (IV). Schmelzpunkt und Neutralisationsäquivalente bewiesen seine Identität mit dem nach HARRINGTON und PITT RIVERS [4] hergestellten Stoff, wie auch mit dem durch die Nitrophenylestermethode gewonnenen Produkt. Als weiterer Beweis wurde ein Teil des öligen blockierten Dipeptidesters benzoyliert, der so gewonnene S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl-O-benzoyltyrosinester zeigte sich auf Grund von Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit der auf dem beschriebenen Wege[4] hergestellten Verbindung als identisch. Verseifung des Benzoyl-Derivates lieferte wieder das S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl-L-tyrosin (IV). Das Drehungsvermögen des geschützten Peptids war sehr gering, und obzwar der auf dem beschriebenen Wege hergestellte Stoff dasselbe Drehungsvermögen besass, schien es zweckmässig an Hand eines Modells aufzuklären, ob während der Reaktion nicht etwa eine partielle Racemisierung auftritt.

Um die Aminolyse von Phenylestern im weiteren Kreise anwenden zu können, wird eben die Vermeidung der Racemisierung erfordert. Wegen seinem hohen spezifischen Drehungsvermögen und seiner leichten Zugänglichkeit wählten wir als Modell zu dieser Untersuchung Glycyl-L-alanin. Aus Phthalylglycin-p-nitrophenylester und L-alanin-äthylester wurde Phthalylglycyl-L-alanin-äthylester hergestellt, salzsaure Hydrolyse lieferte Phthalylglycyl-L-alanin, aus dem durch Hydrazinolyse Glycyl-L-alanin gewonnen wurde. Die Übereinstimmung des Drehungsvermögens mit den Literaturangaben überzeugte uns, dass bei der Bildung des Dipeptids aus dem Nitrophenylester keine Racemisierung auftritt. Das Beibehalten der Konfiguration im analogen Fall des S.N.-blockierten Cystein-nitrophenylesters erscheint demnach ebenfalls recht wahrscheinlich.

Bei der Bereitung der Phenyl- oder Nitrophenylester selbst könnte prinzipiell auch eine Racemisierung auftreten, da man aber hier meistens die Methode der gemischten Anhydride benützte, die vom Gesichtspunkt der optischen Stabilität schon von VAUGHAN und Mitarbeitern untersucht wurde [6], beschäftigten wir uns mit dieser Frage nicht. Es schien dennoch wünschenswert, optisch aktive Acylaminosäure-phenylester zu bereiten und deswegen wurden auch die p-Nitrophenylester von Phthalyl-L-alanin, Phthalyl-L-leucin, Phthalyl-D-leucin synthetisiert. Das Drehungsvermögen dieser Verbindungen fanden wir überraschend hoch.

Kritik und Vergleich der verschiedenen Arbeitsmethoden

Bei dem Vergleich der Azid-Methode mit unserem Nitrophenylester-Verfahren konnte festgestellt werden, dass letzteres, ausser der grösseren Bequemlichkeit, auch bessere Ausbeuten bietet. Zur Illustrierung der beiden Methoden stehen folgende Reaktionsschemen.

Die Reaktionsreihe nach HARRINGTON und PITT RIVERS ergab eine Gesamtausbeute von 36%, bezogen auf Benzylcystein (auf Tyrosinester bezogen noch viel geringer), während die von uns vorgeschlagene Synthese durch die Nitrophenylester eine Ausbeute von 48% ermöglichte.

Obzwar die gemischten Anhydride sofort nach ihrer Bereitung zu dem Aminosäureester oder Peptidester geknüpft werden können und die Herstellung der Phenylester überflüssig zu sein scheint, stellt sich diese Frage in der Wirklichkeit doch anders. — Erstens liefern die gemischten Anhydride zweierlei Acylierungsprodukte. So konnten wir z. B. bei der Acylierung von p-Nitrophenol nebst Phthalylglycin-p-Nitrophenylester auch Äthyl-p-nitrophenylcarbonat isolieren. Die Nitrophenylester sind wohl definierte stabile Verbindungen, deren optische Reinheit leicht kontrollierbar ist, sie sind infolgedessen vorteilhaftere Zwischenprodukte als die gemischten Anhydride, hauptsächlich dann, wenn eine leicht zugängliche geschützte Aminosäure mit einem mühsam hergestellten Peptid oder Peptidester verknüpft werden soll.

Die Aminolyse von Estern ist eine, der natürlichen Peptidbildung viel näher stehende Reaktion als die Synthesen mit Säurechloriden oder Aziden [7], fernerhin vermag die Anwendung reaktionsfähiger Estergruppen die Eröffnung neuer Synthesenwege zu bedeuten.

Während der Verfassung dieser Arbeit und nach Absendung unserer vorläufigen Mitteilung [8] erschienen die Arbeiten von SCHWYZER und Mitarbeitern [9], die ähnliche Gedanken bekunden.

Beschreibung der Versuche

Phenyl-, Thiophenyl-, Nitrophenylester

a) *Aus Säurechlorid.* Das Chlorid der geschützten Aminosäure wurde am Ölbad mit 100%igem Überschuss von Phenol (Nitrophenol, Thiophenol) durch langsames Erwärmen verschmolzen und noch so lange erwärmt, bis die Entwicklung des HCl-Gases aufhörte. Die abgekühlte Schmelze wurde in Essigsäure oder in Methanol aufgenommen; nach Zugabe von Wasser schied sich der Ester kristallinisch ab.

b) *Aus gemischtem Anhydrid.* 0,01 Mol. einer geschützten Aminosäure wurde in 10 ml Chloroform oder Tetrahydrofuran gelöst, in Gegenwart von einer äquivalenten Menge von Triäthylamin oder N-äthylpiperidin unter Eiskühlung mit 0,01 Mol. Chlorkohlensäure-äthylester behandelt. Nach 8 Minuten wurde die entsprechende Menge Phenol (0,01 Mol.) hinzugefügt, dann 1—2 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde bei Anwendung einer Lösung in Chloroform das Lösungsmittel verdampft und der Ester im Rückstand kristallisiert; im Falle von Tetrahydrofuran wurde Wasser zugegeben und das langsam erstarrende Öl durch Kristallisation (meistens aus Methanol) gereinigt.

Phthalylglycylglycin-äthylester

0,85 g (0,003 Mol.) Phthalylglycin-p-nitrophenylester wurden in 10 ml Toluol gelöst und mit 0,45 g Glycinäthylester-hydrochlorid und 0,45 ml. Triäthylamin zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels ergab der Rückstand aus Äthylalkohol kristallisiert 0,58 g (67%) in feinen Nadeln kristallisierenden geschützten Dipeptidester. Schmp.: 192—194°, nach Umkristallisieren: 193,5—194,5°. Ein aus Phthalylglycylchlorid hergestellter Phthalyldiglycinester ergab keine Depression.

Wurde die Aminolyse anstatt Toluol in Benzol-Lösung durchgeführt, so verwandelte sich das Reaktionsgemisch in einer Stunde in einen dicken Kristallbrei. Nach drei Tagen wurde das Produkt filtriert, mit Benzol und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 76%.

$C_{14}H_{14}O_5N_2$ (M = 290,3). Ber. N : 9,65 Gef. N : 9,63.

1,63 g 0,005 Mol. Phthalylglycin-m-nitrophenylester wurden in 10 ml Benzol gelöst und mit 0,80 g Glycin-äthylester-chlorhydrat und 0,80 g Triäthylamin bei Zimmertemperatur stehengelassen ; das Reaktionsgemisch wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt (der Nitrophenylester löste sich nur teilweise). Nach drei Tagen konnten 1,25 g (86%) geschützten Dipeptidesters gewonnen werden. Schmp.: 190—191°. In Äthylacetat-Lösung war die Ausbeute fast theoretisch.

1,49 g (0,004 Mol.) Phthalylglycin-2,4-dinitrophenylester wurden in 10 ml Dioxan suspendiert, 0,62 g Glycin-äthylester-hydrochlorid und 0,62 g Triäthylamin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich und in einigen Minuten war die Lösung von Kristallen übersponnen. Es wurde mit Natriumhydrogenkarbonat-Lösung filtriert: dann mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute war 0,72 g (60%) eines bei 192—193° schmelzenden Phthalyldiglycin-äthylesters.

Phthalylglycyl-L-tyrosin-äthylester

1,63 g (0,005 Mol.) Phthalylglycin-p-nitrophenylester wurden in 8 ml Tetrahydrofuran mit 0,006 Mol. Tyrosin-äthylester (Schmp.: 105—106°) bei Zimmertemperatur gehalten, wobei die Lösung in einer Stunde unter starker Gelbfärbung homogen wurde. Am nächsten Tag wurde Wasser hinzugefügt und das ausgeschiedene Öl in Äthylalkohol gelöst. Durch langsame Wasserzugabe wurden 1,40 g (71%) eines, bei 163° schmelzenden Stoffes gewonnen. $(\alpha)_D = +38°$ (c = 1,33, EtOH). Nach Umkristallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 164°, dann auf 167°.

$C_{21}H_{20}O_6N_2$ (M = 396,4) Ber. N : 7,07. Gef. N : 7,11 ; 7,15.

N-carbobenzyloxy-S-benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosin

a) 0,47 g (0,001 Mol.) S-Benzyl-N-Carbobenzyloxy-L-cystein-p-nitrophenylester wurden in 2,5 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Lösung von 0,2 g (0,011 Mol.) L-Tyrosin in 2,2 ml n NaOH versetzt. Nach Zugabe von 1,8 ml Methanol verschwanden die zwei Phasen und in einigen Stunden schied sich etwas Niederschlag ab. Dieser wurde am folgenden Tage filtriert, mit Methanol gewaschen : der Stoff bewies sich als Tyrosin (0,03 g). Zu dem Filtrat wurden 3 ml n HCl gegeben, da schied sich ein Öl ab, das langsam erstarrte. In 2 ml n NaOH gelöst, mit HCl gefällt, aus verdünntem Alkohol kristallisiert ergab es 47 mg (9%) bei 196—197° schmelzendes geschütztes Dipeptid. Bei Vermischen mit einem auf in der Literatur beschriebener Weise hergestellten S-Benzyl- N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl-L-tyrosin zeigte sich keine Depression. $C_{27}H_{28}O_6N_2S$ (M = 508,5) Ber. N : 5,51 ; S 6,3. Gef. N : 5,41, 5,52 ; S 6,3 ; 6,6.

b) 0,47 g (0,001 Mol.) S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cystein-p-nitrophenylester wurden in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst, 0,25 g (0,001 Mol.) Tyrosin-äthylester-hydrochlorid (Schmp.: 168—170°) und 0,15 ml Triäthylamin hinzugefügt. Kurz darauf wurde die Lösung gelb. Am nächsten Tag wurden 20 ml Wasser zugegeben, worauf ein Öl ausschied. Dieses wurde in 1 ml 2n NaOH und 1 ml Methanol gelöst und nach einer Stunde mit n HCl angesäuert. Der Niederschlag wurde in Natriumhydrogenkarbonat gelöst, nach Filtrieren mit HCl wieder gefällt, filtriert und mit viel Wasser gewaschen. Das Produkt wog 0,43 g (84,5%), Schmp.: 196—198°. Aus Alkohol kristallisiert wurde 9,34 g eines bei 198—199° schmelzenden Stoffes gewonnen, aus der Mutterlauge noch weitere 0,05 g, Schmp.: 193—194°. Neutralisationsäquivalente 495 (ber.: 508). Als dieses Experiment in fünffacher Menge wiederholt wurde, ergab sich eine Ausbeute von 83% ; der umkristallisierte Stoff [1,52 g (60%)] schmolz bei 197—200°, $(\alpha)_D = -6,4$ [c = 1,4, (0,5n $KHCO_3$)]. Ber. N : 5,51. Gef. N : 5,59 ; 5,60.

Wurde anstatt des p-Nitrophenylesters der m-Nitrophenylester angewandt, so betrug die Ausbeute nur 74% und das Produkt war von schlechterer Qualität.

In einem — dem vorhergehenden ähnlichen Experiment wurde der o-Nitrophenylester des geschützten Cysteins benützt. Von dem Triäthylamin-hydrochlorid wurde filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum destilliert und das entstandene o-Nitrophenol durch Vakuumdestillation entfernt. Der Rückstand wurde in Pyridin gelöst, mit Benzoylchlorid behandelt, dann in verdünnte HCl gegossen, wobei sich ein Öl abschied, das erstarrte. Nach Umkristallisierung aus Methanol gelang man zu einem, bei 153—154° schmelzenden Stoff. Mit einem in bekannter Weise [4] hergestellten N(S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl)O-benzoyl-L-

tyrosinäthylester wurde keine Schmelzpunkt-Depression bemerkt. $(\alpha)_D + 4°$ (c = 0,5 Dioxan). Alkalische Verseifung ergab das bei 199—200° schmelzende geschützte Dipeptid.

c) 1,04 g (0,003 Mol.) S-Benzyl-N-Carbobenzyloxy-L-cystein wurden in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst, 0,42 ml Triäthylamin zugefügt und unter Eiskühlung mit 0,29 ml Chlorkohlensäure-äthylester behandelt. Nach 8 Minuten wurde ein Gemisch von 0,75 g (0,003 Mol.) Tyrosin-äthylester-hydrochlorid, 4 ml Tetrahydrofuran und 0,45 ml Triäthylamin hinzugefügt, schnell erwärmt und das Gemisch eine Minute lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe von Wasser wurde der ausgeschiedene Stoff in einem Gemisch von 6 ml n NaOH, 4 ml Wasser und 20 ml Methanol gelöst und nach 40 Minuten angesäuert. Das Produkt wurde in Natriumhydrogenkarbonat-Lösung gelöst, durch Ansäuern gefällt und aus Alkohol kristallisiert: 0,3 g, Schmp.: 189—192°. Nach Umkristallisierung wurden 0,2 g (13%) Stoff erhalten, Schmp.: 195—197°. Ber.: N 5,51; S 6,3. Gef.: N 5,36; 5,52; S 6,39.

Phthalylglycyl-L-alanin-äthylester

Zu 1,64 g L-Alanin-äthylester wurden 4,5 g Phthalylglycin-p-nitrophenylester gegeben, in 30 ml Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, in dem sich der Phenylester nur teilweise löste. In ungefähr einer halben Stunde wurde das Gemisch gelb, das Ungelöste verschwand und aus der homogenen Lösung begannen sich Kristalle auszuscheiden. Nach einer Stunde verwandelte sich das Gemisch in einen dicken Kristallbrei. Nach Filtrieren der Kristalle wurde der geschützte Dipeptidester mit Tetrahydrofuran gewaschen. Das erhaltene Produkt wog 1,8 g (43%) und schmolz bei 206—207°. Aus der Mutterlauge konnte ein wenig, durch geschützten Dipeptidester verunreinigter, unveränderter Nitrophenylester zurückgewonnen werden.

Phthalylglycyl-L-alanin

1,53 g (0,005 Mol.) Ester wurden mit 13 ml 2n HCl am Wasserbad erhitzt. In zwei Stunden war alles aufgelöst und nach Erkaltung war eine reiche Kristallausscheidung zu bemerken. Am folgenden Tage wurde filtriert, mit wenig Wasser gewaschen. Nach Trocknen ergaben sich 1,0 g (72%) Kristalle. Schmp.: 195°, der mit Phthalylglycyn eine Schmelzpunktdepression zeigte. $C_{13}H_{12}O_5N_2$ (M = 276,2). Ber. N: 10,14. Gef. N: 9,81; 10,02.

Glycyl-L-alanin

0,83 g (0,003 Mol.) Phthalylglycyl-L-alanin wurden in 9 ml ungefähr n alkoholischer Hydrazinhydrat-Lösung am Rückflusskühler 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 3 ml Hydrazinhydrat-Lösung und kurzem Erhitzen wurde das Lösungsmittel vertrieben, der Rückstand in 15 ml Wasser aufgenommen und das pH durch Zugabe von 1,5 ml 20%iger Essigsäure auf 5,5—6,0 eingestellt. Nach ¾ Stunden wurde das Phthalylhydrazid filtriert und mit Wasser ausgewaschen (0,50 g). Das Filtrat wurde im Vakuum auf einige ml eingeengt, woraus nach Zugabe von abs. Alkohol das Dipeptid kristallisierte. 0,23 g (52,5%) bei 222° unter Zersetzung schmelzende, unter dem Mikroskop schön sichtbare Stäbchen. Nach Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 228° (Zers.). Aus der Mutterlauge schieden sich weitere Kristalle ab.

$(\alpha)_D$: + 47° (c = 1,3, Wasser). $C_5H_{10}O_3N_2$ (M = 146,1). Ber. N: 19,17. Gef. N: 19,88; 19,61.

Phthalylglycylglycin

1,63 g (0,005 Mol.) Phthalylglycin-p-nitrophenylester wurden in 10 ml Dimethylformamid gelöst (ein Teil blieb ungelöst). 1,06 g (0,013 Mol.) Glycin gelöst in einem Gemisch von 10 ml Dimethylformamid und 10 ml Wasser wurden hinzugefügt. Beim Vermischen konnte noch die Ausscheidung von wenig Ester beobachtet werden, doch nach Erwärmen am Wasserbad blieb nur mehr wenig Glycin ungelöst. Nach 30 Minuten langem Erhitzen wurden 10 ml Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben. Die homogen gewordene Lösung wurde noch 30 Minuten am Wasserbad erhitzt, dann nach dem Abkühlen noch 150 ml Wasser hinzugefügt. Das in feinen, langen Nadeln kristallisierende geschützte Dipeptid wurde filtriert und mit viel Wasser gewaschen. Das Produkt wog 0,62 g. Nach Zugabe von 30 ml 5n HCl schied sich aus der Mutterlauge noch 0,35 g Stoff aus. (Zusammen 74%.) Das so hergestellte Phthalyldiglycin schmolz bei 230—233°. $C_{12}H_{10}O_5N_2$ (M = 262,2). Ber. N: 10,68. Gef. N: 10,38; 10,28.

Hydrazinolyse der Phthalyl-Gruppe führte zu Glycylglycin.

*

Frl. Dr. LENKE SZABÓ sei für die durch Verbrennung durchgeführten Stickstoff-Bestimmungen auch an dieser Stelle gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Anwendung von Estern geschützter Aminosäuren in der Peptidsynthese kann die Reaktion nur dann selektiv zu einem einheitlichen geschützten Peptidester führen, wenn die Ester-Gruppe des geschützten Aminosäureesters in der Aminolyse viel reaktionsfähiger ist, als diejenige der zu acylierenden Aminosäure oder Peptidester. Die Phenylester erwiesen sich als solche. Nach Meinung des Verfassers ist die Reaktionsfähigkeit der von WIELAND beschriebenen Thiophenylester eher ihrem Phenylester-Charakter zuzuschreiben, als dem Umstand, dass sie Derivate von Thiolsäuren sind. Diese Erkenntnis führte zu der Anwendung der Nitrophenylester in der Peptidsynthese, die noch rascher, als die Thiophenylester reagieren. Es wurden die Phenyl-, Thiophenyl-, o-, m- und p-Nitrophenyl-, 1,4-Dinitrophenyl-ester des Phthalylglycins hergestellt und gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Glycinäthylester gegenüber sich in der beschriebenen Reihenfolge vergrössert. Ausserdem wurden die Ester von S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cystein mit den drei Nitrophenolen und die p-Nitrophenylester des Carbobenzyloxy-glycins, des Phthalyl-L-leucins und Phthalyl-D-leucins hergestellt. Die Anwendbarkeit der Nitrophenylester wurde ausser der Herstellung von Phthalylglycyl-L-thyrosin-äthylester durch die einfache Synthese des in der Oxytocin-Synthese vorkommenden S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl-L-tyrosins bewiesen. Die Beibehaltung der optischen Aktivität wurde an Hand des Glycyl-L-alanins kontrolliert.

Nitrophenylester reagieren nicht nur mit Aminosäureester, sondern auch mit den freien Aminosäuren unter Bildung von Peptidbindung. Die gut kristallisierenden Nitrophenylester sind stabilere Acylierungsmittel als die Säurechloride, Säureazide und gemischte Anhydride für die Peptidsynthese, z. B. wenn eine leicht zugängliche Aminosäure an ein schwer erreichbares Peptid oder Peptidester angeknüpft werden soll. Da die durchgeführte Arbeit die Aminolyse von Estern als eine Methode der Paptidsynthese in den Vordergrund stellt, lenkte sie die Aufmerksamkeit auf die Suche nach weiteren reaktionsfähigen Estergruppen.

LITERATUR

1. E. FISCHER: Ber. **39,** 453 (1906).
   E. FISCHER, V. SURUKI: Ber. **38,** 4173 (1905).
2. M. GORDON, J. G. MILLER, A. R. DAY: J. Am. Chem. Soc. **70,** 1946 (1948).
3. TH. WIELAND, W. SCHÄFER, E. BOKELMANN: Ann. **573,** 99 (1951);
   TH. WIELAND, W. SCHÄFER: Ann. **576,** 104 (1952).
   TH. WIELAND, H. BERNHARD; Ann. **582,** 218 (1953); S. noch
   R. SCHWYZER: Helv. Chim. Acta, **37,** 647 (1954);
   R. SCHWYZER, CH. HÜRLIMANN: ibid. **37,** 155 (1934).
4. C. R. HARRINGTON, R. V. PITT RIVERS: Biochem. J. **38,** 417 (1944).
5. J. S. FRUTON: Advances in Protein Chemistry. Vol. V. (Academic Press, N. Y.) 1949.
6. J. R. VAUGHAN, Jr.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 6137 (1952).
   J. R. VAUGHAN, JR., V. A. EICHLER: ibid. **75,** 5556 (1953); **76,** 2474 (1954).
7. F. LIPMANN: The Mechanism of Enzyme Action (Baltimore) 1954, 559;
   J. D. WATSON, F. H. CRICK: The Structure of DNA, Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology **XVIII,** 1953.
8. M. BODÁNSZKY: Nature **175,** 685 (1955).
9. R. SCHWYZER, B. Iselin, M. FEURER: Helv. Chim. Acta **38,** 69 (1955);
   R. SCHWYZER, M. FEURER, B. ISELIN, H. KÄGI: ibid. **38,** 80 (1955);
   R. SCHWYZER, M. FEURER, B. ISELIN: ibid. **38,** 83 (1955).

СИНТЕЗ ПЕПТИДОВ ПУТЕМ АМИНОЛИЗА НИТРОФЕНОЛОВОГО ЭФИРА

М. Боданси

(Фармацевтический исследовательский институт, г. Будапешт)

Поступило 6 мая 1955 г.

Резюме

В случае применения эфиров защищенных аминокислот в синтезе пептидов только тогда обеспечено прохождение реакции, ведущей единозначно к образованию единого, заранее определенного пептидного эфира, если эфирная группировка эфира защищенной

аминокислоты значительно более реактивная с точки зрения реакции аминолиза, чем эфирная группировка аминокислотного или пептидного эфира, содержащего свободную аминокислотную группировку. В качестве такой особо реактивной группировки выступает группировка фенилового эфира. Мы считаем, что реактивность предложенных Т. Виляндом тиофеноловых эфиров вытекает не настолько из того, что они являются производными тиокислоты, а скорее является результатом их фенилэфирного характера. Это опознание привело нас к применению в синтезах пептидов нитрофеноловых эфиров, реагирующих еще быстрее, чем тиофеноловый эфир. Для проверки нашего предположения мы получили феноловый, тиофеноловый, о-нитрофеноловый, п-нитрофеноловый, м-нитрофеноловый и 2,4-динитрофеноловый эфиры фталилглицина. При взаимодействии указанных эфиров с этиловым эфиром глицина обнаружено увеличение скорости реакции в указанной выше порядке перечисления эфиров. Кроме этого мы получили эфиры S-бензил-N-карбо-бензилокси-L-цистеина с тремя вышеуказанными нитрофенолами, а также эфиры карбобензил-окси-глицина, фталил-L-лейцина и фталил-D-лейцина с п-нитрофенолом. Применяемость нитрофеноловых эфиров мы подтвердили кроме получения этилового эфира фталилглицил-L-тирозина и простым синтезом S-бензил-N-карбобензилокси-L-цистеинил-L-тирозина, играющего роль в синтезе окситоцина. Сохранение оптической активности проверялось на примере активного глицил-L-аланина. При сравнении хорошо кристаллизирующихся нитрофеноловых эфиров с хлорангидридами, азидамы кислот и смешанными ангидридами мы считаем, что они являются хорошо дефинированными, стабильными промежуточными продуктами, применение которых в синтезе некоторых пептидов может быть обоснованным. Например, при присоединении легко доступных аминокислот к трудно получаемым пептидам или пептидным эфирам. Настоящая работа вновь выдвигает на первый план аминолиз эфиров, как метод синтеза пептидов, и тем самым обращает внимание на поиски дальнейших реактивных эфирных групп.

SYNTHESIS OF PEPTIDES BY THE AMINOLYSIS OF NITROPHENYLESTERS

M. Bodánszky

(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received May 6, 1955

Summary

The application of esters of protected aminoacids in peptide synthesis leads to homogeneous, well defined protected peptide esters only when the ester group of the protected amino acid ester is in the aminolysis reaction of much greater reactivity, than the ester group of the amino acid- or peptide ester containing the free amino group. The phenylester group proved to satisfy the above condition of high reactivity. In our opinion, the reactivity of the thiophenylesters described by WIELAND is due not so much to their being thioacid derivatives but rather to their character of phenylester. This assumption led to the application of nitrophenyl esters in peptide synthesis, because they are of a still greater reactivity than thiophenyl esters. Therefore phenyl-, thiophenyl-, o-nitrophenyl-, p-nitrophenyl, m-nitrophenyl-, 2,4-dinitrophenyl esters of phthalyl-glycine were prepared and allowed to react with glycine ethyl ester. It was found that the reaction rates increase in the order described. Besides the esters of S-benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteine with the three nitrophenols, p-nitrophenyl esters of carbobenzyloxy glycine, phthalyl-L-leucine and phthalyl-D-leucine were prepared. The applicability of nitrophenyl esters was shown, besides the synthesis of phthalylglycyl-L-tyrosine ethylester, especially by the simple preparation of S-Benzyl-N-carbobenzyloxy-L-cysteinyl-L-tyrosine, a dipeptide which plays part in the synthesis of oxytocine. It was proved by the example of glycyl-L-alanine, that the optical activity remains unchanged. Nitrophenyl esters are able to form peptide bonds not only with esters of amino acids but with amino acids as well. Compared with acid chlorides, azides or mixed unhydrides, the crystalline nitrophenyl esters are stable, well defined intermediates, the application of which may be advantageous in some cases of peptide synthesis, e. g. when a readily obtainable aminoacid is to be attached to a peptide or peptide ester which is difficult to prepare. By putting the aminolysis of esters as a method for peptide synthesis into the foreground, attention is directed to the search for new reactive ester groups.

Dr. Miklós BODÁNSZKY, Budapest, XIII., Hegedüs Gy. u. 31/a.

BIURETREAKTION DER PROTEINE, VI.

PRÜFUNG DER RACEMISATION VON VERSCHIEDENE KUPFERMENGEN ENTHALTENDEN GLIADIN-BIURETKOMPLEXEN

J. NYILASI

(Institut für allgemeine und anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 21. Mai 1955

Die Untersuchung der Racemisation der mit verschiedenen Kupfermengen hergestellten Protein-Biuretkomplexe ermöglicht — wie im Zusammenhang mit der Prüfung der Gelatine darauf hingewiesen wurde — das Studium der Frage, in welchem Masse das Metall durch die einzelnen Aminosäuren gebunden wird, d. h. welche Teile des Eiweissmoleküls hinsichtlich der Metallaufnahme die wirksamsten sind. Diese Untersuchung beruht auf der früheren Beobachtung [1], dass die auf die Laugenwirkung sonst eintreffende Racemisation der bindenden Aminosäuren durch die Anwesenheit der von den Proteinen im Komplex gebundenen Metalle verhindert wird. Wird nun die Geschwindigkeit bzw. das Mass der in einem alkalischen Medium verlaufenden Racemisation der einzelnen Aminosäuren gemessen, und werden weiterhin diese Untersuchungen auch mit den verschiedene Metallmengen enthaltenden, aber gleichmässig alkalischen Biuretkomplexen der betreffenden Proteine durchgeführt, so kann man von der mit der Kupferkonzentration zusammenhängenden Veränderung der Geschwindigkeit bzw. des Masses der Racemisation auf die Stelle und das Mass der Metallbindung folgern.

Solche auf die Gelatine bezüglichen Untersuchungen [2] führten dazu, dass die basischen und die Oxy-Aminosäuren unter gegebenen Versuchsbedingungen die grösste Metallbindungsfähigkeit zeigen. Es erschien daher angezeigt, die Untersuchungen auch auf andere Proteine auszubreiten, um vor allem festzustellen, in welchem Masse die bei der Prüfung der Gelatine erhaltenen Resultate verallgemeinert werden können.

Bei den vom Verfasser durchgeführten Untersuchungen wurde Gliadin verwendet, das aus Weizenkleber laut der Vorschrift von OSBORNE [3] hergestellt wurde, und dessen Stickstoffgehalt — bezogen auf 1 g Trockensubstanz, — mit dem Mikroverfahren nach KJELDAHL bestimmt, 167,9 mg betrug. Daraus wurde einerseits ein solches Gemenge hergestellt, dessen Gliadingehalt 1% betrug und dessen NaOH-Gehalt normal war, andererseits wurden solche Gemenge bereitet, die neben dem dem obigen gleichen Eiweissgehalt die von SCHULHOF [4] angegebene, zur Sättigung benötigte Kupfermenge (107,38 mg Cu/1 g Gliadin) bzw. die Hälfte, der Viertelteil oder den Zehntelteil dieser Menge enthielten. Zu den metallhaltigen Gemengen — in Vergleich mit den kupferfreien — wurde eine Natronlaugenmenge zugegeben, die mit den verwendeten $CuSO_4$-Menge äquivalent war. Bei der Herstellung der Komplexe wurde zuerst die benötigte $CuSO_4$ Lösung, nachher die Lauge zu dem Gliadin zugemischt. Die fertigen Gemenge wurden in einen Thermostat von einer Temperatur von 25° hineingestellt und die

nach 5, 25, 50 und 100 Stunden ausgenommenen Proben wurden in der bei der Untersuchung von Gelatine-Kupferkomplexen beschriebenen Weise [2] aufgearbeitet.

Aminosäure	Stunden	O—Cu	0,10-Cu	0,25-Cu	0,50-Cu	1,00-Cu
Arginin	5	16,0%	15,7%	11,2%	—	—
	25	54,4	53,9	33,6	—	—
	50	84,0	84,3	33,0	—	—
	100	86,8	87,0	33,9	—	—
Hystidin	5	18,2	18,8	18,0	—	—
	25	77,4	76,3	77,8	—	—
	50	100,0	100,4	99,7	—	—
	100	100,2	100,0	100,5	—	—
Lysin	5	38,8	40,1	28,5	12,8	—
	25	90,9	94,8	32,1	11,3	—
	50	90,2	95,0	31,8	12,2	—
	100	91,0	94,0	32,0	12,6	—
Glutaminsäure	5	9,4	9,9	9,5	9,0	—
	25	53,4	52,8	26,8	9,6	—
	50	53,8	53,1	25,6	9,1	—
	100	53,5	53,3	26,7	9,0	—
Alanin	5	13,2	14,1	12,9	13,4	—
	25	21,0	20,5	22,3	21,7	—
	50	23,6	24,3	21,8	23,5	—
	100	24,6	25,2	24,1	24,7	—
Valin	5	21,6	22,0	9,8	—	—
	25	30,8	29,6	10,0	—	—
	50	40,0	38,9	10,2	—	—
	100	39,4	39,7	10,0	—	—
Leucin	5	42,0	43,2	—	—	—
	25	42,8	42,9	—	—	—
	50	47,2	48,1	—	—	—
	100	46,4	47,5	—	—	—
Phenylalanin	5	58,4	58,9	57,3	59,0	—
	25	79,0	78,7	76,9	71,0	—
	50	79,8	79,9	78,4	70,6	—
	100	79,8	80,0	79,2	71,2	—
Serin	5	22,0	22,7	21,4	22,3	—
	25	94,1	93,6	95,2	94,5	—
	50	94,0	94,5	93,8	94,8	—
	100	94,3	93,9	94,7	95,6	—
Threonin	5	8,6	9,2	8,4	11,0	—
	25	71,6	73,0	70,8	36,4	—
	50	85,0	84,1	85,6	35,6	—
	100	97,0	96,3	97,9	36,8	—
Methionin	5	43,2	41,5	43,8	—	—
	25	66,8	64,9	65,2	—	—
	50	65,3	66,7	65,7	—	—
	100	66,5	65,2	66,8	—	—

In der beigefügten Tabelle ist dargestellt, wie grosse, in Prozentwert angegebene Racemisation das reine Gliadin und die einzelnen Aminosäuren der mit steigenden Kupfermengen hergestellten Gliadin-Metallkomplexe beim Fortschritt der Laugenwirkung erleiden. Es sei hier erwähnt, dass die hier angestellten Untersuchungen auch mit in der Tabelle nicht angeführten Prolin und Asparaginsäure durchgeführt wurden, bei denen aber keine Racemisation zu beobachten war.

Die Angaben der Tabelle zeigen, dass die Geschwindigkeit bzw. das Mass der Racemisation bei Verwendung eines Zehntelteiles der zur Sättigung benötigten Kupfermenge von der Komplexbildung gar nicht beeinflusst werden. Daraus lässt sich entweder darauf folgern, dass das zum Eiweiss in kleiner Menge geratende Metall mit solchen Aminosäureteilen in biuretartiger Verbindung gebunden wird, die gar nicht oder nur teilweise racemisiert sind, oder aber annehmen, dass die Verbindung in solchem Falle durch die Bildung eines nicht biuretartigen Komplexes erfolgt.

Es ist z. B. möglich, dass das Kupfer zu den freien-NH_2-Gruppen des Gliadins [5] oder noch mehr zu den Schwefelatomen des Cystins bzw. zu den sich bildenden Sulfhydrill-Gruppen gebunden wird [6].

Die Voraussetzung, dass in solchen Fällen die Bildung eines nicht biuretartigen Komplexes vor sich geht, wird in gewissem Masse auch durch die auf die Gliadin-Kupfer-komplexe bezüglichen spektrophotometrischen Untersuchungen von SCHULHOF [4] unterstützt. Nach SCHULHOFS Feststellungen liegt nämlich das Absorptionsmaximum bei 550 $m\mu$. Das Absorptionsmaximum liegt jedoch bei derselben Wellenlänge auch dann, wenn nur die Hälfte der zur Sättigung benötigten Kupfermenge zugegen ist. Bei einem noch kleineren Metallgehalt wird das Absorptionsmaximum nach den kleineren Wellenlängen verschoben.

Verwendet man einen Viertelteil der zur Sättigung benötigten Kupfermenge (0,25—Cu), so nimmt die Racemisation von Arginin, Lysin, Glutaminsäure, Valin und Leucin bedeutend ab, in letzterem Falle bleibt die Racemisation sogar vollkommen aus. Bei dem Gliadin sind also, vom Standpunkte der Bindung des Kupfers als Biuretkomplex, diese Aminosäuren die aktivsten.

Eine weitere Steigerung des Metallgehaltes (0,50—Cu) verursacht nicht nur die weitere Verminderung bzw. das Aufhören der Racemisation der bereits angeführten Aminosäuren wie Arginin, Lysin, Glutaminsäure und Valin, sondern auch die teilweise oder vollkommene Verhinderung der Racemisation von weiteren Aminosäuren, wie Hystidin, Phenylalanin, Threonin und Methionin ; dies weist darauf hin, dass auch diese Aminosäuren unter den angegebenen Umständen an der Komplexbildung teilnehmen.

Bei dem mit der maximalen Kupfermenge (1,00—Cu) hergestellten Biuretkomplex zeigt sich Racemisation in keinem Falle, nicht einmal bei der Verwendung von den bisher noch nicht erwähnten Aminosäuren, wie Alanin und

Serin. Dies zeigt einerseits, dass Alanin und Serin im Falle des Gliadins zur Metallbildung am wenigsten geneigt sind, andererseits, dass alle Aminosäuren, die in metallfreiem Medium zur Racemisation geneigt sind, an der Komplexbildung teilnehmen.

Vergleicht man die die komplexbildende Neigung anzeigenden Angaben der Racemisation der einzelnen Aminosäuren von Gliadin und von Gelatine miteinander, so lassen sich sehr bedeutende Unterschiede feststellen. Diese Unterschiede weisen darauf hin — viel mehr als die bei den Extinktionskoeffizienten von Protein-Biuretkomplexen vorkommenden Abweichungen[7], — dass hinsichtlich der Metallbindung ausser dem Charakter der aktiven Aminosäuren die in dem Eisweissmolekül eingenommene Stelle, die Qualität und der Typus der dazu gebundenen Aminosäuren und die den betreffenden Aminosäureteil direkt oder indirekt berührenden Bindungstypen eine entscheidende Rolle spielen. Dies ist besonders bemerkenswert, da die Kupferbindung, laut der auf den Molekularaufbau und auf die Affinität zum Kupfer der verschiedenen Proteine bezüglichen Untersuchungen von FIESS und KLOTZ [8], obwohl sich diese nicht auf biuretartige Komplexe beziehen, von der inneren feineren Konstruktion des Moleküls beinahe unabhängig ist. Es erscheint daher nicht ungerechtfertigt, von dem Studium des sich in einem alkalischen Medium bildenden Eiweisses, das auch in den letzten Jahren bedeutende Resultate geliefert hat [9], zum Erkennen des Aufbaues weitere Möglichkeiten zu erhoffen.

ZUSAMMENFASSUNG

Zum Studium der für die komplexbindende Fähigkeit der einzelnen Aminosäuren bezeichnenden Angaben wurde die Racemisation des Gliadins und der mit verschiedenen Kupfermengen hergestellten Gliadin-Biuretkomplexe geprüft. Es wurde festgestellt, dass Arginin, Lysin, Glutaminsäure, Valin und Leucin unter den angegebenen Versuchsbedingungen (25°, n NaOH) hinsichtlich der Bindung des Kupfers in Biuretkomplex die aktivsten sind.

Aus einem Vergleich der auf die Metallbindung von Gliadin und von Gelatine bezüglichen Angaben kann festgestellt werden, dass die Affinität der einzelnen Aminosäuren zum Kupfer von dem Molekülaufbau des Eiweisses in bedeutendem Masse abhängt.

LITERATUR

1. J. NYILASI, Z. KOVÁTS : Acta Chim. Hung. **2**, 451 (1952) ; **3**, 273 (1953) ; **4**, 11 (1954) ; Magy. Kém. Foly. **59**, 33, 129, 300 (1953).
2. J. NYILASI : Acta Chim. Hung. **6**, 275 (1955) ; Magy. Kém. Foly. **60**, 296 (1954).
3. TH. B. OSBORNE, E. ANDERHALDEN : Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden. II. 1, 320. (1909).
4. L. SCHULHOF : Dissertation, Budapest, 1930.
5. Z. KÖRÖS : Magy. Kém. Foly. **56**, 131 (1950).
6. E. BARBU, J. LESSIAU, M. MECHEBOEUF : Bull. de la Soc. Biol. **31**, 1254 (1949) ; B. ROBERT : Bull. de la Soc. Biol. **36**, 253 (1954) ; I. M. KLOTZ, J. M. URQUHART, H. A. FIESS : J. Am. Chem. Soc. **74**, 5537 (1952) ; W. H. R. SHAW : J. Am. Chem. Soc. **76**, 2160 (1954) 1.
7. J. W. MEHL, E. PACOVSKA, R. I. WINZLER : J. Biol. Chem. **177**, 13 (1949).

8. H. A. Fiess, I. M. Klotz : J. Am. Chem. Soc. **74**, 887 (1952).
9. G. Beck : Mikrochem. **38**, 1 (1951) ; **39**, 22 (1952) ; **39**, 147 (1952) ; **40**, 258 (1953) ; Analytica Chimica Acta **9**, 241 (1953).
G. Beck, G. A. Spengler : Helvetica Med. Acta **22**, 98 (1955).
F. Frankhauser : Dissertation, Bern 1954.
P. Cottier : Schweizer Med. Wochenschrift **84**, 61 (1954).
L. N. Akimova, N. J. Gavrilov : Ж. общ. хим. (Z. allg. Ch.) 24, 1064 (1954).

О БИУРЕТОВОЙ РЕАКЦИИ БЕЛКОВ VI.

Исследование рацемизации плиадин-биуретового комплекса, содержащего различное количество меди

Я. Ньилаши

(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 21 мая 1955 г.

Резюме

Автор изучал рацемизацию глиадина и глиадин-биуретовых комплексов, изготовленных применением различных количеств меди, с целью получения характерных данных относительно сопособности отдельных аминокислот к образованию комплексов. Он установил, что в данных экспериментальных условиях (25°C, 1 н. NaOH) самыми активными в связывании меди в виде биуретового комплекса являются : аргинин, лизин, глютаминовая кислота, валин и лейцин.

Из сопоставления данных, полученных относительно связывания металлов глиадином и желатиной, ясно видно, что аффинность отдельных аминокислот к меди в значительной степени зависит от строения белковой молекулы.

THE BIURET TEST OF PROTEINS, VI.

Investigation of the racemisation of gliadin-biuret complexes containing different quantities of copper

J. Nyilasi

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

Received May 21, 1955

Summary

In order to obtain data characteristic of the complex forming power of certain aminoacids, the racemisation of gliadin-biuret complexes prepared with various quantities of copper was studied. Under the given experimental conditions (temperature : 25°, medium : 1,0 *N* sodium hydroxide) arginin, lysin, glutamic acid, valin and leucin proved to show the highest activity to bind copper in form of biuret complexes.

The comparison of data of the metal binding powers of gliadin and gelatin revealed that the affinity to copper of certain aminoacids appreciably depends on the structure of the protein molecule.

Dr. János Nyilasi, Budapest, VIII., Múzeum körút 6.

MIKROBIOLOGISCHE UNTERSUCHUNG DER PROTEIN-RACEMISATION, III.

RACEMISATION DES GLIADINS

J. NYILASI

(Institut für allgemeine und anorganische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 21. Mai 1955

Die untenangeführten, auf das Gliadin bezüglichen Untersuchungen sind mit den früheren Arbeiten, die sich mit der in dem alkalischen Medium auftretenden Racemisationsgeschwindigkeit der Aminosäuren von Gelatine [1] bzw. Edestin [2] beschäftigen, eng verbunden. Hinsichtlich der Untersuchungsmethoden sei hiermit auf die früheren Mitteilungen hingewiesen.

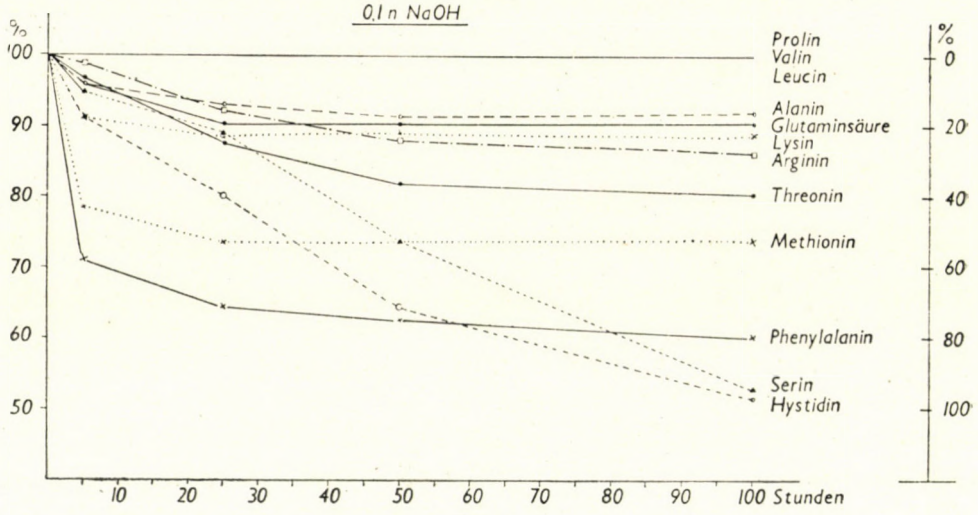


Abb. 1

Bei den Untersuchungen wurde aus Weizenkleber laut der Vorschrift von OSBORNE [3] hergestelltes Gliadin verwendet, aus dem eine auf Protein 1%ige Gemenge von einer n bzw. 0,1n Konzentration auf NaOH bereitet und bei 25° gehalten wurden. Mit der Aufarbeitung der zeitweise (nach 5, 25, 50 und 100 Stunden) ausgenommenen Proben wurde die Racemisationsgeschwindigkeit der einzelnen Aminosäuren verfolgt. Die Resultate sind auf Abb. 1—2 bzw. auf einer Tabelle dargestellt. Die linksseitigen Skalen der Abbildungen geben an, wieviel Prozentteile der Aminosäuren vom ursprünglichen, mit Lauge nicht behandelten Gliadin durch mikrobiologische Prüfung gefunden wurden. Die rechtsseitige Skala der Ordinate zeigt den Racemisationsgrad in Prozenten an.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, liefern Hystidin und Serin in einem 0,1n NaOH-haltigen Medium die grösste Racemisation, hingegen racemisieren

sich Prolin, Valin und Leucin überhaupt nicht. In einem n NaOH-haltigen Medium weisen Threonin, Lysin und Arginin — neben dem obenerwähnten Hystidin und Serin — eine ausgezeichnete Racemisationsfähigkeit auf. Bei einer Steigerung der Laugenkonzentration racemisieren sich teilweise auch Valin und Leucin, Prolin aber gar nicht. Im allgemeinen kann man feststellen, dass die Geschwindigkeit und das Mass der Racemisation von einzelnen Aminosäuren in einem n NaOH-haltigen Medium grösser ist, als in einer 0,1n Lauge.

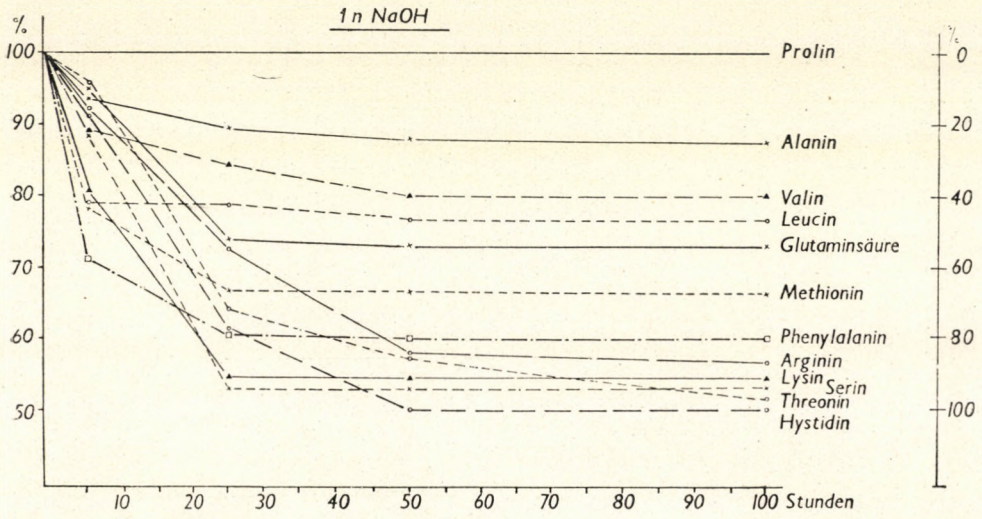


Abb. 2

Es sei erwähnt, dass meine mikrobiologischen Untersuchungen auch auf die Asparaginsäure ausgedehnt wurden, ohne jedoch eine Racemisation feststellen zu können. Da eine Milchsäurebildung — laut der Beobachtungen einzelner Autoren [4] — ausser der L-Asparaginsäure auch durch die D-Modifikation derselben gefördert wird und da die Verwendung des von CAMIEN [5] für diesen Fall empfohlenen Verfahrens in Ermangelung von entsprechenden Mikroorganismen für mich unmöglich war, wird die Mitteilung der auf die Asparaginsäure bezüglichen Angaben hier unterlassen.

Über die von den Aminosäuren der Gelatine, des in die Gruppe der Globuline einreihbaren Edestins, weiterhin des zu den Prolaminen gehörenden Gliadins unter gleichen Umständen (25°, 0,1n bzw. n NaOH) erreichbaren maximalen Racemisationswerte gibt die folgende Tabelle Auskunft.

Aus den obigen Daten — die in gewissen Masse für die einzelnen Proteine als kennzeichnend erachtet werden können — ist ersichtlich, dass an erster Stelle die basischen Aminosäuren (Arginin, Hystidin, Lysin) zu einer grosseren Racemisation geneigt sind. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die aus dem asymmetrischen C-Atom erfolgende Proton-Dissoziation durch die in den

	0,1n NaOH			n NaOH		
	Gelatine	Edestin	Gliadin	Gelatine	Edestin	Gliadin
Arginin	93,8	100,2	28,8	98,4	100,2	86,8
Hystidin	54,0	76,4	97,6	81,5	100,4	100,0
Lysin	56,4	100,2	22,8	84,2	100,0	91,0
Glutaminsäure	—	102,4	20,0	48,4	61,8	53,4
Alanin	—	99,8	16,4	—	99,3	24,6
Valin	17,8	—	—	49,3	—	39,4
Leucin	—	—	—	98,8	—	46,4
Prolin	—	101,0	—	97,6	100,2	—
Phenylalanin	48,2	99,2	80,0	83,5	100,0	79,8
Serin	101,3	—	95,4	97,8	—	94,0
Threonin	100,9	—	39,6	96,7	—	97,0
Methionin	43,4	—	53,0	—	—	66,8

Hexonbasen anwesenden stickstoffhaltigen Atomgruppen gefördert wird, was als der erste Schritt des Racemisationsmechanismus anzunehmen ist (NEUBERGER [6]). Diese Folgerung wird durch die früheren Beobachtungen von BERGMANN, ZERVAS und KÖSTER [7] unterstützt, wonach bei der Angliederung einer stark basischen Seitenkette zu irgendeinem Aminosäurebestandteil eines Diketopiperazins die Racemisation auch ohne Alkalizusatz vor sich gehen kann.

Aus den auf die Racemisation der verschiedenen Aminosäuren bezüglichen Angaben können infolge Ermangelung entsprechender Modellprüfungen vorläufig keine weitergehenden Folgerungen gezogen werden. Die Durchführung von einschlägigen Untersuchungen und das Aufzeichnen der erhaltenen Angaben sind nach meiner Meinung doch nicht ohne Nutzen, da die Literatur seit der diesbezüglichen Tätigkeit von DAKIN, DALE, DUDLEY, LEVENE und anderen [8] in dem letzten Vierteljahrhundert kaum mit solchartigen Kenntnissen ergänzt wurde.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Racemisation der einzelnen Aminosäuren des Gliadins wurde bei 25° in einem 0,1n bzw. n NaOH-haltigen Medium geprüft und die Ergebnisse auf 2 Abbildungen und in einer Tabelle zusammengestellt. In der Tabelle wurden zum Vergleich auch die auf Gelatine und Edestin bezüglichen, unter gleichen Umständen früher erhaltenen Angaben dargestellt.

LITERATUR

1. GY. GRÓH, J. NYILASI: Acta Chim. Hung. **2**,1 (1952); Magy. Kém. Foly. **56**, 400 (1950).
2. J. NYILASI, Z. KOVÁTS: Acta Chim. Hung. **2**, 147 (1952); Magy. Kém. Foly. **58**, 289 (1952).
3. TH. B. OSBORNE, E. ABDERHALDEN: Handbuch der Biochem. Arbeitsmethoden II. 1. 30 (1909).

4. B. F. Stelle, H. E. Sauberlich, M. S. Reynolds, C. A. Baumann : J. Biol. Chem. **177**, 533 (1949).
5. M. N. Camien : Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **77**, 578 (1951.)
6. A. Neuberger : Advances in Prot. Chem. IV. 297. (1948).
7. M. Bergmann, L. Zervas, H. Köster : Ber. **62**, 1901 (1929).
8. H. D. Dakin : J. Biol. Chem. **8**, 25 (1910) ; **13**, 357 (1912) ; **44**, 499 (1920) ; Am. Chem. J. **44**, 48 (1910) ; J. Chem. Soc. **107**, 434 (1915) ; Biochem. J. **12**, 290 (1918).
H. D. Dakin, H. H. Dale : Biochem. J. **13**, 249 (1919).
H. D. Dakin, H. W. Dudley : J. Biol. Chem. **15**, 263, 271 (1913) ; **17**, 29 (1929) ; **18**, 48 (1914).
H. Dudley, H. E. Woodman : Biochem J. **9**, 97, (1915) ; **12**, 339 (1918).
P. A. Levene, L. W. Bass : J. Biol. Chem. **72**, 815 (1927) ; **74**, 715 (1927) ; **78**, 145 (1928) ; **82**, 171 (1929).

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЦЕМИЗАЦИИ БЕЛКОВ III.

Рацемизация глиадина

Я. Ньилаши

(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 21 мая 1955 г.

Резюме

Автор изучал рацемизацию отдельных аминокислот глиадина при 25°С, в среде 0,1 н·и 1 н·NaOH. Полученные результаты сведены в двух графиках и одной таблице. В таблице для сопоставления приведены также данные относительно желатины и эдестина, полученные раньше в аналогичных условиях.

MICROBIOLOGICAL INVESTIGATION OF THE RACEMISATION OF PROTEINS, III

The racemisation of gliadin

J. Nyilasi

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

Received May 21, 1955

Summary

The racemisation of certain aminoacids of gliadin was investigated at 25° in 0,1 and 1,0 *N* sodium hydroxide, respectively. The results obtained are summarized in two graphs and a table which latter indicates also the data attained earlier with gelatin and edestin under identical conditions.

Dr. János Nyilasi, Budapest, VIII., Múzeum körút 6.

AUSWERTEGERÄT FÜR SPEKTRALANALYSE

T. Török

(Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Materialprüfungsabteilung der Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest.)

Eingegangen am 27. Juni 1955*

Die quantitative Auswertung von Spektren auf photographischem Wege wurde durch die neuerdings verwendete allgemeine Schwärzungstransformation (*P*-Transformation) wesentlich vereinfacht. Es besteht nämlich zwischen dem Logarithmus der Intensität der Linien und der transformierten Schwärzung innerhalb weiter Grenzen eine einfache lineare Beziehung. Innerhalb der bei Rutinanalysen vorkommenden Konzentrationsbereiche besteht zwischen dem Logarithmus der Intensitätsverhältnisse der Analysenlinienpaare und dem Logarithmus der Konzentration ebenfalls ein linearer Zusammenhang. Diese einfachen Zusammenhänge erübrigen die Aufstellung der Schwärzungs- und Auswertungskurven. Dieser Umstand vereinfacht die praktische Durchführung der leitprobenfreien Analysen. Das bedeutet besonders bei Rutinanalysen einen hervortretenden Vorteil.

In der Folge wird ein solches Auswertungsgerät beschrieben, mit dem — in Kenntnis der Gerlachschen und Scheibe—Schöntagschen Homologkonzentrationen und mit Hilfe der transformierten Schwärzungs- bzw. Schwärzungsunterschied-Werte — die gesuchte Konzentration rasch und einfach bestimmt werden kann. Aus der Schwärzung der Linien kann ihre transformierte Schwärzung bzw. Schwärzungsdifferenz mit dem in der vorangehenden Arbeit[1] beschriebenem Transformationsgerät bestimmt werden.

Prinzip des Auswertegerätes

Zwischen dem Intensitätsverhältnis der Linie des Zusatzelementes und des Grundelementes I_Z/I_G sowie deren relativen Konzentrationen c_Z/c_G besteht folgender Zusammenhang:

$$\frac{c_Z}{c_G} = a\left(\frac{I_Z}{I_G}\right)^b \tag{1}$$

* Vorgelegt von E. Schulek am 24. Februar 1956

wo a und b Konstanten sind. Bezeichnet man die relative Konzentration mit c und logarithmiert beide Seiten der Gleichung, so wird

$$\log c = \log c_0 + b \Delta Y_{Z/G} \tag{2}$$

da $a = c_0$ gleich der zu $\Delta Y_{Z/G} = 0$ gehörigen relativen Konzentration, d. h. der GERLACHschen homologen Konzentration ist. Durch Einführung der Beziehungen

$$\log c = C \tag{3}$$

$$\log c_0 = C_0 \tag{4}$$

und

$$\log \frac{c}{c_0} = C - C_0 = \Delta C \tag{5}$$

geht die Gleichung (2) in die folgende einfache Form über:

$$\Delta C = b \Delta Y_{Z/G} \tag{6}$$

und mit der Substitution von $\Delta Y_{Z/G}$ durch den Wert $\frac{\Delta P_{Z/G}}{\gamma}$ wird:

$$\Delta C = \frac{b}{\gamma} \Delta P_{Z/G} . \tag{7}$$

Der Wert b/γ kann mit Hilfe der homologen Konzentration von SCHEIBE und SCHÖNTAG [2] leicht bestimmt werden. Wie bekannt, modifizierten SCHEIBE und SCHÖNTAG die Dreilinien-Verfahren von SCHEIBE und SCHNETTLER [3] in der Weise, dass sie statt der zweiten Linie des Grundelementes die zweite Stufe der ursprünglichen Grundlinie benutzten. Der der zu den zwei Stufen der Linie (z. B. I = 100% und II = 50%) gehörigen transformierten Schwärzungsdifferenz $\Delta P_{I/II}$ entsprechende Wert der Konzentration sei $c_{I/II}$. Dieser Wert $c_{I/II}$ ist, dem c_0 ähnlich, aus der Urauswertungskurve ein für allemal bestimmbar. Der Wert $\Delta P_{I/II}$ kann aus auf einer Platte befindlichen Analysenaufnahmen, zweckmässig als Mittelwert von Messungen an mehreren Spektren bestimmt werden. Mit Hilfe der dem $c_{I/II}$ entsprechenden Werten $\Delta C_{I/II}$ und $\Delta P_{I/II}$ ergibt sich aus Gleichung (7) der gesuchte b/γ Wert:

$$\frac{b}{\gamma} = \frac{\Delta C_{I/II}}{\Delta P_{I/II}} \tag{8}$$

und nimmt Gleichung (7) ihre endgültige Form an:

$$\Delta C = \frac{\Delta C_{I/II}}{\Delta P_{I/II}} \Delta P_{Z/G} . \tag{9}$$

Der Wert ΔC ergibt sich auf Grund der Gleichung (9) aus den ähnlichen Dreiecken

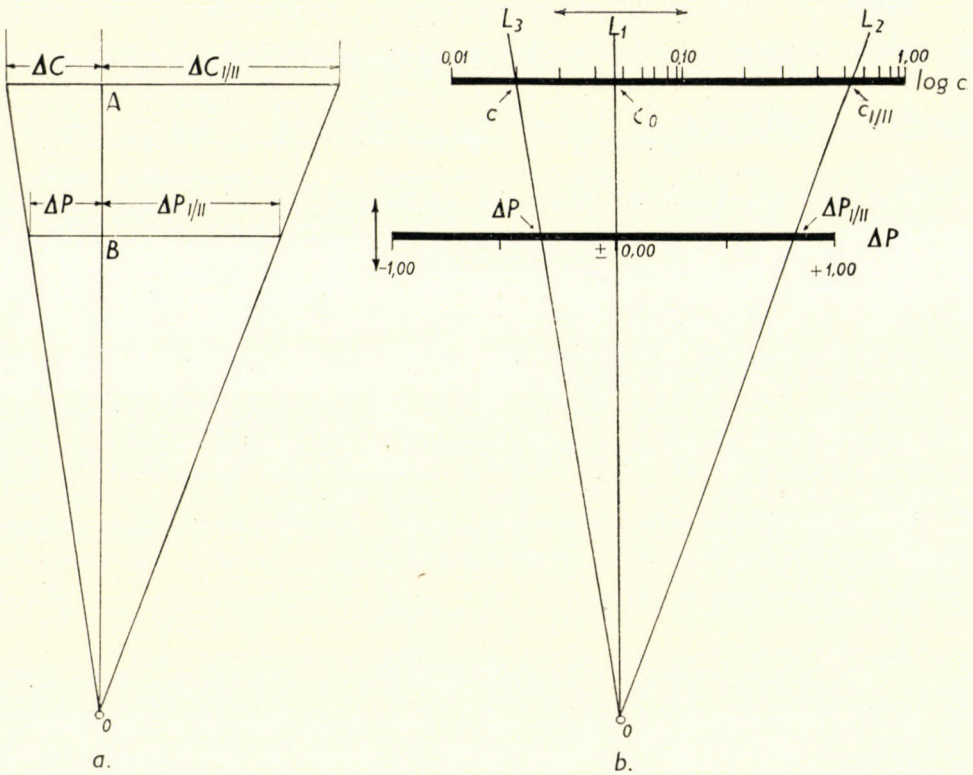


Abb. 1. Prinzipskizze des Auswertegerätes

der Abb. 1*a* sehr einfach, und dies gilt auch für den Wert b/γ der Gleichung (8). Es ist nämlich leicht einzusehen, dass

$$\frac{\Delta C}{\Delta P_{Z/G}} = \frac{\Delta C_{I/II}}{\Delta P_{I/II}} = \frac{\overline{OA}}{\overline{OB}} = \frac{b}{\gamma} . \tag{10}$$

Die Prinzipskizze des Auswertegerätes ist in Abb. 1*b* dargestellt. Die obere logarithmisch eingeteilte Skala log c ist in Richtung des Doppelpfeiles, d. h. in Richtung der Skala selbst, während die gleichmässig eingeteilte Skala ΔP in der zu voriger senkrechten Richtung beweglich. Mit dem um die Achse O drehbaren

Projektionslineal L können die zusammengehörigen Wertpaare $\log c$ und ΔP bestimmt werden. Zur Einstellung des Auswertegerätes wird erst das Lineal L senkrecht zu den beiden Skalen gestellt (L_1) und der dem $\Delta P_{Z/G} = 0$ entsprechende Wert c_0 durch Verschiebung der Skala $\log c$ eingestellt. Das Lineal wird sodann auf den Wert $c_{I/II}$ gestellt (L_2) und durch Verschiebung der Skala ΔP auf den auf der Platte gemessenen Wert $\Delta P_{I/II}$ eingestellt. Auf dem einge-

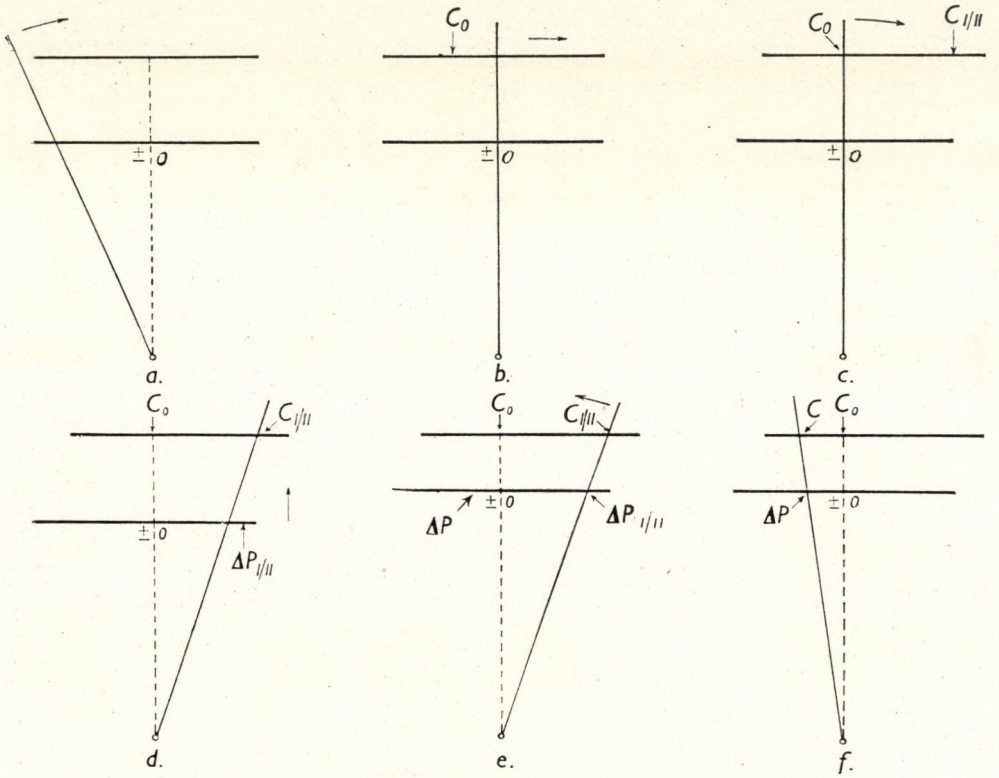


Abb. 2. Prinzipskizze der Handhabung des Auswertegerätes

stellten Auswertegerät wird nun die dem $\Delta P_{Z/G}$ entsprechende Konzentration ebenfalls mit dem Projektionslineal (L_3) einfach ermittelt. Die einzelnen Phasen des Verfahrens sind in den Abb. 2*a*—*f* veranschaulicht.

Sollte $b/\gamma \leqq 1$ sein — wie es in der Praxis häufig vorkommt —, so käme Skala ΔP auf die andere Seite, bzw. mit der Skala $\log c$ in Deckung, was beim Bau des Gerätes Konstruktionsschwierigkeiten verursachen würde. Durch Verkleinerung des Massstabes der Skala ΔP kann diese Schwierigkeit leicht behoben werden.

Aufbau des Gerätes

Abb. 3 zeigt die Photographie des Gerätes. Die mit einer dünnen Celluloidfolie belegten Skalen wurden auf photographischem Wege hergestellt. Zwecks

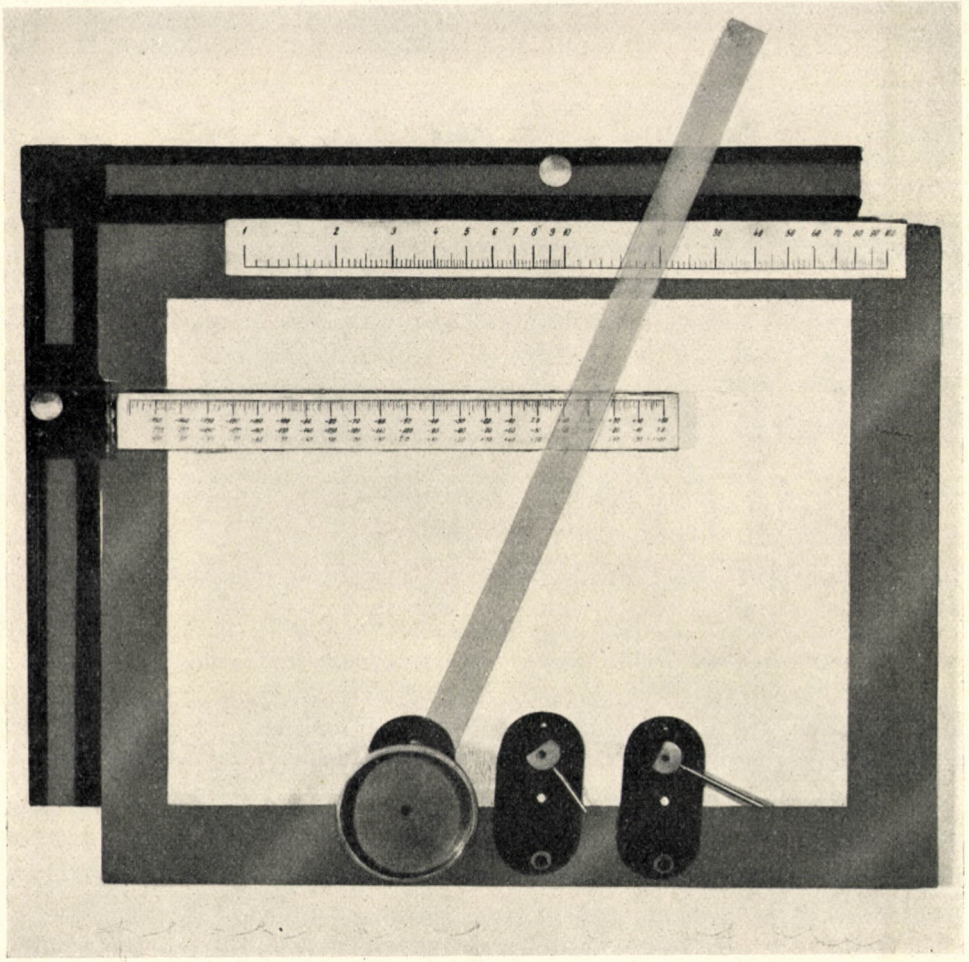


Abb. 3. Photographie des Auswertegerätes

Verminderung der Länge der Skala ΔP sind darauf drei Zahlenreihen in verschiedenen Farben angebracht. Die Grenzwerte dieser Reihen zweckmässig in 100 ΔP Einheiten sind —150 und +50, —200 und ±0, und schliesslich —100 und +100. Den drei Nullpunkten entsprechend kann der, das aus Plexiglas gefertigte Projektionslineal tragende kleine Klotz in drei Stellungen am Auswertegerät befestigt werden. Diesem Zweck dienen die am unteren Teil des

Gerätes sichtbaren justierbar montierten, mit Passstiften versehenen kleinen Grundplatten.

Die Ausmasse des Gerätes sind 450 × 550 mm. 100 ΔP Einheiten auf Skala ΔP betragen je 1,5 mm. Die ganze Länge der zwei Oktaven fassenden Skala log c ist 375 mm. Die Ablesungsgenauigkeit auf Skala ΔP ist $\pm 0{,}1$ Skalenteil, d. h. 0,001 transformierte Schwärzungseinheit. Dieselbe Genauigkeit kann auch auf Skala log c erreicht werden, was einer unbedingt zulässigen Streuung von $\pm 0{,}2$ rel.% entspricht.

Auswertung bei voneinander entfernten Z- und G-Linien

Weichen bei der Wellenlänge λ_Z bzw. λ_G der beiden Glieder des Analysen-Linienpaares die Steilheitswerte der transformierten Schwärzungskurven γ_Z und γ_G voneinander ab, so kann die im zweiten Abschnitt beschriebene Auswertungsmethode nicht mehr verwendet werden. Für diesen Fall arbeitete KAISER ein grundlegendes Verfahren aus [4], gemäss welchem wir die Methode von SCHEIBE und SCHÖNTAG zu Zwecken der Verwendung unseres Auswertegeräts modifiziert haben.

Nach KAISER ist beim Messen auf zwei voneinander entfernten Wellenlängen der Wert des gesuchten Logarithmus des Intensitätsverhältnisses

$$\Delta Y'_{Z/G} = Y'_Z - Y'_G = \frac{1}{\gamma_Z} P_Z - \frac{1}{\gamma_G} P_G + \Delta Y'_E \tag{11}$$

wo $\Delta Y'_E$ der, bei den Wellenlängen λ_Z und λ_G, zum Inertia der beiden transformierten Schwärzungskurven gehörende ΔY Wert ist (Abb. 4*a*). Dieser $\Delta Y'_E$, der eigentlich der Unterschied der Plattenempfindlichkeit ist, hat in diesem Falle einen negativen Wert. Es wird nun die Transformation

$$\Delta Y_{Z/G} = \Delta Y'_{Z/G} - \Delta Y'_E \tag{12}$$

eingeführt, wobei also dem zum Fixpunkt der ursprünglichen Auswertungskurve nach Abb. 4*b* gehörigen Logarithmus-Konzentrationswert C'_0, der Wert C_0 sich ergibt. Da der $\Delta Y'_E$ Wert bei gleichen photographischen Bedingungen unverändert bleibt, ist der mit Hilfe der Urauswertungskurve festgesetzte Wert C_0 ebenfalls konstant. Die transformierte Form der Gleichung (11) ist also

$$\Delta Y_{Z/G} = \frac{1}{\gamma_Z} P_Z - \frac{1}{\gamma_G} P_G . \tag{13}$$

In Anbetracht der Gleichung (6) kann

$$\Delta C = \frac{b}{\gamma_Z} P_Z - \frac{b}{\gamma_G} P_G \tag{14}$$

geschrieben werden und weiters

$$\gamma_Z = \left(\frac{\Delta P_{I,II}}{\Delta Y_{I/II}}\right)_Z \tag{15}$$

$$\gamma_G = \left(\frac{\Delta P_{I/II}}{\Delta Y_{I/II}}\right)_G \tag{16}$$

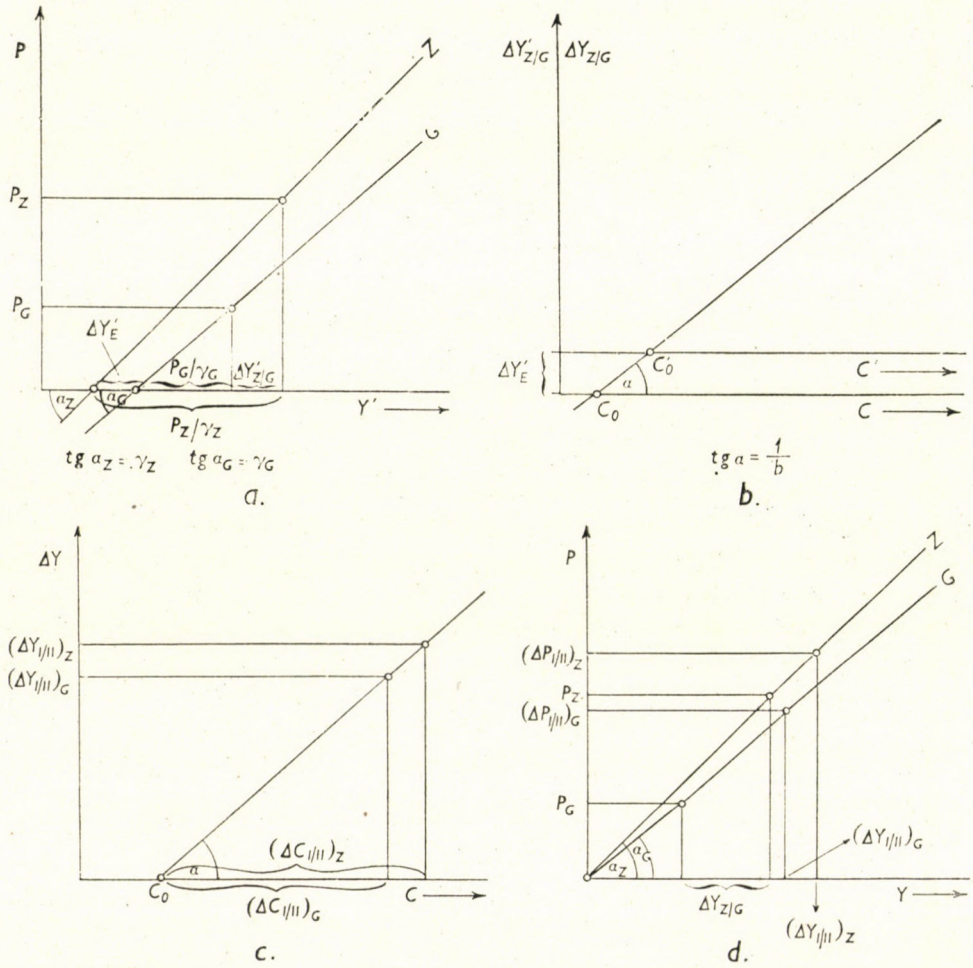


Abb. 4. Auswertung im Fall zweier, in verschiedenen Wellenlängengebieten liegenden Linien Z und G

wo $\Delta P_{I/II}$ bzw. $\Delta Y_{I/II}$ die bei den indizierten Wellenlängen gemessene und vorangehend schon definierte transformierte Schwärzungsdifferenz bzw. die Logarithmen der entsprechenden Filterkonstanten bedeuten. Die neue Form der Gleichung (14) wird daher:

$$\Delta C = b\left(\frac{\Delta Y_{I/II}}{\Delta P_{I/II}}\right)_Z P_Z - b\left(\frac{\Delta Y_{I/II}}{\Delta P_{I/II}}\right)_G P_G . \tag{17}$$

Sind die diesen logarithmischen Werten der Filterkonstanten $(\Delta Y_{I/II})_Z$ bzw. $(\Delta Y_{I\ II})_G$ nach Abb. 4*c* entsprechenden ΔC Werte $(\Delta C_{I/II})_Z$ bzw. $(\Delta C_{I/II})_G$ bekannt und ist weiterhin nach Abb. 4*b* bzw. 4*c*

$$\Delta C_{I/II} = b\Delta Y_{I\ II} \tag{18}$$

so ist die endgültige Form der Gleichung (17) :

$$\Delta C = \left(\frac{\Delta C_{I/II}}{\Delta P_{I/II}}\right)_Z P_Z - \left(\frac{\Delta C_{I/II}}{\Delta P_{I/II}}\right)_G P_G \tag{19}$$

und die beiden Werte $\Delta C_{I/II}$ ergeben sich nach Abb. 4*c* aus der Urauswertungskurve. Die zur Konstruktion der letzteren nötigen $\Delta Y_{G/Z}$ Werte erhält man gemäss Abb. 4*d* aus Messungen der P_Z und P_G Werte an mit Eichproben bereiteten Aufnahmen. In Abb. 4*d* laufen beide transformierte Schwärzungskurven durch den Origo. Der Grund dafür ist ein Zweifacher. Einesteils gehört nach der Transformation laut Abb. 4*b* $\Delta Y_{Z/G} = 0$ zu dem Fall $P_Z = P_G = 0$. Da aber, anderenteils, nur der Wert ΔY benötigt wird, der von Y jedoch nicht, können die transformierten Schwärzungskurven parallel verschoben werden.

Die Manipulation nach Gleichung (19) ist mit dem Auswertungsgerät einfach und rasch durchführbar. Das Prinzip ist aus den Abb. 5*a*—*d* ersichtlich. In Kenntnis von $(\Delta P_{I/II})_G$, $(c_{I/II})_G$ bzw. $(\Delta P_{I/II})_Z$, $(c_{I/II})_G$ und c_0 wird die mit G und Z bezeichnete Stellung der Skala ΔP bestimmt (Abb. 5*a* bzw. 5*b*). Die Durchführung ist dem Verfahren, wo die Linien G und Z nahe aneinander liegen, völlig gleich, dort aber nahm die Skala ΔP nur eine Stellung ein. Die in diesem Fall vorkommenden zwei Stellungen der Skala können mit Hilfe der in der Schiene der Skala fixierbaren Anschläge leicht reproduzierbar eingestellt werden. Sodann wird der Wert P_G aus der Stellung G der Skala ΔP auf die Skala log c projiziert, und durch Verschiebung der letzteren der Wert c_0 auf den Schnittpunkt geschoben (Abb. 5*c*). Ähnlicherweise wird der Wert P_Z aus Stellung Z der Skala ΔP auf Skala log c projiziert, wodurch sich der Wert c unmittelbar ergibt (Abb. 5*d*). Bei den Verfahren *c)* und *d)* ergibt sich nämlich das zweite bzw. erste Glied der rechten Seite der Gleichung (19). Der Kürze wegen sind diese Grössen auf der Abbildung, unter Berücksichtigung der Gleichung (10), mit $(b/\gamma_G)P_G$ bzw. $(b/\gamma_Z)P_Z$ bezeichnet. Da der Wert ΔC die Differenz der beiden bezüglichen Mengen ist, ergibt sich der Wert c mit dem Verfahren *d)* tatsächlich unmittelbar auf der Skala log c.

Die Auswertung kann in ähnlicher Weise auch dann durchgeführt werden, wenn man mit Hilfe des Brückenspektrums [5, 6] arbeiten will. Bezeich-

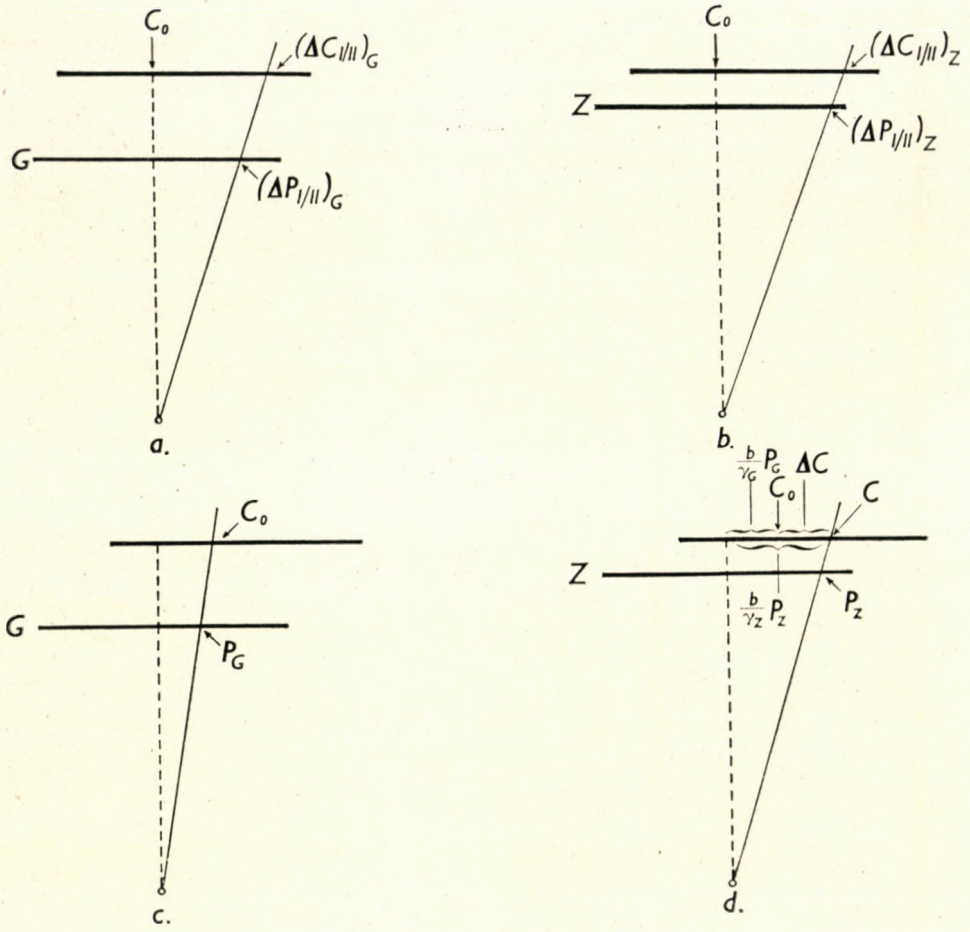


Abb. 5. Prinzipskizze der Handhabung des Auswertegerätes im Fall zweier, in verschiedenen Wellenlängengebieten liegenden Linien Z und G. (Das Massverhältnis der entsprechenden Angaben der Abb. 4 und 5 beträgt 2 : 1)

nen wir im Brückenspektrum die in der Nähe der Linien Z und G liegenden Glieder des invarianten Linienpaares mit B_Z bzw. B_G, so ist

$$\Delta Y'_{Z|G} = \Delta Y'_{Z|B_Z} - \Delta Y'_{G|B_G} + \Delta Y'_{B_Z|B_G} \tag{20}$$

und

$$\Delta Y'_{Z|G} = \frac{1}{\gamma_Z} \Delta P_{Z|B_Z} - \frac{1}{\gamma_G} \Delta P_{G|B_G} + \Delta Y'_{B_Z|B_G}. \tag{21}$$

Man führt nun die Transformationsgleichung

$$\Delta Y_{Z/G} = \Delta Y'_{Z/G} - \Delta Y'_{B_Z/B_G} \tag{22}$$

ähnlich der Gleichung (12) ein. Der homologe Konzentrationswert c_0 der vereinfachten Auswertungskurve von Basis C, $\Delta Y_{Z/G}$ ergibt sich aus der Urauswertungskurve ebenfalls in der bereits beschriebenen Weise. Führt man die Umformung der Gleichung (22) ähnlich wie bei den Gleichungen (13—18) durch, so gelangt man zum einfachen, der Gleichung (19) ähnlichen Endergebnis :

$$\Delta C = \left(\frac{\Delta C_{I/II}}{\Delta P_{I/II}}\right)_Z \Delta P_{Z/B_Z} - \left(\frac{\Delta C_{I/II}}{\Delta P_{I/II}}\right)_G \Delta P_{G/B_G}. \tag{23}$$

Das Verfahren nach dieser Gleichung ist ebenso rasch und einfach durchführbar, wie die bereits beschriebene Auswertung nach Gleichung (19). Das in der vorangehenden Mitteilung [1] beschriebene Transformationsgerät und das hier beschriebene Auswertegerät können in ein gemeinsames Rechengerät vereinigt werden. Eine zweckmässig vereinigte Konstruktion steht jetzt im Bau.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Gerät wurde zur raschen Auswertung nach der modifizierten Dreilinien-Methode konstruiert. Mit den in der zueinander senkrechten Richtung verschiebbaren Skalen log c und ΔP, sowie einem Projektionslineal ergibt das Gerät die zusammengehörenden Wertpaare c und ΔP. Die Lagen der Skalen können mit Hilfe der beiden homologen Konzentrationen c_0 und $c_{I/II}$, sowie der zu beiden Linienstufen gehörigen transformierten Schwärzungsdifferenzen $\Delta P_{I/II}$ eingestellt werden. Bei nahe zueinander liegenden Linien ergibt sich aus dem ΔP Wert der entsprechende Wert c unmittelbar. Liegen die Linien Z und G voneinander weit entfernt, so werden infolge der Unterschiede der Werte γ_Z und γ_G auf Grund der verschiedenen Werte $c_{I/II}$ und $\Delta P_{I/II}$ die Werte P_Z und P_G aus zwei verschiedenen Stellungen der Skalen ΔP projiziert. Mit der Verschiebung des Skalengrades c_0 der Skala log c in die entsprechende Stellung des projizierten Wertes P_G, ergibt sich durch die Projektion des Wertes P_Z die gesuchte Konzentration c unmittelbar. Die Auswertung der Brückenspektren wird in analoger Weise durchgeführt. Mit dem einfachen und leicht herstellbaren Gerät kann die Auswertung rasch durchgeführt werden.

LITERATUR

1. T. Török : Acta Chim. Hung. **8,** 373 (1956).
2. O. Scheibe, A. Schöntag : Arch. Eisenhüttenwes. **8,** 533 (1934—35).
3. G. Scheibe, O. Schnettler : Naturwiss. **18,** 753 (1930); **19,** 134 (1930).
4. H. Kaiser : Spektrochim. Acta **3,** 278 (1948).
5. J. T. M Malpica : Gen. Elec. Rev. **43,** 288 und 333 (1940).
6. H. Kaiser : Spektrochim. Acta **2,** 1 (1941).

МЕХАНИЗМ ДЛЯ ОЦЕНКИ СПЕКТРА

Т. Тёрёк

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт и Отдел испытания материалов завода Чепель, г. Будапешт)

Поступило 27 июня 1955 г.

Резюме

Механизм сконструирован для быстрого проведения оценки спектра на основании видоизмененного трехлинейного приема. Механизм обладает двумя шкалами *log c* и cP, которые перемещаются друг к другой в перпендикулярном направлении и проекционной линейкой, при помощи которой получаются парные величины c и ΔP. Положение двух шкал определяется при помощи двух гомологических процентных величин c_0 и $c_{I/II}$, и трансформированных разниц зачернения $\Delta P_{I/II}$, принадлежащих двум ступеням линии. В случае близколежащих линий Z и G соответствующая величина c получается непосредственно из величины ΔP. Из отдаленных линий Z и G — вследствие разности двух величин γ_Z и γ_G — величина P_G и P_Z проектируется из двух различных положений шкалы ΔP на основании двух различных величин $c_{I/II}$ и $\Delta P_{I/II}$. При передвижении ступени c_0 шкалы *log c* в положение, соответствующее величине P_G, искомая концентрация c получается непосредственно перепроектированием величины P_Z. Оценка перекрывающих спектров проводится совершенно аналогично. Простым и изготовляемым даже кустарно механизмом оценка спектрограмм проводится очень быстро.

EVALUATING DEVICE FOR SPECTRAL ANALYSIS

T. Török

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Department for Investigation of Materials, Csepel Works, Budapest)

Received June 27, 1955

Summary

The device serves for the quick evaluation carried out on the basis of the modified three-line method. With its scales log c and ΔP which can be shifted perpendicularly to each other, and further with a projecting rule it enables to find the coordinated pairs of values c and ΔP. Both scales may be adjusted according to the values c_0 and $c_{I/II}$ of both „homologous" percentages and further the transformed difference of blackening $\Delta P_{I/II}$ belonging to both degrees of lines. In the case of the lines Z and G lying near each other, the corresponding value of c derives directly from the value of ΔP. With lines Z and G situated far from each other, the value of P_G and P_Z, respectively, will be projected — owing to the difference in the values of Z and G — from two different positions of the scale ΔP, according to the different values of $c_{I/II}$ and $\Delta P_{I/II}$. Shifting point c_0 of scale log c to a position corresponding to the value of projected P_G, the concentration c may be directly obtained by the projection of P_Z. Evaluation by the external standard method may be carried out in an analogous manner. Evaluation is easy by the evolved device which may be built simply in the laboratory.

Dr. Tibor Török, Budapest, XI., Zólyomi út 41.

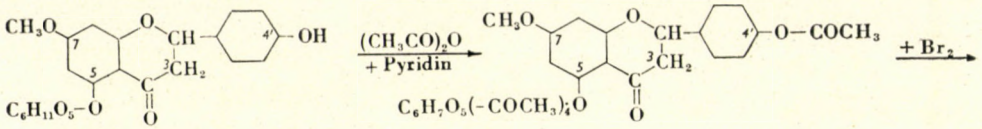
ÜBER DIE SYNTHESE VON GLYKOGENKWANIN

G. Zemplén, L. Mester und E. Móczár

(Institut für organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

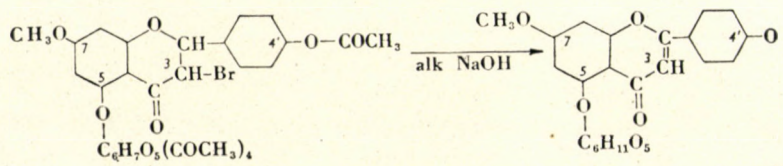
Eingegangen am 31. August 1955

Das *Genkwanin* (7-Methoxy-5,4'-dioxyflavon) kommt in der Pflanze *Daphne Genkwa* vor [1], die in China unter dem Namen Jüan-hua bekannt ist und dort seit mehr als 2000 Jahren als Droge in Fällen verschiedenster Krankheiten (Geschwüre, Wechselfieber und Gelenkschmerzen) angewendet wird [2]. Es wurde auch über die wurmabtreibende (antihelmetische) Wirkung des Genkwanins berichtet [3]. Das Genkwanin ist auch in zahlreichen anderen Pflanzen zu finden, so z. B. unter dem Namen »Puddumetin« in der Rinde von *Prunus puddum* [4]. Über das Vorkommen eines Genkwaninglykosids wurde erst in der letzten Zeit berichtet, was wohl damit zusammenhängen mag, dass 5- und 4'-Glykoside nur selten in der Natur zu finden sind [5]. Die japanischen Autoren Ohta und Nishikawa waren die ersten, die über das Vorkommen eines Genkwaninglykosids in der Rinde von *Prunus serrulata* (Tollkirsche) berichteten [6]. Ohta nannte dieses Glykosid später *Glykogenkwanin* [7] und beschrieb es als ein Genkwanin-5-glykosid.



Sakuranin
(Sakuranetin-5-glykosid)

Sakuraninpentaacetat



3-Brom-sakuranin
pentaacetat

Glykogenkwanin
(Genkwanin-5-glykosid)

Zum Konstitutionbeweis der von dem japanischen Autoren angegebenen Struktur wurde aus *Sakuranin* [8] über das bereits früher synthetisierte Flavon-

5-glykosid das Glykogenkwanin aufgebaut. Gemäss der von uns zur Herstellung von Flavonglykosiden ausgearbeiteten und auch bei den Flavon-5-glykosiden mit Erfolg angewendeten Synthese [9, 10] wurde das Sakuranin nach seiner Acetylierung bromiert. Nach dem Verseifen des bromierten Produkts und gleichzeitiger Abspaltung des Bromwasserstoffs konnte das Genkwanin-5-glykosid gewonnen werden, dessen Schmelzpunkt mit dem für Glykogenkwanin in der Literatur angegebenen übereinstimmt.

Mit der Herstellung von Glykogenkwanin wurde die Synthese der in der Natur selten vorkommenden Flavonoidglykoside von genetisch eng miteinander zusammenhängender Struktur, die den Zucker in Ortho-Stellung zur Carbonylgruppe enthalten und deren para-ständiges Hydroxyl methyliert ist zum Vollen ergänzt. Aus dieser Serie hatten wir das entsprechende hydrierte Chalkonglykosid, das *Azebotin* [11] sowohl als auch das entsprechende Flavanonglykosid, das *Sakuranin* [8] bereits früher synthetisiert.

Beschreibung der Versuche

Acetylierung von Sakuranin zu Sakuraninpentaacetat

4,4 g Sakuranin wurden in 80 ml abs. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit 80 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde im Vakuum eingedampft und mehrmals mit Alkohol abgetrieben. Der in 500 ml heissem Alkohol gelöste Rückstand lieferte eine in weissen Nadeln kristallisierende Substanz, die von 165° an sinterte und bei 190° schmolz. Ausbeute 5,4 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 198°. $C_{32}H_{34}O_{15}$(658,60). Ber.: Acetylzahl 5 ; Acetyl 32,7. Gef.: Acetylzahl 4,8 ; Acetyl 31,6

Bromierung von Sakuraninpentaacetat zu 3-Bromsakuraninacetat

4,52 g Sakuraninacetat wurden in 60 ml abs. Chloroform gelöst und sodann unter Eiskühlung 1,10 g Brom in 21 ml Chloroform gelöst zugegeben. Die Lösung wurde einer Ultraviolett-Bestrahlung ausgesetzt ; nach 5 Minuten hellte sich ihre Farbe zum Strohgelben auf, als Anzeichen der vollzogenen Bromierung. Die Chloroformlösung wurde in 100 ml Eiswasser gegossen und mit Eiswasser säurefrei gewaschen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde die Substanz aus 80 ml abs. Alkohol kristallisiert, und lieferte 3,1 g eines zwischen 155—165° schmelzenden Produkts. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmolz das bromierte Produkt bei 172—174°. Gewicht : 1,8 g. $C_{32}H_{33}O_{15}Br$ (737,5). Ber.: Br 10,84. Gef.: Br 10,53, 10,63

Darstellung von Genkwanin-5-glykosid (Glykogenkwanin)

1,8 g des bromierten Produkts wurden in 40 ml heissen Äthanols gelöst und nach Zugabe von 14 ml einer 15%igen Natriumhydroxydlösung auf dem Wasserbade 5 Minuten erwärmt, sodann mit 40 ml Wasser verdünnt, und unter Eiskühlung mit 5%iger Schwefelsäure neutralisiert. Nach Eindampfen der Lösung im Vakuum und Stehenlassen im Eisschrank schied eine gelbe amorphe Substanz von 0,5 g Gewicht aus. Nach Umkristallisierung aus Alkohol : Schmelzpunkt 272—273° ; Literaturangabe : 273°.

$$[\alpha]^{20}_D = \frac{0{,}38.5}{-1 \cdot 0{,}0906} = -20{,}95° \text{ (in Äthanol).}$$

$C_{22}H_{22}O_{10}$ (446,40). Ber.: Methoxyzahl : 1 ; Methoxy : 6,95%, d-Glykose : 40,36%. Gef.: Methoxyzahl : 0,90 ; 0,89. Methoxy : 6,28% ; 6,18% ; d-Glykose : 34,7%.

Die Hydrolyse wurde bei 4stündigem Kochen in 50%igem Äthanol mit 10% HCl-Gehalt durchgeführt.

Darstellung von Genkwanin aus Glykogenkwanin

0,034 g Glykogenkwanin wurden in 0,75 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die dunkelgelbe Lösung in 17 ml Wasser gegossen [12], sodann 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Filtrieren der amorphen Substanz wurden 0,024 g eines Rohprodukts gewonnen, das dreimal aus Methanol umkristallisiert ein Produkt von einem mit dem in der Literatur für Genkwanin angegebenen übereinstimmenden Schmelzpunkt 283—4° lieferte.

Für die Durchführung der Mikroanalysen sind wir Frl. I. BATTA und B. BALOGH zum Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Verseifung und gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung des durch Bromierung von Sakuraninpentaacetat gewonnenen Produkts wurde das Genkwanin-5-glykosid, dessen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften mit den entsprechenden Literaturangaben des Genkwanins übereinstimmen, dargestellt.

LITERATUR

1. M. NAKAO, K.-F. TSENG : Journ. pharm. Soc. Japan **52**, 83 (1932); Ref. C. **1932**, II. 3739. M. NAKAO, K-F. TSENG : Journ. pharm. Soc. Japan **52**, 148 (1932); Ref. C. **1933**, II. 3136. K-F. TSENG : Journ. pharm. Soc. Japan **55**, 30 (1935); Ref. C. **1935**, II. 2826.
2. G. MADAUS : Lehrbuch der biologischen Heilmittel Abt. I. Bd. III. (G. Thieme Verlag, Leipzig) 1938, S. 2908.
3. S. MAHAL : Proc. Indian Acad. Sci. **5 B**, 186 (1937); Ref. C. A. **31**, 7520 (1937).
4. D. CHAKRAVARTI, R. P. GHOSH : J. Indian Chem. Soc. **21**, 171 (1944); Ref. C. A. **39**, 4074 (1945).
5. L. MESTER : M. Chem. Foly. **55**, 58 (1948).
6. T. OHTA, S. NISHIKAWA : J. Pharm. Soc. Japan **67**, 40 (1947); Ref. C. A. **45**, 9535 (1951).
7. T. OHTA : J. Pharm. Soc. Japan **72**, 456 (1952); Ref. C. A. **47**, 2190 (1953).
8. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, L. MESTER : Ber. **75**, 1432 (1942).
9. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR : Ber. **76**, 452 (1943).
10. G. ZEMPLÉN, L. MESTER : Ber. **76**, 776 (1943).
11. G. ZEMPLÉN, L. MESTER : Ber. **75**, 1298 (1942).
12. M. HASEGAWA, T. SHIRATO : J. Am. Chem. Soc. **76**, 5559 (1954).

СИНТЕЗ ГЛЮКОГЕНКВАНИНА

Г. Земплен, Л. Мештер и *Э. Моцар*

(Кафедра органической химии Политехнического института, г. Будапешт)

Поступило 31 августа 1955 г.

Резюме

С помощью омыления соединения, полученного при бромировании пентаацетата сакуранина, и путем одновременного отощепления бромистого водорода авторами изготовлен генкванин-5-глюкозия, точка плавления и свойства которого совпадают с описанными в литературе данными глюкогенкванина.

SYNTHESIS OF GLUCOGENKWANIN

G. Zemplén, L. Mester and *E. Móczár*

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received August 31, 1955

Summary

Glucogenkwanin was synthesized by saponification and simultaneous cleavage of hydrogen bromide from the product obtained on the bromination of sakuranine-pentaacetate. Melting point and other properties of the glucogenkwanin thus produced were in accordance with the data published in the literature for glucogenkwanin.

Prof. Dr. Géza ZEMPLÉN†
Doz. László MESTER
Elemér MÓCZÁR
Budapest, XI., Gellért tér 4.

MECHANISMUS DER LICHTABSORPTION DER KOMPLEXE MIT ELEKTROSTATISCHEN BINDUNGEN

Á. Kiss

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität in Szeged)

Eingegangen am 2. September 1955*

In einer früheren Arbeit [1] wurde eine Theorie gegeben, mit welcher der Mechanismus der Lichtabsorption der hydratisierten Atomionen einwandfrei erklärt werden konnte. Mit Hilfe der weiterentwickelten Form dieser Theorie [2] wird diesmal die gleiche Frage bei den Komplexen mit elektrostatischen Bindungen besprochen. Die Theorie der Lichtabsorption der Komplexe mit kovalenter Bindung wird in einem späteren Beitrag gegeben.

A. Theoretischer Teil

Nach den Bindungsarten unterscheidet man Komplexe mit elektrostatischen und kovalenten Bindungen.

Bei den Komplexen mit elektrostatischen Bindungen behalten das Zentralion und die Liganden ihre eigenen Elektronen-Systeme. Durch die in den Komplexen wirkenden elektrostatischen Kraftfelder werden aber die Elektronenschalen der Komponenten des Komplexes mehr oder weniger deformiert. Die Bindungen werden durch die Ion-Ion bzw. durch die Ion-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen.

Bei den Komplexen mit Atombindungen werden die Liganden zu dem Zentralion durch Elektronenpaare mit entgegengesetztem Spin gebunden. Wegen der Ausbildung von Molekularbahnen erleiden die Elektronen-Anordnungen des Zentralions und der Liganden bedeutende Änderungen.

In der Wirklichkeit bedeuten die zwei Bindungsarten idealisierte Grenzfälle, zwischen denen eine Reihe der Übergangstypen der Bindungsarten vorkommen.

Die Theorie des Mechanismus der Lichtabsorption wird an dem idealisierten Grenzfall der elektrostatischen Bindungsart entwickelt. Die Übergangstypen der Bindungen werden bei der Besprechung der Versuchsdaten behandelt.

* Vorgetragen an der Sitzung der VII. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 17. Juni 1954

Der Mechanimus der Lichtabsorption

In den Grenzfällen der elektrostatischen Bindungen spielen in der Lichtabsorption des Zentralions die folgenden Vorgänge eine Rolle :

Banden a : Die mit der Änderung der Haupt- bzw. Nebenquantenzahl vor sich gehenden gestatteten Übergänge der äussersten Elektronen des Zentralions.

Banden b : Die verbotenen Übergänge zwischen den Untertermen der aufgespalteten *p*-, *d*- und *f*-Schalen.

Banden c : Zwischen den Termen mit verschiedener Multiplizität vor sich gehende verbotene Übergänge.

Banden d : Die hohen Banden des Elektronübersprunges.

In der Lichtabsorption der Liganden sollten die folgenden Vorgänge eine Rolle spielen :

Banden e : Die Anregungen gewisser Elektronen der Liganden. Diese Anregungen spielen bei den zusammengesetzteren Liganden eine Rolle und müssen von Fall zu Fall experimentell aufgeklärt werden.

Banden f : Elektronübersprungsbanden, bei denen je ein Atom der Liganden bzw. des Lösungsmittelmoleküls als Elektrondonor bzw. Akzeptor beteiligt ist. Das Auftreten der Banden *f* muss von Fall zu Fall experimentell aufgeklärt werden.

Wie ersichtlich, können in den Absorptionskurven der elektrostatischen Komplexe mehr Banden vorkommen, als in denen der hydratisierten Atomionen[1]. Besonders trifft dies bei den Komplexen, die verschiedene Liganden enthalten, zu. Dieser Umstand erschwert die Zuordnung der Banden zu den entsprechenden Anregungsvorgängen. Die richtige Bandenzuordnungen erleichtern anderseits die folgenden experimentellen Befunde :

Die Absorptionskurven werden durch die hohen Banden *d* und *f* beherrscht. Neben diesen können noch die Banden *b* gut beobachtet werden. Die sehr niedrigen Banden *c* werden oft verdeckt, somit können sie nur bei einer günstigen Lage der Banden beobachtet werden.

Es wurde die maximale Anzahl der zu erwartenden Banden angegeben. Wie später gezeigt wird, werden alle Banden *a* bis *f* bei einem Komplex allgemein nicht vorkommen. Oft verschmelzen sich die erwähnten Banden mehr oder weniger miteinander. In solchen Fällen müssen diese mit der Methode der Kurvenanalyse voneinander getrennt werden [3].

Die Lichtabsorption der Komplexe der Metallionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen

Bei den Komplexen der Metallionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen (s^2p^6, $s^2p^6d^{10}$ und $d^{10}s^2$) fallen die Banden *b* aus, da bei geschlossenen

Schalen keine Termaufspaltungen möglich sind. Die Bande *a* erscheint erst in dem Schuman-Gebiet, da alle gestatteten Übergänge mit grosser Energie vor sich gehen [1]. Die Banden *c* sind schwer zu beobachten. Somit braucht man nur mit den Banden *d*, *e* und *f* zu rechnen.

Die Banden *d* sind bei den elektrostatischen Komplexen solche Banden, bei deren Entstehung das Zentralion bzw. ein Atom der gebundenen Liganden von seiner Elektronenaffinität abhänged als Elektron-Donoren bzw. Akceptoren eine Rolle spielen werden :

$$Me^{n+} \cdot M + h\nu = Me^{(n+1)+} \cdot M^- \text{ bzw. } Me^{n+} \cdot M + h\nu = Me^{(n-1)+} \cdot M^+$$

$$Me^{n+} \cdot X^- + h\nu = Me^{(n+1)+} \cdot X^{2-} \text{ bzw. } Me^{n+} \cdot X^- + h\nu = Me^{(n-1)+} \cdot X$$

Enthält der Komplex verschiedene Liganden, so erwartet man so viele Elektronübersprungsbanden, als verschiedene Liganden anwesend sind. Diese Banden *d* werden von den Energieunterschieden des Elektronübersprunges getrennt bzw. miteinander mehr oder weniger verschmolzen auftreten. In dem zweiten Falle tritt eine Verbreiterung der Bande *d* auf bzw. es erscheinen Nebenmaxima oder Wendepunkte. Dieses Verhalten der Banden *d* haben wir früher [4—8] mit der durch die Komplexbildung verursachten Deformation der Elektronenhüllen des Zentralions erklärt. Diese wird unbedingt eine Rolle spielen, aber nach den quantenmechanischen Untersuchungen von MULLIKEN [9] ist die jetzt gegebene Erklärung zutreffender.

Enthält der Komplex in seiner Koordinationszone Liganden mit verschiedener Zusammensetzung, so erhalten sich die Banden *e* und *f* wie die Banden *d*.

Die Lichtabsorption der Komplexe der Metallionen mit unaufgefüllten äusseren Elektronenschalen

Bei den elektrostatischen Komplexen der Metallionen mit unaufgefüllten äusseren Elektronenschalen gesellen sich zu den Banden *a*, *d*, *e* und *f* noch die Banden *b* und *c*.

Um von dem Verhalten der Banden *b* ein Bild zu haben, hat KELEN [10] von mir veranlasst an die Untersuchungen von ILSE und HARTMANN [11] bzw. von HARTMANN und SCHLÄFER [12] anlehnend, die Termaufspaltungen im Falle der *s*-, *p*- und *d*-Elektronen bei verschiedener Symmetrie des Potentialfeldes gruppentheoretisch ermittelt. Die wichtigsten Resultate seiner Arbeit können in folgender Weise kurz zusammengefasst werden.

Im Falle von *s*-Elektronen tritt eine Termaufspaltung bei keiner Symmetrie des Potentialfeldes auf. Somit fallen die Banden *b* weg und können nur die Banden *c* auftreten.

Im Falle der *p*- bzw. *d*-Elektronen hängt die Art der Termaufspaltung von der Symmetrie des Potentialfeldes, von der Multiplizität des Grundtermes und von der Anzahl der ungepaarten Elektronen ab. Mit der Abnahme der Symmetrie des Potentialfeldes nimmt bei konstanter Anzahl der *p*- bzw. *d*-Elektronen die Termaufspaltung zu, bis der maximale Wert $2L + 1$ erreicht wird. Im Falle von d^3- bzw. d^5-Elektronen tritt eine Termaufspaltung bei keiner Symmetrie des Potentialfeldes auf. Demzufolge fällt die Bande *b* aus. Bei den Berechnungen diente als Grundterm der von maximaler Multiplizität. Dieser ist der Grundterm des Metallions bei seinem Emissionsspektrum. Bei diesem Grundterm werden die berechneten bzw. gemessenen magnetischen Momente der Metallionen gleich. Im Falle eines anderen Grundtermes fällt die Termaufspaltung anders aus, so müssen weitere Berechnungen ausgeführt werden.

Tabelle I

Die Symmetrie des Potentialfeldes

Oktaedrisch		Tetraedrisch	
MeX_6:	O_h	MeX_4:	$T_d = O_h$
MeX_5Y:	$D_{4h} = C_{4v}$	MeX_3Y:	C_{3v}
MeX_4Y_2:	D_{4h} (trans)	MeX_2Y_2:	C_{2v}
	C_{2v} (cis)	MeX_2YZ:	C_s
MeX_3Y_3:	$C_{3v} = D_{3d}$	*Planar.*	
MeX_4YZ:	$D_{4h} = C_{4v}$, C_s	MeX_4:	D_{4h}
$MeX_2Y_2Z_2$:	D_{2h}, C_{2v}, C_1	MeX_3Y:	C_{2v}
		MeX_2Y_2:	D_{2h}, C_{2v}
		MeX_2YZ:	C_{2v}, C_s

Tabelle II

Die Anzahl der erwarteten Banden b.

d	Grundterm	O_h	D_{4h}	D_{3d}	C_{2v}, D_{2h}, C_s, C_1
d^1	^2D	1	3	2	4
d^2	^3F	2	4	4	6
d^3	^4F	2	4	4	6
d^4	^5D	1	3	2	4
d^5	^6S	0	0	0	0
d^6	^5D	1	3	2	4
d^7	^4F	2	4	4	6
d^8	^3F	2	4	4	6
d^9	^2D	1	3	2	4

Die Tabellen I und II enthalten die uns interessierenden berechneten Ergebnisse, zusammengestellt von KELEN.

Diese bedürfen keiner weiteren Erklärungen mehr, die folgenden Anmerkungen sollten jedoch noch angeführt werden:

Die Komplexe mit gleicher Anzahl von ungepaarten *p*- bzw. *d*-Elektronen, mit gleicher Symmetrie des Potentialfeldes und mit gleicher Multiplizität des Grundtermes werden, unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, die gleiche Anzahl von Banden *b* besitzen. Nur die Lage bzw. die Höhe dieser Banden *b* kann von der Anregungsenergie bzw. von der Übergangswahrscheinlichkeit abhängend verschieden ausfallen.

Die Lage und Höhe der Banden *b* kann nur nach Störungsrechnungen ermittelt werden. Diese sind aber schon im Falle von d^3-Elektronen so verwickelt, dass HARTMANN und SCHLÄFER die Berechnungen nicht [11, 12] durchgeführt haben. Die rechnerischen Schwierigkeiten nehmen bei grösserer Anzahl der *d*-Elektronen noch bedeutend zu. So kann die Lage und Höhe der Banden *b* theoretisch einstweilen nicht vorausgesagt werden; d. h. es liegen keine Anhaltspunkte dafür vor, in welchem Gebiet des Spektrums die Banden *b* zerstreut werden, weiterhin innerhalb welcher Grenzen ihre Höhe variieren kann. Dieser Mangel erschwert die einwandfreie Anwendung der entwickelten Theorie.

Es kann eine andere, als die theoretisch erwartete Anzahl der Banden *b* vorliegen, wobei drei Fälle vorkommen können:

1. Das Potentialfeld des Komplexes besitzt eine andere Symmetrie, als die von der Literatur angegebene. Die Entscheidung wird durch die folgenden Befunde erleichtert:

Im kristallinen Zustand tetragonal planare Komplexe binden im gelösten Zustand zwei Lösungsmittelmoleküle in *trans*-Stellung. Somit ist die Symmetrie solcher Komplexe in gelöstem Zustand: D_{4h}. Die gleiche Symmetrie kommt bei der Koordinationszahl sechs vor, wenn zwei Liganden in *trans*-Stellungen einen anderen Bindungsabstand als die vier übrigen haben. Im kristallinen Zustand tetraedrische Komplexe können bei einer stärkeren Dipol-Ion-Wechselwirkung des Lösungsmittels beim Binden von zwei Lösungsmittelmolekülen die D_{4h} Symmetrie aufnehmen [13].

Ist die Anzahl der Banden *b* der D_{4h}- und nicht der O_h-Symmetrie entsprechend, so kann das Vorliegen des besprochenen Falles m. E. als bewiesen betrachtet werden.

2. Es kann aber auch vorkommen, dass eine andere Anzahl von Banden *b* gefunden wurde, als im Falle der D_{4h}-Symmetrie erwartet wurde. In solchen Fällen ist es auch zu beachten, dass zur Berechnung ein nicht richtiger Grundterm benutzt wurde. In diesem Falle sind neue ergänzende Berechnungen nötig.

3. Die abweichende Anzahl der Banden *b* verursacht deren teilweise bzw. vollständige Verschmelzung miteinander bzw. mit den Banden *d* oder *e*. Die störende Wirkung der Banden *e* kann man dadurch ausschalten, dass man

das Verhalten solcher Komplexe untersucht, bei denen die Liganden nur in dem kurzwelligen Ultraviolett absorbieren. Die Einschmelzung der Bande *b* in den absteigenden Ast der Bande *d* kann aber auch bei solchen Komplexen vorliegen. In solchen Fällen kann die Kurvenanalyse herangezogen werden [3].

Die Ursachen des erwähnten Verhaltens können durch die folgenden Anmerkungen erklärt werden :

Es ist zu beachten, dass die Termaufspaltung durch die Symmetrie des Potentialfeldes und nicht durch die nach der Strukturformel ableitbare Symmetrie des Komplexes bedingt wird. D. h. es sind nur solche Strukturunterschiede wirksam, die die Symmetrie des Potentialfeldes ändern können. Weiterhin ist es zu erwarten, dass nur entsprechend grosse Symmetrieunterschiede die Art der Termaufspaltung in beobachtbarer Weise ändern können. Zur Klarlegung dieser Fragen wären entsprechende Modellrechnungen nötig. Solange uns solche Daten nicht vorliegen, sind wir an die kritische Auswertung der Versuchsdaten angewiesen.

Wenn auch im Sinne des Gesagten der Mechanismus der Lichtabsorption der elektrostatischen Komplexe mit der entwickelten Theorie im Grunde genommen gelöst wurde, bleiben noch Detailfragen übrig, die noch klargelegt werden sollten.

Die Lichtabsorption der Komplexe mit Übergangstypen der Bindungen

Bei der Mehrzahl der elektrostatischen Komplexe kommen Übergangstypen der elektrostatischen und kovalenten Bindungen vor; d. h. man hat mit der teilweisen Ausbildung von Molekularbahnen zu rechnen. Wie dadurch die Struktur der Absorptionskurven geändert wird, kann theoretisch einstweilen nicht vorausgesagt werden. Um die Untersuchung der Lichtabsorption solcher Komplexe zu erleichtern, wird die folgende berechtigte Annahme gemacht :

Die teilweise Ausbildung von Molekularbahnen ändert die Art der Termaufspaltungen (d. h. die Anzahl der Banden *b*) nur in dem Falle, wenn dadurch auch die Anzahl der ungepaarten *d*-Elektronen geändert wird. Die Höhe und Lage der Banden *b* kann sich aber ändern.

Wenn die Anzahl der ungepaarten *d*-Elektronen unverändert bleibt, wird die Gültigkeit der angegebenen Termaufspaltungsregeln als aufrecht erhalten angesehen. Dieser Fall kann zum Beispiel vorkommen, wenn die leeren äusseren *s*- und *p*-Schalen durch die bindenden Elektronen teilweise aufgefüllt werden und die Struktur der *d*-Schale unverändert bleibt.

Als Beweisbeispiele sollten die Kurven von solchen Komplexen angeführt werden, bei denen die Bindungsart durch magnetische bzw. durch andere Art von Messungen, oder durch quantenmechanische Berechnungen klargelegt wurde.

B. Experimenteller Teil

1. Methodische Fragen

Bei der Änderung der Konzentration des komplexbildenden Ions bzw. Moleküls entstehen neben- und nacheinander Komplexe mit verschiedener Zusammensetzung. Bei grossem Überschuss des komplexbildenden Ions bzw. Moleküls entsteht der koordinativ gesättigte Komplex. Die Molekeln desselben assoziieren sich oft zu Polykomplexen mit verschiedenen Zusammensetzungen. In solchen Fällen bekommt man keine Grenzkurve, demzufolge eignen sich solche Beispiele zu einer Kontrolle der gestellten Fragen nicht.

Da in der Lösung allgemein verschiedene Komplexe vorhanden sind, ist die gemessene Kurve der Lösung eine sogenannte Mischkurve. Die Kurven der einzelnen Komplexe können nur mit Berechnungen [14] voneinander isoliert werden. Dies macht die Aufnahme der Kurven der elektrostatischen Komplexe umständlich. Es lohnt sich die Durchführung solcher Berechnungen dennoch, da dadurch die Kurven der Komplexe mit kleinerer Symmetrie ihres Potentialfeldes erhalten werden können. Im Besitze solcher Daten kann erst entschieden werden, ob die maximale Termaufspaltung $(2L + 1)$ erreicht wird.

Neulich wurde das Bestehen und die Zusammensetzung einer grossen Anzahl von Komplexen nach ihrer Lichtabsorption nachgewiesen. Diese Kurven können aber wegen ihrer mangelhaften Aussmessung zur Beantwortung der gestellten Fragen nicht benützt werden. Um diese zu ergänzen, sind Versuche im Gange.

Zur Feststellung der Banden *a* bis *d* soll die Kurve des hydratisierten Metallions beim Benützen seines Perchlorates ausgemessen werden. Zur Feststellung der Banden *e* und *f* ist die Kurve der Liganden auszumessen.

Es ist angemessen, dass die Kurven der Komplexe nach der Formel:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_1 + n\varepsilon_2$$

berechnet werden. Hier sind ε_x die berechneten, ε_1 bzw. ε_2 die experimentell bestimmten molaren Extinktionskoeffizienten des Komplexes, des Zentralions bzw. der Liganden, und n ist die Anzahl der gebundenen Liganden. Durch einen Vergleich der berechneten bzw. experimentell erhaltenen Kurven des Komplexes können die Fragen beantwortet werden [15], wie durch die Komplexbildung die Termaufspaltung, die Höhe, Lage und die Form der Banden, weiterhin in welcher Weise die Anzahl der Elektronübersprungsbanden geändert wurden.

Beim Verschmelzen gewisser Banden sollten diese mit der Analyse der Extinktionskurven voneinander isoliert werden [3]. Die Kurven sind zwischen 200 und 2000 mμ auszumessen. Da Banden *b* auch bei noch grösseren Wellenlängen zu erwarten sind, wären Messungen auch im weiteren Infrarot nötig. Mit den nur teilweise ausgemessenen Kurven können die gestellten Fragen nicht beantwortet werden.

2. Die Lichtabsorption der Komplexe der Metallionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen

Bei der Besprechung des Mechanismus der Lichtabsorption der hydratisierten Metallionen wurde gezeigt [1], dass bei den Ionen mit abgeschlossenen äusseren Elektronenschalen bei keiner Symmetrie des Potentialfeldes eine Termaufspaltung zu erwarten ist. Somit kann die Untersuchung der Lichtabsorption von solchen Metallionen nur die spezielle Frage beantworten, wie durch die Komplexbildung Banden-Verschiebungen bzw. -Deformationen verursacht werden. Weiterhin wie die Anzahl der Elektronen-Übersprungsbanden von der chemischen Zusammensetzung der Liganden abhängt.

Die Struktur der Kurven hängt vorwiegend davon ab, ob die gebundenen Liganden nur in der Gegend von 200 mμ bzw. auch in dem langwelligeren Spektralgebiet absorbieren. Im zweiten Falle kann die spezielle Frage beantwortet werden, wie durch das Potentialfeld des Komplexes die Lichtabsorption der Liganden geändert wird. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag besprochen.

Stabilere, in polaren Lösungsmitteln nicht dissoziierende Komplexe werden von den weniger positiven Metallionen gebildet, somit kann die Lichtabsorption solcher Komplexe besprochen werden.

FROMHERZ und seine Mitarbeiter [16, 17] haben die Kurven der Ionhydraten von Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, der monohaloiden Komplexe: ZnX^{+}, CdX^{+}, PbX^{+}, HgX^{+} und der koordinativ gesättigten Komplexe : ZnX_4^{2-}, CdX_4^{2-}, PbX_4^{2-}, HgX_4^{2-} ausgemessen.

Bei der Entstehung der Banden *d* und *f* spielen die folgenden Vorgänge eine Rolle :

$$Me^{2+} \cdot X^{-} + h\nu = Me^{+} \cdot X \text{ (Bande } d\text{)}$$

$$X^{-}(H_2O) + h\nu = X \cdot H_2O^{-} \text{ (Bande } f\text{)}$$

Die miteinander verschmolzenen Banden *d* und *f* geben die hohe Elektronen-Übersprungsbande. Diese Bande wird in folgendem Masse nach den langen Wellen verschoben :

$$MeJ > MeBr > MeCl$$

da die Elektronenaffinität der Haloidionen folgenderweise abnimmt :

$$Cl^{-} > Br^{-} > J^{-}.$$

Die Elektronen-Übersprungsbanden liegen bei längeren Wellenlängen, als bei den hydratisierten Haloidionen [1], dementsprechend wird durch die Ion-Ion-Wechselwirkung die Elektronen-Übersprungs-Energie stärker herabgesetzt, als durch die Ion-Dipolwirkung der Hydrate der Haloidionen.

Bei den tetrahaloiden Komplexen ist die Lage der Elektronen-Übersprungsbanden die folgende [16, 17].

Tabelle III

—	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Hg^{2+}
Cl^-	—	188	229	272
Br^-	—	216	250	304
J^-	239	257	323	364

Aus dem Umstand, dass die Lage der Banden sich nicht mit der Konzentration der Haloidionen ändert, kann gefolgert werden [16, 17], dass sich keine Polykomplexe bilden.

3. Die Lichtabsorption der Komplexe mit unaufgefüllten d-Schalen

Da uns einstweilen keine zuverlässigen Versuchsdaten betreff der Lichtabsorption der Komplexe der Metallionen mit unaufgefüllten *f*-Schalen vorliegen, werden nur die Kurven der Komplexe der Metallionen mit unaufgefüllten *d*-Schalen besprochen.

Durch die Lichtabsorption der hydratisierten Atomionen wurde die Richtigkeit der entwickelten Theorie bei der O_h-Symmetrie des Potentialfeldes bereits bewiesen [1]. Zur weiteren Bestätigung der Theorie eignet sich besonders die Art der Termaufspaltung, dementsprechend wird hier das Verhalten der Banden *b* besprochen. Von dem Verhalten der Elektronen-Übersprungsbanden wird in einem späteren Beitrag die Rede sein.

Im Falle eines ungepaarten Elektrons (d^1 und d^9) ist der Grundterm ^2D.

Bei den Komplexen des Ti^{3+} Ions, bei O_h-Symmetrie erwartet man eine Bande *b*, welche nach HARTMANN und SCHÄFER [12] beim Ionhydrat bei 492 mμ liegt. Beim $Ti(H_2O)_4Cl_2^+$-Komplex (D_{4h}) erwarten wir drei Banden *b*, die nach ILSE und HARTMANN bei 780, 380 und 310 mμ liegen [11]. Nach BOSE und DATTA [18] besitzt $TiCl_6^{3-}$ drei Banden *b* (620, 520 und 310 mμ). Somit liegt die Symmetrie D_{4h}, wegen des abweichenden Bindungsabstandes von zwei Cl^--Ionen in trans-Stellung, vor.

Auch bei den Komplexen des Cu^{2+}-Ions (d^9) bei O_h-Symmetrie erwarten wir eine Bande *b*, die bei dem hydratisierten Ion bei 790 mμ liegt. Nach Röntgen-Messungen [19] werden zwei Wassermoleküle in *trans*-Stellungen weiter gebunden, als die vier übrigen, doch kann die D_{4h}-Symmetrie nicht hervorgerufen werden. Beim $Cu(NH_3)_6^{2+}$ haben wir, entsprechend der D_{4h}-Symmetrie drei Banden *b* gefunden (1500, 610 und 310 mμ). Wenn die H_2O-Moleküle durch NH_3-Molekülen ersetzt werden, sollte die Anzahl der Banden *b* sich ändern. Um dies zu zeigen, sollen die Aufnahmen von BJERRUM [14] ergänzt werden.

Nach den Untersuchungen von FROMHERZ [17] sollte sich $CuCl_4^{2-}$ zu Polykomplexen assoziieren, worauf das Erscheinen der Bande bei 380 mμ

hinweisen sollte. Es kann aber auch $CuCl_6^{4-}$, mit der Symmetrie D_{4h} entstehen. Dabei erwarten wir drei Banden *b*, die in der Gegend von 2000 mμ, weiterhin bei 950 und 385 mμ liegen. Die hohen Elektronen-Übersprungsbanden liegen bei 250 mμ.

Im Falle von zwei ungepaarten Elektronen (d^2 und d^8) ist der Grundterm ^3F.

Bei den Komplexen des V^{3+}-Ions erwarten wir bei Symmetrie O_h und T_d zwei Banden *b*, die nach den Messungen von HARTMANN und SCHLÄFER [12] beim Ionenhydrat und bei den Alkoholaten um 610 und 420 mμ liegen.

Bei den Komplexen des Ni^{2+}-Ions (d^8), im Falle der Symmetrie O_h und T_d, erwarten wir zwei Banden *b*. Beim Ionenhydraten haben wir vier Banden *b* bei 1150, 730, 655 und 396 mμ gefunden. Die D_{4h}-Symmetrie wurde durch Röntgen-Untersuchungen bestätigt [19], indem die Bindungsabstände der *trans*-stelligen zwei Wassermolekülen 2,15 Å, die der vier übrigen 1,9 Å sind.

Beim $Ni(NH_3)_6^{2+}$ haben wir, der D_{4h}-Symmetrie entsprechend, vier Banden *b* bei 1800, 1010, 595 und 360 mμ gefunden. Werden die H_2O-Moleküle nacheinander durch NH_3 Moleküle ersetzt, so sollte die Anzahl der Banden *b* sich ändern. Um dies zu zeigen sind die Aufnahmen von BJERRUM [14] zu ergänzen. Nach BJERRUM [14] entsteht bei einem grossem Überschuss von Äthylendiamin (En) der Komplex $NiEn_3^{3+}$ mit O_h-Symmetrie. Anstatt zwei Banden *b* hat LEHOTAI vier bei 1750, 890, 550 und 345 mμ gefunden. Somit ist die Zusammensetzung des Komplexes mit D_{4h}-Symmetrie : $NiEn_2(H_2O)_2$.

Bei den Komplexen des Au^{3+} Ions (d^8), im Falle der O_h- und T_d-Symmetrie, erwarten wir zwei Banden *b*. Bei einem grossem Überschuss von HCl haben wir, der D_{4h}-Symmetrie entsprechend, vier Banden *b* (1780, 670, 470 und 360 mμ) gefunden. In den Kurven von PdJ_4^{2-} [20] bzw. $PdCl_4^{2-}$ [21] sind zwei Banden *b*, der T_d-Symmetrie entsprechend, bei 500 und 400 mμ bzw. bei 450 und 320 mμ, vorhanden.

Im Falle von drei ungepaarten Elektronen (d^3 und d^7) ist der Grundterm ^4F.

Bei den Komplexen des V^{2+} Ions (d^3), im Falle der O_h-Symmetrie erwarten wir zwei Banden *b*. Beim Ionenhydrat hat dagegen KATO [22] vier Banden *b* (der D_{4h}-Symmetrie entsprechend) bei 820, 766, 560 und 540 mμ gefunden.

Bei den Komplexen des Cr^{3+} Ions (d^3) erwarten wir im Falle der O_h- und T_d-Symmetrie zwei Banden *b*, die bei den Ionenhydraten bei 586 und 414 mμ liegen. Beim $CrCl_6^{3-}$ haben wir dagegen, der D_{4h}-Symmetrie entsprechend, vier Banden *b* bei 2000, 660, 470 und 320 mμ gefunden. Bei 220 mμ liegen die hohen Elektronen-Übersprungsbanden.

Bei den Komplexen des Re^{4+} Ions (d^3) erwarten wir, im Falle der O_h-Symmetrie zwei Banden *b*, die beim $ReCl_6^{2-}$ bei 645 und 505 mμ liegen.

Bei den Komplexen des Co^{2+} Ions (d^7) erwarten wir, bei der O_h- und T_d-Symmetrie zwei Banden *b*. Dies bestätigt die Kurve des Ionenhydrates mit zwei Banden *b* bei 510 und 460 mμ. Bei den Komplexen $CoCl_4^{2-}$ und $Co(SCN)_4^{2-}$

sollte auch die T_d-Symmetrie vorliegen. Nach unseren früheren Untersuchungen [23, 24] entstehen bei grossem Überschuss des komplexbildenden Anions bzw. in wasserfreien organischen Lösungsmitteln Komplexe mit der Koordinationszahl 6 [8, 9]. Wie früher erwähnt, konnte VÁRADI [13] dieses Verhalten erklären. In konzentrierter HCl-Lösung haben wir vier Banden *b*, der D_{4h}-Symmetrie entsprechend, bei 1800, 680, 538 und 368 mμ gefunden. Bei 230 mμ erscheinen die hohen Elektronen-Übersprungsbanden. Die Bandenzuordnung erschwert das Auftreten der Banden *c* mit Schwingungsstruktur. Auch bei einem grossem Überschuss von SCN^- Ionen hat der Komplex $Co(SCN)_6^{4-}$, der D_{4h}-Symmetrie entsprechend, vier Bande *b* bei 1700, 1160, 620 und 370 mμ. Die hohen Elektronen-Übersprungsbanden liegen bei 290 und 240 mμ.

Zur Kontrolle der Theorie eignen sich die Kurven der in wasserfreien Lösungsmitteln nachgewiesenen Kobalto-Komplexe [8, 9, 23] mit niedriger Symmetrie. In den nur teilweise ausgemessenen Kurven [9, 23] sind vier Banden *b* vorhanden. Zum Nachweis der maximalen Termaufspaltung ($2L + 1 = 7$) sollten die Kurven vollständig ausgemessen werden.

Im Falle von vier ungepaarten Elektronen (d^4 und d^6) ist der Grundterm ^5D.

Bei den Komplexen des Cr^{2+} Ions (d^4), bei der O_h-Symmetrie, erwarten wir eine Bande *b*, die nach KATO [22] bei 450 mμ liegt. In der Kurve der Verbindung $CsMn(SO_4)_2$ (mit Übergangstype der Bindung) ist auch eine Bande bei 475 mμ vorhanden.

Bei den Komplexen des Fe^{2+} Ions (d^6) erwarten wir, bei O_h- bzw. D_{4h} eine bzw. drei Banden *b*. Beim Ionenhydrat haben wir, der D_{4h}-Symmetrie entsprechend, drei Banden *b* bei 1800, 950 und 320 mμ gefunden.

Bei den Komplexen des Pd^{4+} Ions (d^6) erwarten wir bei der D_{4h}-Symmetrie drei Banden *b*. In der Kurve von $PdCl_6^{4-}$ kommen zwei Banden *b* bei 500 und 340 mμ vor [21]. Um die dritte Bande nachzuweisen, soll die Kurve bei längeren Wellen ausgemessen werden.

Bei den Komplexen des Rh^{3+} Ions (d^6) erwarten wir bei der D_{4h}-Symmetrie drei Banden *b*. In der teilweise ausgemessenen Kurve von $RhCl_6^{3-}$ sind zwei Banden *b* bei 503 und 393 mμ vorhanden [21]. Um die dritte Bande *b* nachzuweisen, ist die Kurve zu ergänzen.

Bei den Komplexen des Pt^{4+} Ions (d^6) erwarten wir bei der D_{4h}-Symmetrie drei Banden *b*, die bei 2000, 456 und 360 mμ liegen.

Bei fünf ungepaarten *d*-Elektronen tritt bei keiner Symmetrie des Potentialfeldes eine Spaltung des Grundtermes ^6S auf. Somit fallen die Banden *b* weg und treten nur die Banden *c* auf.

Die Kurven der Komplexe des Fe^{3+} Ions (d^5) mit den Ionen : Cl^-, SO_4^{2-}, $HCOO^-$, CH_3COO^- haben diese Folgerungen bestätigt [8]. Die Lage der Bande *c* bleibt beinahe unverändert, nur die Lage der Elektronen-Übersprungsbanden ändert sich stark mit der Zusammensetzung der Komplexe.

Auch bei den Komplexen des Mn^{2+} Ions (d^5) erwarten wir keine Termaufspaltung, somit erscheinen nur drei niedrigen Banden *c*.

Gleich verhalten sich die Komplexe des Rh^{4+} Ions (d^7). Beim $Rh(CN)_6^{2-}$ liegt die breite, niedrige Bande *c* bei 450 mμ.

Gleich verhalten sich die Komplexe des Ru^{3+} Ions (d^7). Beim $Ru(CN)_6^{3+}$ liegt die niedrige Bande *c* bei 400 mμ [21].

Ein gleiches Verhalten erwarten wir bei den Komplexen des Os^{3+} Ions. Beim $OsCl_6^{3-}$ liegen die niedrigen Banden *c* (in 11,4 mol HCl) bei 1090, 850 und 875 mμ. Die Elektronen-Übersprungsbanden liegen bei 375 und 285 mμ.

4. Arbeitsplan der weiteren Untersuchungen

Obwohl die Erklärung des Mechanismus der Lichtabsorption von elektrostatischen Komplexen durch die gegebene Theorie eingentlich gelöst wurde, sind noch weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen nötig.

Die Höhe und Lage der Banden *b* sollten bei verschiedener Anzahl von *d*-Elektronen bzw. bei verschiedener Symmetrie des Potentialfeldes mit quantenmechanischen Berechnungen ermittelt werden.

Die Lage der Banden *d* und *f* sollte mit der quantenmechanischen Rechenmethode von MULLIKEN [19] ermittelt werden.

Die Lage der Banden *d* und *f* sollten mit thermochemischen Daten berechnet werden.

Die Bedingungen des Auftretens der Banden *c* sollten theoretisch und experimentell aufgeklärt werden.

Die sekundären Prozesse der Elektronenübergänge sollten durch photochemische Untersuchungen aufgeklärt werden.

Die in der Literatur in grosser Anzahl vorliegenden Absorptionskurven sollten in dem ganzen Gebiet des Spektrums ausgemessen werden.

Es sollten die Kurven der sogenannten Übergangskomplexe mit einer kleineren Symmetrie ihres Potentialfeldes berechnet werden.

Um die Übergangstypen der Bindungen aufzuklären, sollten magnetische Messungen an den spektroskopisch untersuchten Lösungen durchgeführt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Sämtliche in der Lichtabsorption der elektrostatischen Komplexe eine Rolle spielende Anregungsvorgänge werden angegeben und eine Theorie entwickelt, mit der der Mechanismus der Lichtabsorption der elektrostatischen Komplexe einheitlich erklärt werden kann.

Nach gruppentheoretischen Berechnungen hängt die Art der Termaufspaltung von der Anzahl der ungepaarten *p*- bzw. *d*-Elektronen, von der Multiplizität des Grundtermes und von der Symmetrie des Potentialfeldes dermassen ab, dass bei Abnehmen der Symmetrie derselben die maximale (2L + 1) Termaufspaltung auftritt. Bei p^3 und d^5 Elektronen tritt bei keiner Symmetrie des Potentialfeldes eine Termaufspaltung auf.

Die verbotenen Übergänge zwischen den Untertermen des aufgespalteten Termes verursachen die Lichtabsorption im Sichtbaren, im nahen Infrarot und Ultraviolett (Banden *b*).

Bleiben die drei Termaufspaltungs-Faktoren unverändert, so tritt unabhängig von der Ladung des Zentralions bzw. von der chemischen Zusammensetzung des Komplexes eine gleiche Anzahl von Banden *b* auf.

Nach der Anzahl der Banden *b* kann die Symmetrie des Potentialfeldes und die Struktur der im gelösten Zustand vorkommenden Komplexe der Metallionen mit unaufgefüllten *d*-Schalen angegeben werden.

LITERATUR

1. Á. Kiss : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6,** 37 (1955); Acta Chim. Hung. **10,** 39 (1956).
2. Á. Kiss : A Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl. **6,** 77 (1955).
3. Á. Kiss u. K. Sándorffy : Acta Chem. Physica Univ. Szeged, **2,** 71 (1948).
4. Á. Kiss u. M. Gerendás : Z. physik. Chem. **A. 180,** 117 (1937).
5. Á. Kiss u. P. Csokán : Z. physik. Chem. **A. 186,** 239 (1940), **A. 188,** 27 (1941) ; Z. anorg. allg. Chem. **247,** 205 (1941).
6. Á. Kiss u. M. Richter : Z. physik. Chem. **A. 187,** 211 (1940) ; Acta Chem. Physica Univ. Szeged **7,** 119 (1939).
7. Á. Kiss u. E. Major : Z. physik. Chem. **A. 189,** 364 (1941).
8. Á. Kiss, I. Ábrahám u. I. Hegedűs : Z. anorg. allg. Chem. **244,** 98 (1940).
9. R. S. Mulliken : J. Am. Chem. Soc. **72,** 500 (1950), **74,** 811 (1952) ; J. Chem. Phys. **56,** 801 (1952).
10. T. Kelen : Diplomarbeit, Szeged, 1953.
11. F. E. Ilse u. H. Hartmann : Z. physik. Chem. **197,** 16 (1951).
12. H. Hartmann u. H. L. Schläfer : Z. physik. Chem. **197,** 116 (1951); Z. Naturw. **69,** 754, 760 (1951).
13. P. Váradi : Acta Chem. Physica Univ. Szeged, **2,** 175 (1949).
14. N. Bjerrum : Metal amine formation (Copenhagen) 1941.
15. Á. Kiss : Acta Chem. Mineral, Physica Univ. Szeged. **7,** 119 (1939).
16. H. Fromherz u. Kun Hau Lih : Z. physik. Chem. **A. 153,** 321 (1931) : **A. 167,** 103 (1933).
17. E. Doehlemann u. H. Fromherz : Z. physik. Chem. **A. 171,** 353 (1934).
18. D. U. Bose u. S. Datta : Z. physik. **78,** 376 (1933).
19. P. L. Mukherjee : Z. Krist. **91,** 504 (1944).
20. I. S. Frieser, F. E. Deamish u. W. A. E. Mc Bryde : Anal. Chem. **26,** 495 (1954).
21. R. Samuel u. A. R. R. Despande : Z. Physik. **80,** 395 (1933).
22. S. Kato : Sci. Phyl. Inst. Phys. Chem. Res. **13,** 49 (1930).
23. Gy. Varsányi : Dissertation Szeged 1949 ; Acta Chem. Physica Univ. Szeged **3,** 67 (1950).

О МЕХАНИЗМЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА КОМПЛЕКСАМИ С ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ

А. Киши

(Кафедра общей и физической химии Университета г. Сегед)

Поступило 2 сентября 1955 г.

Р е з ю м е

После изложения всех процессов возбуждения, играющих роль в поглощении света комплексами с электростатической связью, автором описана универсальная теория, с помощью которой механизм поглощения света комплексами с электростатической связью может быть истолкован единым образом.

На основе расчетов теории групп способ расщепления термов зависит от числа беспарных p и d электронов, от многократности основного терма, а также от симметрии силового поля комплекса, а именно, от последнего так, что при низовой симметрии расщепление терма достигает максимального значения $2L+1$. В случае электронов p^3 или d^3 расщепление терма не имеет места ни при какой симметрии силового поля комплекса, и получается лишь низкие интеркомбинационные полосы C.

Запрещенные переходы, существующие между подтермами расщепленного терма, причиняют поглощение комплекса в видимой, а также в близкой инфракрасной и ультрафиолетовой *областях* (полосы *b*). Если три фактора, определяющие способ расщепления терма, являются неизменными, то числа полос *b* одинаковы, независимо от числа заряда центрального иона, от порядкового номера элемента и от химического состава комплекса. Таким образом, на основе числа полосов *b* могут быть определены симметрия силового поля комплекса, и при переходных металлах также строение комплексов, появляющееся в растворенном состоянии, пока слой *d* является ненасыщенным.

Экспериментальные данные полностью подтверждают теорию. Изложение частных вопросов является задачей последующих сообщений.

MECHANISM OF LIGHT ABSORPTION OF COMPLEXES OF ELECTROSTATIC BOND

Á. Kiss

(Institute of General and Physical Chemistry, University of Szeged)

Received September 2, 1955

Summary

Presenting all the types of excitation processes playing a role in the light absorption of complexes of electrostatic bond, the author evolves a theory for the uniform interpretation of the mechanism of light absorption by complexes of electrostatic bond.

On the basis of group theoretical calculations, the way of term cleavage depends on the number of odd *p* and *d* electrons, respectively, on the multiplicity of the basic term and on the symmetry of the field of force of the complex. The latter correlation consists in that the term cleavage attains maximum value (2L + 1) in the case of a low symmetry. However, in the case of p^3 and d^5 electrons, respectively, no term cleavage occurs with any symmetry of the field of force of a complex, and only the very low intercombination bands *c* may prevail.

Unpermitted transitions between the subterms of the cleaved term are responsible for the light absorption of the complex in the visible, near infrared and ultraviolet regions (bands *b*).

When all three factors determining the way of term cleavage remain constant, the number of bands *b* is identical, independent of the number of loads of the central ion, of the atomic number of the element and of the chemical composition of the complex. Thus, the symmetry of the force field of the complex and the type of structure of the complexes formed in a dissolved state may be established on the basis of the number of bands *b* as long as shell *d* is unfilled.

The theory evolved was throughout confirmed by experimental data. Further details will be presented in future communications.

Prof. Dr. Árpád Kiss, Szeged, Rerrich Béla tér.

ON THE KINETICS OF THE OXIDATION OF HYDROCARBONS, I.

GENERAL REMARKS. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Z. G. SZABÓ and D. GÁL

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

Received September 12, 1955

The study of the oxidation of hydrocarbons is, from both theoretical and practical viewpoints, of great significance. The intermediates and end products forming in the oxidation are, for the chemical industry, of essential importance. The oxidation of hydrocarbons as a typical example of the branching chain reactions shows, at the same time, quasi in a densed form the characteristic properties of these reactions.

Although there are ample data of literature available on the oxidation of hydrocarbons in experimental and theoretical treatises, our knowledge concerning the mechanism, even the kinetics of the processes is rather scanty. The data can hardly be compared, they often are even contradictory. To illustrate the situation it suffices to mention the question of the start reaction of these processes, a problem which, in spite of a great number of experimental and theoretical investigations, is not uniformly settled yet.

Since this paper, likewise, intends to examine the kinetics of the oxidation of hydrocarbons, we must point out the causes of contradictions between the different theories and experimental data in the literature. The solution may be reached only by clearing up and eliminating all or most of these causes. The first cause is the failure of securing extreme purity in the experiments. Minimal impurities present in the apparatus or in the reacting substances substantially affect, especially in the case of branching chain reactions, the course of the reaction. Also SEMENOFF [1] regards *inter alia* the presence of trace catalytic effects as the criterion of branching chain reactions. of this type. Difficulties are encountered in securing that measurements carried out when following the reaction should not influence the chemical conversion.

The apparatus used was designed to satisfy the above requirements. The careful measurements led, indeed, to significant results giving information on the kinetics of the process.

The other cause, inhibiting to draw unequivocal conclusions from the formal kinetic data on the mechanism is the great number of parallel and consecutive processes and reactions. In the oxidation a number of intermediates (mainly radicals) of very short life and, in certain cases, of extremely

small quantity are formed, escaping for these reasons any analytical control. On the other hand, their negligence would lead to a false aspect of the character of the constituents of the overall reactions, as well as of the nature of the reaction itself. Experimentally it seems to be more suitable, by making use of certain catalytic effect, to approach the problem through a selective increasing, and respectively, decreasing of the amounts of the single intermediates or, of the processes starting from them as active centres. Therefore, in arranging the experiments, our principal aim was to conclude from the mode of action of the catalyst on the mechanism of the original non-catalyzed reaction and on the nature of the catalyzed elementary step reaction.

From the above facts it follows that here only homogeneous catalytic processes have been taken into account, the interpretation of which is considerably simpler than that of the heterogeneous phenomena. Under conditions of adequate purity, the homogeneous catalytic effect may be reproduced much more successfully than heterogeneous catalytic investigations. Last but not least, with varying concentrations of the catalyst, the investigations on homogeneous catalytic processes make it possible to vary the extent of the said selective effect. It may be attributed — *inter alia* — to the application of the method that it has become possible to obtain information on the start reaction of the oxidation of saturated and of unsaturated hydrocarbons (Part III and V) and further, on the nature of the cold flames taking place in these processes. By the introduction of adequate catalyst concentrations in the oxidation of ethane, "induced degenerated cold flames" (Part IV) could be produced.

The object of these investigations being mainly theoretical, namely, to draw from the formal kinetic data the most penetrating conclusions possible on the mechanism of the processes, it appeared advisable to chose as model substances hydrocarbons which, although showing the general characteristics relating to the oxidation of hydrocarbons, will yet yield in the course of oxidation possibly few types of intermediates. For this reason the simplest hydrocarbons have been chosen as model substances. On the other hand, it is known that the structure of the hydrocarbon molecule substantially affects both the kinetics and the mechanism of the process. A close examination of this complex problem may lead us a long way towards the elucidation of the relation between the reactivity and the chemical kinetics, at present, one of the questions of most decisive importance in chemical sciences [2]. Consequently, it seemed suitable to choose hydrocarbons that differ but in the corresponding bond types yet have the same number of carbon atoms.

Ethane, ethylene and acetylene proved to give most satisfactory results in both respects.

The choice of proper catalysts offered, however, a still more difficult problem, first of all due to the fact that no uniform theory has so far been deve-

loped on catalysis. In other words, in the majority of cases the most suitable catalyst for a given process has so far been chosen by empirical methods. Thus, we had to survey and further develop the experimental results available in the literature on the mode of action of various catalysts. In an earlier paper of one of the authors this work is presented in tabulated form [3]. For lack of space, we only refer here to this table and confine but to the conclusions drawn therefrom. The table mentioned contains the effects of some thirty different catalysts on the oxidation processes of a hundred different hydrocarbons. The data of course, cannot be regarded as complete, nevertheless, they convey a clear view indispensable when choosing the proper catalysts.

On the basis of their structure and their mode of action the catalysts may be arranged into five groups. To the first group belong the inert gases, which exert their effect through physical catalysis. This is supported by the experiments of EGERTON and YOUNG relating to the role of H_2 in the oxidation of butane [4]* as well as by those of THOMPSON and HINSHELWOOD concerning the role of argon in the oxidation of ethylene [5]. The effect of these gases is, in general, negligible and in our experiments it has — due to the negative chemical role of the gases — not been studied in details. However, the above fact is to be remembered because the initial substances presumably contained gases of this nature. Owing to their low boiling point they could not be quantitatively removed by the purification methods applied (see below).

In the case of halogens the catalytic effect predominates, especially, at higher temperatures. This is, undoubtedly, due to the ready dissociation of the halogens, e. g. iodine, at the temperature applied, and the following chain propagating reaction may occur :

$$RH + J \rightarrow R^{\cdot} + HJ$$

It may therefore be expected that the halogens first affect the start reaction. On the other hand, the dissociated halogen atoms undergoing reaction with the free radicals preserve them from breaking and thus may exert a catalytic effect. This is why iodine was chosen as catalyst.

The role of nitric oxides cannot be, as yet, regarded as perfectly cleared. One of their characteristics is the double effect, the positive-negative catalysis. This may be interpreted by the typical character of their structure. It appeared advisable to examine this double effect under extremely clean experimental conditions. This is the reason for choosing NO_2 [2].

In spite of the wide use of "antiknocks", their mode of action cannot

* It should be noted that at temperatures characteristic of the oxidation of hydrocarbons especially with butane, H_2 may be regarded as a neutral gas. Its own oxidation requires higher temperature and pressure.

be regarded as unequivocally settled. It was for clearing up this problem that we have chosen methylamine for use as a catalyst.*

Here it should be mentioned in advance that methylamine did not show, under our experimental conditions, the result expected and, on the contrary, instead of an inhibiting, a strong catalytic effect could be observed (Parts III and IV).

Literature data referring to the influence of intermediates of the oxidation of hydrocarbons on the reaction velocity, are nearly unequivocal. The experiments, in the great majority of cases, point to their positive catalytic effect, thus indicating the autocatalytic character of the oxidation process. In our experiments no catalyst of this nature has been applied. This can be interpreted as follows. Experiments conducted with intermediate catalysis may be successful if kinetic investigations are combined with analytical measurements. The change in the kinetic curve thus observable does not inform us on the reaction, it at the most might answer the question as to whether this intermediate actually takes part in the reaction examined or not. However, these investigations do not aim at following the reaction analytically, thus here the study of the above catalysts has been omitted.

Of the data listed under the heading: "Other catalysts" in the table referred to above we mention here the effect of mercury on peroxides; mercury being an excellent agent for their destruction. Consequently, the results of examinations conducted with the aid of a direct action mercury manometer, as well as those, in which no care was taken of the perfect removal of mercury vapours appear to be rather questionable, for peroxides are important intermediates in the oxidation of hydrocarbons. The effect of alcohols belongs to another group of problems, the examination of which arose and became decisive in connection with the BONE hydroxylation theory, according to which alcohol forms in the start process of the oxidation of hydrocarbons. However, apart from the studies of BONE and coworkers, in the presence of alcohol, no positive effect has so far been found by other authors. Finally, the question of water seems to be of similar importance. Besides the well-known experiments of BERNREUTHER and BODENSTEIN [6], this effect has been studied by a great number of authors without, however, coming to a uniform decision, due to the circumstance that on the one hand the experiments could not secure perfectly waterfree initial substances, and on the other, that the impurities present in the apparatus influenced the results. Since we had good reasons to expect our experimental conditions to be of extreme purity, we attempted to clear up the question of water catalysis. This seemed successful since

* Although methylamine is an agent of an effect weaker than that of e. g. lead tetraethyl, its low activity is, however, compensated by the fact that with the use of lead tetraethyl the walls of the vessel will be covered by different metal oxides, the removal of which is rather difficult [7].

water is a rather poor catalyst, consequently, it can be expected that water really affects only a few elementary reactions and does not influence the other steps, in other words, a large specific effect of water will follow. This has been fully proved by our experiments.

The theory of catalysis, even concerning the chain reaction in gaseous phase is — as already mentioned — in its initial stage yet. At any rate, two fundamental modes of action can be discussed with certainty. One of them is connected with the concept of the stabilization of free radicals, the first specific formulation of which has been given by SZABÓ [8]. The catalyst undergoing reaction with the radical may lead to two types of actions. It may increase stability and consequently reactivity, or it will decrease it, its way of action may prevail in yielding a radical as already pointed out in connection with iodine. With some of the catalysts all of the above ways may hold and the predominating effect is determined by the catalyst concentration and by the rate of the single elementary steps mentioned. They will result in the positive-negative catalysis simultaneously occurring with certain catalysts (e. g. NO). The quantitative description of this catalysis was first attempted in this country by SZABÓ, HUHN and BERGH [9]. This theory, although still in its initial stage of development, presents the conditions of the occurrence of positive-negative catalysis in mathematical terms. Its treatment becomes especially simple with intermediates of low concentrations provided that the amount of the latter is negligible as compared with that of the catalyst.

The present investigations give account of similar positive-negative or one-way catalyst, i. e. on the catalytic oxidation of ethane, ethylene and acetylene.

Experimental technique

The apparatus was constructed according to the foregoings. Fig. 1 presents a schematic arrangement of the experimental equipment.

The vacuum device consisted of a steel pump inserted at (1), a prevacuum test tube (2) connected to it and further of a three stage mercury diffusion pump (3). The vacuum thus obtained was measured by a McLeod gauge adjoining at (4). The system was, prior to each experiment, evacuated to a standard pressure ($\sim 10^{-4}$ Hg mm). Trap (5) separated the apparatus into two parts. No mercury vapour, or grease, or any trace of impurities could reach into the inner parts. The freezing trap (5) was immersed during the experiments, into a Dewar vacuum flask filled with liquid air, at other times the "pure" part of the apparatus was closed up with the aid of an end-Bodenstein valve (6). As these Bodenstein glass valves are not frequently used in this country (moreover as far as we know, no author has as yet examined the oxidation of hydrocarbons in an apparatus provided with Bodenstein glass valves) it should be noted that no lubricant, grease or any other similar stuff is required to its use.

Bodenstein valve (7) and ground glass joint (8) were used to introduce the substances in a manner discussed later on. The hydrocarbon in question was supplied in flask (10) closed up with Bodenstein valve (9) (the flask was, in general, refilled in 8—10 days) while oxygen was supplied from flask (14). The catalyst, and respectively, the inhibitor was placed in flask (12). Valve (15) closed up reaction vessel (16), (length 17 cm ; inside diameter 3,5 cm; volume about 16 ml). The reaction vessel was inserted into a double-wound furnace (17), the temperature of which was controlled with the aid of a thermocouple (18) and the thermoregulator adjoined. (The double winding was to secure a finer control of temperature.) The reaction vessel was

connected with the quartz manometer (20) by glass tube (19). The connecting spiral glass tube protected the manometer from sudden pressure peaks due to explosions. It is to be noted that the volume of this connecting glass tube was negligibly small as compared with that of the reaction vessel. The quartz manometer served as a "zero instrument" the pointer of which was at the crosswires of the spy-glass (21). The counterpressure required could be read off from the mercury manometer (23) and, in the course of the reaction, from the α-bromine-naphthaline differential manometer (22), respectively. The limit of observation of the quartz manometer was 0,05 Hg mm. Purification and admission of the substances were conducted as follows.

Oxygen was taken directly from a tank, and passed through concentrated potassium hydroxide and concentrated sulphuric acid, then dried with the aid of two freezing vessels immersed into a Dewar vacuum flask filled with liquid air and freed from other trace impurities. The impurities possibly left were nitrogen and inert gases.

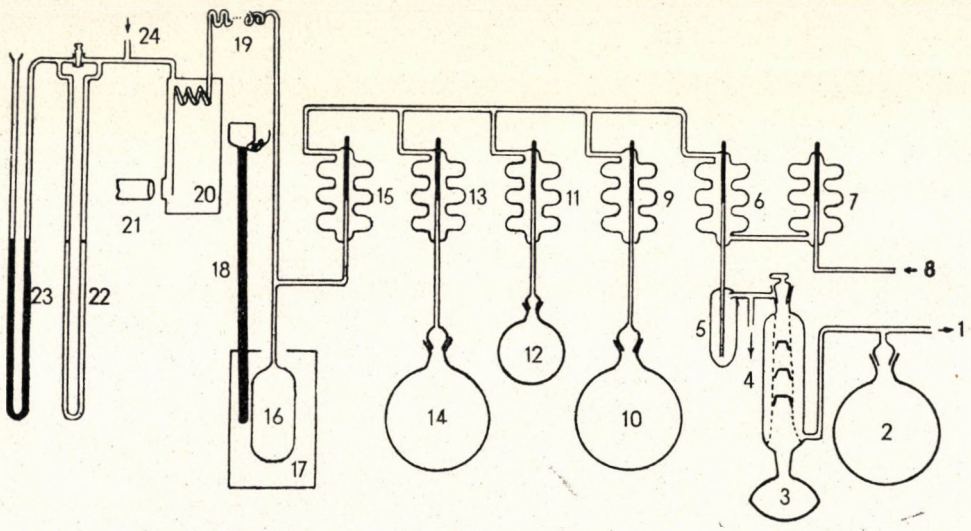


Fig. 1

Ethane. From the different ways of preparation, the electrolytic one proved to be the most convenient yielding the purest product [10]. A 40% solution of sodium acetate was electrolyzed on smooth platinum electrodes in a continuous electrolytic cell at 4 V voltage and about 0,3 A/cm^2 current density according to the following anodic process:

$$2\ CH_3COO^- + 2\ F^+ = C_2H_6 + 2\ CO_2$$

Besides, a small amount of methylalcohol and ethylene may also form. The gas had, therefore, to be thoroughly washed by passing the following traps, filled in turn with 30% KOH, fuming and respectively, concentrated sulphuric acid, 30% KOH, solid KOH, and phosphorus pentoxide. The gas thus obtained was liquefied and repeatedly subjected to fractional distillation under highly reduced pressure with the aid of a mixture of carbon dioxide-acetone and liquid air.

Ethylene was prepared from ethylalcohol by dehydration through an aluminium oxide catalyst. Al_2O_3 was obtained from $Al(OH)_3$ by drying at a temperature of 4—500°. The reaction itself ran at 350°. The gas passed two traps filled with concentrated sulphuric acid, two filled with 30% KOH and one filled with mercury chloride and hydrochloric acid containing 50% KOH. The gas thus obtained, like in the case of ethane, was liquefied and repeatedly subjected to fractional distillation through baths of low temperature.

Acetylene was prepared from calcium carbide with water. Acetylene thus formed was strongly contaminated and was therefore to be purified by bubbling through dilute sulphuric acid, concentrated sulphuric acid + chromium trioxide, mercury chloride + hydrochloric

acid, silver nitrate + nitric acid, strong NaOH. It was dried over calcium oxide and phosphor pentoxide. Then, as above, it was liquefied and twice subjected to fractional distallation. It was proved by experiments that fractionation, if repeated more than two times, had no further effect whatever and accordingly no third treatment was necessary.

Catalysts and inhibitors

Water : twice distilled.

Methylamine : Liquid "Light" (anal. grade). In order to remove ammonia, HgO was applied. Water was first removed with freshly ignited lime, then by repeated distillation at low temperature. The reagent was finally distilled from carbon dioxide acetone on to liquid air.

NO_2 was prepared by heating lead nitrate in oxygen stream. It was passed over lead dioxide and phosphor pentoxide [11] and repeatedly distilled.

Iodine : twice sublimated "Merck".

When adding catalysts the following should be noted. Since the catalyst was applied but in a very small quantity, it was added first to the system. If this could be managed, the amount of the catalyst introduced was measured with the aid of an α-bromine-naphthaline manometer. In the case of smaller amounts the catalyst was introduced by tension.

The order of admission was, in general, hydrocarbon, oxygen. If, however, it could be supposed that the catalyst reacts even in the absence of oxygen, the order of admission had to be reversed. Then the order of admission was catalyst, oxygen, hydrocarbon (in the case of NO_2, and methylamine).

In the following papers first the results obtained for the kinetics of the non-catalytic "pure" oxidation are discussed and then investigations of catalytic processes are described. Since our studies, and, particularly, the theoretical discussion of the results, have thrown light on several relationships that require the modification of the respective general theories, they will be discussed in separate papers.

SUMMARY

1. The arguments are given which explain why further studies into the kinetics of the oxidation of hydrocarbons are necessary, although numerous experimental data of literature are available.

2. The way of selecting the suitable hydrocarbons and homogeneous catalysts is discussed.

3. The apparatus used in the experiments, further the production and purification of the substances required for the reaction are described.

LITERATURE

1. N. N. Semenoff : Chemical Kinetics and Chain Reactions (Oxford) 1934.
2. N. N. Semenoff : On Some Problems of Chemical Kinetics and Chain Reactions (Moscow), 1954. (In Russian.)
3. D. Gál : Dissertation, Szeged, 1955.
4. S. A. Egerton, N. N. Young : Trans. Farad. Soc. **44,** 775 (1948).
5. H. Thompson, C. N. Hinshelwwood : Proc. Roy. Soc. **A. 125,** 277 (1929).
6. F. Bernreuther, M. Bodenstein : Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss. physik.-math. kl. **6,** 333 (1933).
7. Kinetics of Oxidation Chain Reactions (A Symposion). (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1954. (In Hungarian.)
8. Z. G. Szabó, P. Huhn, Á. Bergh : Magyar Kémiai Folyóirat **61,** 137 (1955).
9. Z. G. Szabó : Acta Chim. Hung. **3,** 139 (1953).
10. A. Klemenc : Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen (Akad. Verlagsges. m. b. H. Leipzig), 1938.
11. A. Klemenc, N. Rupp : Z. anorg. Chem. **194,** 51 (1930).

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ I.

Общие замечания. Экспериментальная методика

З. Г. Сабо и *Д. Гал*

(Кафедра неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 12 сентября 1955 г.

Резюме

1. Изложены факты, документирующие необходимость исследования кинетики окисления углеводородов, хотя в литературе имеются многочисленные экспериментальные работы посвященные этому вопросу.

2. Оправден выбор соответствующих углеводородов и гомогенных катализаторов.

3. Кратко изложена установка, использованная для проведения опытов, а также изложен способ приготовления и очистка веществ.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER OXYDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN, I.

Allgemeine Bemerkungen. Versuchsmethodik

Z. G. Szabó und *D. Gál*

(Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 12. September 1955

Zusammenfassung

1. Obwohl die diesbezügliche Literatur eine grosse Anzahl von Versuchsdaten enthält, hielten Verfasser die Untersuchung der Kinetik der Oxydation von Kohlenwasserstoffen auf Grund der angeführten Tatsachen für notwendig.

2. Die bei der Auswahl der geeigneten Kohlenwasserstoffe bzw. homogenen Katalysatoren zu befolgende Methode wurde besprochen.

3. Der angewandte Versuchsapparat und die Herstellungs- bzw. Reinigungsmethoden der bei der Reaktion benötigten Substanzen wurden kurz beschrieben.

Prof. Dr. Zoltán G. Szabó, Szeged, Beloiannisz tér 7.

Dr. Dezső Gál, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

ON THE KINETICS OF THE OXIDATION OF HYDROCARBONS, II.

THE NON-CATALYZED OXIDATION OF ETHANE

Z. G. SZABÓ and D. GÁL

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

Received September 12, 1955

The kinetics of the oxidation of ethane have been studied by a great number of authors. Among the earliest results the papers of BONE [1, 2] and his school are the most outstanding. They discussed the character of the kinetic curve, and examined the effect of water, iodine, nitrogen dioxide, ethyl alcohol, formaldehyde and acetaldehyde on the reaction. In these experiments a considerable induction period, in some cases even of 7—9 days, was found. TAYLOR and RIBLETT [3] as well as STEACIE and PLEWES [4] obtained substantial results. These authors pointed out the chain character of the reaction, measured the activation energy and conducted experiments to show the wall effect.

The experimental data of this period were discussed by NORRISH and SEMENOFF [5, 6]. NORRISH applied the hypothesis of the atomic chain to the interpretation of the results obtained, while SEMENOFF discussed the data mainly from a formal kinetic viewpoint. These latter results hold valid even at present, though of course the numerical constants of the formal kinetic equations changed with improved experimental technique.

Recently, this subject was submitted to careful studies again. The investigations of CHIRKOW and ENTELIS [7, 8], GERBER and NYMANN [9], KNOX and NORRISH [10], GRAY [11, 12], as well as the industrial research work of BELL, IRISH, VAUGHAN and RALEY [13] are to be mentioned here as the most important ones. The conclusions of the above investigations can be summarized as follows. The oxidation of ethane at different low and high temperature levels runs with different mechanisms and activation energies [6, 7]. The process itself is preceded by a neglibigly slight side reaction. The presence of HBr increases the acetic acid production of the reaction [13]. Diethyl peroxide, besides its catalytic effect, causes also an "induced" cold flame [9]. Finally, it is to be mentioned that the oxidation of ethane itself has a cold flame range [10] either with excess ethane present (more than 33%) or when the experiments are performed by the flowing method [11, 12].

In the knowledge of these experimental and theoretical results, the present experiments were carried out with the aid of the apparatus already described [14].

The first step was to choose the most adequate external parameters. At the beginning of the investigations we observed that when applying our experimental method — *i. e.* extreme purity — the range of high pressure and low temperature could not be reproduced ; in other words, below an initial pressure of 600 mm Hg we arrived at a smooth continuous curve of reactivity. Due to experimental difficulties encountered, no experiments were carried out at higher pressures. The curve of Fig. 1 does not separate the explosion range from the non-explosion one, it rather indicates, in the strict sense of the word,

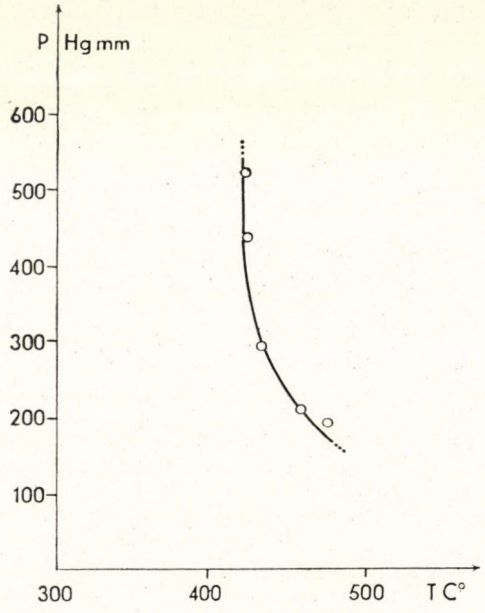


Fig. 1. Reactivity curve of the oxidation of ethane according to the present investigations

the range of reactivity, *i. e.* the one where the reaction proceeds at a measurable rate [15].

The whole curve lies from about a pressure of 150 mm Hg to that of 600 mm, in the range of temperatures higher than 420°. The scope of these investigations was not a detailed discussion, from this point of view, of the reactivity, but rather to establish the most proper values of pressure and temperature for future experiments. For this purpose, the temperature range of 150°—480° and the initial pressure of 200—280 mm Hg were found most adequate.

The curves plotted with these parameters show the usual form. Thus, the rate-time function is characteristic of the degenerated explosions with maxima shifted towards the great conversion (referring to a chain interaction), while the kinetic curves (Δp—t) show the ordinary exponential course. Here

we emphasize the experimental fact mentioned also by TSCHIRKOW and ENTELIS [8], according to which the reaction is preceded by a "side process" well observable by the aid of our sensitive measuring apparatus. This "side reaction" is characterized by a slight, but relatively rapidly running rise in pressure. In pure oxidation henceforth the non-catalytic oxidation will be termed as a "pure oxidation", a term justified to a certain extent by the experimental conditions, this reaction is really not significant, and this may possibly be the cause why the above authors neglected it. The results of our catalytic experiments, however, do not permit the negligence of this side reaction. Moreover, in the light of these experiments, it gains quite a special significance. For this reason the side reaction was taken into account in the processes of pure oxidation as well.

The value of the branching factor was in every case computed by the equation

$$\Delta p = N_0 e^{\varphi t} \tag{1}$$

Although this equation is — *inter alia* because of the side reaction — only of an approximative character, it nevertheless yields for the computation of τ and φ, within the limits of experimental errors, values with a satisfactory degree of accuracy. Consequently, it was assumed that the value of the branching factor was, in first approximation, not influenced by the side reaction. This is supported also by the fact that the side reaction covers the initial section of the induction period, while equ. (1) was applied to the sharply rising slope of the curve. Our view is justified also by the phenomenon fully new in the literature of the oxidation reactions, first discussed in summarized form by SEMENOFF [1], according to which in the oxidation reactions there are two phases sharply distinguishable, one producing active centres, and another consuming them, and further, by the mutual antagonism of the two phases in that "while the reaction producing active centres proceeds, the other one stops and reversedly".

It is characteristic for the rate curve of ethane that after reaching a maximum it suddenly drops to zero (Fig. 2). In order to interpret this phenomenon it was assumed by some of the authors that the time required for reaching the maximum, as well as the value of τ_{max} is determined by the oxygen content. To prove this assumption, further oxygen contents were added to the mixtures of different oxygen content. It turned out that below 30% O_2 content the reaction proceeds at the rate of τ_{max} already reached or even at a higher velocity. This appeared to support the assumption that the lack of oxygen might lead to the above phenomenon, indeed. However, on adding more than 40% of O_2, the reaction proceeds very slowly and but for a short time. This shows on the other hand that the above interpretation does not hold, at least not in the presence of 40% oxygen or more. (This is evidenced by the fact that the shape of the curves does not vary with the composition, not even in the case of 80% O_2

present.) From this it follows that in the oxidation of ethane the course of the kinetic curve cannot be interpreted merely by the lack of oxygen — which may influence only the numerical values — but rather by the properties of the reaction itself.

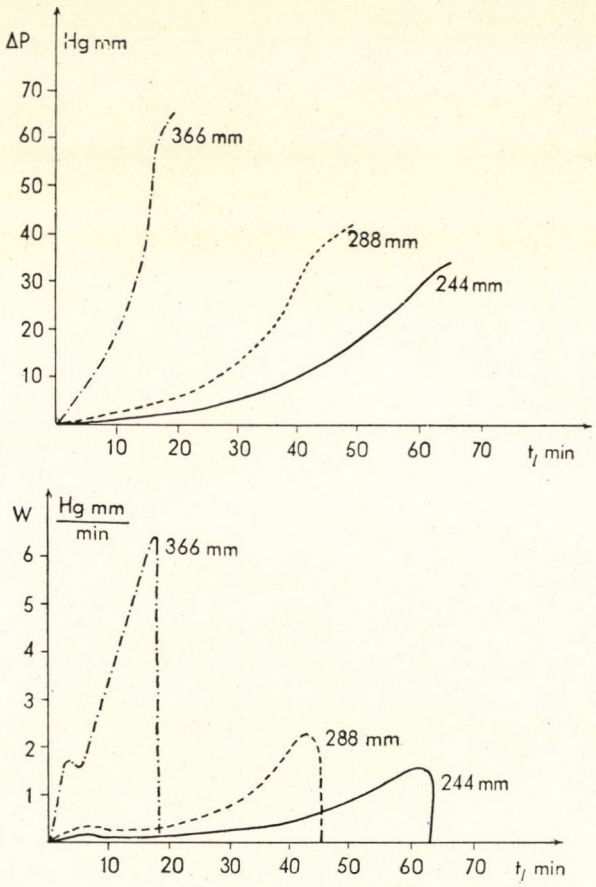


Fig. 2. Kinetic and rate curves of the oxidation of ethane at varying total pressures. T = 462 °C, $O_2\% = 41\%$

Effect of the composition on the pure reaction

The effect of the composition of the mixture on the reaction was investigated at a constant initial pressure. The percentage of oxygen varied between 20% and 80%. The results are shown by the curve of running-up time (time required for reaching the maximum rate) — $O_2\%$ and, respectively, by that of pressure change up to maximum rate — O_2. (In connection with the latter it should be noted that Δp_{max}, due to the foregoing, practically agrees with the

total pressure change. These curves allow to draw the following conclusions. Regarding the composition there are two types of reactions to be distinguished. The first takes place up to 30% oxygen content, the other one from 30% to 80%.

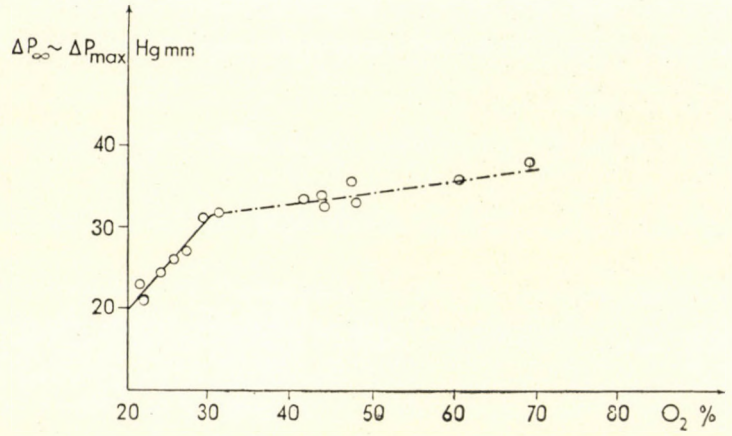


Fig. 3. Change of the total pressure with the composition $P_0 = 245$ mm Hg, T = 464 °C

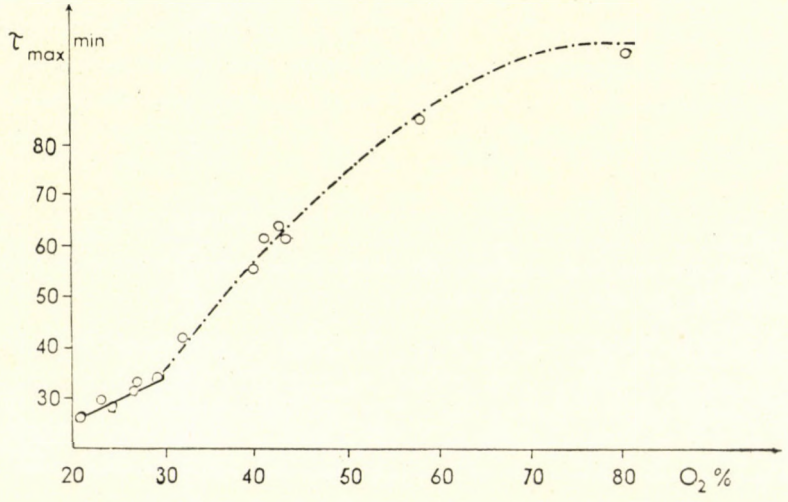


Fig. 4. Change of the running-up time with the composition. $P_0 = 245$ mm Hg, T = 464 °C

Consequently, in both cases, in the curve representing the total pressure, as well as in that of the running-up time, there is a break observable at 30% oxygen content. Mixtures containing small amounts of oxygen show a reproducibility poorer by far than those of greater oxygen contents. Consequently, merely in the light of these experiments, the above observation — *i. e.* that, depending

on the composition, two types of oxidation phases exist — cannot be regarded as a definite one ; it still requires more evidence. Therefore, in the further experiments, the above result must be taken into account. It became necessary to examine all other effects with at least two different compositions. Mixtures of 20—25% and 40—45% oxygen content were found most suitable to this purpose.

Effect of total pressure on pure reaction

According to the foregoing, the effect of total pressure was examined with two different compositions. Fig. 5 represents the dependence of time on the

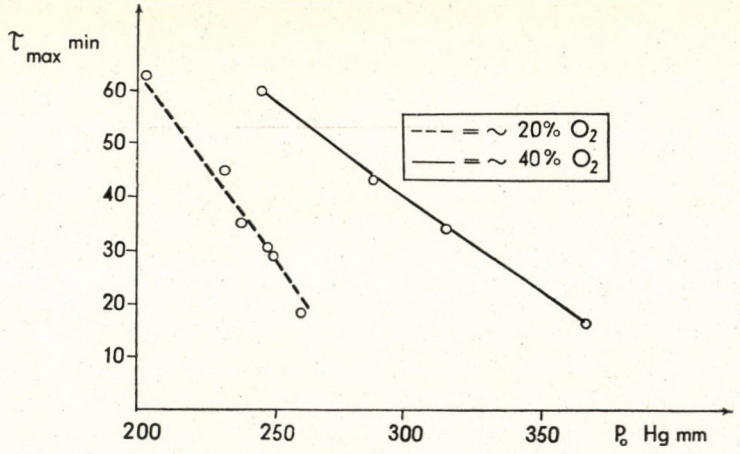


Fig. 5. Relation between the running-up time and the initial pressure. T = 462 °C. Dotted line $O_2\% = 22\%$, continuous line $O_2\% = 41\%$.

total pressure. There are considerable differences depending on the composition, as shown by the curves, however, the running-up time is in both cases proportional to the first power of the initial total pressure. The relation was computed according to the equation

$$\tau_{max} = -aP_0 + b \qquad (2)$$

and the coefficients a and b were calculated by the method of the least squares. Both the dotted and the continuous line represent the values calculated according to equ. (2) while the points denote those empirically found. Although the agreement cannot be regarded as being unsatisfactory in either of the cases, with a greater percentage of oxygen it is considerably closer, quite in accordance with the above view on the reproducibility of the reactions.

As shown by the figures, the two phases differ from each other to a certain extent.

A more convincing view of the question is offered by an examination of data concerning the branching factor. Since it is known that the relation takes the form:

$$\varphi = kP_0^x \tag{3}$$

in Fig. 6 we plotted log φ as a function of log P_0. The deviation is here still greater and all the more so as now the log values were plotted.

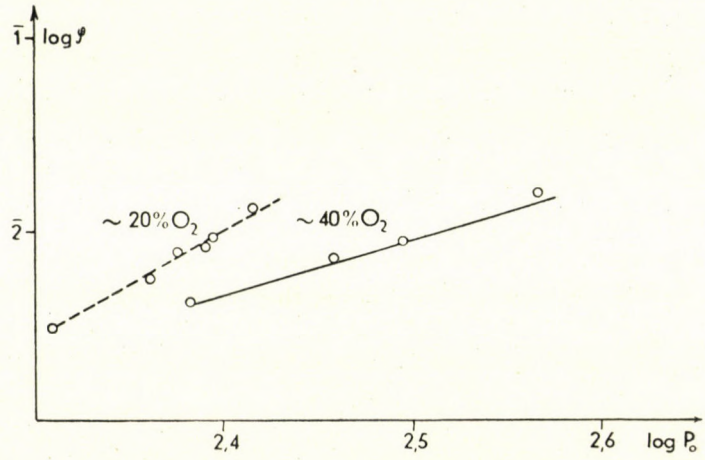


Fig. 6. Relation between the branching factor and the initial total pressure. T = 462 °C. The composition is given in O_2% with the curve

Substituting the calculated values, the dependence of the branching factor on the pressure is as follows:

If $O_2\% = 21 - 23\%$,

$$\varphi \simeq 1{,}7 \cdot 10^{-13} \cdot P_0^{4{,}9}, \tag{4}$$

If $O_2\% = 41 - 42\%$,

$$\varphi \simeq 1 \cdot 10^{-7} \cdot P_0^{2{,}42} \tag{5}$$

wherefrom the following conclusions can be drawn. With a "great" amount of oxygen (up from 30%) present, the experimental results obtained are in agreement with those of other authors. *E. g.* SEMENOFF ([6] p. 313), on the basis of the data of BONE and of others, found that a linear relationship exists between the increasing branching factor and the 2,3 power of the initial pressure, thus our value of 2,42 is, taking experimental errors into consideration, in a very good agreement with it. There is, however, a considerable deviation in the case of "small" amounts of oxygen. The value of 4,9 obtained seems to be too high. Nevertheless, irrespective of the absolute value, the fact that the variation with the pressure of the branching factor in this range is a more appreciable one,

shows that now (below 30% O_2) the diffusion factors play a more essential role, *i. e.* more exactly, the inhibition of the diffusion is more advantageous for the reaction. From this it is to be assumed that an increased significance should be ascribed to the walls. This is supported by the fact already mentioned that the reproducibility of the experiments is by far poorer with small amounts of oxygen than in the presence of great ones.

In the light of the foregoing considerations it appears to be of outstanding importance to attempt to explain the differences between the two phases by the deviations of the mechanism. First of all it should be established in which of the reactions (branchings, breakings, starting processes etc.) this difference exists. Of course, the difficult part of the problem will then be to establish the mechanism of the different processes. The first part of the problem may be approached by formal kinetic calculations while the other one can only be settled with the application of homogeneous catalytic effects.

In this paper — summarizing the investigations on the non-catalytic oxidation of ethane — we are dealing with the solution of the first part of the problem only. Two ways are offered here, the one is the transformation of the kinetic curves of different initial total pressures and compositions, the other is the effect of temperature on the substances of different composition.

The transformation of the curve was carried out with the application of the equations suggested by SEMENOFF [6]. According to these equations the different curves may be transformed to a single curve when all chains break down on the walls, and the branchings are independent of the total pressure. Here the percentage of the reacted substance (ξ) as a function of the branching factor may be represented by

$$\xi = \frac{100}{1 + e^{-\varphi\theta}}, \tag{6}$$

where $\Theta = t - \tau_{max}$, while

$$\xi = \frac{100\,x}{P_0 - P_1} \tag{7}$$

here x is the quantity of the reacted substance ; the nominator represents the increase in total pressure observed during the course of the reaction.

Equ. (6) was applied also in our experiments at various initial pressures using mixtures containing both "great" and "small" amounts of oxygen. Results are shown in Fig. 7. It is to be noted that in the above calculations — as also shown in Fig. 7 — in the starting phase of the reaction the value of ξ was not computed, because first the value of the branching factor was required. For theoretical considerations (existence of phases in oxidation) this latter value was computed likewise only for the medium and final stage of the reaction ;

it is, in our opinion, valid solely there (and only approximatively). (Part VIII. 17)

Returning to the problem of the oxidation regions, the study of the effect of temperature may help us to find the nature of the processes responsible for the separation of these regions.

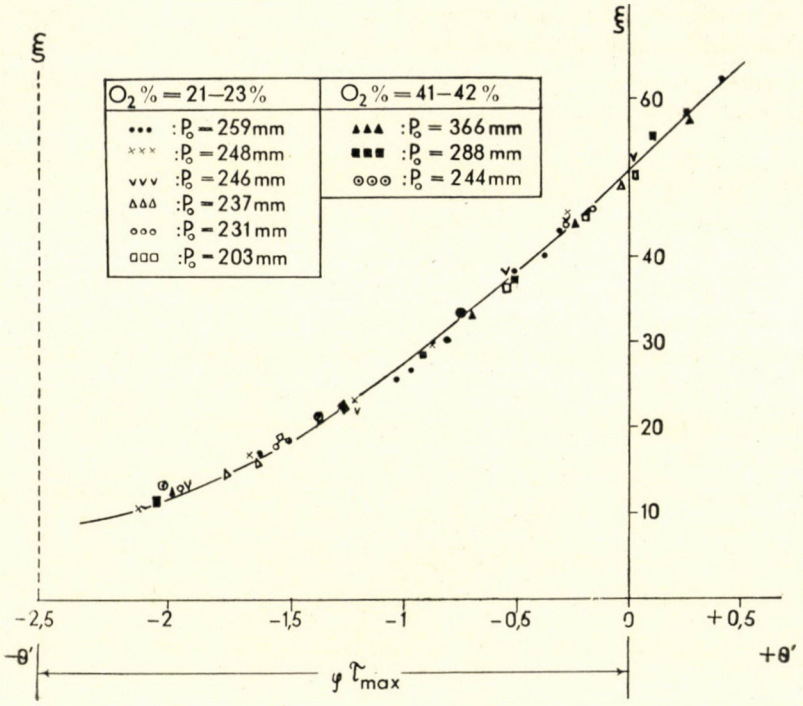


Fig. 7. Transformed kinetic curves of the oxidation of ethane. T = 464 °C

Table I

Variation of the total pressure

Oxygen content 21—23%			Oxygen content 41—42%		
No.	τ_{max}	φ	No.	τ_{max}	φ
33	21,7	0,103	40	16,2	0,16
51	29,4	0,094	128	43,9	0,078
50	30,6	0,089	112	59,5	0,05
62	37,0	0,079			
47	41,5	0,066			
38	61,4	0,034			

Effect of temperature on pure oxidation

The effect of temperature is presented in Figs. 8, 9, and 10. from which it is obvious that in the case of small amounts of oxygen, the conversion is reduced

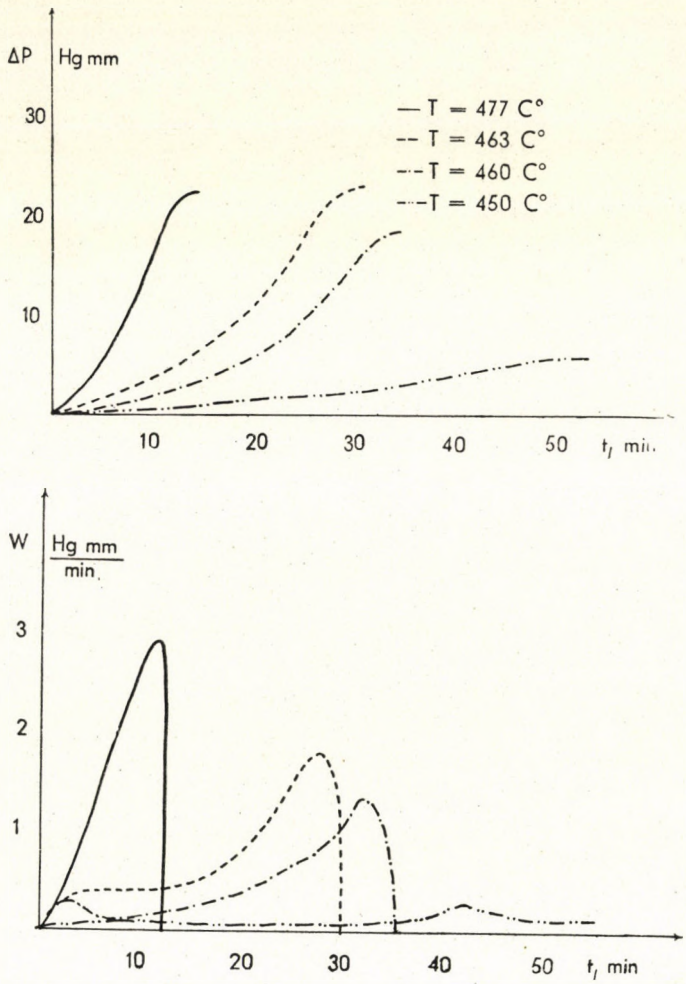


Fig. 8. Effect of temperature on the oxidation of ethane. $P_0 = 246—257$ mm Hg, $O_2\% = 21—24\%$

with decreasing temperature. This, however, does not result from a property of the reaction, but is rather due to different initial pressures.

Consequently, if we wish to obtain data on the essence of the effect of temperature, the relationship between the branching factor and the absolute temperature should be considered. The starting equation is :

$$\varphi = k' e^{-E/RT} \tag{8}$$

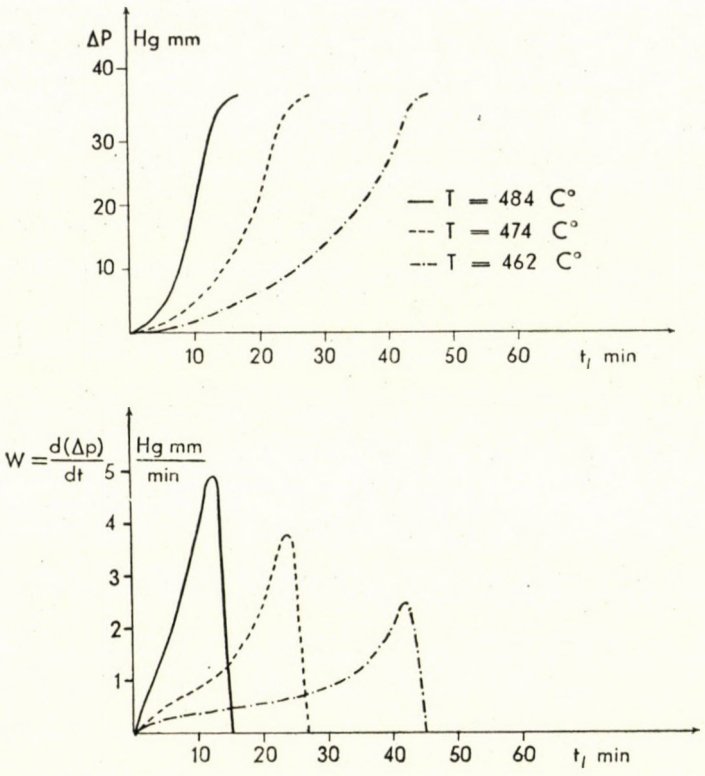


Fig. 9. Effect of temperature on the oxidation of ethane in the presence of "much" oxygen. $O_2\% = 41{,}9—43{,}4\%$. $P_0 = 283—288$ mm Hg

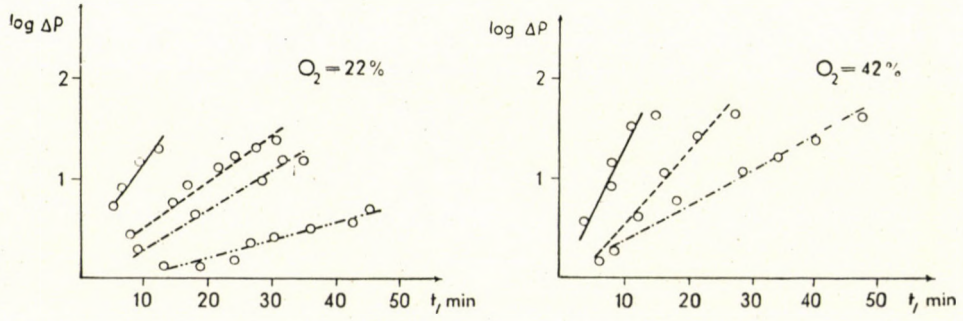


Fig. 10. The same, plotting log *p-t*

E can be computed on the basis of Fig. 11. The curve clearly shows that there is no substantial difference between the two regions. This is more obvious from Table II.

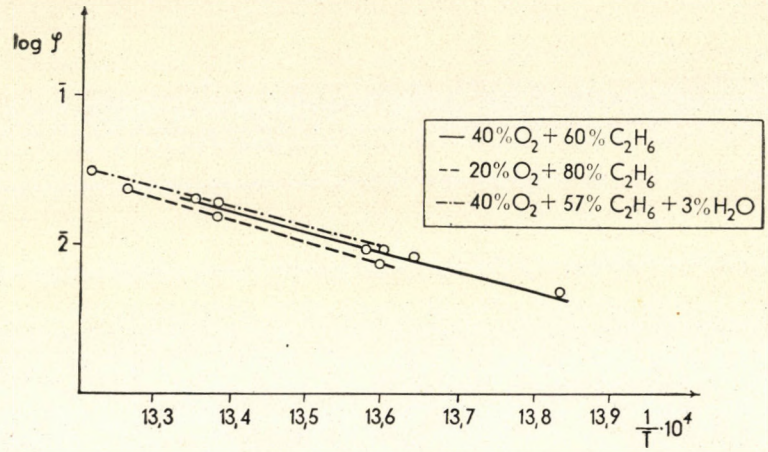


Fig. 11. Relation between the branching factor and 1/T. The data agree with those of Fig. 8. and 9. (The dot-and-dash line refers to the water catalysis, which see later.)

Substituting the numerical values into equ. (8)

$$\varphi = k'_{20\%}\, e^{-31{,}353/T}\,, \tag{9}$$

and, respectively,

$$\varphi = k'_{40\%} e^{-32{,}882/T} \tag{10}$$

As seen, the difference between the two values is not appreciable. This again,

Table II

Effect of temperature on the branching factor

a) Oxygen content 21—24%, P_0 : 246—254 mm Hg

No.	T, °K	1/T · 10⁴	φ	log φ	E cal.
35	723	13,83	0,046	2,66	62 081
21	733	13,64	0,085	2,93	62 081
49	736	13,58	0,092	2,96	
44	749	13,35	0,205	1,31	
b) Oxygen content 41,9—43,4%, P_0 : 283—288 mm Hg					
128	735	13,60	0,075	2,88	
130	747	13,38	0,158	1,20	65 108
132	757	13,26	0,241	1,38	

adds to the interpretation of the two regions. We must remember that the values of E did not represent the apparent activation energy of the reaction, but only that of reactions leading to branching and breaking, *i. e.* this value does not include the activation energy of the start and chain-propagating reactions. The close agreement shows that the reaction requiring large activations and leading to *branching*, and respectively, *breaking*, may be the same in both

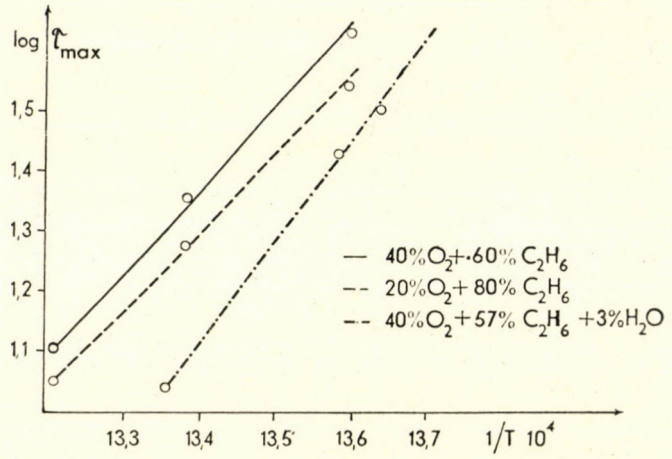


Fig. 12. Relation between running-up time and temperature.
(The dot-and-dash-line refers to water catalysis, which see later.)

Table III

Data for the calculation of the activation energy

No.	τ_{max}^{min}	log τ_{max}	t, °C	1/T · 10⁴	E_{eff}, cal
	a) Oxygen content 21—24%, P_0 : 247—257 mm Hg				
35	60	1,78	450	13,83	
21	32	1,50	460	13,64	75 813
49	28	1,44	463	13,58	
44	11	1,04	476	13,35	
	b) Oxygen content 41,9—43,4%, P_0 : 283—288 mm Hg				
128	43	1,63	462	13,60	
130	23	1,36	474	13,38	60 419
132	13	1,11	484	13,21	

cases, or, at least, may have the same activation energy. In order to directly solve the problem first the relationship between the running-up time and temperature is to be determined.

Apparent activation energy of pure reaction and other kinetic values

Fig. 12 presents the relation between the running-up time and the absolute temperature. The calculations required were carried out on the basis of

$$\tau_{\max} = ce^{E_{eff}/RT} \tag{11}$$

The values are summarized in Table III.

Both the curve and the table show that here the difference between the two values is by far greater than before and this, being more than 15 kcal., cannot be ascribed to experimental errors. This fact as compared with those formerly obtained shows that in the presence of a lower amount of or no oxygen starting or chain-propagating steps are involved in the reaction which require a greater activation energy than those in the case of excess oxygen.

It is instructive to compare the activation energy values obtained by the different authors. This can readily be carried out with the aid of the table of TSCHIRKOW and ENTELIS [8]. For the sake of simplicity the table is reproduced here in a form completed with our data.

Except those of ANDREEV, our data are substantially higher than the values of other authors. It can reasonably be assumed that this is due to the experimental technique applied. The elimination of the different impurities also excludes at the same time their catalyzing effect and this results in the increase of the values of the activation energy. This is in agreement with the results obtained by the examination of reactivity.

The data obtained permit the description of the full expression of the running-up time and the branching factor. For the running-up the following expressions hold.

In the presence of a "small" amount of oxygen :

$$\tau_{max} = kP_0^{-1} e^{3,8289/T} \tag{12}$$

and in the presence of "great" ones

$$\tau_{max} = kP_0^{-1} e^{30,514/T} \tag{13}$$

while for the branching factor
in the presence of "small" amounts of oxygen

$$\varphi = k' P_0^{4,9} e^{-31,353/T} \tag{14}$$

and in the presence of "great" ones :

$$\varphi = k' P_0^{2,4} e^{-31,882/T} \tag{15}$$

Table IV

Activation energy in the oxidation of ethane, according to different authors

T, °C	P_0 mm Hg	Composition	Vessel	Order of reaction	$E_{eff.}$	Author
450—270	200 215 300	$C_2H_6+3{,}5\ O_2$	Pyrex	2—3	43 000 38 000 32 000	[3]
490—644	20—68	$C_2H_6+3{,}5\ O_2$	Fused quartz	2,2	42 000	[6]
592—603	—	$C_2H_6+3{,}5\ O_2$	Quartz	2,3	60 800	E. A. ANDREEV
535—597	96—256	$C_2H_6+3{,}5\ O_2$	Quartz	2,3	40 800	G. A. GIMMELMEN M. B. NYMAN
546—587	62—134	$C_2H_6+3{,}5\ O_2$	Fused quartz	2,8	41 800	[8]
400—540	60—150	$C_2H_6+O_2$	Durabax	1,3—3,6	46 000	I. I. CHYDSA
413—500	41—317	$2\ C_2H_6+O_2$	Fused quartz	3,3	55 600	[8]
450—476	250	80% C_2H_6 20% O_2	Jena glass	1,0 4,9	75 813	SZABÓ—GÁL
462—484	285	60% C_2H_6 40% O_2	Jena glass	1,0 2,4	60 419	SZABÓ—GÁL
462—484	290	60% C_2H_6, 40% O_2+7 Hg mm H_2O	Jena glass	—	56 338	SZABÓ—GÁL
467—483	285	60% C_2H_6, 40% O_2+6,8 Hg mm methylamine	Jena glass	—	31 000	SZABÓ—GÁL

SUMMARY

1. Under the experimental conditions applied, below 600 mm Hg initial pressure, only the high temperature oxidation could be observed, when the curves had normal courses with a side reaction appearing at the beginning of the process.

2. Pure oxidations free of catalysts may be distributed into two regions: one the reaction of mixtures containing 30% oxygen or less, while the other one that of mixtures containing more oxygen. This statement is supported by:

a) the correlation of the running-up time and the change of total pressure with composition,

b) the effect of the initial pressure on τ_{max} and φ,

c) the difference in the apparent activation energies.

3. The identity of the temperature coefficients of the branching factors, the particular effect of the initial pressure in the region of low oxygen contents, further the phenomena observed when reproducing the experiments, as well as the results obtained with the transformation of the curves show that

a) the difference between the two regions presents itself first in the start or in the chain propagating reaction (more likely in the former one),

b) in the case of small amounts of oxygen, the diffusion processes and wall effects play an appreciable role.

4. From the foregoings no conclusions may be drawn yet on the mechanism responsible for this difference, since a further discussion of the results of catalytic oxidation is required.

5. The values of activation energy obtained by the authors exceed those found by earlier investigators, obviously due to an improved elimination of trace impurities.

LITERATURE

1. W. A. Bone, W. E. Stockings: J. Chem. Soc. **85**, 693 (1904).
2. W. A. Bone, D. A. Hill: Proc. Roy. Soc. A **129**, 434 (1930).
3. H. A. Taylor, E. W. Ribblett: J. Phys. Chem. **35**, 2667 (1931).
4. E. W. R. Steacie, A. C. Plewes: Proc. Roy. Soc. **A 146**, 583 (1934).
5. R. W. G. Norrish: Proc. Roy. Soc. **A 150**, 36 (1935).
6. N. N. Semenoff: Chemical Kinetics and Chain Reactions, (Oxford) 1935.
7. N. Chirkov, G. Entelis: Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem.) **22**, 930 (1948); C. A. **43**, 473 (1949).
8. Kinetics of Oxidation Chain Reactions (A Symposion), (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1954. (In Hungarian).
9. M. I. Gerber, M. B. Nyman: Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem.) **27**, 1572 (1953).
10. J. H. Knox, R. G. W. Norris: Trans. Far. Soc. A **221**, 151 (1954).
11. J. A. Gray: J. Chem. Soc. **1952**, 3150.
12. J. A. Gray: J. Chem. Soc. **1953**, 741.
13. E. R. Bell, G. E. Irish, J. H. Raley, W. E. Vaughan: Ind. Eng. Chem. **41**, 2610 (1949).
14. Cf. Z. G. Szabó, D. Gál: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 379 (1956). (In Hungarian).
15. Cf. D. Gál, Z. G. Szabó: (In the press).
16. N. N. Semenoff: On Some Problems of Chemical Kinetics and Chain Reactions (Moscow), 1954. (In Russian).
17. P. Huhn: Magyar Kémiai Folyóirat **58**, 380 (1952).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ II.

некаталитическое окисление этана

З. Сабо и *Д. Гал*

(Кафедра Неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 12 сентября 1955 г.

Резюме

Из данных, полученных при чистом окислении этана, можно сделать следующие суммарные выводы:

1. При экспериментальных условиях авторов, ниже суммарного давления 600 ст/рт, было наблюдено окисление только при высокой температуре, когда ход кривых обыкновенный с побочным процессом, происходящем в начале реакции.

2. Чистое окисление (т. е. без катализатора) с изменением состава может быть разделено на две области: первая — эта реакция смесей, содержащих 30% кислорода или меньше, а другая — эта реакция смесей, содержащих больше кислорода.

Этот факт подтверждается

а) зависимостью изменения давления от состава происходящего в индукционном периоде и во время реакции;

б) действием начального давления на $\tau_{МАКС.}$ и на φ.

в) различием, появляющимся в кажущейся энергии активации.

Тождество температурных коэффициентов фактора разветвления, необычно большой эффект начального давления на область, содержающую малое количество кислорода, явления, наблюдаемые при воспроизводимости опытов, а также результаты, полученные при преобразовании кривой показывают, что

а) различие между двумя областями проявляется, в первую очередь, в начальной реакции, или в реакции, продолжающей цепь (первая является более вероятной),

б) если кислорода «мало», то большую роль играют диффузионные процессы и влияние стенки.

4. Относительно механизма, являющегося причиной различия, из вышесказанного еще не можем сделать вывода. Для этого необходимо проанализировать и результаты, относящиеся к каталитическому окислению.

5. При наших экспериментальных условиях получены более высокиезначения энергии активации по сравнению с результатами других исследователей. Это очевидно объясняется устранением примесей.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER OXYDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN, II.

Die nichtkatalysierte Oxydation von Äthan

Z. G. Szabó und D. Gál

(Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 12. September 1955

Zusammenfassung

Aus den für die reine Oxydation von Äthan erhaltenen Versuchsdaten können zusammenfassend die folgenden Folgerungen gezogen werden:

1. Unter den angewandten Versuchsbedingungen (Anfangsgesamtdruck 600 mm) wurde nur eine Hochtemperaturoxydation beobachtet, wo die Kurven die übliche Form, mit einer Nebenreaktion in der Anfangsperiode der Hauptreaktion zeigten.

2. Die reine, katalysatorfreie Oxydation kann durch Änderung der Zusammensetzung in zwei Zonen geteilt werden, wovon die eine aus der Reaktion von 30% oder mehr Sauerstoff enthaltenden Mischungen, während die andere aus der von sauerstoffreicheren Mischungen besteht. Diese Beobachtung ist bewiesen durch:

a) die Abhängigkeit der Ablaufszeit und der während der Reaktion sich stattfindenden Druckänderung von der Zusammensetzung,

b) die Wirkung des Anfangsdruckes auf τ_{max} und φ.

c) die Differenzen in der scheinbaren aktivierenden Energie.

3. Die Identität der Temperaturkoeffizienten des Zweigungsfaktors, der ungewöhnlich grosse Effekt des Anfangsdruckes auf die sauerstoffarme Zone, die bei der Reproduzierung der Versuche beobachteten Erscheinungen, sowie die bei den Transformationen der Kurven erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass:

a) die Differenz zwischen beiden Zonen hauptsächlich bei der Anfangsreaktion oder aber bei der Kettenfortsetzungsreaktion auftritt (die erstere ist viel mehr wahrscheinlich),

b) im Falle von »wenig« Sauerstoff die Diffusionsvorgänge, sowie der Wandeinfluss eine wesentliche Rolle spielen.

4. Aus obigen Bemerkungen können bezüglich dem für die Differenz verantwortlichen Mechanismus noch keine Folgerungen gezogen werden. Dazu ist eine Analyse der bei der katalytischen Oxydation erhaltenen Ergebnisse unerlässlich.

5. Unter den angewandten Versuchsbedingungen erhielten Verfasser grössere Werte für die aktivierende Energie, als die Literaturangaben, was offenbar mit einer besseren Beseitigung der Verunreinigungen zu erklären ist.

Prof. Dr. Zoltán G. Szabó, Szeged, Beloiannisz tér 7.
Dr. Dezső Gál, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

EINE NEUE DISPERSIONSTECHNIK ZUR HERSTELLUNG VON ELEKTRONENMIKROSKOPISCHEN PRÄPARATEN

I. SUGÁR

(Institut für Messtechnik und Instrumentenwesen der Ung. Akademie der Wissenschaften, Elektronenmikroskopische Abteilung, Budapest)

Eingegangen am 31. Dezember 1955

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Grössenverteilung von Kolloidteilchen oder — in Spezialfällen — die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit dem Elektronenmikroskop ist an die Bedingung gebunden, dass das Präparat individuelle Teilchen, also keine Aggregate zu enthalten hat [1, 2]. Da die Kräfte, die zwischen den submikroskopischen Teilchen wirken, sehr ansehnlich sind, ist ihre entsprechende Dispersion für elektronenmikroskopische Untersuchungen eine keineswegs einfache, und in jedem einzelnen Fall je nach der Beschaffenheit des Materials zu lösende Aufgabe. Die Lage wird noch durch den Umstand erschwert, dass selbst wenn es gelingt, einen entsprechenden aggregatsfreien Zustand zu erreichen, noch die zusätzliche Aufgabe besteht, diesen dispergierten Zustand auch im Laufe der weiteren elektronenmikroskopischen Präparation aufrechtzuerhalten. In den meisten Fällen tritt nämlich gerade im Laufe der elektronenmikroskopischen Präparierung infolge von Eintrocknung, oder infolge gewisser elektrostatischer Wirkungen [3, 4] die Aggregation von neuem auf.

Die sich mit diesem Problem befassende Literatur ist sehr umfassend. Unter den verschiedenen Methoden dürften jene am vorteilhaftesten sein, bei denen die elektronenmikroskopische Präparierung selber die Möglichkeit der Dispersion enthält, bzw. bei denen die Präparierung auf eine Weise erfolgt, dass der bereits früher erreichte dispergierte Zustand aufrechterhalten wird. Eine solche wäre z. B. die Methode der Suspendierung des Materials in der Lösung von gewissen membranbildenden Stoffen [1, 5], bei denen das dünne Häutchen, das nach Verdampfung des Lösungsmittels zustande kommt, den dispergierten Zustand fixiert und zugleich auch als Trägerfolie dient. Dies schliesst aber die Möglichkeit einer eventuellen Metallbeschattung des Objektes aus, und ausserdem wird die Auflösung des Bildes wegen des die Teilchen umhüllenden Häutchens verschlechtert.

Vorteilhafter und von ausgedehnterer Anwendungsmöglichkeit wäre die Benützung von Kolloidschutzmitteln zur Herstellung der notwendigen Dispersionen für elektronenmikroskopische Untersuchungen. In den aus der Literatur bekannten Fällen stört aber die Anwesenheit des Schutzmittels im Präparat

stark die Beobachtbarkeit mit dem Elektronenmikroskop [6] und die Auswertung der Aufnahmen, weshalb einzelne Forscher die Verwendung von Dispersionsmitteln nicht empfehlen [7]. Dieser Gesichtspunkt fällt insbesondere bei quantitativen Arbeiten ins Gewicht. Zu einer ähnlichen Feststellung geben auch unsere eigenen Untersuchungen Anlass.

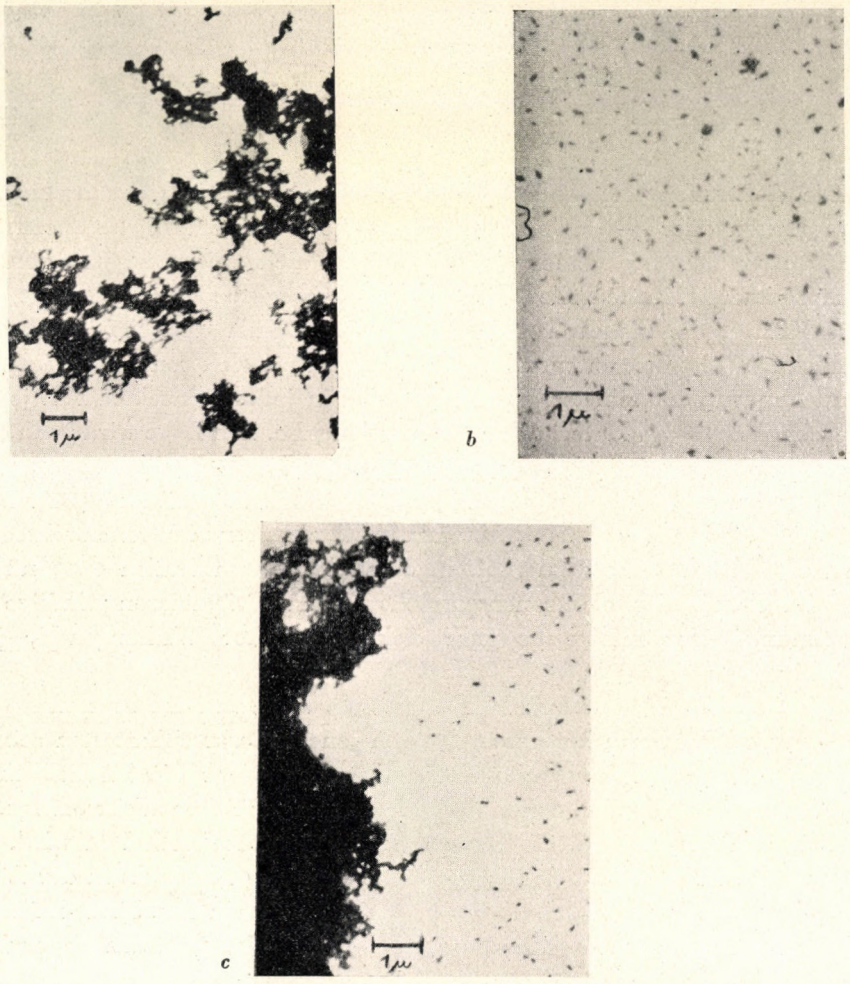
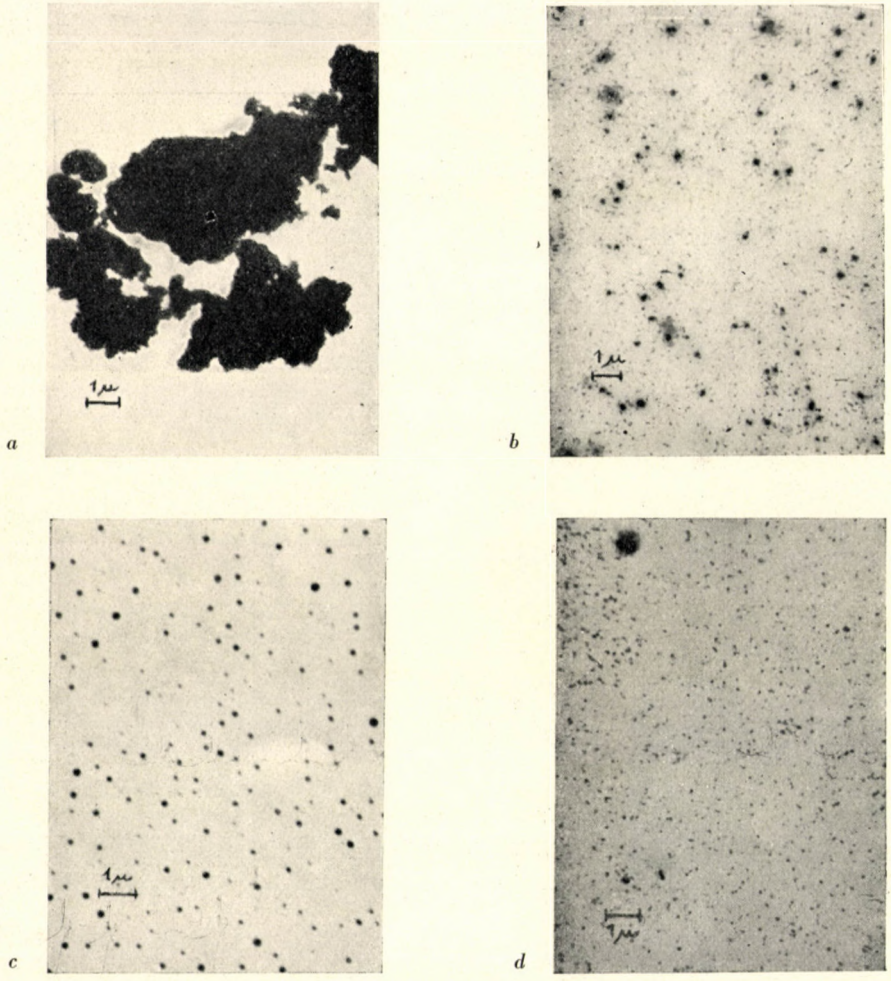


Abb. 1. Ungarischer Erdgasruss

a) Bei der konventionellen elektronenmikroskopischen Präparierung erhaltene Aggregate, *b)* Eine sehr gute Verteilung wurde erzielt, wenn das Material in 0,05%iger Gelatinelösung dispergiert und die Gelatine nach Eintrocknung aus dem Präparat ausgewaschen wurde. Die räumliche Verteilung der Teilchen kann Hinwesie auf die Grösse der zwischen ihnen wirkenden Kräfte vermitteln. *c)* Ein im ausgewaschenen Präparat zufällig gefundenes grösseres Aggregat. Die in der Umgebung dispergierten Teilchen folgen hinsichtlich ihrer räumlichen Verteilung genau die Umrisse des Aggregats, was gleichfalls die Natur der Kolloidschutzwirkung zu charakterisieren vermag.

Laut unserer Erfahrungen gelang es bei Anwendung von *entsprechenden* Kolloidschutzmitteln in den meisten Fällen überraschend gut, aus individuellen Teilchen bestehende Dispersionen zu gewinnen. Die Anwesenheit des Schutzmittels war allerdings in den einzelnen untersuchten Fällen mit folgenden störenden Wirkungen verbunden.

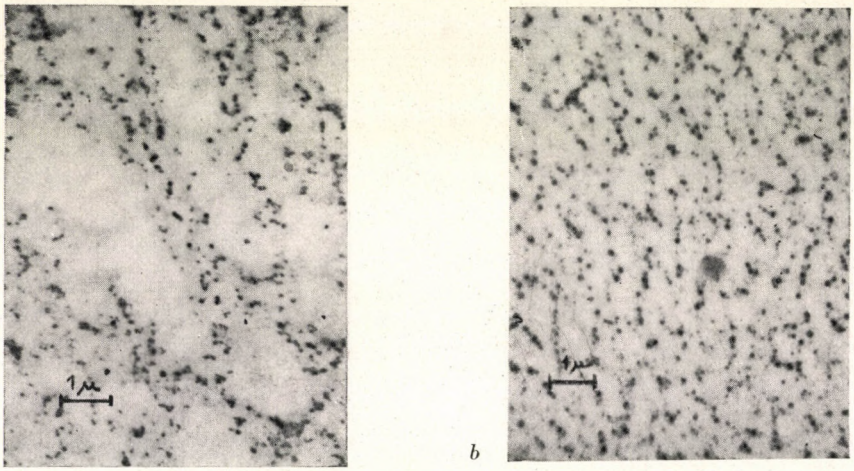


a *b* *c* *d*

Abb. 2. Kupferchromit-Katalysator

a) Aggregate des Präparates ohne Anwendung der beschriebenen Dispersionstechnik. *b)* Bei Benutzung einer 0,5%igen $CuCl_2$-Lösung als Kolloidschutzmittel erhält man eine ausserordentlich feine und gleichmässige Dispersion (unausgewaschenes Präparat). *c)* Kontrollaufnahme. Auf das Kollodiumhäutchen aufgetropfte 0,5 %ige $CUCl_2$-Lösung. Demgemäss entsprechen auf der Aufnahme *b)* die grösseren Teilchen dem Kolloidschutzmittel. Hier lässt sich eine andere Form der Schutzwirkung als im vorigen Fall beobachten. *d)* Das Präparat nach Entfernung des $CuCl_2$ durch Auswaschen. Die kleineren Teilchen entsprechen also dem Katalysator, was mit dem Ergebnis der Kontrollaufnahme im Einklang steht.

Das überflüssige Kolloidschutzmittel auf der Trägerfolie erscheint als Verunreinigung des Präparates. — In gewissen Fällen bildet das Schutzmittel eine so dicke Schicht, dass die Durchleuchtung mit Elektronen unmöglich wird, weil die Teilchen vollständig von dieser dicken Schicht überzogen sind. Das Kolloidschutzmittel umhüllt eine Gruppe von Teilchen. Infolge des eventuell geringen Unterschiedes im Streuvermögen zwischen den zu untersuchenden Teilchen und dem Kolloidschutzmittel wird das Bild kontrastarm. In den



a *b*

Abb. 3. Bismutsulfid-Kolloid

a) Das auch ursprünglich in einer Gelatine-Schutzlösung hergestellte Bismutsulfid-Kolloid kann mit dem Elektronenmikroskop unmittelbar nicht untersucht werden, indem die Teilchen durch die Gelatineschicht vollkommen bedeckt sind. Nach einer Elektronenbestrahlung von längerer Dauer setzt sich aber eine in der Gelatine gut beobachtbare materielle Änderung ein, und die kolloiden Teilchen heben sich aus der undurchsichtigen Schicht hervor. Das Bild wird dennoch durch die Reste der eingestrahlten Gelatineschicht in bedeutendem Masse gestört.

b) Bi_2S_3-Kolloid, in einer Gelatine-Schutzlösung auf die elektronenmikroskopische Trägerfolie aufgetragen. Nach Eintrocknung wird die Gelatine aus dem Präparat durch Auslaugung mit destilliertem Wasser entfernt. Dieses Bild mag interessante Aufklärungen über die Natur der Schutzwirkung geben. Die kettenartige Anordnung der einzelnen Teilchen ist offenbar der Wechselwirkung des Kolloidschutzmittels und der Teilchen zuzuschreiben.

meisten Fällen führt die Umhüllung der Teilchen mit Schutzmittel, die eine unkontrollierbare Dicke besitzt, zur Registrierung von grösseren Teilchendurchmessern, als dies der Wirklichkeit entspricht.

Es gelang nun, diese störenden Wirkungen in äusserst einfacher Weise dadurch auszuschalten, dass das Kolloidschutzmittel aus dem Präparat nach der Eintrocknung — also in einem bereits fixierten dispergierten Zustand des zu untersuchenden Materials — ausgewaschen wurde. Es ist hierbei am zweckmässigsten, die Präparierung auf Trägernetzen auszuführen, die in der üblichen Weise mit

Hilfe der Trägerfolie an ein Objektglas befestigt sind. Das Objektglas wird nach der Eintrocknung des Präparates in ein mit destilliertem Wasser gefülltes Kochglas gelegt. Nach dem Auswaschen wird das Präparat von neuem getrocknet und dann beschattet oder ohne Beschattung im Elektronenmikroskop geprüft.

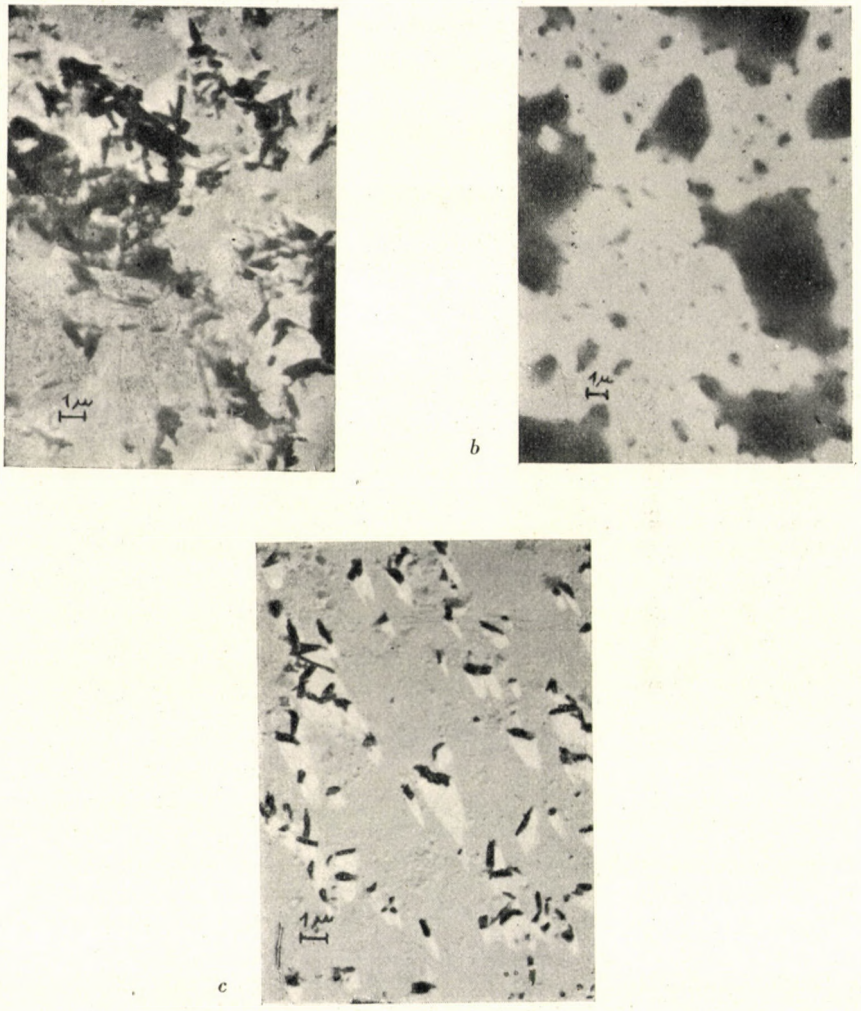


Abb. 4. Halloysit

a) Aggregate in einem ohne Anwendung der neuen Dispersionstechnik hergestellten Präparat. *b)* Das Muster wurde in einer 0,05 m $Na_4P_2O_7$-Lösung dispergiert. In diesem Falle besteht die Schutzwirkung aus der Bildung einer Schutzschicht des Kolloidschutzmittels rund um eine Gruppe der Teilchen. Die Aufnahme kann aber für die Beobachtung der Teilchen nur nach Entfernung des Kolloidschutzmittels verwendet werden.
c) Vorzüglich beobachtbare individuelle Teilchen eines ausgewaschenen Präparates. (Bilder *a)* und *c)* wurden von geschatteten Präparaten aufgenommen).

Schwieriger ist die Wahl eines entsprechenden Dispersionsmittels. Laut unserer Erfahrungen erwiesen sich die aus den makroskopischen Methoden bekannten und erprobten Dispersionsmittel als nicht immer geeignet, auch im submikroskopischen Sinne gute Dispersionen zu liefern.

Ausser der Herstellung von Dispersionen für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wird auf die beschriebene Weise auch die Erforschung der verschiedenen Schutzwirkungen möglich. Die Beobachtung des unausgewaschenen Präparates mit dem Elektronenmikroskop gestattet es, die Wechselwirkung morphologisch festzustellen, in der das Kolloidteilchen und das Schutzmittel miteinander stehen. Im ausgewaschenen Präparat lässt sich wiederum die gegenseitige Lage der geschützten Teilchen beobachten, so dass die Möglichkeit gegeben ist, gewisse Folgerungen auf die Kräfteverhältnisse zwischen den Teilchen zu ziehen.

Es sind keine Beweise dafür vorhanden, dass es in jedem Falle gelingt, das Kolloidschutzmittel vollständig aus dem Präparat herauszuwaschen. Dies hängt von der Beziehung des Teilchens zu dem das Teilchen umhüllenden Schutzmittel, von der Beschaffenheit der zwischen den beiden befindlichen Grenzfläche ab. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Dicke einer so stark gebundenen Oberflächenschicht innerhalb der Fehlergrenzen der elektronenmikroskopischen Messgenauigkeit liegt. Die Antwort auf diese Frage geht jedoch über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus. Um zu kontrollieren, ob mit dem Auswaschen ausser dieser eventuellen Oberflächenschicht auch tatsächlich alles andere aus dem Präparat entfernt wurde, empfiehlt es sich die Korngrössenverteilungen der bei verschiedenen Auswaschungszeiten und Temperaturen gewonnenen Präparate miteinander zu vergleichen.

Die Aufnahmen wurden mit dem TTC-Elektronenmikroskop gemacht.

An dieser Stelle sei Herrn P. Fodor für seine wertvolle Hilfe der beste Dank der Verfasserin ausgesprochen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Herstellung von aggregatfreien Präparaten ist eine wichtige Bedingung für die elektronenmikroskopische Untersuchung der Grössenverteilung von Kolloidteilchen. Durch Dispergieren des zu untersuchenden Materials in der Lösung des entsprechenden Kolloidschutzmaterials und durch nachträgliches Herauswaschen des Schutzmittels aus dem eingetrockneten elektronenmikroskopischen Präparat ist es möglich, individuelle Teilchen enthaltende Verteilungen zu gewinnen. Diese Methode eignet sich andererseits auch zur Untersuchung der Natur von Kolloidschutzwirkungen.

LITERATUR

1. M. C. Schuster, E. F. Fullam : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 653, (1946).
2. R. B. Anderson, P. H. Emmett : J. Appl. Phys. **19**, 367 (1946).
3. H. Zbinden, K. Huber : Exper., **13**, 452 (1947).
4. E. Ribi, B. G. Ranby : Exper., **6**, 27 (1950).
5. M. L. Fuller, D. G. Brubaker, R. W. Berger : J. Appl. Phys. **15**, 201, (1944).
6. M. von Ardenne : Elektronen-Übermikroskopie (Springer, Berlin) 1940.
7. H. C. O'Brien : J. Appl. Phys. **16**, 370 (1945).

НОВАЯ ДИСПЕРСИОННАЯ ТЕХНИКА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

И. Шугар

(Отдел электронной микроскопии Института измерительной техники и приборослужбы Академии Наук Венгрии, г. Будапешт)

Поступило 31 декабря 1955 г.

Резюме

При исследовании распределения крупности коллоидных частиц очень важным условиям является приготовление препаратов, свободных от агрегатов. Дисперсией исследуемого вещества в растворе соответствующего защитного коллоида и последующим вымыванием защитного коллоида из высушенного электронномикроскопического препарата получается распределение с индивидуальными частицами. С другой же стороны, данный метод является подходящим для изучения сущности защитного действия коллоидов.

A NEW DISPERSION TECHNIQUE OF PRODUCING ELECTRON-MICROSCOPIC PREPARATIONS

I. Sugár

(Department of Elektron-Microscopy, Institute of Measuring Technique and Instrumentation, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received December 31, 1955

Summary

The prerequisite of electron-microscopic studies into the distribution of the grain size of colloid particles is to obtain preparations free of aggregates. It was found that adequate distributions containing individual particles may be secured by dispersing the substance to be examined in a proper colloid-protecting solution, then eluting this colloid-protecting substance from the dried electron microscopic preparation. This method proved suited also for studying the nature of the protecting effect of colloids.

Irén SUGÁR, Budapest, VIII., Puskin u. 9—11.

A STUDY OF POLYPHENOLS IN TOBACCO BY PAPER CHROMATOGRAPHY, I.

FLAVONE DERIVATIVES

(PRELIMINARY COMMUNICATION)

M. K. MIKHAILOV

(University of Stalin, Stalin (Varna), Bulgaria)

Received January 13, 1956.

Polyphenol numbers are considered important in the evaluation of tobacco [1, 3]. According to KÖNIG and DÖRR [4], polyphenols affect the quality and aroma of tobacco. Although polyphenols play an appreciable role in the flavour formation and classification of commercial tobacco, our knowledge on them is still very limited.

Chlorogenic acid [1], quinic acid [4], rutin [1] and isoquercitrin [2, 5] have already been identified in tobacco.

By paper chromatography, only chlorogenic acid and rutin have been identified [6, 7, 8], whereas the presence of isoquercitrin in the chromatograms has not been established. Several spots of tobacco polyphenols as yet not identified have been observed.

The purpose of the present work was to study by paper chromatography the polyphenols in tobacco ; to try to separate them into groups on the basis of certain reactions and to consider the presence of isoquercitrin.

In addition, the investigations pursue the aim to study the polyphenols in Bulgarian tobaccoes, a problem not studied so far.

Understanding the nature of polyphenols in tobacco will clear the basis of the SHMUCK method of their determination [1].

SWAIN [9] detects coumarins and the related cinnamic acid derivatives by spraying the chromatograms with a 1% ethanolic solution of aluminium chloride and exposing the paper to ammonia vapour. WENDER and GAGE[10, 11] detect flavonoid compounds with the same reagent, without exposure to ammonia vapour. Starting from these observations, it was attempted to separate the polyphenols in tobacco into flavonoids and compounds related to coumarins (cinnamic acid derivatives, such as chlorogenic and caffeic acids [9]).

In fact, the spots of tobacco polyphenols could be separated into the two groups mentioned.

In the experiments, samples of fermented II class Bulgarian tobacco, of Ivailovgrad provenience, crops 1952 were applied.

The polyphenol extracts were prepared by successive extractions of 5 g tobacco with warm 95% ethanol, and concentrating the extract under reduced pressure to 5—6 ml. 9 μ of the extract was chromatographed in the usual manner [6, 12]. Water was used as first solvent

according to ROBERTS' and WOOD's study [12] on the polyphenols in tea. FORSYTH [13] applies also water in his research on the polyphenols in cocoa. There are no data in literature about the use of water as a solvent in chromatography of the polyphenols in tobacco. As a second solvent n-butanol-acetic acid-water (1 : I : 2,2) [14] was used. In the experiments throughout Whatman filter paper No I was applied.

The position of the spots in the chromatograms was established by ultraviolet fluorescence and by spraying with a 1% ethanolic solution of aluminium chloride (I); by the same reagent and exposure of the redried paper to ammonia vapour (II); by WILSON's reagent [15] pre-

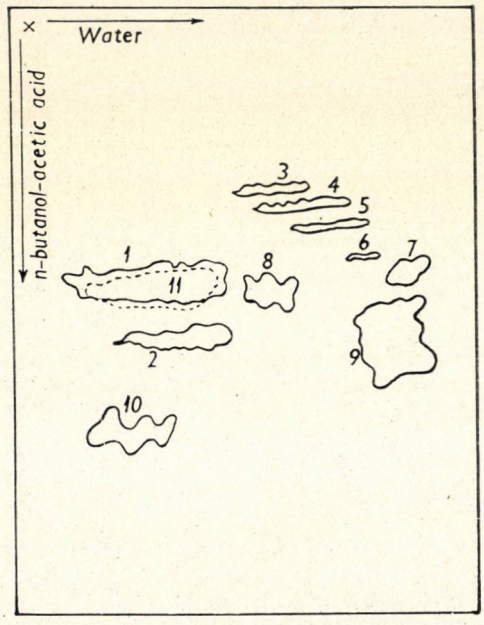


Fig. 1

pared with methanol [16], according to WEGNER [17] (0,5 g of citric and 0,5 g of boric acids solved in 20 ml methanol) (III); by magnesium-acetate in methanolic solution [18] (IV); and by a 10% solution of antimon trichloride in methylethylketone [19] (V). Reagent V gave satisfactory results also when detecting flavonoles in the chromatogram.

By means of reagents I and II spots of flavonoids were discernible from those of substances related to coumarins. By reagents III, IV and V, flavonoids could be separated into flavones, flavonols, flavanones, chalcones and isoflavones [20, 18].

A two-dimensional paper chromatogram [solvents : water and n-butanol-acetic acid-water (4 : I : 2,2)], is shown in Fig. 1.

On spraying the chromatograms with reagent I, spots 1 and 2 showed a brownish yellow and spots 3,4 and 5 a greenish yellow fluorescence, while spots 6, 7, 8, 9 and 10 gave a yellow-greenish fluorescence only on an additional treatment by ammonia vapour. This seems to indicate that flavonoid compounds [10, 11] are responsible for spots 1, 2, 3, 4 and 5, whilst those related to coumarin compounds [9] are for spots 6, 7, 8, 9, 10 and 11. By means of the HÖPFNER reaction [21] for chlorogenic acid, spot 11 proved to belong to the second group. Spot 9 gave the same reaction. Probably spots 9 and 11 are caused by *cis-* and ***trans***-isomeric pairs of compounds, several of which have already been established

in tea [14]. By reagents III, IV and V we established that spots 1, 2, 3, 4 and 5 which are due to flavonoids are flavonols [19, 20].

By adding authentic rutin to the polyphenolic extract prior to choromatography, spot 1 was identified as rutin since the intensity and the area of spot 1 increased. Similarly, spot 2 was identified as isoquercitrin. Attempts to identify spots 3, 4 and 5 failed, but the fact that they move in water as solvent, proves that they are glycosides and not free aglycones [12]. Thus it appeared necessary to find the aglycones of these glycosides.

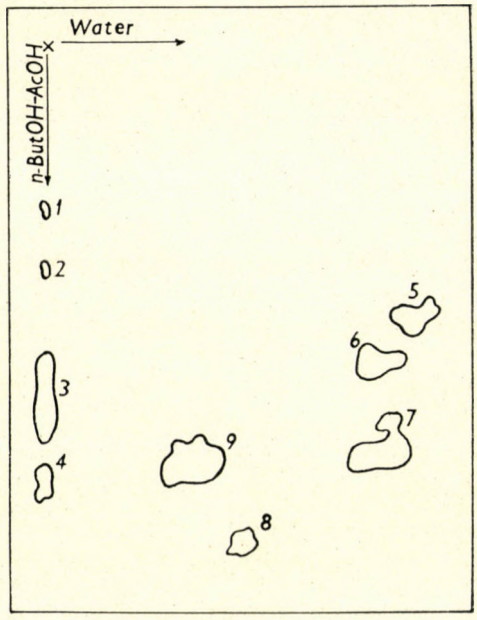


Fig. 2

A polyphenolic extract was refluxed for 2 hours in a water bath with 5% hydrochloric acid, evaporated under reduced pressure, the residue solved in methanol and the methanolic solution of the products of hydrolysis were used for chromatography.

A two-dimensional paper chromatogram of the hydrolysed polyphenolic extract with water and n-butanol-acetic acid-water (4 : I : 2,2) is shown in Fig. 2. Chromatograms were observed in ultraviolet light and sprayed with the reagents used with the chromatograms of non-hydrolysed polyphenolic extracts. Spots 1, 2, 3 and 4 (Fig. 2) proved to be flavonolic aglycones. Spot 3 was identified as quercetin : *a)* By adding authentic quercetin to the hydrolysed extract prior to chromatography the intensity and area of spot 3 increased ; *b)* By determining in ultraviolet light the maximum absorption of quercetin eluted [22] from several spots. The absorption curve had two maxima at 265 and 390 mμ, in accordance with data of literature [23]. Spots 1, 2 and 4 (Fig. 2) could not

be identified. Since, in addition to quercetin (the aglycon of rutin and isoquercitrin), the presence of three further aglycons in tobacco was etablished, it follows that spots 3, 4 and 5 in Fig. 1 are glycosides of three other flavonolic aglycones, instead of that of quercetin.

It seemed to be of interest to establish the picture represented by the polyphenolic spots in various types and of various proveniences of tobaccoes mainly in regard to the classification of commercial tobacco.

For this purpose, extracts of polyphenols prepared in the above-described manner, from classes I, II, III and IV of fermented tobaccoes from Ivailovgrad and Krumovgrad crops 1952 were examined by chromatography.

The chromatograms obtained corresponded to that shown in Fig. 1. Spot 6 was however not clearly observable in some classes and proveniences of tobacco.

The content of the polyphenols was determined in the same samples of tobacco also by the SHMUCK method (1) with results given in Table I.

Table I

Polyphenol contents determined by the SHMUCK *method*

Provenience of tobacco samples	Class	Percentage of polyphenol content
Ivailovgrad	I	2,99
,,	II	3,80
,,	III	3,47
,,	IV	3,25
Krumovgrad	I	5,43
,,	II	5,71
,,	III	4,92
,,	IV	3,62

In comparing the results of tests made by paper chromatography with the contents of polyphenol determined by the SHMUCK method, it may be concluded, that the irregular changes in the polyphenol contents of various tobacco classes are probably due not to a difference in the composition of polyphenols in the varying classes and proveniences of tobacco, but to the difference in the contents of various polyphenols in them. This problem could be solved only after a thorough investigation of the SHMUCK method.

LITERATURE

1. A. A. Schmuck : Химия табака и махорки, 1948
2. M. E. Kurilo : Сб. работ по химии табака и махорки. вып, **125**, 117 (1935).
3. H. Brückner : Die Biochemie des Tabaks, (1936).
4. P. König and W. Dörr : Biochem. Zeit., **263**, 295 (1933).
5. W. L. Howard, T. B. Gage and S. H. Wender : C. A. **44** 4203d (1950).
6. E. A. H. Roberts and D. J. Wood : Arch. Biochem. Biophys. **33**, 299 (1951).
7. H. L. Pearse and L. Novelie : J. Sci. Food. Agric. **4**, 108 (1953)
8. E. Wegner : Tabakforschung, Nr. 10 s. 1 (1953)
9. T. Swain : Biochem. J., **53**, 200 (1953).
10. S. H. Wender and T. B. Gage : Science, **109**, 287 (1949).
11. H. W. Casteel and S. H. Wender : Anal. Chem., **25**, 508 (1953).
12. E. A. H. Roberts and D. J. Wood : Biochem. J., **53**, 332 (1953).
13. W. G. C. Forsyth : Biochem. J., **60**, 108 (1955).
14. R. A. Cartwright, E. A. H. Roberts, A. E. Flood and A. H. Williams: Chem. and. Ind., **1955**, 1062.
15. C. W. Wilson : J. Amer. Chem. Soc., **61**, 2303 (1939).
16. W. Küssner : Die Pharmazie, **5**, 266 (1950).
17. E. Wegner : Z. anal. Chem., **138**, 423 (1953).
18. Shibata, Shoji and Kasahara Akira : J. Pharm. Soc. Japan, **72**, 1386 (752).
19. R. Neu and P. Hagedorn : Naturwiss. **15**, 411 (1953).
20. M. R. Paris and J. Cornileau : Ann. pharm. franc., **13**, 192 (1955).
21. W. Höpfner : Chem. Ztg., **36**, 991 (1932).
22. Nakabashi Toshio : J. Agr. Chem. Soc. Japan, **27**, 272 (1953).
23. H. Rupe and M. Schaerer : in Handb. der. Pflanzenanalyse (G. Klein) 1932.

ÜBER DEN EINFLUSS DER TIEFTEMPERATUR AUF DIE EIGENSCHAFTEN DER KOLLOIDE, I.

ÜBER DEN EINFLUSS DES GEFRIERENS AUF DIE STABILITÄT DER SOLE

A. Buzágh und S. Rohrsetzer

(Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 18. Februar 1956

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über den Einfluss der Temperatur auf die Entstehung und Stabilität der Sole hat sich notwendigerweise die Aufgabe gestellt, manche, bisher nicht geklärte Fragen bezüglich der Temperatureinwirkung auf die Kolloide auf Grund planmässiger Untersuchungen beantworten zu versuchen. Vergegenwärtigt man sich nämlich den Inhalt der einschlägigen Literatur und versucht man den Fortschritt in der Erkenntnis der Tieftemperaturwirkung auf die Kolloide herauszuarbeiten, so wird man feststellen können, dass nebst vielen wertvollen Beobachtungen und Feststellungen verhältnismässig wenig allgemeingültige Gesetzmässigkeiten und Regeln festgestellt wurden [1]. Planmässige Untersuchungen auf diesem Gebiete sind somit in Anbetracht der hohen wissenschaftlichen und praktischen Bedeutung des Verhaltens der Kolloide bei tiefen Temperaturen auch heute noch von besonderem Interesse.

Die Probleme, die im Zusammenhang mit der Tieftemperaturwirkung auf die Kolloide auftauchen, können in zwei Hauptgruppen eingereiht werden: 1. Die Probleme des Einflusses der Tieftemperatur auf die Zustandsänderungen der Sole. 2. Die Probleme des Verhaltens der Gele bei tiefen Temperaturen bzw. beim Gefrieren.

Unsere, in der vorliegenden Abhandlung angeführten Untersuchungen beziehen sich vorwiegend auf den ersten Problemkreis.

Seit dem Erscheinen der ersten einschlägigen Arbeiten von Muthmann (1887) [2] und Ljubavin (1889) [3] hat sich auf Grund weiterer Untersuchungen von zahlreichen Forschern die allgemeine Ansicht entwickelt, dass die Sole beim Gefrieren entweder keine Veränderung zeigen, oder eine Aggregation erleiden, die je nach der Solart zu einer reversiblen oder irreversiblen Koagulation führt. Diese Meinung hat sich seit der Nord'schen Beobachtung (1927) gewissermassen geändert. Nord hat nämlich festgestellt, dass zellfreie, gefroren gewesene und wieder aufgetaute Zymaselösungen erhebliche Wirksamkeitssteigerung aufweisen. Auf Grund weiterer, mit verschiedenen organischen, hydrophilen Kolloiden ausgeführter Untersuchungen hat Nord den Schluss gezogen, dass der Frost unter gewissen Bedingungen, so u. a. bei niedrigen Konzentrationen in polaren Lösungsmitteln nicht nur Aggregation, sondern auch Desaggregation verursachen kann. Die Feststellung, dass man unter dem Einfluss der tiefen Temperatur kolloide Teilchen zerkleinern kann, und dass die erzielten Aggregations- Desaggregationseffekte Funktionen der Bedingungen der Abkühlungsbedingungen sind, ergab den Grund einer neuen Begriffsbildung, die nach dem Vorschlag von Nord unter dem Namen »Kryolyse« in die Literatur eingeführt worden ist.

Durch die NORDschen Feststellungen ist eine ganze Reihe von neueren Fragen aufgetaucht, zu deren restloser Beantwortung das zur Zeit vorliegende Versuchsmaterial keineswegs ausreicht. So lässt sich nicht einmal die primäre Frage befriedigend beantworten, wann unter der Kältewirkung Aggregation und wann Desaggregation eintritt. Die Untersuchungen von NORD und seinen Mitarbeitern sprechen weitgehend dafür, dass eine desaggregierende Kältewirkung lediglich bei den hydrophilen organischen Kolloiden in polaren Lösungsmitteln auftritt. Bei den anorganischen Kolloiden und bei den apolaren organischen Kolloiden hat man nämlich bisher nur Aggregation beobachtet, die unter Umständen zur Koagulation führt.

Noch weniger sind wir zur Zeit darüber im klaren, worauf die desaggregierende Kältewirkung beruht. Denn es scheint die Erklärung von NORD, dass nämlich die Kryolyse ein Ionenеffekt sei, schwer verständlich und wenig befriedigend zu sein. Allerdings spricht der Befund, dass die polaren Eigenschaften des Dispersionsmittels und des dispersen Anteils bei der Kältewirkung massgebend sind, weitgehend dafür, dass bei den Zustandsänderungen der Sole beim Gefrieren die Wechselwirkung zwischen dem Dispersionsmittel und dem dispersen Anteil eine ausschlaggebende Rolle spielen muss.

Sobald man aber annimmt, dass für die Aggregation-Desaggregationseffekte beim Gefrieren die Wechselwirkung zwischen dem Dispersionsmittel und dem dispersen Anteil auschlaggebend ist, ist es prinzipiell *a priori* nicht abzuleugnen, dass die Möglichkeit der Desaggregation auch bei den anorganischen Kolloiden besteht, insbesondere, wenn man unter Desaggregation nur den Zerfall der Sekundärteilchen und nicht die Zerteilung der Primärteilchen, also nicht etwa die Sprengung der primären Bindungskräfte versteht. Zwangsläufig wird sich dann zugleich auch die Notwendigkeit einer Revision der mehr oder minder allgemein angenommenen Deutung der aggregierenden Kältewirkung erheben. — Es ist nämlich eine allgemeine Auffassung, dass bei langsamer Abkühlung eines Sols zunächst überwiegend die Anteile des Dispersionsmittels ausgeschieden werden, wodurch eine Anhäufung der im Sol vorhandenen Elektrolyte zwischen den Eiskristallen eintritt, welche die für die Ausflockung erforderliche Grenzkonzentration überschreiten kann [5]. Infolge dieser Vorgänge werden sich die Solteilchen zwischen den Eiskristallen anhäufen und zugleich koagulieren. Die Koagulation und eventuell dass Verschmelzen der angehäuften Teilchen wird durch den mit der Eiskristallbildung verknüpften mechanischen Druck begünstigt. Diese Erklärung scheint bei vielen Solen hinreichend und befriedigend zu sein. In vielen Fällen liess sich nämlich in der Tat beobachten, dass die Sole, die keine stark koagulierenden Elektrolyte enthalten, beim Gefrieren entweder nicht koagulieren, oder falls die Koagulation auftritt, die entstehenden Flocken nach Auftauen in dem geschmolzenen Dispersionsmittel wieder peptisiert werden können. Dies ist aber nicht der Fall, wenn in dem Sol koagulierend wirkende Elektrolyte vorhanden sind ; in solchem Falle tritt nämlich eine irreversible Koagulation ein. Ebenso sind auch bezüglich des Einflusses der Eisbildung experimentelle Erfahrungen vorhanden, die mit der geschilderten Erklärung übereinstimmen. In manchen Fällen lässt sich ja beobachten, dass die Frostkoagulation einen reversiblen Charakter zeigt, wenn man den eingefrorenen Sol bald nach dem Gefrieren auftaut. In diesem Falle sind die wenig koagulierten Teilchen durch Flüssigkeithäute gesondert und können beim Schmelzen des Eises und dem dadurch bedingten Verdünnen der Lösung wieder peptisiert werden. Wartet man aber mit dem Auftauen längere Zeit, so werden die Teilchen so dicht aneinander gedrückt, dass infolgedessen eine irreversible Koagulation eintritt.

Andererseits gibt es Erscheinungen, mit denen im Zusammenhang die geschilderte Deutung der Tieftemperaturwirkung nicht stichhaltig ist. So ist u. a. der Unterschied in dem Verhalten zwischen den dialysierten und den nicht dialysierten Solen mit der Auffassung kaum vereinbar, dass die Koagulation beim Gefrieren eine Folgewirkung der Anhäufung der anwesenden Elektrolyte sei. Manche dialysierten Sole sind nämlich — wie dies LOTTERMOSSER [6] u. a. bei den Ferrihydroxydsolen feststellen konnte — gegenüber der Frostwirkung viel empfindlicher als die nicht dialysierten Sole. Nicht weniger schwierig ist die Wirkung des mehrmaligen Gefrierens auf die Beständigkeit der Sole mit dem Prinzip der Zunahme der Elektrolytkonzentration befriedigend in Einklang zu bringen. Es liess sich nämlich bei den halbgereinigten Ferrihydroxydsolen und Goldsolen beobachten, dass die Koagulation erst nach mehrmaligem Gefrieren eintritt [7].

Das vorliegende Versuchsmaterial reicht kaum aus, um diese und noch viele andere bedeutsame Befunde und zugleich die Widersprüche eindeutig erklären zu können.

Wir haben uns zunächst die Aufgabe gestellt, an einer möglichst grossen Anzahl von Solen verschiedener Art das Verhalten beim Gefrieren unter gleichen Bedingungen zu prüfen, dann planmässige Untersuchungen auszuführen, um

den Einfluss der Art und Konzentration von verschiedenen Zusatzstoffen, in erster Reihe stabilisierenden Elektrolyten, festzustellen, und auf diese Weise vor allem auf die Beziehungen zwischen den charakteristischen Eigenschaften der Sole und ihrem Verhalten bei tiefen Temperaturen Schlussfolgerungen zu ziehen.

2. Versuchsergebnisse

a) *Das Verhalten der verschiedenen Solarten beim Gefrieren*

Um vor allem die charakteristischen Typen der Zustandsänderungen beim Gefrieren festzustellen, haben wir Gefrierversuche mit möglichst verschiedenen Solarten ausgeführt. Die untersuchten Sole waren die folgenden :

Silbersol (I) nach CAREY LEA.
Silbersol (II) durch Reduktion mit Formaldehyd aus Silbernitratlösung hergestellt.
Schwefelsol (I) nach RAFFO.
Schwefelsol (II) durch Zusammengiessen von SO_2- und H_2S-Lösung hergestellt.
Schwefelsol (III) durch Einleiten von H_2S-Gas in SO_2-Lösung hergestellt.
Positiv geladenes *Ferrihydroxydsol* nach GRAHAM.
Negativ geladenes *Ferrihydroxydsol.*
Ferrioxydsol nach BUZÁGH.
Aluminiumhydroxydsol (I.) nach der Methode von PAULI und SCHMIDT durch Auflösen von mit Merkurichlorid aktiviertem Aluminium in Aluminiumchloridlösung hergestellt (Dialysiert).
Aluminiumhydroxydsol (II) nach der BUZÁGHschen Methode durch Erhitzung des Aluminiumhydroxydgels hergestellt.
Vanadiumpentoxydsol aus Ammoniumvanadat mit HCl und durch Peptisation im Wasser hergestellt.
Kieselsäuresol aus Natriumsilikatlösung mit Überschuss von HCl hergestellt (Dialysiert).
Arsentrisulfidsol aus Arsentrioxydlösung durch Einleiten von H_2S-Gas hergestellt.
Berlinerblausol aus Ferriklorid- und Kaliumferrocyanidlösung hergestellt. (Dialysiert.)
Silberjodidsol aus Silbernitrat- und Kaliumjodidlösung hergestellt.
Gelatinelösung dialysiert.
Alkalische Kaseinlösung.
Alkalische Ligninlösung.
Gelatinelösung (neutral, alkalisch, sauer).

Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, haben wir das Verhalten der verschiedenen Sole unter gleichen Gefrierbedingungen untersucht. Es wurden gleiche Solmengen in Reagenzgläsern im Luftraum eines Kühlschrankes bei — 15° C etwa 15—16 Stunden stehen, dann bei Zimmertemperatur in Ruhe auftauen gelassen. Auf Grund der unmittelbaren makroskopischen Beobachtungen, deren Ergebnisse in der Tabelle I zusammengestellt sind, liessen sich folgende Haupttypen der Frosteffekte feststellen :

1) Keine Änderung in dem Solzustand.
2) Zunahme der Trübung ohne Ausflockung.
3) Partielle Koagulation (reversibel oder irreversibel).
4) Totale Koagulation :

a) Das Koagulum löst sich in dem Dispersionsmittel auf. *(Reversible Koagulation.)*

b) Das Koagulum ist in dem Dispersionsmittel teilweise löslich. (Partiell reversible Koagulation.)

c) Das Koagulum ist in dem Dispersionsmittel unlöslich. *(Irreversible Koagulation.)*;

α) Das Koagulum ist durch Erhöhung der Konzentration des stabilisierenden Elektrolyts peptisierbar.

β) Das Koagulum ist durch Erhöhung des stabilisierenden Elektrolyts nicht peptisierbar.

Tabelle I

Das Verhalten der verschiedenen Solarten beim Gefrieren und Wiederauftauen

Solart	Solkonzentration g/100 Ml	Das Verhalten des Sols nach Gefrieren und Wiederauftauen
Silbersol I	0,50	Unverändert
Silbersol I (dialysiert)	0,50	Total irreversible Koagulation
Silbersol II		Total irreversible Koagulation
Schwefelsol I	0,63	Partiell reversible Koagulation
Schwefelsol II		Total irreversible Koagulation
Schwefelsol III		Unverändert
Ferrihydroxydsol (GRAHAM)	0,22	Unverändert
Ferrihydroxydsol (GRAHAM, dialysiert)	0,22	Total irreversible Koagulation
Ferrihydroxydsol (negativ geladenes)		Total irreversible Koagulation
Ferrioxydsol (BUZÁGH)	0,26	Unverändert
Aluminiumhydroxydsol I	0,26	Unverändert
Aluminiumhydroxydsol I (dialysiert)	0,26	Total irreversible Koagulation
Aluminiumhydroxydsol II	0,25	Unverändert
Vanadiumpentoxydsol	0,25	Total irreversible Koagulation
Kieselsäuresol	0,99	Total irreversible Koagulation
Arsentrisulfidsol	0,34	Total irreversible Koagulation
Berlinerblausol	0,24	Unverändert
Berlinerblausol (dialysiert)	0,24	Total irreversible Koagulation
Silberjodidsol	0,19	Total irreversible Koagulation
Gelatinelösung (dialysiert)	0,42	Reversible Koagulation
Gelatinelösung (alkalisch)	0,42	Trüb
Gelatinelösung (sauer)	0,42	Trüb
Kaseinlösung (alkalisch)	0,30	Unverändert
Ligninlösung (alkalisch)	0,50	Unverändert
Ligninlösung (dialysiert)	0,50	Mit NaOH peptisierbar

Es ist dabei wesentlich hervorzuheben, dass sich ein Desaggregationseffekt in keinem Falle feststellen liess.

Bereits in diesen qualitativen Beobachtungen kommen einige Regelmässigkeiten deutlich zum Ausdruck. Schon die Tatsache, dass zwischen der grössten Stabilität und der extrem irreversiblen Koagulierbarkeit alle möglichen Übergänge auftreten, dass sich also eine kontinuierliche Reihe der Zustandsänderungen feststellen lässt, bedeutet eine unverkennbare Regelmässigkeit, die zu einer weiteren systematischen Analyse der Erscheinungen zugrunde gelegt werden kann. Vergleicht man von diesem Gesichtspunkt aus die angeführten Resultate, so lässt sich als eine zweite Regelmässigkeit feststellen, die übrigens auch aus den früheren Beobachtungen mehrerer Forscher hervorgeht, dass die Hydrophilität auch bei der Frostkoagulation eine entscheidende Rolle spielt. Die hydrophoben Sole, wie z. B. die Metallsole, die auch bei anderen Einwirkungen irreversibel koagulieren, zeigen auch beim Gefrieren eine irreversible Koagulation. Dagegen tritt bei den hydrophilen Solen, wie z. B. bei den stark aufgeladenen Eisenhydroxydsolen, entweder keine Änderung oder eine reversible Koagulation ein. Diese Tatsache spricht wiederholt dafür, dass bei der Frostkoagulation der Wechselwirkung zwischen dem dispersen Anteil und dem Dispersionsmittel eine primäre und entscheidende Bedeutung zuzuschreiben ist.

Tabelle II

Einfluss von NaOH *und* $FeCl_3$ *auf das Verhalten des negativen Ferrihydroxydsols beim Gefrieren*

Zugesetzte $FeCl_3$-Menge in Millimol/L	Das Verhalten des Sols	
	vor dem Gefrieren	nach dem Auftauen
1,0	Koaguliert	Total irreversible Koagulation
3,0	Klar	Partiell irreversible Koagulation
10,0	Klar	Unverändert
Zugesetze NaOH-*Menge in Millimol/L*		
0,0	Klar	Total irreversible Koagulation
1,0	Klar	Total irreversible Koagulation
3,0	Klar	Total irreversible Koagulation
10,0	Klar	Total irreversible Koagulation
20,0	Koaguliert	Total irreversible Koagulation

Eine weitere Regelmässigkeit äussert sich darin, dass für das Verhalten der Sole nicht nur die Stoffart des dispersen Anteils, sondern auch die Art und Konzentration des solbildenden Elektrolyts entscheidend ist. Zwischen den auf verschiedene Weise hergestellten Solen von Schwefel, Eisenhydroxyd, Berlinerblau, Silber, Aluminiumhydroxyd sind sowohl beständige, wie reversibel, irre-

versibel oder teilweise irreversibel koagulierbare Sole zu finden. In wie grossem Masse die Art des solbildenden Elektrolyts für das Verhalten der Sole beim Gefrieren ausschlaggebend ist, zeigen deutlich die Unterschiede, die sich z. B. zwischen den positiven und negativen Eisenhydroxydsolen und den auf verschiedene Weise hergestellten Schwefelsolen feststellen lassen. Während nämlich das positive Ferrihydroxydsol, wenn es Ferrichlorid in hinreichender Konzentration enthält, beim Gefrieren nicht koaguliert, zeigt das negative, mit NaOH stabilisierte Sol, wie dies aus der Tabelle II zu ersehen ist, bei jeder NaOH-Konzentration eine grosse Empfindlichkeit gegenüber der Kältewirkung.

Ähnliche Verhältnisse findet man bei den Schwefelsolen. Die Schwefelsole, die durch Zusammengiessen von Schwefelwasserstoff- und Schwefeldioxydwasser hergestellt werden, koagulieren beim Gefrieren unabhängig davon, ob der Schwefelwasserstoff oder das Schwefeldioxyd in Überschuss vorhanden ist. Werden aber die Sole derart hergestellt, dass man in Schwefeldioxydwasser Schwefelwasserstoffgas langsam einleitet, so erhält man Schwefelsole, die gegenüber dem Gefrieren äusserst widerstandsfähig sind.

Diese Unterschiede sind damit zu erklären, dass die Schwefelsole, die mit Schwefeldioxydgas hergestellt werden, infolge der Bildung von Polythionsäure hydrophiler und somit beständiger sind, als die Sole, die vorwiegend nur mit Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff stabilisiert werden.

Es kommt bereits in den angeführten Versuchsergebnissen unverkennbar zum Ausdruck, dass das Verhalten der Kolloidlösungen — wie bei vielen anderen Einwirkungen — auch unter dem Einfluss der tiefen Temperatur durch die Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit und durch die Art und Konzentration der anwesenden, an den Teilchen adsorbierbaren Bestandteile, somit durch den mizellaren Aufbau des dispersen Anteils weitgehend präformiert wird. Daraus folgt aber zugleich, dass man die Einwirkung der tiefen Temperatur auf den Zustand der Kolloidlösungen prinzipiell von denselben Gesichtspunkten aus zu beurteilen hat, wie die anderen Einwirkungen, die in den Kolloidlösungen Zustandsänderungen, in extremen Fällen Koagulationsvorgänge hervorrufen.

Wenn man also die durch das Gefrieren hervorgerufene Koagulation von den allgemeinen Gesichtspunkten aus betrachtet, hat man zunächst auch in diesem Falle, wie im allgemeinen bei jeder Koagulation, mit zwei, grundsätzlich verschiedenen Teilwirkungen zu rechnen: einmal mit der Trennung des dispersen Anteils von dem Dispersionsmittel, d. h. mit der Aggregation im strengen Sinne des Wortes, als mit primärer Wirkung, und dann mit der Wechselwirkung zwischen den miteinander bereits aggregierten Teilchen, als mit sekundärer Wirkung. Diese letztere Wirkung bestimmt das Verhalten des Koagulums und seine mechanischen und strukturellen Eigenschaften nach dem Auftauen.

Problematisch ist jedenfalls zunächst die erste Teilwirkung, d. h. die Anhäufung, die Aggregation der Teilchen. Es handelt sich dem Wesen nach um die Frage des Mechanismus der Aggregation—Desaggregation beim Gefrieren

der Kolloidlösungen, und zwar in dem Sinne, inwiefern dieser primäre Vorgang neben der Eisbildung und Konzentrationszunahme der eventuell anwesenden, koagulierend wirkenden Elektrolyte durch andere Faktoren, vor allem durch die charakteristischen Soleigenschaften bestimmt wird. In erster Reihe ist hier jedenfalls der Einfluss der Art und Konzentration des solbildenden Elektrolyts (Solbildners, Stabilisators) in Betracht zu ziehen.

b) *Einfluss des stabilisierenden Elektrolyts*

Die unter a) angeführten Versuchsergebnisse sprechen weitgehend dafür, dass die Sole auf Grund ihres Verhaltens beim Gefrieren in Abhängigkeit von der Art des Stabilisators in zwei Gruppen eingeteilt werden können. In die erste Gruppe gehören die Sole, bei denen sich eine Konzentrationsgrenze des Stabilisators feststellen lässt, oberhalb derselben keine Koagulation beim Gefrieren erfolgt. Derart verhalten sich z. B. die mit $FeCl_3$ stabilisierten Eisenhydroxydsole. In die zweite Gruppe gehören die Sole, die auf Einwirkung des Gefrierens bei jeder beliebigen Konzentration des stabilisierenden Elektrolyts reversibel oder irreversibel koagulieren. Ein solches Verhalten findet man z. B. bei den mit NaOH stabilisierten Eisenhydroxydsolen. Es ist nicht zu bezweifeln, dass diese Unterschiede auf die Eigentümlichkeiten des mizellaren Aufbaus der Teilchen (elektrische Doppelschicht, Lyosphäre, usw.) zurückzuführen sind.

Zur Untersuchung des Einflusses der Konzentration des stabilisierenden Elektrolyts haben wir Versuche vor allem mit einigen Solen der ersten Gruppe ausgeführt. Es wurde von hochstabilen, gegenüber dem Gefrieren unempfindlichen Solen ausgegangen und es wurde die Konzentration des stabilisierenden Elektrolyts und damit die Stabilität des Sols durch Zugabe einer solchen Verbindung verringert, die mit dem Solbildner ein mit dem Sol bereits ursprünglich anwesenden Elektrolyt identisches Reaktionsprodukt ergibt. Es wurden z. B. einzelne Proben eines positiv geladenen, mit $FeCl_3$ stabilisierten Eisenhydroxydsols mit NH_4OH-Lösung zunehmender Konzentration versetzt, somit wurde der stabilisierende Elektrolyt stufenweise abgestumpft. Ähnlich haben wir auch beim Berlinerblausol verfahren ; das stabilisierende $K_4Fe(CN)_6$ wurde mit $FeCl_3$ stufenweise abgestumpft. Die Proben wurden dann unter gleichen Bedingungen bis —15° abgekühlt, nach 24 Stunden wieder aufgetaut und die entstehenden Niederschläge auf ihre Peptisierbarkeit geprüft. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen III u. IV zusammengestellt.

Wie zu ersehen, waren die ursprünglichen Sole gegenüber dem Frost ganz unempfindlich. Mit Zunahme der NH_4OH-Menge beim Eisenhydroxydsol bzw. mit der $FeCl_3$-Menge beim Berlinerblausol, d. h. mit der Abnahme der Stabilisatorkonzentration, nimmt die Stabilität der Sole kontinuierlich ab. Dies äussert sich in der Abnahme der Koagulationswerte der koagulierend wirkenden Elektrolyten. (Z. B. K_2SO_4 bei Eisenhydroxydsolen, $BaCl_2$ bei Berlinerblausolen.)

Zugleich nimmt die Empfindlichkeit der Sole gegenüber dem Gefrieren zu. Es lässt sich zunächst nur eine diffuse Anhäufung der Teilchen beobachten, dann tritt kontinuierlich eine reversible, sodann eine teilweise irreversible und schliesslich eine vollkommen irreversible Koagulation ein. In letzterem Falle lässt sich das Koagulum in dem aufgetauten Dispersionsmittel nicht peptisieren, sogar ist die Peptisierbarkeit auch in Anwesenheit von stark wirkenden Peptisatoren nur in geringem Masse möglich.

Tabelle III

Einfluss von NH_4OH *auf das Verhalten des Ferrihydroxydsols beim Gefrieren*

Zugesetzte NH_4OH-Menge in Millimol/L	Koagulationswerte von K_2SO_4 in Millimol/L	Das Verhalten des Sols	
		vor dem Gefrieren	nach dem Gefrieren und Auftauen
0,0	2,0	Klar	Unverändert
2,0	1,7	„	Unverändert
2,3	1,6	„	Partiell irreversible Koagulation
2,6	1,4	„	„
3,0	1,2	„	„
4,0	0,9	„	Total irreversible Koagulation

Tabelle IV

Einfluss von $FeCl_3$ *auf das Verhalten des Berlinerblausols beim Gefrieren*

Zugesetzte $FeCl_3$-Menge in Millimol/L	Koagulationswerte von $BaCl_2$ in Millimol/L	Das Verhalten des Sols	
		vor dem Gefrieren	nach dem Gefrieren u. Auftauen
0,00	3,7	Klar	Unverändert
0,04	3,5	„	Reversible Koagulation
0,08	3,3	„	Partiell reversible Koagulation
0,12	3,0	„	Partiell irreversible Koagulation
0,20	1,0	„	Total irreversible Koagulation
0,24	0,0	„	Total irreversible Koagulation

Der Einfluss der Konzentration des Solbildners kommt auch in der äusserlichen Morphologie der eingefrorenen Solen sehr deutlich zum Ausdruck. Abb. 1 zeigt z. B. die einzelnen eingefrorenen Proben einer mit Eisenhydroxydsolen

ausgeführten Versuchsserie. Wie zu ersehen, ist die Verteilung der Teilchen in dem ursprünglichen Sol homogen. Mit der Abnahme der Konzentration des Solstabilisators verliert allmählich die Verteilung ihre Homogenität, der disperse Anteil wird immer mehr in die Mitte des Reagenzglases gedrängt. Es sind aber zunächst keine Flocken zu sehen, nur in den irreversibel koagulierbaren Solen sind die Eiskristalle und die zwischen diesen eingelagerten Teilchenaggregate deutlich gesondert sichtbar.

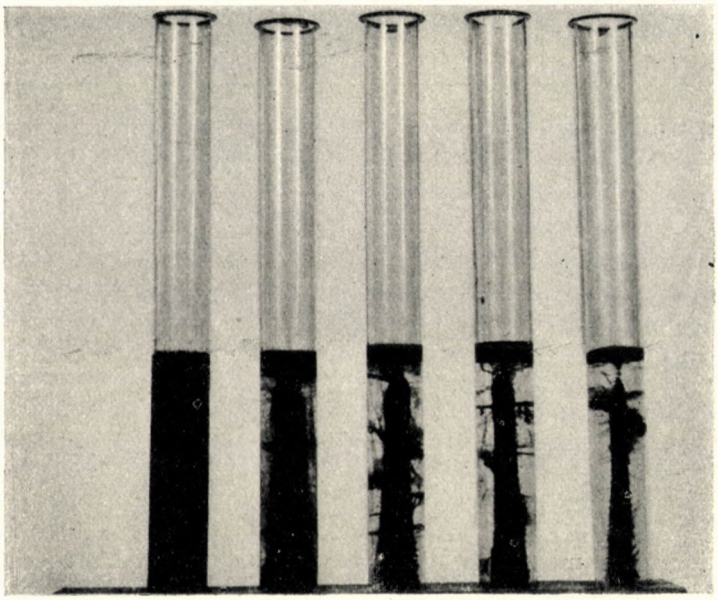


Abb. 1. Die Verteilung der Solteilchen in gefrorenen Eisenhydroxydsolen. Die Stabilisatorkonzentration nimmt von links nach rechts ab

Ganz ähnliche kontinuierliche Koagulationsreihen lassen sich auch durch Dialyse und durch Verdünnung der Sole verwirklichen.

Die von LOTTERMOSER [8] beim Eisenhydroxydsol beobachtete Erscheinung, dass Sole, die auf die Einwirkung des Gefrierens nicht koagulieren, durch Dialyse ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber der Frostwirkung verlieren können, liess sich bei einer ganzen Reihe von verschiedenen Solen (Silber-, Schwefel-, Berlinerblausolen, usw.) bestätigen.

Lässt man z. B. aus einem sonst stabilen Schwefelsol (nach RAFFO) während der fortschreitenden Dialyse Proben einfrieren, so können nach Auftauen die in der Tabelle V angegebenen Veränderungen beobachtet werden.

Mit fortschreitender Dialyse nimmt die Stabilität der Sole ab, wie sich dies in der Abnahme der Koagulationswerte für $MgSO_4$ äussert, und damit

parallel nimmt die Empfindlichkeit gegenüber dem Gefrieren zu. Auch die Änderung der Morphologie der gefrorenen Sole zeigt dem Wesen nach dasselbe Bild, wie bei den Eisenhydroxydsolen, wenn die Konzentration des Solbildners durch Zusatz von NH_4OH verringert wird. Die Sole verlieren mit fortschreitender Dialyse allmählich ihre Homogenität, die Trübung nimmt zu, dann wird der disperse Anteil in die Mitte gedrängt und schliesslich werden die zwischen den Eiskristallen eingelagerten Aggregate deutlich sichtbar.

Tabelle V

Einfluss der Dialyse auf das Verhalten des Schwefelsols (nach RAFFO*) beim Gefrieren*

H_2SO_4-Gehalt der Sole in Millimol/L	Koagulationswerte von $MgSO_4$ in Millimol/L	Das Verhalten des Sols	
		vor dem Gefrieren	nach dem Gefrieren u. Auftauen
14,50	—	Klar	Unverändert
2,70	4,7	„	Partiell reversible Koagulation
0,10	3,5	„	Total reversible Koagulation
0,02	3,0	„	Partiell irreversible Koagulation
0,00	2,6	„	Total irreversible Koagulation

Ähnliche kontinuierliche Reihe der Erscheinungen lässt sich auch beim Auftauen beobachten. Die nicht dialysierten Sole behalten auch nach dem Auftauen ihre Homogenität. Mit fortschreitender Dialyse zeigen die in Ruhe aufgetauten Sole eine zunehmende Inhomogenität. Zunächst zeigt sich in vertikaler Richtung eine diffuse Verteilung der Teilchen ohne Niederschlagbildung, dann erscheint am Boden des Reagenzglases ein pulverförmiger Niederschlag, der sich aber glatt peptisieren lässt ; es tritt also eine reversible Koagulation ein. Schliesslich sammelt sich aus den hochdialysierten Solen der ganze disperse Anteil als grober, nicht peptisierbarer Niederschlag am Boden ; die Koagulation zeigt alsdann einen irreversiblen Charakter.

Ganz in demselben Sinne wirkt auch die Verdünnung. Wie die Versuchsergebnisse in der Tabelle VI zeigen, nimmt mit zunehmender Verdünnung die Widerstandsfähigkeit der Sole gegenüber der Kältewirkung gleichfalls kontinuierlich ab.

In den angeführten Versuchsergebnissen kommt der Einfluss dar Stabilisatorkonzentration ganz eindeutig zum Ausdruck. Bei den untersuchten Solen nimmt die Widerstandsfähigkeit sowohl gegenüber den Koagulatoren, wie dem Gefrieren mit der Verringerung der Stabilisatorkonzentration ab. Das Verhalten

der Sole beim Gefrieren wird somit durch dieselben Soleigenschaften bestimmt, wie die Beständigkeit der flüssigen Sole bei der Einwirkung von anderen koagulierend wirkenden Einflüssen.

Tabelle VI

Der Einfluss der Verdünnung auf die Widerstandsfähigkeit der Sole gegenüber der Kältewirkung

Solart	Solkonzentration g/100 ml	Das Verhalten der Sole nach dem Gefrieren und Wiederauftauen
Schwefelsol I	0,63	Partiell reversible Koagulation
	0,32	Partiell reversible Koagulation
	0,16	Partiell irreversible Koagulation
	0,08	Partiell irreversible Koagulation
	0,04	Total irreversible Koagulation
Ferrihydroxydsol (nach GRAHAM)	0,22	Unverändert
	0,11	Partiell irreversible Koagulation
	0,05	Total irreversible Koagulation
Berlinerblausol	0,24	Unverändert
	0,12	Unverändert
	0,06	Partiell reversible Koagulation
	0,02	Partiell irreversible Koagulation

Die Versuchsergebnisse sprechen zugleich weitgehend dafür, dass die Aggregation der Solteilchen beim Gefrieren primärweise nicht nur infolge des Ausfrierens des reinen Dispersionsmittels und der dadurch bedingten Anhäufung der anwesenden, koagulierend wirkenden Elektrolyte erfolgt bzw. erfolgen kann. Mit diesem Koagulationsprinzip lässt sich nämlich die Tatsache, dass durch Dialyse oder durch Verdünnung die Empfindlichkeit der Sole gegenüber der Kältewirkung zunimmt, nicht vereinbaren. Würde die Aggregation durch die Koagulatorwirkung bedingt sein, so könnte man einen entgegengesetzten Effekt erwarten, die dialysierten Sole sollten dann eine grössere Stabilität zeigen. Beachtenswert ist ferner auch der Befund, dass die Trennung des dispersen Anteils von dem Dispersionsmittel in manchen Fällen — u. z. insbesondere bei den sehr unstabilen Solen — bereits vor der Eiskristallbildung, d. h. in noch flüssigem Zustand anfängt. In solchen Fällen lässt sich die Aggregation auf das Ausfrieren des reinen Dispersionsmittels nicht zurückführen.

Fast zwangsläufig tritt hier das Kontinuitätsprinzip der Solstabilität von WO. OSTWALD und A. BUZÁGH in Vordergrund, besage dessen das Dispersionsmittel und der disperse Anteil ganz gleichwertige Bestandteile der stabilen Sole sind. Eine unerlässliche Bedingung der Solstabilität ist nach diesem Prinzip

die strukturelle Einheitlichkeit dieser zwei Bestandteile. Die strukturelle Einheitlichkeit wird durch die Ausbildung von entsprechend strukturierten Adsorptionsschichten (elektrische Doppelschicht und Lyosphäre) ermöglicht. Durch die Ausbildung dieser Grenzschichten kommt die Kontinuität zwischen den dispergierten Teilchen und dem Dispersionsmittel zustande. Wird diese Kontinuität entweder infolge der Verschiebung der Adsorption oder infolge der Veränderung der Zusammensetzung und Struktur des Dispersionsmittels hervorgerufen, so tritt die Ausscheidung des dispersen Anteils, d. h. die Anhäufung der Solteilchen ein. Es ist mit Recht anzunehmen — dafür sprechen die angeführten Versuchsergebnisse —, dass man mit solchem Effekt auch bei der Tieftemperaturkühlung der Sole zu rechnen hat. Die Temperatur hat ja sowohl auf die Adsorption, als auch auf die Struktur der Lösungen einen bedeutsamen Einfluss. Es kann bereits beim Abkühlen und noch mehr während des Gefrierens der Sole sowohl das Dispersionsmittel, als auch die Grenzschicht in der Zusammensetzung und Struktur eine so grosse Änderung erleiden, dass infolgedessen eine strukturelle Diskontinuität zwischen den Teilchen und dem Dispersionsmittel zustande kommt, die — wie sich in der Tat beobachten lässt — bereits vor dem Durchfrieren des ganzen Sols zur partiellen oder totalen Ausscheidung der Teilchen führen kann. Dies ist um so mehr möglich, je dünner und je weniger diffus die Grenzschicht ist, d. h. je weniger lyophil und je stärker entladen der disperse Anteil ist. Ist die Grenzschicht sehr dick und diffus, wie dies bei den stark lyophilen und hoch aufgeladenen Solen der Fall ist, so wird die Kontinuität durch Abkühlung nicht genügend aufgehoben ; es tritt dann beim Gefrieren keine Aggregation ein. Lässt sich die mizellare Zusammensetzung eines Sols kontinuierlich verändern, so muss sich eine kontinuierliche Änderung auch in dem Verhalten beim Gefrieren äussern. Dies zeigen in der Tat die vorangehend angeführten Versuchsergebnisse ausnahmlos.

Es lässt sich somit auf Grund der Kontinuitätstheorie der Solstabilität der Einfluss der Art und Konzentration des Solbildners auf das Verhalten der Sole beim Gefrieren ohne Widerspruch erklären.

Nun ist — wie gesagt — die Aggregation als primärer Vorgang von der Wechselwirkung zwischen den bereits aggregierten Teilchen als von einem sekundären Vorgang scharf zu unterscheiden. Dass die Aggregation als primärer Vorgang das Verhalten, so vor allem die Peptisierbarkeit der bei dem Gefrieren entstehenden Gele (Koagula) in geringem Masse bestimmt, beweisen die folgenden Untersuchungen.

Es wurde aus den Solen, mit denen die Gefrierversuche ausgeführt worden sind, der disperse Anteil durch Ultrafiltration isoliert und in nassem Zustande seine Peptisierbarkeit untersucht. Es liess sich feststellen, dass zwischen dem Verhalten der durch Gefrieren entstehenden Gele und dem der aus den Solen durch Ultrafiltration isolierten Niederschläge ein weitgehender Parallelismus besteht. Falls nämlich ein Sol beim Gefrieren reversibel koaguliert, d. h. sich

das Koagulum nach dem Auftauen wieder auflösen lässt, so lässt sich auch der aus dem Sol durch Ultrafiltration isolierte, jedenfalls nicht getrocknete disperse Anteil in dem Ultrafiltrat wieder glatt auflösen. Dies ist nicht der Fall bei Solen, die beim Gefrieren irreversibel koagulieren; der abfiltrierte disperse Anteil ist dann in dem Ultrafiltrat unlöslich.

Für das Verhalten des isolierten dispersen Anteils ist somit ganz gleichgültig, ob die Aggregation infolge des Gefrierens oder durch Ultrafiltration erfolgt. Dieser Befund beweist daher überzeugend, dass bezüglich der Peptisierbarkeit des beim Gefrieren entstehenden Koagulums nicht so sehr die Aggregation der Teilchen, als viel mehr die zwischen den bereits miteinander aggregierten Teilchen wirksame Kraft entscheidend ist. Es besteht jedenfalls zwischen den zwei Teilwirkungen, der Aggregation und der Wechselwirkung zwischen den aggregierten Teilchen, insofern ein Parallelismus, dass sowohl die Kontinuität zwischen den Teilchen und dem Dispersionsmittel, als die Adhäsion zwischen den aggregierten Teilchen von denselben Faktoren beeinflusst wird. Solche Faktoren sind die Lyosphären und die elektrische Doppelschicht. Diese Faktoren beeinflussen die Aggregation und die Adhäsion in gleichem Sinne. In der Tat zeigen die lyophilen, wie z. B. die stark aufgeladenen Eisenhydroxyd- und Aluminiumhydroxydsole eine grosse Beständigkeit beim Gefrieren und sie ergeben durch Ultrafiltration einen wasserreichen, gallertartigen, leicht peptisierbaren Niederschlag, während die Metallsole beim Gefrieren irreversibel koagulieren und durch Ultrafiltration einen trockenen, nicht peptisierbaren Niederschlag liefern.

Die Ultrafiltrationsversuche ergeben zugleich weitere Beweise dafür, dass bei der Kältekoagulation die Zunahme der koagulierend wirkenden Bestandteile keine entscheidende Rolle spielt. Denn es kann bei der Ultrafiltration keine nennenswerte Zunahme der Konzentration der gelösten Stoffe eintreten, dennoch verhält sich der isolierte disperse dem beim Gefrieren und Wiederauftauen entstehenden Koagulum gleich.

Es ist nun auf Grund der angeführten Versuchsergebnisse und Überlegungen zu erwarten, dass sich die Widerstandsfähigkeit der Sole gegenüber der Tieftemperaturwirkung nicht nur erhöhen, sondern z. B. durch Austausch des Solstabilisators auch vermindern lässt. Dies konnte in der Tat bei mehreren Solen, so u. a. bei den As_2S_3-Solen bestätigt werden. Es wurden gleiche Mengen eines mit Überschuss von H_2S hergestellten As_2S_3-Sols mit H_3AsO_3-Lösung zunehmender Konzentration versetzt und bei —15° C einfrieren gelassen. Wie aus den in der Tabelle VII zusammengestellten Ergebnissen zu ersehen, wird die Beständigkeit der Sole durch Zusatz eines Überschusses von H_3AsO_3 erhöht. Die mit H_3AsO_3 versetzten As_2S_3-Sole zeigen somit entsprechend ihrer erhöhten Hydrophilität dem Gefrieren gegenüber eine grössere Beständigkeit als die ursprünglichen, mit H_2S stabilisierten Sole.

Es sei hier betont, dass sich ein Desaggregationseffekt auch bei derartigen, die Solstabilität erhöhenden Wirkungen nicht nachweisen liess.

Tabelle VII

Die Änderung der Widerstandsfähigkeit eines As_2S_3-Sols gegenüber der Tieftemperaturwirkung durch Austausch des Solstabilisators

Zugesetzte H_3AsO_3-Menge in Millimol/L	Das Verhalten des Sols	
	vor dem Gefrieren	nach dem Gefrieren und Wiederauftauen
0,0	Durchscheinend	Total irreversible Koagulation
1,2	„	Total irreversible Koagulation
6,6	„	Total irreversible Koagulation
12,0	„	Partiell irreversible Koagulation
36,0	„	Partiell irreversible Koagulation
60,0	„	Partiell irreversible Koagulation

c) *Der Einfluss des Gefrierens auf die Peptisation*

Die Tatsache, dass sich im Solzustand der anorganischen Kolloide eine Desaggregation beim Gefrieren bisher nicht feststellen liess, schliesst noch nicht die Möglichkeit aus, dass eine desaggregierende Frostwirkung eventuell bei der Entstehung der Sole, d. h. bei der Peptisation der Gele auftreten kann. Es fragt sich also, in welchem Sinne und in wie grossem Masse die Peptisation der Gele durch Gefrieren beeinflusst wird. Um diese Frage beantworten zu können, haben wir folgende Untersuchungen ausgeführt.

Es wurden wässerige, elektrolytfreie $Fe(OH)_3$-, $Al(OH)_3$- und Berlinerblau-Gelsuspensionen mit Peptisatorlösungen bestimmter Konzentration versetzt und nach bestimmter Zeit wurde ein Teil jeder Probe bei —15° C einfrieren gelassen. Nach einer Stunde wurden die Proben wieder aufgetaut und nach Zentrifugieren wurde die Konzentration des peptisierten Anteils sowohl in den nicht gefrorenen, als auch in den gefroren gewesenen Proben bestimmt.

Die Ergebnisse sind graphisch in den Abb. 2, 3 und 4 dargestellt.

Auf der Abszisse sind die Peptisatorkonzentrationen und auf der Ordinate die Solkonzentrationen (peptisierte Menge) aufgetragen. Es ist deutlich zu ersehen, dass im Gebiet der mittleren Peptisatorkonzentration die Peptisation durch Gefrieren sehr stark befördert wird. Es tritt hier also ein Desaggregationseffekt, eine »Kryolyse« in strengem Sinne des Wortes auf. Bei grossen Peptisatorkonzentrationen, wo die peptisierende Wirkung sowieso gross ist, ist dieser Effekt verhältnismässig kleiner. Bei kleinen Peptisatorkonzentrationen lässt sich ein entgegengesetzter Effekt, eine ausgesprochene hemmende Wirkung des Gefrierens feststellen.

Das Gebiet der Peptisatorkonzentration, in dem eine befördernde Wirkung des Gefrierens feststellbar ist, verengert sich um so mehr, der Einfluss des

Gefrierens ist also um so weniger ausgeprägt, je später das Einfrieren nach Beginn der Peptisation erfolgt, also je mehr die Peptisation vor dem Gefrieren fortgeschritten ist. Es wurde z. B. beim $Fe(OH)_3$ das in der Abb. 5 dargestellte

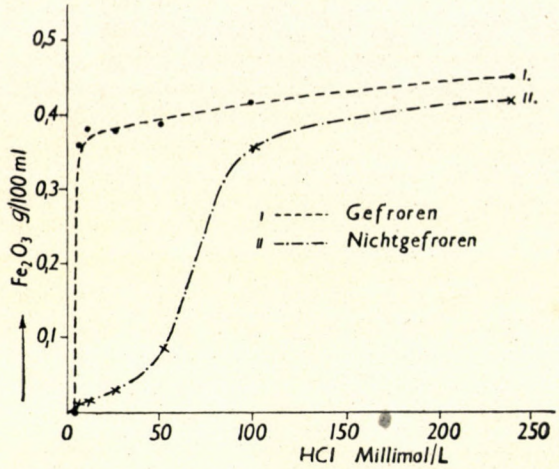


Abb. 2. Der Einfluss des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit des $Fe(OH)_3$-Gels bei der Peptisation mit HCl. Peptisationsdauer vor dem Gefrieren: 3 Stunden

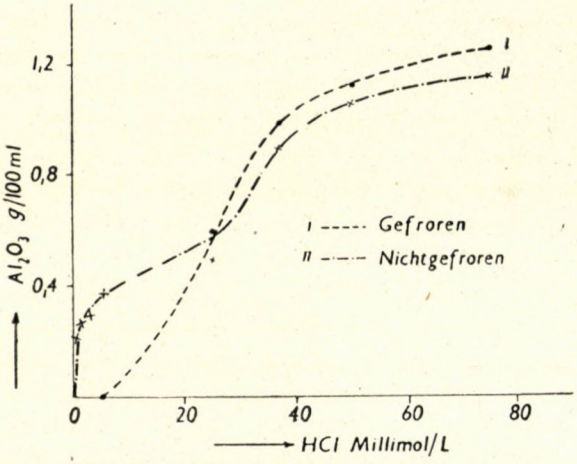


Abb. 3. Der Einfluss des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit des $Al(OH)_3$-Gels bei der Peptisation mit HCl. Peptisationsdauer vor dem Gefrieren: 3 Stunden

Kurvenpaar erhalten, wenn die Proben nach dem Beginn der Peptisation nicht nach drei Stunden, sondern erst nach drei Tagen eingefroren wurden. Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, ist das Gebiet, in dem eine Erhöhung der Peptisation auftritt, wesentlich schmaler, als im ersten Falle, wo das Gefrieren nach drei Stunden erfolgte; zugleich sind auch die Differenzen zwischen den Konzentrationen kleiner geworden.

Ganz ähnliche Verhältnisse findet man, wenn bei konstanter Peptisatorkonzentration die relative Gelmenge variiert wird.

Entsprechend der Bodenkörperregel ändert sich die peptisierte Menge bei der Adsorptionspeptisation, wie z. B. bei der Peptisation von $Fe(OH)_3$ mit $FeCl_3$ mit variierender relativer Gelmenge entsprechend einer Maximumkurve.

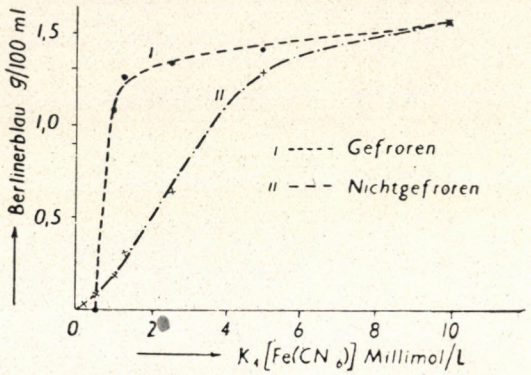


Abb. 4. Der Einfluss des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit des Berlinerblau-Gels bei der Peptisation mit $K_4Fe(CN)_6$. Peptisationsdauer vor dem Gefrieren: 3 Stunden

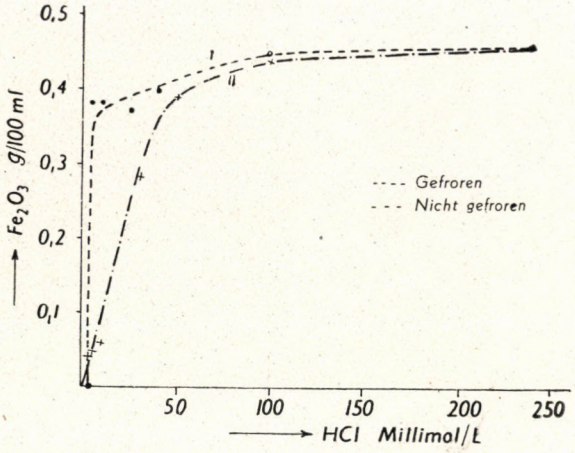


Abb. 5. Der Einfluss des Gefrierens auf die Peptisierbarkeit des $Fe(OH)_3$-Gels bei der Peptisation mit HCl. Peptisationsdauer vor dem Gefrieren: 3 Tage

Wird nun eine solche Versuchsreihe etwa in ähnlicher Weise, wie oben geschildert wurde, mit Gefrieren kombiniert, so lässt sich folgendes feststellen.

In Abb. 6 sind auf der Abzisse die relativen Gelmengen und auf der Ordinate die Solkonzentrationen nach 24 Stunden aufgetragen. Die Kurve I bezieht sich auf die nicht gefrorenen Proben, und Kurve II zeigt die Konzentrationen der Proben, die vor der Analyse eine Stunde lang bei —15° C gefroren gestanden

sind. Bei kleinen Bodenkörpermengen zeigt sich keine Wirkung des Gefrierens. Bei mittleren Bodenkörpermengen tritt eine bedeutsame Erhöhung der Peptisation und bei grossen Bodenkörpermengen eine starke Erniedrigung derselben auf.

Es scheint, dass bei diesen Effekten vor allem wieder die Wechselwirkung des Dispersionsmittels und des dispersen Anteils, d. h. die Entwicklung der Lyosphären (Solvathüllen) eine entscheidende Rolle spielt, u. zw. in folgendem

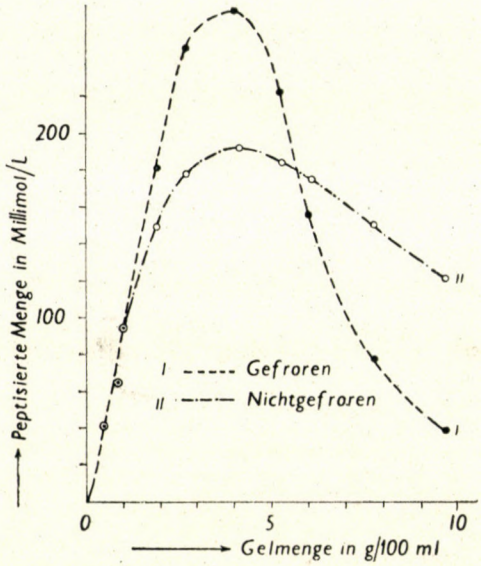


Abb. 6. Peptisation des $Fe(OH)_3$-Gels mit $FeCl_3$ von 20 Millimol/L-Konzentration bei verschiedenen $Fe(OH)_3$-Mengen

Sinne. Der Gefrierpunkt der Lyosphäre liegt bekanntlich bei tieferer Temperatur als der des freien Wassers. Es besteht also die Möglichkeit, dass die Lyosphäre noch quasi flüssig bleibt, wenn das freie Wasser schon gefriert. In diesem Falle kann infolge des Ausfrierens des Wassers eine Konzentrationserhöhung des Peptisators in der Solvathülle auftreten, infolgedessen kann die Desaggregation, also die Peptisation befördert werden. Dies ist der Fall bei den angeführten Beispielen bei mittleren Peptisatorkonzentrationen und bei mittleren Bodenkörpermengen, wo die quellende Wirkung des Peptisators schon bedeutsam, aber doch nicht allzu gross ist. Ist nämlich die peptisierende Wirkung sehr stark, wie dies bei grösseren HCl-Konzentrationen der Fall ist, so macht die Konzentrationerhöhung in Solvathüllen nicht viel aus. Die Wirkung des Gefrierens ist hier unbedeutend.

Bei kleinen Peptisatorkonzentrationen und bei grossen Bodenkörpermengen ist die Konzentrationserhöhung des Peptisators in den Solvathüllen

gleichfalls klein, weil hier der grösste Teil des Peptisators durch das Gel schon vornherein gebunden wird. Infolge des Mangels an stabilisierendem Elektrolyt, entstehen hier wenig hydratisierte, gegenüber dem Frost wenig widerstandsfähige Sole. In diesem Gebiete wird als das Gefrieren — wie dies auch die Versuche zeigen — eher eine Verhinderung als eine Beförderung der Desaggregation verursachen.

Man kann auf Grund unserer Untersuchungen sagen, dass sich durch Tiefkühlung ein Desaggregationseffekt unter Umständen auch bei den anorganischen, nicht allzu stark hydratisierten Kolloiden hervorrufen lässt und somit die *Nord*'sche Wortprägung »Kryolyse« eine allgemein berechtigte Begriffsbildung darstellt.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde die Einwirkung des Gefrierens auf die Stabilität verschiedener, vorwiegend anorganischer Hydrosole untersucht. Das Gefrieren erfolgte unter gleichen Bedingungen bei —15°C. Es wurde festgestellt, dass die untersuchten Sole beim Gefrieren je nach der Art des dispersen Anteils und je nach der Herstellungsweise entweder keine Änderung zeigen, oder eine reversible, teilweise reversible oder irreversible Koagulation erleiden. Ein Desaggregationseffekt liess sich in keinem Falle feststellen.

2. Es wurde festgestellt, dass für das Verhalten der Sole beim Gefrieren neben der stofflichen Art des dispersen Anteils in erster Reihe die Art und Konzentration des solbildenden Elektrolyts (Stabilisators) entscheidend ist. Die Solbildner erhöhen die Widerstandsfähigkeit der Sole gegenüber der Kältewirkung in um so grösserem Masse, je grössere Hydrophilität sie den Teilchen erteilen. Bei kontinuierlicher Änderung der Konzentration des Stabilisators (z. B. durch chemische Entfernung, durch Dialyse oder durch Verdünnung) ändert sich auch die Widerstandsfähigkeit gegenüber der Kältewirkung kontinuierlich.

3. Es wurde die Notwendigkeit der Unterscheidung zwischen der Aggregation und der Wechselwirkung der bereits aggregierten Teilchen, als zwischen zwei voneinander grundsätzlich verschiedenen Teilwirkungen der Koagulation beim Gefrieren hervorgehoben. Die angeführten Versuchsergebnisse sprechen dafür, dass die Aggregation des dispersen Anteils beim Gefrieren nicht so sehr durch die Eiskristallbildung und Konzentrationszunahme der koagulierend wirkenden Solbestandteile, als vielmehr durch die Konstitutionsänderung der Solvathülle und des Dispersionsmittels hervorgerufen wird. Damit im Zusammenhang wird auf die Bedeutung der Kontinuitätstheorie der Solstabilität von Wo. Ostwald und A. Buzágh, d. h. auf die Unerlässlichkeit der strukturellen Einheitlichkeit des dispersen Anteils und Dispersionsmittels für die Solstabilität hingewiesen.

4. Die aus den Solen durch Gefrieren und durch Ultrafiltration erhaltbaren Niederschläge verhalten sich bezüglich der Peptisierbarkeit ganz gleichartig. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse beweisen, dass das Verhalten des ausgeschiedenen dispersen Anteils unabhängig von der Art des Mechanismus der Aggregation ist, vielmehr durch die Kraftwirkungen zwischen den bereits aggregierten Teilchen bestimmt wird.

5. Es wurde gezeigt, dass das Gefrieren auf die Peptisation der Gele unter bestimmten Bedingungen befördernd wirkt. In diesem Sinne kann das Gefrieren eine Desaggregation auch bei den anorganischen, nicht allzu hydrophilen Kolloiden bewirken. Die befördernde Wirkung tritt insbesondere bei mittlerer Konzentration des Peptisators bei konstanten Gelmengen und bei mittleren Gelmengen bei konstanter Peptisatorkonzentration auf. Der Effekt ist mit der Konzentrationserhöhung des Peptisators in den nicht gefrorenen Solvathüllen zu erklären.

LITERATUR

1. Zusammenfassende Literatur: H. LEICHTER: Kolloid-Z. **117**, 111 (1950); Kolloid-Z **125**, 57 (1952).
2. W. MUTHMANN: Ber. **20**, 988 (1887).
3. N. LJUBAVIN: J. russ. phys.-chem. Ges. **21**, 397 (1889).
4. Zusammenfassende Arbeit: F. F. NORD: Naturwiss. **24**, 481 (1936). — Vgl. auch: OLGA MARIA RANKE-ABONYI, F. F. NORD: Kolloid-Z. **58**, 198 (1932). — L. HOLZAPFEL, F. F. NORD: Ber. **71**, 1217 (1938).
5. WO. PAULI, ED. RUSSER: Kolloid-Z. **58**, 22 (1932).; A. LOTTERMOSER, F. LANGENSCHEIDT: Kolloid-Z. **58**, 336 (1932); A. LOTTERMOSER, G. SCHMOLE: Kolloid-Z. **89**, 328 (1939).
6. A. LOTTERMOSER: Z. physikal. Chem. **60**, 451 (1907).
7. H. NEURATH, WO. PAULI: Z. physikal. Chem. **163**, 351 (1933).

ВЛИЯНИЕ ВЫМОРАЖИВАНИЯ НА СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ I.

Влияние вымораживания на стабильность золей

А. Бузаг и *Ш. Рорзетцер*

(Кафедра коллоидной химии и коллоидной технологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 18 февраля 1956 г.

Резюме

1. Исследовано влияние вымораживания на стабильность некоторых, особенно неорганических гидрозолей. Вымораживание происходило при одинаковых условиях при —15° С. Установлено, что в зависимости от материальных свойств и способа получения дисперсной фазы исследованные золи под действием вымораживания либо не изменяются, либо изменяются обратимо, или частично обратимо, или же происходит необратимая коагуляция. Дезагрегирующего влияния не было обнаружено.

2. Установлено, что поведение золя при вымораживании зависит, кроме материальных свойств дисперсной фазы, в первую очередь, от свойства и концентрации электролита, образующего золь (стабилизатор). Вещество, образующее золь, увеличивает устойчивость золя при вымораживании, причем устойчивость тем больше, чем больше гидрофильность, сообщенная частицам. При непрерывном изменении концентрации стабилизатора (напр., химической реакцией, диализом, разбавлением) непрерывно изменяется и устойчивость золя к вымораживанию.

3. Необходимо видеть разницу между агрегацией и взаимодействием уже агрегированных частиц потому, что указанные, совсем различные частичные процессы играют большую роль в коагуляции, возникающей под влиянием вымораживания. Экспериментальные результаты ясно показывают, что причиной агрегации дисперсной фазы, происходящей под действием вымораживания, является не столь образование кристаллов льда и концентрирование компонентов коагуляторов, как изменение структуры дисперсионной среды и сольватного слоя. В связи с этим показано значение теории непрерывности Оствальда—Бузага, относящейся к стабильности золей, а также важность структурного единства дисперсной фазы и дисперсионной среды.

4. Поведение осадков, полученных из золей путем ультрафильтрации и вымораживания, с точки зрения пептизации является одинаковым. Относящиеся сюда результаты свидетельствуют о том, что свойство выделенной дисперсной фазы не зависит от механизма агрегации. Оно зависит только от воздействий между агрегированными частицами.

5. Показано, что при определенных условиях вымораживание увеличивает пептизацию гелей. В таком смысле вымораживание имеет дезагрегирующее действие не только на гидрофильные, но и на неорганические коллоиды. Действие, увеличивающее пептизацию, наибольше либо при средней концентрации пептизатора и постоянном количестве гелей либо при среднем количестве гелей и постоянной концентрации пептизатора. Такое действие может быть объяснено увеличением концентрации пептизатора в невымораживающемся сольватном слое.

THE INFLUENCE OF FREEZING TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF COLLOIDS, I.

The effect of freezing on the stability of sols

A. Buzágh and *S. Rohrsetzer*

(Institute of Colloid Chemistry and Colloid Technology, L. Eötvös University, Budapest)

Received February 18, 1956

Summary

1. The effect of freezing on the stability of different — mainly inorganic — hydrosols was studied. Freezing was carried out throughout under identical conditions at —15° C. The sols studied showed no changes during freezing or — according to the nature of the disperse portion and to the method of preparation — suffered a reversible, partly reversible and irreversible coagulation, respectively. Desaggregation effects have never been observed.

2. It was found that — in addition to the nature of the disperse portion — mainly the nature and concentration of the sol-forming electrolyte (stabilisator) are responsible for the behaviour of sol during freezing. Sol-forming agents increase the resistance of sols against freezing effects the stronger, the higher the hydrophility delivered to the particles by the agent. At a continucus change of concentration of the stabilisator *(e. g.* by chemical binding, dialysis or dilution) also the resistance to freezing effect alters in a continuous manner.

3. It is emphasized that a sharp distinction is necessary between the aggregation and the interrelation of already aggregated particles, as two principally different partial effects of coagulation during freezing. The published experimental results confirm that the aggregation of the disperse portion during freezing is due not so much to the ice crystal formation and increase of concentration of sol components of coagulating effect: but rather to the changes in the concentration of the solute film and of the dispersing agent. In this respect the significance of the theory on the continuity of sol stability by Wo. Ostwald and A. Buzágh *i. e.* the necessity of the structural uniformity of the disperse portion and of the dispersing agent in order to secure sol stability is put forward.

4. Precipitates obtained from sols by freezing and ultrafiltration behave identically as regards peptisability. The pertinent experimental data confirm that the behaviour of the precipitated disperse portion is independent of the nature of the mechanism of aggregation and is instead determined by forces acting between the already aggregated particles.

5. It was stated that under certain conditions freezing may encourage the peptisation of gels. In this sense freezing may lead to desaggregation also with inorganic colloids of not too strong hydrophilic nature. The furthering effect is observable mainly at a medium concentration of the peptising agent at constant quantities of gel and at medium quantities of gel at constant concentration of the peptising agent, respectively. The observed effect may be ascribed to an increase of concentration of the peptising agent in unfrozen solute films.

Prof. Dr. Aladár Buzágh, Budapest, VIII., Puskin u. 11—13.

ÜBER DEN EINFLUSS DER TIEFTEMPERATUR AUF DIE EIGENSCHAFTEN DER KOLLOIDE, II.

ÜBER DEN EINFLUSS DER TIEFTEMPERATURBEDINGUNGEN AUF DAS VERHALTEN DER KOLLOIDLÖSUNGEN

A. Buzágh und S. Rohrsetzer

(Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 18. Februar 1956

1. Einleitung

Bei den in der vorangehenden Abhandlung angeführten Untersuchungen, deren Zweck die Prüfung des Einflusses des Gefrierens auf die Beständigkeit der Kolloidlösungen war, wurden die Gefrierversuche — um vergleichbare Resultate zu erhalten — in jedem Falle auf gleiche Weise ausgeführt. Das Gefrieren erfolgte nämlich immer im Luftraum eines Kühlschranks bei —15° C und die Proben wurden 15—16 Stunden lang im Kühlraum stehengelassen.

Die sog. »Tieftemperaturbedingungen«, wie die Gefrierdauer, die Temperatur des Gefrierens, die Abkühlungsgeschwindigkeit, das mehrmalige Gefrieren haben wir also bisher nur insofern berücksichtigt, als die Untersuchungen — wie gesagt — unter gleichen Bedingungen ausgeführt worden sind.

Obwohl in der einschlägigen Literatur auch über den Einfluss der »Tieftemperaturbedingungen« auf die Kolloide ein reiches Versuchsmaterial vorliegt [1], lassen sich aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen allgemein gültige Gesetzmässigkeiten nur in bescheidenem Masse herausschälen. Wir haben deshalb für angebracht angesehen, unsere Untersuchungen auch in dieser Richtung auszudehnen.

Um den Einfluss der verschiedenen Faktoren, die mit den Sammelnamen »Tieftemperaturbedingungen« bezeichnet wird, möglichst auf Grund quantitativer Versuchsresultate zu prüfen, haben wir bei den nachfolgenden Versuchen die unter bestimmten Bedingungen gefrorenen und wieder aufgetauten Solproben auszentrifugiert und ihre Konzentration bestimmt. Die Konzentrationsabnahme der Sole ergibt ein Mass, auf dessen Grund sich die Abhängigkeit des Gefriereffektes von den massgebenden Faktoren vergleichbar beurteilen lässt.

In den folgenden werden vorwiegend die Ergebnisse der mit Eisenhydroxyd- und Berlinerblausolen ausgeführten Untersuchungen besprochen, indem sich diese Sole infolge der grossen und charakteristischen Veränderbarkeit ihrer Stabilität für sehr günstige Modellsysteme erwiesen haben.

2. Versuchsergebnisse

a) *Der Einfluss der Gefrierdauer.* Um den Einfluss der Gefrierdauer auf die Zustandsänderung der Sole festzustellen, haben wir die Solproben bei —15° C einfrieren und weiterhin bei dieser Temperatur stehengelassen. Es wurden jedesmal gleichzeitig mehrere Solproben gleicher Zusammensetzung eingelegt und die einzelnen Proben nach verschiedener Gefrierdauer aufgetaut und wie bereits

Tabelle I

Einfluss der Gefrierdauer auf die Zustandsänderung der Ferrihydroxydsole verschiedener Stabilität

Sol I = Ausgangssol
Sol II = Ausgangssol versetzt mit NH_4OH, NH_4OH-Konzentration: 2,0 Millimol/L
Sol III = Ausgangssol versetzt mit NH_4OH, NH_4OH-Konzentration: 2,6 Millimol/L
Sol IV = Ausgangssol versetzt mit NH_4OH, NH_4OH-Konzentration: 4,0 Millimol/L

Gefrierdauer in Studen(t)	log t	Die Konzentrationen der auszentrifugierten Sole nach dem Gefrieren und Wiederauftauen Fe_2O_3 g/100 ml			
		I	II	III	IV
0		0,28	0,28	0,28	0,28
3	0,48	0,28	0,28	0,11	0,00
5	0,70	0,28	0,28	0,07	0,00
8	0,90	0,28	0,27	0,04	0,00
24	1,38	0,28	0,25	0,03	0,00
48	1,68	0,28	0,16	0,02	0,00
96	1,98	0,28	0,12	0,02	0,00
192	2,28	0,28	0,07	0,02	0,00
384	2,58	0,28	0,02	0,00	0,00

Tabelle II

Einfluss der Gefrierdauer auf die Zustandsänderungen der Berlineroblausole verschiedener Stabilität

Sol I = Ausgangssol
Sol II = Ausgangssol versetzt mit $FeCl_3$, $FeCl_3$-Konzentration: 0,10 Millimol/L
Sol III = Ausgangssol versetzt mit $FeCl_3$, $FeCl_3$-Konzentration: 0,16 Millimol/L
Sol IV = Ausgangssol versetzt mit $FeCl_3$, $FeCl_3$-Konzentration: 0,20 Millimol/L

Gefrierdauer in Studen(t)	log t	Die Konzentrationen der Sole nach dem Gefrieren und Wiederauftauen Berlinerblau g/100 ml			
		I	II	III	IV
0		0,25	0,25	0,25	0,25
3	0,48	0,25	0,06	0,009	0,00
8	0,90	0,25	0,08	0,006	0,00
24	1,38	0,25	0,06	0,006	0,00
72	1,86	0,25	0,07	0,007	0,00
144	2,16	0,25	0,09	0,009	0,00

angegeben, analysiert. Die Versuche wurden mit Solen von gleicher Konzentration jedoch von verschiedener Stabilität ausgeführt. Die Sole verschiedener Stabilität wurden — wie bereits in der vorangehenden Abhandlung angegeben wurde — durch sukzessive Abstumpfung des Stabilisators hergestellt.

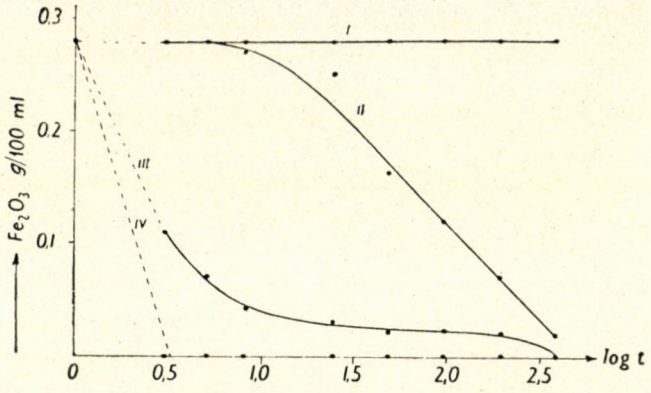


Abb. 1. Einfluss der Gefrierdauer auf die Koagulation des Ferrihydroxydsols verschiedener Stabilität. Stabilität: I > II > III > IV

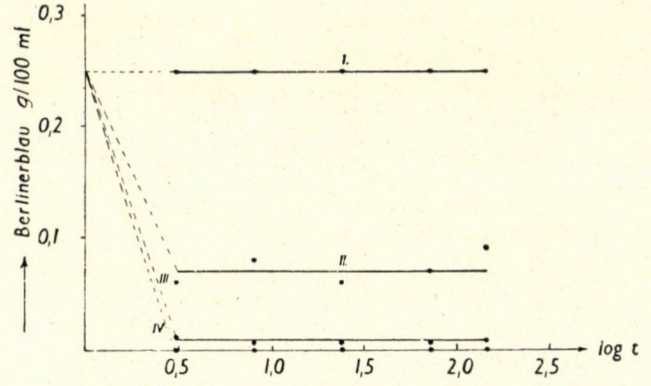


Abb. 2. Einfluss der Gefrierdauer auf die Koagulation des Berlinerblausols verschiedener Stabilität. Stabilität: I > II > III > IV

Die Ergebnisse einiger Versuchsreihen sind in den Tabellen I und II und graphisch in den Abb. 1—2 dargestellt.

In den Abb. 1—2 ist auf der Abszisse die Zeit in Stunden (in log-Werten), auf der Ordinate die Konzentration der auszentrifugierten Sole aufgetragen.

Das wesentliche, was sich aus diesen Versuchsresultaten feststellen lässt, ist einmal der Charakter des Einflusses des stabilisierenden Elektrolyts auf die zeitliche Änderung des koagulierten Anteils und dann der Unterschied im Verhalten zwischen den Eisenhydroxyd- und den Berlinerblausolen.

Bei den Eisenhydroxydsolen hat die Gefrierdauer oberhalb und unterhalb einer bestimmten Konzentration des stabilisierenden Elektrolyts keinen Einfluss auf die Solkonzentration. Bei hoher Stabilisatorkonzentration, d. h. bei hoher Solstabilität bleibt die ursprüngliche Solkonzentration auch nach langer Gefrierdauer unverändert. Es tritt also bei hochstabilen Solen auch nach einer langen Gefrierdauer keine Koagulation ein. Bei den Solen, die beim Gefrieren eine irreversible Koagulation erleiden, zeigt sich gleichfalls kein Zeiteffekt, indem bei diesen Solen die vollkommene Koagulation nach dem Durchfrieren sofort eintritt. Dazwischen liegt die Zone der Sole, die beim kurzdauernden Gefrieren reversibel oder teilweise reversibel koagulieren. Wie insbesondere aus Abb. 1 zu ersehen ist, hat bei diesen Solen die Gefrierdauer einen wesentlichen Einfluss auf die koagulierte Menge des dispersen Anteils. Die angehörigen Kurven zeigen, dass die auszentrifugierbare, d. h. die bereits koagulierte Menge des dispersen Anteils mit der Zeit zu 100 Proz. konvergiert. Je kleiner die Stabilisatorkonzentration, d. h. je kleiner die Stabilität des Sols ist, in um so kürzerer Zeit tritt die vollständige Koagulation ein.

Diese Erscheinung spricht zweifellos dafür, dass die Eisenhydroxydsole mittlerer Stabilität unmittelbar nach dem Gefrieren sehr unstabile Systeme darstellen, in denen sekundärerweise eine radikale Strukturänderung, d. h. eine Alterung vor sich geht, die mit einer fortschreitenden Koagulation verknüpft ist. Das Zustandekommen der unstabilen Systeme ist damit zu erklären, dass die Aggregation der noch nicht genügend entladenen, mit Lyosphären umgehüllten Teilchen mit kleinerer Geschwindigkeit erfolgt, als das Gefrieren des Dispersionsmittels. Infolgedessen können die Teilchen vorübergehend voneinander durch dünne Eismembranen getrennt zwischen den feinen Eiskristallen in homogener Verteilung bleiben und sie werden erst nachträglich infolge der Umkristallisation und Vergröberung der Eiskristalle ausgeschieden. Dies ist nicht der Fall bei den Solen, deren Teilchen stark entladen und dehydratisiert sind. In solchen, sehr unstabilen Solen geht die Aggregation der Teilchen mit so grosser Geschwindigkeit vor sich, dass ein weitgehend beständiges System bereits während des Gefrierens zustande kommt. Dies findet man bei den Berlinerblausolen bei jeder Stabilisatorkonzentration, sowie bei den mit kleinen Elektrolytmengen stabilisierten Eisenhydroxydsolen, die beim Gefrieren irreversibel koagulieren. Dass sich bei den Berlinerblausolen keine solche Konzentrationszone des Stabilisators feststellen lässt, in der die Frostkoagulation mit messbarer Geschwindigkeit verläuft, ist auf den hydrophoben Charakter dieser Sole zurückzuführen. Dafür spricht auch die Feststellung, dass die aus den übrigens stabilen Berlinerblausolen durch Ultrafiltration isolierten Niederschläge in elektrolytfreiem Zustand schnell

altern, ihre Peptisierbarkeit binnen kurzer Zeit in grossem Masse abnimmt, während die Eisenhydroxydgele längere Zeit hindurch leicht peptisiert werden können.

b) *Der Einfluss des mehrmaligen Gefrierens* ist dem Wesen nach derselbe, wie jener der Gefrierdauer. Die Sole hoher Stabilität koagulieren selbst nach vielmaligem Gefrieren nicht aus. Die Sole, die auf Einwirkung eines einmaligen Gefrierens nicht koagulieren, flocken auch auf mehrmaliges Gefrieren nicht aus. (Vgl. Tab. III und IV.) In dieser Hinsicht verhalten sich die hochstabilen Eisenhydroxyd- und Berlinerblausole gleichartig. Bei den Solen aber, die schon beim einmaligen Gefrieren partiell koagulieren, zeigt sich ein Unterschied zwischen den Eisenhydroxyd- und Berlinerblausolen. Während nämlich bei den Eisenhydroxydsolen mittlerer Stabilität der Koagulationsgrad durch mehrmaliges Gefrieren zunimmt, hat das mehrmalige Gefrieren bei den koagulierbaren Berlinersolen keinen wesentlichen Einfluss auf den Koagulationsgrad. Im Falle

Tabelle III

Einfluss des mehrmaligen Gefrierens auf die Ferrihydroxydsole verschiedener Stabilität

(+bedeutet das Auftreten der partiellen irreversiblen Koagulation)

Zugesetzte $FeCl_3$-Menge in Millimol/L	Zahl des Gefrierens					
	1	2	3	4	5	10
1,6	—	—	—	—	—	—
4,0	—	—	—	—	—	—
Zugesetzte NH_4OH-Menge in Millimol/L						
0,0	—	—	—	—	+	+
0,8	—	+	+	+	+	+
2,0	+	+	+	+	+	+

Tabelle IV

Einfluss des mehrmaligen Gefrierens auf die Berlinerblausole verschiedener Stabilität

(+bedeutet das Auftreten der partiellen irreversiblen Koagulation)

Zugesetzte $K_4(Fe[CN[_6)$-Menge in Millimol/L	Zahl des Gefrierens					
	1	2	3	4	5	10
0,30	—	—	—	—	—	—
1,30	—	—	—	—	—	—
Zugesetzte $FeCl_3$*-Menge in in Millimol/L*						
0,00	—	—	—	—	—	—
0,10	+	+	+	+	+	+
0,20	+	+	+	+	+	+

partieller Flockung erhöht ein weiteres Gefrieren den Koagulationsgrad nicht mehr. Es folgt aus diesen Feststellungen, dass sich *die hydrophilen Sole geeigneter Stabilität durch mehrmaliges Gefrieren fraktionieren lassen, was bei den hydrophoben Solen infolge der allzu grossen Empfindlichkeit gegenüber der Kältewirkung nicht möglich ist.*

c) *Der Einfluss der Gefriertemperatur*

Um den Einfluss der Temperatur auf die Zustandsänderung der Sole zu untersuchen, haben wir parallele Solproben bei —15° C gefrieren gelassen und nach vollkommenem Durchfrieren hielten wir die eine Probe weitere vier Stunden lang bei —15° C und legten die andere Probe gleichfalls für vier Stunden in flüssige Luft. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen V und VI zusammengestellt.

Tabelle V

Einfluss der Gefriertemperatur auf die Berlinerblausole verschiedener Stabilität

Zugesetzte $FeCl_3$-Menge in Millimol/L	Konzentration der Sole nach dem Gefrieren und Wiederauftauen Berlinerblau g/100 ml	
	—15°	—180°
0,00	0,25	0,25
0,10	0,09	0,11
0,16	0,01	0,01
0,20	0,00	0,00

Tabelle VI

Einfluss der Gefriertemperatur auf die Ferrihydroxydsole verschiedener Stabilität

Zugesetzte NH_4OH-Menge in Millimol/L	Konzentration der Sole nach dem Gefrieren und Wiederauftauen Fe_2O_3 g/100 ml	
	—15°	—180°
0,0	0,28	0,28
2,0	0,28	0,28
2,3	0,28	0,27
2,6	0,07	0,08
3,0	0,03	0,02
4,0	0,00	0,00

Wie zu ersehen, scheint die Gefriertemperatur auf das Verhalten der Sole von keinem wesentlichen Einfluss zu sein, falls die bei höherer Temperatur gefrorenen Sole auf niedrigere Temperatur abgekühlt werden.

d) *Der Einfluss der Kühlgeschwindigkeit.* Um den Einfluss dieses Faktors zu untersuchen, haben wir drei verschiedene Kühlgeschwindigkeiten angewendet. Die langsamste Kühlung erfolgte beim Gefrieren in dem Luftraum eines Kühlschranks bei —15° C. Die zum vollkommenen Durchfrieren der Sole erforderliche Zeit betrug etwa 90 Minuten. Im Alkohol bei —15° C erfolgte das vollkommene Gefrieren etwa nach 15 Minuten und in flüssiger Luft trat das Gefrieren innerhalb 1 Minute ein. Bei der Anwendung der flüssigen Luft wurden die gefrorenen Proben gleichfalls in dem Kühlschrank bei einer Temperatur von —15° C untergebracht und die Sole 4 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Auftauen wurde die Konzentration der auszentrifugierten Sole bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen VII und VIII zusammengestellt.

Tabelle VII

Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf die Ferrihydroxydsole verschiedener Stabilität

Zugesetzte NH_4OH-Menge in Millimol/L	Konzentration der Sole nach dem Gefrieren und Wiederauftauen Fe_2O_3 g/100 ml		
	Gefrieren im Luftraum —15°C	Gefrieren im Alkohol —15°C	Gefrieren in flüssiger Luft
0,0	0,28	0,28	0,28
2,0	0,28	0,28	0,28
2,3	0,28	0,28	0,28
2,6	0,07	0,13	0,21
3,0	0,03	0,05	0,14
4,0	0,00	0,00	0,00

Tabelle VIII

Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf die Berlinerblausole verschiedener Stabilität

Zugesetzte $FeCl_3$-Menge in Millimol/L	Konzentration der Sole nach dem Gefrieren und Wiederauftauen Berlinerblau g/100 ml		
	Gefrieren im Luftraum —15° C	Gefrieren im Alkohol —15° C	Gefrieren in flüssiger Luft
0,00	0,25	0,25	0,25
0,16	0,09	0,10	0,14
0,16	0,01	0,01	0,02
0,20	0,00	0,00	0,00

Es ist aus den angegebenen Zahlwerten zu ersehen, dass die Geschwindigkeit der Kühlung einen nachweisbaren Einfluss auf die Koagulierbarkeit nur

bei den Solen kleinerer Stabilität ausübt. Der Einfluss äussert sich darin, dass je grösser die Kühlgeschwindigkeit, um so kleiner die auszentrifugierbare, d. h. koagulierte Menge des dispersen Anteils ist. Dieser Effekt hängt offenbar mit der Geschwindigkeit der Eiskristallbildung zusammen und steht mit dem Befund, dass die eingefrorenen Sole mittlerer Stabilität eine mit Strukturänderung verknüpfte Alterung zeigen, in voller Übereinstimmung.

Die Kühlgeschwindigkeit — wie sich dies u. a. bei den Eisenhydroxydsolen sehr deutlich beobachten lässt — beeinflusst auch die Morphologie des Koagulums. Die Teilchen der durch langsame Kühlung entstehenden Niederschläge zeigen eine unregelmässige Form, während in den Suspensionen derjenigen Niederschläge, die aus den durch schnelle Kühlung gefrorenen Sole dargestellt werden, nebst Teilchen unregelmässiger Form, in grosser Anzahl längliche Plättchen und Stäbchen zu beobachten sind. Solche Suspensionen zeigen zugleich sehr deutlich auch den bekannten Schliereffekt.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde der Einfluss der »Tieftemperaturbedingungen« auf das Verhalten der Sole beim Gefrieren untersucht. Die Untersuchungen wurden mit Eisenhydroxyd- und mit Berlinerblausolen verschiedener Stabilität ausgeführt.

2. Es wurde festgestellt, dass die Gefrierdauer (die Zeitdauer, während welcher das Sol bei konstanter Temperatur gehalten wird) bei den hochstabilen (nicht koagulierbaren) und bei den irreversibel koagulierbaren Solen keinen Einfluss auf die koagulierte Menge hat. Die Sole, die beim Gefrieren reversibel koagulieren, wie solche die Eisenhydroxydsole mittlerer Stabilität sind, zeigen im gefrorenen Zustande eine Alterung, die sich darin äussert, dass der Koagulationsgrad im Laufe der Zeit zunimmt. Der Alterungseffekt ist auf die Umkristallisation und Vergröberung der Eiskristalle zurückzuführen.

3. Der Einfluss des mehrmaligen Gefrierens ist dem Wesen nach derselbe, wie der der Gefrierdauer. Durch mehrmaliges Gefrieren lässt sich der Koagulationsgrad nur bei Solen erhöhen, die im gefrorenen Zustande eine zeitliche Strukturänderung (Alterung) erleiden. Die alternden Sole lassen sich durch mehrmaliges Gefrieren fraktionieren.

4. Die Endtemperatur des Gefrierens hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Frostkoagulation.

5. Die Geschwindigkeit der Kühlung hat bei den beim Gefrieren koagulierenden Solen insofern einen Einfluss, dass je grösser die Kühlgeschwindigkeit, um so kleiner die koagulierte Menge des dispersen Anteils ist. Die Kühlgeschwindigkeit beeinflusst in manchen Fällen, wie z. B. bei den Eisenhydroxydsolen auch die Morphologie der ausgeflockten Niederschläge.

LITERATUR

Zusammenfassende Literatur: H. LEICHTER: Kolloid-Z. **117**, 111 (1950); **125**, 57 (1952). — Vgl. auch: O. BOBERTAG, K. FEIST und H. W. FISCHER: Ber. **41**, 3673 (1908). — A. GUTTBIER und F. FLURY: Ber. **41**, 4259 (1908). — A. GUTTBIER, F. FLURY und FR. HEINRICH: Kolloid-Z. **29**, 161 287 (1921). — S. J. DJATSCHOWSKY: Kolloid-Z. 54, 278 (1930). — A. LOTTERMOSER und F. LANGENSCHEIDT: Kolloid-Z. **58**, 336 (1932). — A. LOTTERMOSER und G. SCHMOLE: Kolloid-Z. **89**, 328 (1939).

ВЛИЯНИЕ НИЗКЫХ ТЕМПЕРАТУР НА СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ II.

Влияние условий вымораживания на свойства золей

А. Бузаг и *Ш. Рорзетцер*

(Кафедра коллоидной химии и коллоидной технологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 18 февраля 1956 г.

Резюме

1. Исследовано влияние условий вымораживания на свойства золей. Исследования велись с золями гидроокиси железа и берлинской лазури разной стабильности.

2. Установлено, что время вымораживания (т. е. время, в течение которого золь держалась в вымороженном состоянии) не влияет на степень коагуляции золей высокой стабильности и на золи, коагулирующиеся необратимо. Те золи, которые при вымораживании коагулируются обратимо (как, напр., золи гидроокиси железа средней стабильности), в вымороженном состоянии стареют. Это выражается в том, что степень коагуляции увеличивается со временем. Это действие основывается на возрастании и перекристаллизации кристаллов льда.

3. Многократное вымораживание влияет, по существу, таким же образом, как время вымораживания. В случае многократного вымораживания степень коагуляции возрастает только при таких золях, при которых в вымороженном состоянии имеет место изменение структуры (старение). Стареющие золи могут быть фракционированы путем многократного вымораживания.

4. Конечная температура вымораживания не влияет существенно на степень коагуляции золей.

5. Степень коагуляции золей зависит от скорости охлаждения. При увеличении скорости охлаждения количество коагулята уменьшается.

THE INFLUENCE OF FREEZING TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF COLLOIDS, II.

The effect of the conditions of deep freezing on the behaviour of colloid solutions

A. Buzágh and *S. Rohrsetzer*

(Institute of Colloid Chemistry and Colloid Technology, L. Eötvös University, Budapest)

Received February 18, 1956

Summary

1. The effect of the conditions of deep freezing on the behaviour of sols was studied. The investigations were carried out with iron hydroxide and Prussian blue sols of different stability.

2. It was proved that the duration of freezing (the length of time during which the sol is maintained at a constant temperature) does not affect the coagulated quantity at extremely stable (not coagulable) or at irreversibly coagulable sols. The sols — such as iron hydroxide sols of medium stability — reversibly coagulating during freezing, will, when in frozen state, exhibit a change of ageing in that, the degree of coagulation increases with time. The recrystallisation and the increase in the size of the ice crystals are responsible for this change.

3. Repeated freezings have obviously the same effects as the duration of freezing. Accordingly, repeated freezing increases the degree of coagulation only at sols which suffer during freezing a structural change with time. Sols suffering such changes may be fractionated by repeated freezing.

4. The terminal temperature of freezing has no appreciable effect on freeze coagulation.

5. The rate of freezing affects sols which coagulate during freezing in that the higher the rate of freezing the smaller the coagulated quantity of the dispersed portion. In certain cases, as with iron hydroxide sols, also the morphology of the flocculated precipitates depends on the rate of freezing.

Prof. Dr. Aladár Buzágh, Budapest, VIII., Puskin u. 11—13.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat a nyomdába érkezett: 1956. IX. 8. — Terjedelem: 12,40 (A/5) ív, 43 ábra

40612/57 — Akadémiai nyomda, V., Gerlóczy utca 2. — Felelős vezető: Puskás Ferenc

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

The Acta Chimica appear in parts of varying size, making up one volume.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultura*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI., Magyar Ifjúság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction 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 de 110 forints par volume.

Ou peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultura*» (Budapest VI., Magyar Ifjúság útja 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу :

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultura*» (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

36,— Ft

INDEX

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

J. Bitskei: Oxydimetrische Titrationen in alkalischen Lösungen — *Й. Бичкеи:* Оксидиметрические титрования в щелочной среде 313

J. Bitskei: Bestimmung des Wasserstoffperoxyds neben Oxalsäure — *Й. Бичкеи:* Определение перекиси водорода в присутствии щавелевой кислоты 327

T. Török: Auswertegerät für Spektralanalyse — *Т. Тёрёк:* Механизм для оценки спектра 357

M. K. Mikhailov: A Study of Polyphenols in Tobacco by Paper Chromatography, I. Flavone Derivatives — *М. К. Михайлов:* Исследование полифенолов табака методом бумажной хроматографии. I. Производные флавонов 421

PHYSIKALISCHE CHEMIE – PHYSICAL CHEMISTRY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Á. Kiss: Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit elektrostatischen Bindungen — *А. Киши:* О механизме поглощения света комплексами с электростатической связью 373

Z. G. Szabó and *D. Gál:* On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, I. General Remarks. Experimental Technique — *З. Г. Сабо* и *Д. Гал:* Исследование кинетики окисления углеводородов, I. Общие замечания. Экспериментальная методика 387

Z. G. Szabó and *D. Gál:* On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, II. The Non-catalyzed Oxidation of Ethane — *З. Г. Сабо* и *Д. Гал:* Исследование кинетики окисления углеводородов. II. Некаталитическое окисление этана .. 395

I. Sugár: Eine neue Dispersionstechnik zur Herstellung von elektronenmikroskopischen Präparaten — *И. Шугар:* Новая дисперсионная техника для приготовления электронномикроскопических препаратов 413

A. Buzágh und *S. Rohrsetzer:* Über den Einfluss der Tieftemperatur auf die Eigenschaften der Kolloide, I. Über den Einfluss des Gefrierens auf die Stabilität der Sole — *А. Бузаг* и *Ш. Рорзецер:* Влияние вымораживания на свойства коллоидов. I. Влияние вымораживания на стабильность золей 427

A. Buzágh und *S. Rohrsetzer:* Über den Einfluss der Tieftemperatur auf die Eigenschaften der Kolloide, II. Über den Einfluss der Tieftemperaturbedingungen auf das Verhalten der Kolloidlösungen — *А. Бузаг* и *Ш. Рорзецер:* Влияние низких температур на свойства коллоидов. II. Влияние условий вымораживания на свойства золей 447

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

M. Bodánszky: Synthese von Peptiden durch Aminolyse von Nitrophenylestern — *М. Бодански:* Синтез пептидов путем аминолиза нитрофенолового эфира ... 335

J. Nyilasi: Biuretreaktion der Proteine, VI. Prüfung der Racemisation von verschiedene Kupfermengen enthaltenden Gliadin-Biuretkomplexen — *Й. Ньилаши:* О биуретогой реакции белков. VI. Исследование рацемизации глиадин-биуретового комплекса, содержащего различное количество меди 347

J. Nyilasi: Mikrobiologische Untersuchung der Protein-Racemisation, III. Racemisation des Gliadins — *Й. Ньилаши:* Микробиологическое исследование рацемизации белков. III. Рацемизация глиадина 353

G. Zemplén, L. Mester und *E. Móczár:* Über die Synthese von Glykogenkwanin — *Г. Земплен, Л. Мештер* и *Э. Моцар:* Синтез глыкогенкванина 369