ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

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

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 16. FASCICULUS 1.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1958

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

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

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

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, 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 belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (Budapest V. Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI. Népköztársaság 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. Népköztársaság útja 21. Bankkonto No. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

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

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 16.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1958

INDEX

Acta Chim. Hung.

Tomus 16.

BÁTHORY, J. s. FREUND, M. 51

BEKE, D., HARSÁNYI, K. und KORBONITS, D.: Eine neue Isochinolinringschluß-Reaktion, II. Eine neue Synthese und einige chemische Umsetzunges des Norkotarnins ... 439

BOGNÁR, J. and NAGY, L.: Volumetric Determination of Zinc by Potassium Iron(II) Cyanide, with the Use of Reversible Redox-adsorption Indicators 1

BRUCKNER, V. s. VAJDA, T. 215

CHOLNOKY, L., GYÖRGYFY, K., NAGY, E. und PÁNCZÉL, M.: Untersuchungen über die Carotinoid-Farbstoffe, III. Die Farbstoffe des gelben tomatenförmigen Paprikas *(Capsicum annuum* var. *lycopersiciforme flavum)* 227

CSŰRÖS, Z., GÉCZY, I. and KERESZTÉLY, T.: Investigations on Catalysts, XVIII. Changes in the Order of Reaction, with Respect to the Acceptor, during Catalytic Hydrogenation 91

CSŰRÖS, Z., GÉCZY, I. and MORGÓS, I.: Investigations on Catalysts, XIX. Changes in the Sorption of Hydrogen as a Function of the Quantity of Catalyst and Carrier 301

DÉRI, M. s. KONCZ-DÉRI, M. 71

DUŠINSKÝ, G.: Die polarographische und oszillopolarographische Bestimmung des Brucins 351

ERDEY-GRÚZ, T. und MAJTHÉNYI, L.: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, II. Überführungszahlen von HCl, KOH, KF und KCl in Gemischen aus Wasser und Methanol bei Temperaturen von 5 bzw. 25 °C 417

ÉRDI, M. s. FREUND, M. 51

FARKAS, L. s. ZEMPLÉN, G. 445

FODOR, J. s. HAJÓS, Z. 291

FÖLDES, P.: Examination of Perforated Plates of Rectifying Columns 321

FÖLDESI, I. s. GÁL, GY. 279

FÖLDI, A. s. FÖLDI, Z. 185

FÖLDI, T. s. FÖLDI, Z. 185

FÖLDI, Z., FÖLDI, T. and FÖLDI, A.: Chelates and Conformation of Cinchona Bases 185

FREUND, M., BÁTHORY, J. und ÉRDI, M.: Entparaffinierung von Mineralölprodukten durch extraktive Kristallisation (russisch) 51

GÁL, D., GALIBA, I. and SZABÓ, Z. G.: Slow and Cold-flame Oxidation of Acetaldehyde and Effect of Ethane on this Oxidation 39

GÁL, D. and SZABÓ, Z. G.: On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons,
VIII. Remarks on the Induction Period and on the Existence of Steps in Oxidation Processes 13
IX. Conditions of the Transition of Degenerated Explosions into Real Explosions 21
X. Formal Kinetical Study and Mechanism of Cold Flames 29

GÁL, GY., FÖLDESI, I. and KRASZNAI, E.: Role of Halogen Aluminium Alcoholates in the MEERWEIN—PONNDORF—VERLEY Reduction, V. Reduction of α-Oximinoketones 279

GÁL, GY. and KRASZNAI, E.: Stability of Halogen Aluminium Alcoholates 369

GALIBA, I. s. GÁL, D. 39

GÉCZY, I. s. CSŰRÖS, Z. 301

GERECS, Á. und WINDHOLZ, M.: Über Synthesen mit Tetrahydrofurfurylalkohol, III... 363

GYENES, I., MIZSEI, A. and SZABÓ, L.: Colour Tests and Determination of Noradrenalone Hydrochloride in Non-aqueous Medium in the Presence of Adrenalone Hydrochloride 389

GYÖRGYFY, K. s. CHOLNOKY, L. 227

HAJÓS, A. und KOLLONITSCH, J.: Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols, VI. Nebenreaktion bei der Reduktion nach MEERWEIN von 1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-3-oxy-propanon-1 461

HAJÓS, Z. and FODOR, J.: Inhibition of the Fading of Dyes, II. 291
HARSÁNYI, K. s. BEKE, D. 439
HERÉDY, L. s. NÁDASY, M. 205
KARCZAG (WILHELMS), A. s. KOVÁCS, J. 141
KERESZTÉLY, T. s. CSŰRÖS, Z. 91
KLIVÉNYI, É. s. VINKLER, E. 247
KLIVÉNYI, F. s. VINKLER, E. 247
KOLLONITSCH, J. s. HAJÓS, A. 461
KONCZ-DÉRI, M., MILLNER, J. and WALDHAUSER, I.: Iron Oxide-base Semi conductors of Spinel Structure, II. 71
KORBONITS, D. s. BEKE, D. 439
KOVÁCS, J. und KARCZAG (WILHELMS), A.; Über die trans-trans-Raumstruktur der Dimerisierungsprodukte einiger Propenylphenoläther 141
KRASZNAI, E. s. GÁL, GY. 279, 369
LAKATOS, B. s. TÓTH, A. 251
MAJTHÉNYI, L. s. ERDEY-GRŰZ, T. 417
MATOLCSY, K.: Analysis of Peak Loads of Catalytic Combustion Reactors 103
MILLNER, J. s. KONCZ-DÉRI, M. 71
MIZSEI, A. s. GYENES, I. 389
MORGÓS, J. s. CSŰRÖS, Z. 301
NÁDASY, M., RÁSKAI, B. und HERÉDY, L.: Gewinnung von Pyridin und Pyridinhomologen aus Natriumphenolatlösungen 205
NAGY, E. s. CHOLNOKY, L. 227
NAGY, L. s. BOGNÁR, J. 1
NAGY, Z. and PÓLYIK, E. N.: Separation of Germanium by Paper Chromatography. Evaluation of Chromatograms 9
NYILASI, J.: Über den Kupferkomplex der Äthylendiamintetraessigsäure 131
PÁNCZÉL, M. s. CHOLNOKY, L. 227
PAULIK, F. und WELTNER, M.: Über die derivative thermogravimetrische Analyse von Torfen und Torfbestandteilen 159
PÓLYIK, E. N. s. NAGY, Z. 9
PRISTAVU, C. s. RIPAN, R. 83
RAKUSA, R. s. ZEMPLÉN, G. 445
RÁSKAI, B. s. NÁDASY, M. 205
RIPAN, R. et PRISTAVU, C.: Étude physico-chimique sur la solution aqueouse de l'acide métatungstique $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$ 83
SAJÓ, I.: Der Komplex des fünfwertigen Vanadiums mit Äthylendiamin-Tetraessigsäure 115
SOLYMOSI, F.: Analytical Applications of the Reaction between Sodium Arsenite and Iron(III)cyanide Catalyzed by Osmium Tetroxide 267
SURYANARAYANA, C. V. and VENKATESAN, V. K.: A New Viscosity Relationship in Highly Concentrated Aqueous Solutions of Silver Nitrate and Sodium Nitrate 149
Physico-chemical Indication of Interactions in Electrolyte Solutions by the New Viscosity Relationship,
I. Aqueous Solutions of Ammonium Nitrate 339
II. Aqueous and Non-aqueous Solutions of Lithium Nitrate 345
Variation of Viscosity with Temperature of Highly Concentrated Aqueous Solutions of Some Strong Electrolytes 451
SZABÓ, L. s. GYENES, I. 389
SZABÓ, Z. G. s. GÁL, D. 13, 21, 29, 39
SZEBÉNYI, I. s. VARGA, J.: 193
TETTAMANTI, K. and USKERT, A.: Extraction Methods Using an Immobilized Phase. Part I. Immobilization of the Aqueous Phase with Regenerated Cellulose 379
TOLDY, L.: Über Untersuchungen mit Tomatidin,
I. Einige Reaktionen der Seitenkette 403
II. Steroidsynthesen mit Tomatidin als Ausgangsmaterial 411
TÓTH, A. and LAKATOS, B.: Investigations on the Apparent Volume of the Solid Phase of Centrifuged Precipitates, III. Rapid Analysis of Sulphates by Measuring the Volume of Centrifuged Precipitates of Barium Sulphate 251
USKERT, A. s. TETTAMANTI, K. 379
VAJDA, T. und BRUCKNER, V.: Umwandlung der Asparaginsäure zur Poly-asparaginsäure gemischten Bindungstyps 215
J. VARGA and I. SZEBÉNYI: Catalytic Hydrogenation of Cracked Petroleum Distillates of Hungarian Origin 193

VENKATESAN, V. K. s. SURYANARAYANA, C. V. 149, 339, 345, 451
VINKLER, E., KLIVÉNYI, F. und KLIVÉNYI, É.: Über die Reaktion aromatischer Thiolsulfinsäureester mit dem Grignardreagens. Über die Darstellung einiger Salze aromatischer Sulfensäuren (Vorläufige Mitteilung) 247
WALDHAUSER, I. s. KONCZ-DÉRI, M. 71
WELTNER, M. s. PAULIK, F. 159
WINDHOLZ, M. s. GERECS, Á. 363
ZEMPLÉN, G., FARKAS, L. und RAKUSA, R.: Über die Struktur und eine neue Synthese des Scutellareins 445

СОДЕРЖАНИЕ

Acta Chim. Hung.

Tomus 16.

Батори, Й. см. *Фрёйнд, М.* 51

Беке Д., Харшани К. и *Корбонич Д.*: Новая реакция замыкания изохинолинового кольца, II. Новый синтез и химические превращения норкотарнина (6,7-метилендиокси-8-метокси-3,4-дигидро-изохинолина) 439

Богнар Я. и *Надь Л.:* Объемный метод определения цинка гексацианo-железо(2)-кислым калием в присуэттвии обратимых окислительно-восстановительных адсорпционных индикаторов 1

Брукнер, В. см. *Вайда, Т.* 215

Вайда, Т. и *Брукнер, В.:* Превращение аспарагиновой кислоты в полиаспарагиновую кислоту смешанного типа связи 215

Вальдхаузер, И. см. *Конц-Дэри, М.* 71

Варга, Й. и *Себеньи, И.:* Каталитическое гидрирование венгерских крекированных соляровых дестиллатов 193

Венкатесан, В. К. см. *Сурианарараяна, Ц. В.* 149, 339, 345, 451

Велтнер, М. см. *Паулик, Ф.* 159

Виндхольц, М. см. *Гереч, А.* 363

Винклер, Э., Кливени, Ф. и *Кливени, Э.:* Реакция ароматической эфиров тиолсульфиной кислоты с реактиве гриньяра. Приготовление нескольной соль ароматической сульфеновой кислот (предварительное сообщение) 247

Гал, Д. и *Сабо, З. Г.*: Исследования по кинетике окисления углеводородов, VIII. Некоторые замечания к вопросам индукционного периода и с тупенчатнов процессов окисления 13

IX. Условие перехода вырожденного взрыва в истинный взрыв 21

X. Формально-кинетический анализ и механизм холодных пламен 29

Гал, Д., Галиба, И. и *Сабо, З. Г.:* Медленное и холодно-пламменное окисление ацетальдегидра и действие этана на такию реакцыь 39

Гал, Дь. и *Краснаи, Э.*: Стабильность галоидоалкоголятов алюминия 369

Гал, Дь., Фёльдеши, И. и *Краснаи, Э.*: Роль галоидоалкоголятов алюминия при восстановлении методом Мервейна—Пондорфа—Верли, V. Восстановление α-оксиминокетонов 279

Галиба, И. см. *Гал, Д.* 39

Гереч, А. и *Виндхольц, М.*: Синтезы из тетрагидрофурфурилового спирта, III. 363

Геци, И. см. *Чюрёш, З.* 91, 301

Дери, М. см. *Конц-Дери, М.* 71

Душински, Г.: Полярографическое и осциллополярографическое определение брущина 351

Дьенеш, И., Мижеи, А. и *Сабо, Л.:* Цветная реакция и определение хлоргидрата норадреналона в безводной среде в присутствии хлоргидрата адреналона 389

Дьердьфи, К. см. *Челноки, Л.* 227

Земплен, Г., Фаркаш, Л. и *Ракуша, Р.:* Строенние и новый синтез скутеллареина 445

Карцаг (Вильхельмс), А. см. *Ковач, Й.* 141

Керестель, Т. см. *Чюрёш, З.* 91

Кливени, Ф. см. *Винклер, Э.* 247

Кливени, Э. см. *Винклер, Э.* 247

Ковач, Й. и *Карцаг (Вильхельмс), А.:* О транс-транс строении продуктов димеризации нескольких пропениловых эфиров фенола 141

Коллонич, Й. см. *Хайош, А.* 461

Конц-Дери, М., Миллнер, Й. и *Вальдхузер, И.:* Полупроводники железоокисной основы с строением типа шпинеля, II. 71

Корбонич, Д. см. *Беке, Д.* 439
Краснаи, Э. см. *Гал, Дь.* 279, 369
Лакатош, Б. см. *Тот, А.* 251
Майтени, Л. см. *Эрдеи-Груз, Т.* 417
Матолчи, К.: Анализ обслуживаемости каталитических сжигательных оборудований 103
Миллнер, Й. см. *Конц-Дери, М.* 71
Мижеи, А. см. *Дьенеш, И.* 389
Моргош, Й. см. *Чюреш, З.* 301
Надаши, М., Рашкаи, Б. и *Хереди, Л.:* Извлечение пиридина и гомологов пиридина из растворов фенолата натрия 205
Надь, З. и *Пойик, Э.:* Разделение германиня (IV) хроматографией на бумаге. Оценка хроматограммы 9
Надь, Л. см. *Богнар, Й.* 1
Надь, З. см. *Чольноки, Л.* 227
Нилаши, Я.: О медном комплексе этилендиаминтетрауксусной кислоты 131
Панцел, М. см. *Чольноки, Л.* 227
Паулик, Ф. и *Велтнер, М.:* Изучение торфа и компонентов торфа методом дифференциальной термогравиметрии 159
Пойик, Э. см. *Надь, З.* 9
Приставу, С. см. *Рипан, Р.* 83
Ракуша, Р. см. *Земплен, Г.* .....
Рашкаи, Б. см. *Надаши, М.* 205
Рипан, Р. и *Приставу, Ц.:* Физико-химические исследования водного раствора метавольфрамной кислоты $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$ 83
Сабо, Л. см. *Дьенеш, И.* 389
Сабо, З. Г. см. *Гал, Д.* 13, 21, 29, 39
Себеньи, И. см. *Барта, Й.* 193
Сурианарайана, Ц. В. и *Венкатесан, В. К.:*
Новые зависимости вязкости в водных растворах нитрата серебра и натрия высокой концентрации 149
Физико-химическое обнаружение взаимодействий, происходящих в электролитах с помощью новой зависмости вязкости
I. Водные растворы нитрата аммония 339
II. Водные и неводные растворы нитрата литии 345
Изменение вязкости с температурой в очень концентрированных растворах некоторых сильных электролитов 451
Теттаманти, К. и *Ушкерт, А.:* Экстракционные операции с неподвижной фазой, I. Закрепление водной фазы регенерированной целлюлозой 379
Тольди, Л.: Исследования с томатидином,
I. Несколько реакций боковой цепи 403
II. Стероидные синтезы исходящие из томатидина 411
Тот, А. и *Лакатош, Б.:* Исследования по объему осанков, полученных путем центрифугирования, III. Скоростный анализ сульфатов на основе измерения объема осадка, полученного путем центрифугирования преципитата сульфата барии 251
Ушкерт, А. см. *Теттаманти, К.* 379
Фаркаш, Л. см. *Земплен, Г.* 445
Фодор, Й. см. *Хайош, З.* 291
Фёльдеш, П.: Исследование ситчатых ректификационных тарелок. Влияние физико-химических свойств разделяемых смесей и скорости пара на перенос вещества и эффективность тарелки 321
Фёльдеши, И. см. *Гал, Дь.* 279
Фёльди, А. см. *Фёльди, З.* 185
Фёльди, З., Фёльди, Т. и *Фёльди, А.:* Хелаты оснований хинного дерева и их конформация 185
Фёльди, Г. см. *Фёльди, З.* 185
Фрёйнд, М., Батори, Й. и *Эрди, М.:* Карбамидная депарафинизация нефтепродуктов 51
Хайош, А. и *Коллонич, Я.:* Синтетические исследования в связи с хлорамфениколом, VI. Побочная реакция при восстановлении 1-п-нитрофенил-2-ацетамидо-3-окси-пропанона-1 по мервейну 461
Хайош, З. и *Фодор, Й.:* Торможение линьки красителей, II. 291
Харшани, К. см. *Беке, Д.* 439

Хереди, Л. см. *Надаши, М.* 205
Чолноки, Л., Дьердьфи, К., Надь, Э. и *Панцел, М.:* Изучение каротиноидных красящих веществ, III. Красящие вещества желтого томатообразного перца *(Capsicum annuum* var. *lycopersiciforme flavum)* 227
Чюрёш, З. Геци, И. и *Керестель, Т.:* Исследования с катализаторами, XVIII. Изменение порядка реакции акцептора в процессе каталитического гидрирования 91
Чюрёш, З., Геци, И. и *Моргош, Й.:* Исследования с катализаторами, XIX. Изменение сорпции H_2 в зависимости от катализатора и носителя 301
Шайо, И.: Комплекс пятивалентного ванадия с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТУ) 115
Шольмоши, Ф.: Применение в аналитике каталивированной осмиевым ангидридом реакции арзенита натрия с феррицианидом 267
Эрдеи-Груз, Т. и *Майтеньи, Л.:* О механизме движения ионов водорода и гидрокисля, II. Числа переноса HCl, KOH, KF и KCl в смесях метиловый спирт-вода при 5 и 25° C 417
Эрди, М. см. *Фрёйнд, М.* 51

VOLUMETRIC DETERMINATION OF ZINC BY POTASSIUM IRON(II) CYANIDE, WITH THE USE OF REVERSIBLE REDOXY-ADSORPTION INDICATORS

J. BOGNÁR and L. NAGY

(Institute of Chemistry II, Technical University of the Heavy Industries, Miskolc)

Received July 18, 1955*

At the GALETTI method of volumetric zinc determination [1] often applied in technical routine analysis, the end point of titration is observed by drop tests with uranyl nitrate [2] and, later on, with alkali molybdate [3], respectively. The dispute as regards the composition of precipitate formed with potassium iron(II) cyanide was decided in the earlier literature by the investigations of DE KONINCK and PROST [4], according to which at the beginning of titration a double salt forms in the reaction

$$3\ Zn^{++} + 2\ K^{+} + 2\ Fe(CN)_6^{4-} = K_2Zn_3\,[Fe(CN)_6]_2$$

According to later investigations of SAITO [5], the primary product is $Zn_2Fe(CN)_6$ which quickly and irreversibly converts into $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ in a mineral acidic medium. The end point of the first reaction can be observed by potentiometry in a slightly acetic acidic medium.

At the determination of zinc in zinc ores URBASCH [6] was the first in suggesting a method of indication which eliminates the disadvantages of the drop test. His method is based on the observation that a hot zinc solution, which contains some iron(III) salt and is neutral to methylorange, turns blue when potassium iron(II) cyanide is added, but this colour disappears after the precipitation of zinc. The end point particularly sharply appears when the test is slightly overtitrated (by 0,1—0,2 ml of standard solution), and the excess standard solution is titrated back with a neutral equivalent solution of zinc chloride until the blue colour is recovered. This blue colour is due to the formation of Prussian blue, otherwise the process of end point indication cannot be directly observed.**

*Presented May 24, 1957 by L. ERDEY.

**Investigations to clear up the mechanism of end point indication carried out in this Institute but so far not published were based upon the presumption that Prussian blue acts as a superficial acid-base indicator at the indication process progressing on the surface of the precipitate. This presumption seemed justified since, according to JELLINEK and KÜHN [7], Prussian blue is suitable for use as an indicator in acidimetry. Thus, the disappearance and formation, respectively, of Prussian blue may be due to the adsorption of OH^- and H^+ ions,

Owing to contradictory opinions as regards the accuracy of end point indication by potentiometry, careful critical examinations were conducted by BRENNECKE [9]. Besides, in connection with conductometric titration, JANDER, PFUNDT and SCHORSTEIN [10] demonstrated that conductometric curves show sharp inflexion points only in the case of back titration.

From the point of view of indication, the method of CONE and CADY [11] introduced a new principle in that end point indication by drop tests was replaced by "internal" indicators incorporated within the solution itself. Diphenylamine and diphenylbenzidine, suggested for this purpose act as redox indicators. In the presence of a $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ precipitate, minute amounts of potassium iron(II) cyanide provoke with the indicators a blue and bluish violet colour, respectively, which turns light yellowish green under the action of the first excess drop of iron(II) cyanide. When determinations are carried out by direct titration at room temperature, the precipitate would not show the theoretical composition, and a "false" end point appears. Therefore, a back titration method is proposed by KOLTHOFF and PEARSON [12], although direct titration at 60° yields satisfactory results in the presence of zinc amounts exceeding 25 mg. The presence of ammonium and sulphate ions is essential for securing fair colour transition, the presence of ammonium salts being definitely indispensable at titrations conducted at 60°. Solely when applying identical conditions can comparable values be obtained, in general.

The present investigations deal with two redox indicators of the group of triphenylmethane derivatives, namely xyleneblue VS (Bayer) and patentblue V.* Both proved to be suitable for the end point indication at the titration of zinc by potassium iron(II) cyanide. The mechanisms of indication are the same as with diphenylamine and diphenylbenzidine, respectively, although the action is closely correlated with adsorption by the surface of precipitates. The peculiar behaviour of both new indicators and the experimental conditions of titration differ from those of diphenylamine and diphenylbenzidine, respectively.

The neutral aqueous solutions of the redox indicators xyleneblue [13] and patentblue [14], respectively, are blue, turning yellow at acid concentrations exceeding 1 *N*. At acid concentrations below 1 *N*, greenish transition colours appear. On oxidation by permanganate or ceric sulphate, a red colour is observed. The chemical nature of the reversible colour change is so far not cleared

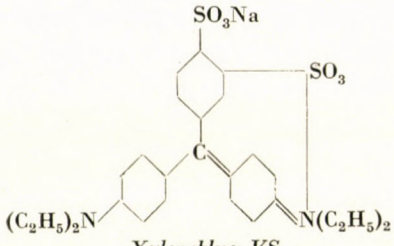
respectively. However, experimental results did not confirm this presumption. It seems more probable to interpret the mechanism of indication with the use of the equilibrium reaction

$$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] + K_4[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6] + K_3Fe(CN)_6$$

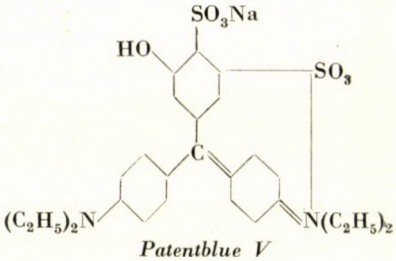
studied by MÜLLER and STANISCH [8], proving that in the case of excess zinc the equilibrium shifts to the left, whereas with excess iron(II) cyanide it shifts to the right, under formation of Prussian blue and Prussian white, respectively.

*From the point of view of structure, azurblue S (Gurr) is identical to patentblue V, with the difference, however, that the former is a calcium salt.

up yet. The transition potentials range 0,79 and 0,77 v., with respect to saturated calomel electrode.



Xyleneblue VS



Patentblue V

When the solution of a zinc salt is titrated with a solution of $K_4Fe(CN)_6$ under the previously described conditions, in the presence of xyleneblue or patentblue as indicators, then the liquid containing the precipitate will be red in the case of excess zinc, or green (greenish blue) in the case of excess iron(II) cyanide, according to whether the oxidized or reduced form of indicator is present. Simple sedimentation or filtration tests are satisfactory in proving whether the dye is absorbed by the surface of the precipitate in an oxidized or, with excess iron(II) cyanide, in a reduced form. It must be emphasized, however, that the process is by far not so simple that the oxidized form of the indicator is absorbed by the surface of precipitate, due to structural alterations. In the presence or in the absence of zinc salts, $K_3Fe(CN)_6$ is equally incapable of oxidizing indicators of high transition potential [the system iron(III) cyanide/iron(II) cyanide has a normal potential of+0,45 v.]. The oxidation and, respectively, colour change of indicators taking place in the presence of excess zinc, represent processes progressing in the surface of precipitated $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, *i. e.* adsorption has an essential role in these processes. On the basis of observations it seems justified to suggest that the redoxy potential of the redox systems changes under the action of adsorption forces. In this way, xyleneblue and patentblue may well be classified as redoxy adsorption indicators.*

The action of various factors on the activity of colour indicators was mostly studied at the titration of a zinc sulphate solution. As with other methods of zinc determination of this type, rather similar conditions were to be applied with the new indicators as well, in order to obtain congruent results. In connection with the experimental conditions of titration it appeared to be of interest to examine whether the titration can be carried out directly or by back titration, moreover, whether the concentrations of iron(III) cyanide and of indicators, temperature, acids, alien salts, mainly ammonium salts, and the degree of dilution affect end point indication.

*Similarly, xyleneblue and patentblue can be applied as redoxy adsorption indicators at the titration of silver and iodide ions, respectively, in the presence of minute amounts of free iodine [15, 16].

At the titrations, the following solutions of reagents were used:

0,025 *M* potassium iron(II) cyanide (should be free from Na_2CO_3). The solutions applied were not stored for more than 1—2 days.

0,05 *M* zinc sulphate solution prepared from zinc sulphate of analytical grade.

0,1 *M* potassium iron(III) cyanide, fresh prepared, stored for not more than 5 days.

0,1% aqueous solutions of xyleneblue VS and patentblue V, as indicators.

On considering the optimum action of various factors, it was found most practical to carry out titrations with the use of xyleneblue and patentblue as follows. The test solution containing a quantity of zinc not less than 10 mg is diluted to 50 ml, then 0,3 ml of iron(III) cyanide solution and 0,3 ml of indicator solution added and the solution titrated at room temperature to a "false" end point, then heated to boiling and further titrated to a sharp colour change.

The blue liquid turns red at the beginning of titration, when very small precipitate appears. As a general principle, the following should be kept in mind referring to the rate of addition of the measuring solution. The standard solution should be added at a moderate rate to allow time for the conversion of the jelly-like, transparent precipitate into a powder-like, opaque, quick sedimenting one. Namely, this process is of an essential importance from the point of view of a sharp indication of end point.

The following technique was introduced in this Institute. When 70—75% of the required standard solution are added to the solution, under continuous stirring, the titrating flask is allowed to stand for 1—2 minutes,* then titration is continued until the "false" end point is attained (some tenth of ml prior to the actual end point). On allowing the liquid again to stand for a while, until the former pinkish tint is recovered,** the solution is heated to boil and titration by dropwise addition is continued. When periods of standing in this way are inserted, the standard solution can be added at a quicker rate.

Titrations consecutively carried out yielded well reproducible results. The colour change from vivid pinkish to green is clearly observable and can be at any time readily repeated.

From a practical point of view, the titer of the iron(II) cyanide standard solution is usually adjusted with a solution which contains amounts of zinc nearly equal to those contained by the test solutions, under identical conditions. Although the absolute accuracy of titration does not seem to have any peculiar importance, it was deemed necessary to mention it here. Data of potentiometric titration were taken as standard values. According to the precise results of

*On standing, the previously mentioned change in the colloidal state of precipitate is clearly observable. When titrating smaller amounts of zinc also another phenomenon of interest is perceptible, namely, that in the course of conversion, the dye is transitionarily rejected from the surface of the precipitate. In this way, dye of reduction colour is present in the solution to be immediately re-adsorbed again, showing the oxidation colour. It must be noted that yet it is possible to subsequently cover the surface of fresh precipitate by the dye (oxidation colour !), whereas the powder-like form of precipitate cannot adsorb subsequently (the dye remaining as a solute with the reduction colour).

**Standing for 2—3 minutes is necessary. When titration is continued until a colour change occurs in the "false" end point, standing for a longer period is required to recover the earlier colour of the precipitate.

BRENNECKE [9], potentiometric titration gives lower values for zinc, the error ranging under the given experimental conditions —0,73% (in the case of duplicate tests the mean deviation from this error was ±0,1%).

Potentiometric titrations were conducted by adding to 20 ml of an approximately 0,05% solution of zinc sulphate, a quantity of 0,025 *M* iron(II) cyanide solution (slightly less than required) and 30 ml of water. On heating the solution, under mechanical stirring, to 65—75°, 0,3 ml of potassium iron(III) cyanide solution was added and titrated by the conventional technique. A platinum wire electrode served as indicator electrode, the potential of which was measured against a 0,1 *N* calomel electrode. The U-tube contained saturated potassium sulphate solution.

Owing to the rather slow process of potential equilibrium, about 30 minutes were required for a potentiometric titration prior to which a titration with colour indicators was carried out as well.

Table I

No.	Quantity of 0,025 *M* $K_4Fe(CN)_6$, ml consumed at		Δ %
	potentiometric titrations	titrations indicated by xyleneblue	
1	25,23	25,07	—0,6
2	25,25	25,07	—0,7
3	25,27	25,09	—0,7
4	25,27	25,10	—0,7
5	25,28	25,10	—0,7
6	28,00	27,85	—0,5
7	28,04	27,86	—0,6
8	25,05	24,86	—0,8
9	25,05	24,87	—0,6
10	25,06	24,89	—0,7

Table I shows values referring to xyleneblue. It appears that, considering the shifts of potentiometric end point, xyleneblue indicates earlier by 1,4%. Similar results were obtained with patentblue as well.

By changing the concentration of indicators, an appreciable shift of end point takes place. When *e. g.* 0,5, 1,0 and 1,5 ml of patentblue solution are applied, respectively, to 50 ml test solution of identical zinc content, the consumption of standard solution ranged 24,95, 24,88 and 24,76 ml, respectively. The quantity of potassium iron(III) cyanide solution, in turn, does not affect end point even if applied in a 5-fold excess.

On studying the effect of temperature, it was found that colour indicators already change their colour in the "false" end point and gradually show transition colours when the liquid is not boiled prior to the titration proper. If the test is heated to 60° only, the indicator indicates end point but its original colour is repeatedly recovered.

We succeeded in evolving another method at which titration is completed by back titration, to secure an extremely sharp end point. In this case, titration is carried out until attaining the "false" end point just as previously described in the direct method. Subsequently, the test solution is overtitrated by 0,1—0,3 ml, heated to 50—60°, and excess iron(II) cyanide back titrated with zinc sulphate appropriately adjusted. Back titration conducted in a too hot solution gives, in turn, less sharp end points. End points obtained by direct and back titration, respectively, proved to be completely identical.

The actions of strong acids (HCl, H_2SO_4) were also studied. In general, it is best to carry out titration in a neutral medium although direct titrations may be also carried out at pH 3 and back titrations at pH 2. At pH values below this limit, end points are unclear or not observable at all.

At the direct or indirect titration of 20 ml of 0,05 *M* zinc sulphate solution, end points are shifted in the presence of 2 g NaCl, 2 g K_2SO_4, 2 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, 1 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ or 0,05 g $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$, although the action of indicators is not suspended even in the presence of higher amounts of these salts. However, the sharpness of colour transition is much reduced by the presence of some tenth of milligrams of aluminium. It is quite obvious that ions of heavy metals reacting with iron(II) cyanide should not at all be present [6].

The effect of ammonium salts presents a problem of great practical importance since ammonium salts interfere with direct titration. Namely, on boiling the liquid, the indicator becomes desorbed and the pinkish tint of the liquid disappears. The action of indicators is, however, quite undisturbed in the presence of ammonium salts when the back titration method is applied, in that no shift of end points occurred when 50 ml of 0,05 *M* solution of zinc sulphate containing 2 g NH_4Cl or 0,50 g $(NH_4)_2SO_4$ was titrated by this technique. In the presence of ammonium salts, the solution should not contain strong acids in concentrations exceeding 0,01 *N*. In the presence of ammonium chloride, titration can be carried out at a quicker rate than with ammonium sulphate. It is a general experience that, from the point of view of indicator activity, the presence of chlorides proved to be more favourable than that of sulphates. A solution of zinc chloride can be titrated quicker and more readily than that of zinc sulphate. At the titration of solutions of zinc acetate and zinc nitrate, although there actually exists an adsorption oxidation effect, no end point is indicated by the tested dyes.

SUMMARY

The authors suggest the use of two triarylmethane dyes, xyleneblue VS and patentblue V (azurblue S, respectively), as indicators at the titration of zinc with potassium iron(II) cyanide. These indicators are adsorbed by the surface of precipitates during titration, and reliably indicate end points as redoxy indicators, in the presence of potassium iron(III) cyanide. Iron(III) cyanide, as a solute, proved to be incapable of oxidizing the dyes. Solutions of zinc sulphate or zinc chloride can be titrated directly or by back titration. In the first case, the test solution is heated to 100°, prior to attaining the end point, whereas in the second case a slight excess of standard solution is back titrated at 50—60°. In the presence of ammonium salts, only the latter technique is applicable. Both studied indicators act solely in neutral or slightly acidic solutions.

LITERATURE

1. M. Galetti : Z. anal. Chem. **4,** 213 (1865).
2. C. Fahlberg : Z. anal. Chem. **13,** 379 (1874).
3. H. Nissenson, W. Kettenbeil : Chem. Ztg. **29,** 951 (1905).
4. L. L. de Koninck, E. Prost : Z. angew. Chem. **9,** 460, 564 (1896).
5. S. Saito : C. **101,** I. 1010 (1930) ; **102,** II. 6 (1931) ; **106,** I. 192 (1935).
6. S. Urbasch : Chem. Ztg. **46,** 6, 29, 53, 97, 101, 125, 133, 138 (1922).
7. K. Jellinek, W. Kühn : Z. anorg. Chem. **138,** 81 (1924).
8. E. Müller, Th. Stanisch : J. prakt. Chem. **2,** 90, 131 (1914).
9. E. Brennecke : Z. anal. Chem. **86,** 175 (1931).
10. G. Jander, O. Pfundt, H. Schorstein : Angew. Chem. **43,** 507 (1930).
11. W. H. Cone, L. C. Cady : J. Am. Chem. Soc. **49,** 356 (1927).
12. I. M. Kolthoff, E. A. Pearson : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **4,** 147 (1932).
13. J. Knop : Z. anal. Chem. **85,** 253 (1931) ;
    J. Bognár, V. Nádler : Acta Chim. Hung. **10,** 51 (1956).
14. J. H. Yoe, G. B. Boyd : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **11,** 492 (1939) ; **12,** 399 (1940).
15. J. Bognár, O. Jellinek : Acta Chim. Hung. **10,** 125 (1956).
16. J. Bognár, L. Nagy : Acta Chim. Hung. **10,** 259 (1956).

DIE MASSANALYTISCHE BESTIMMUNG DES ZINKS MIT KALIUMEISEN(II)CYANID MITTELS REVERSIBLER REDOXY-ADSORPTIONSINDIKATOREN

J. BOGNÁR und L. NAGY

(Lehrstuhl No. II. für Chemie der Technischen Universität für die Schwerindustrie, Miskolc)

Eingegangen am 18. Juli 1955

Zusammenfassung

Es werden aus der Triarylmethangruppe zwei Farbstoffe : das Xylenblau VS und das Patentblau V (bzw. Azurblau S) als Indikatoren zur Titration von Zink mit Kaliumeisen(II)cyanid empfohlen. Die Indikatoren, die im Laufe der Titration durch der Fällungsoberfläche adsorbiert werden, zeigen in der Gegenwart von Kaliumeisen(III)cyanid als Redoxy-Indikatoren den Endpunkt an. In gelöstem Zustand ist das Ferricyanid nicht imstande die Farbstoffe zu oxydieren.

Die Titration von Zinksulfat-, oder Zinkchlorid-Lösungen kann entweder unmittelbar, oder aber durch Zurücktitration durchgeführt werden. Im ersten Falle wird die Probe vor dem Endpunkt auf 100° erhitzt, im letzteren dagegen der geringe Maßlösungüberschuß bei 50—60° zurückgemessen. In der Anwesenheit von NH_4-Salzen kann bloß das zweite Verfahren verwendet werden. Die Indikatoren wirken in neutralen bzw. schwach sauren Lösungen.

ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА ГЕКСАЦИАНО-ЖЕЛЕЗО(2)-КИСЛЫМ КАЛИЕМ В ПРИСУТСТВИИ ОБРАТИМЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АДСОРПЦИОННЫХ ИНДИКАТОРОВ

Я. БОГНАР и Л. НАДЬ

(Кафедра химии № II Технического университета тяжелой промышленности, г. Мишкольц)

Поступило 18 июня 1955 г.

Р е з ю м е

Для титрования цинка раствором гексациано-железо(2)-кислого калия авторы предлагают индикаторы ксилен-синий VS и патент-синий V (азур-синий S). В присутствии гексациано-железо(3)-кислого калия адсорбированные на поверхности осадка индикаторы сигнализуют конечную точку титрования как окислительно-восстановительные индикаторы. Феррицианид неспособен окислять индикаторы в растворенном состоянии.

Титрование раствора сернокислого или хлористого цинка можно провести прямо или путем обратного титрования. В первом случае перед конечной точкой титрования проба должна нагреваться до 100°C, а во втором случае обратное титрование небольшого избытка титрованного раствора должно проводиться при 50—60°C. В присутствии солей аммония может применяться только последний прием. Индикаторы действуют в нейтральном или слабокислом растворе.

Dr. János Bognár
Lajos Nagy
Miskolc, Egyetemváros

SEPARATION OF GERMANIUM BY PAPER CHROMATOGRAPHY

EVALUATION OF CHROMATOGRAMS

Z. NAGY and E. N. PÓLYIK

(Institute for Medical Chemistry of the Medical University, Debrecen)

Received February 1, 1956*

Already several authors have dealt with the detection of germanium by paper chromatography [1, 2, 3, 4]. Separation by partition chromatography was studied by FISCHER and HARRE [5] who found that on treating a 8 *N* hydrochloric acid solution with carbon tetrachloride, germanium(IV) could be extracted in the presence of some other metal ions. Starting off from this observation, attempts were made for the separation of germanium(IV) by paper chromatography, applying a similar technique. We succeeded in evolving a method of separation for germanium, suitable for the detection and determination of Ge in the presence of other metals.

In our first tests (see Table I) carbon tetrachloride and chloroform, respectively saturated with hydrochloric acid as solvents were applied. However, it was found that these solvents, on shaking with hydrochloric acid, are not saturated to any extent to secure an adequate migration of Ge(IV).

An increased uptake of hydrochloric acid by chloroform was achieved by the addition of ethanol, without the risk of separation into phases. By a systematic variation of the ratios of chloroform, ethanol and hydrochloric acid, the solvent composition the most adequate for separation could be established. Namely, ethanol, in addition to facilitating the uptake of hydrochloric acid by chloroform, also promotes the migration of other metal ions with germanium(IV).

In these tests, 5—10 μg amounts of Ge(IV) were migrated in the presence of 50—100 μg of Fe(III), since in practice, the solutions to be analysed always contain iron as well. Both metal ions were transferred to filter paper in the form of chlorides.

In order to obtain reproducible R_f values, all tests were carried out under identical conditions. Chromatograms were established on 12 cm wide strips of filter paper Macherey—Nagel No. 214. The diameter of spots transferred always ranged to about 5 mm. Migration was conducted by the one-dimensional ascending technique at 17—19°C, until the spot of Fe(III) ran 15 cm from the

*Presented June 28, 1957 by L. ERDEY.

starting line. Chromatograms were dried at 60—70° by an electric hot-air device. The compositions of solvent mixtures are shown in Table I.

Table I.

Composition of solvents tested

1. CCl_4 + HCl (saturated by shaking)
2. $CHCl_3$ + HCl (saturated by shaking)
3. 12 ml of $CHCl_3$ + 10 ml of C_2H_5OH + 3 ml of concentrated HCl
4. 15 ml of $CHCl_3$ + 9 ml of C_2H_5OH + 2 ml of concentrated HCl
5. 17 ml of $CHCl_3$ + 7 ml of C_2H_5OH + 1 ml of concentrated HCl
6. 20 ml of $CHCl_3$ + 4,5 ml of C_2H_5OH + 0,5 ml of concentrated HCl

Chromatograms established with various solvents proved that mixture 5. is most suitable for the separation of Ge(IV) in that the R_f value of Ge(IV) ranged 0,60 in turn to that of Fe(III), 0,95 with this solvent mixture. Thus, throughout our further experiments this composition was applied.

On using solvent mixtures of chloroform-ethanol-hydrochloric acid, a second front line below the usual solvent front was observed just where the stripe of iron contamination of the filter paper appears. The paper above this line is richer in chloroform, whereas below it, it is richer in ethanol. The distance of both stripes depends on the conditions of the test, leading to an appreciate fluctuation of R_f values. Therefore, it seemed practical to choose the second line mentioned as a basis for the calculation of R_f values. In this way, R_f values of germanium referring to this line, proved reproducible. Obviously, ions migrating above this line show R_f values exceeding 1. On calculating R_f values, the distance between the centre of the spot and the starting line served as a basis, the upper border of the stripe of iron contamination of filter paper being considered as a front line.

A 0,3% ethanolic solution of morin was used as developer, provoking an intensive yellow spot of germanium which, in ultraviolet light, showed a fluorescence [6]. This latter proved to be extremely strong when the chromatogram was still not completely dried, *i. e.* the medium was strongly acidic.

Qualitative evaluation

The R_f values of other metal ions established with the use of the mentioned optimum solvent mixture are presented by Table II.

As proved by the data disclosed in Table II, germanium(IV) can be perfectly separated from other metal ions, also reacting with morin [7, 8] and thus it can be unambiguously detected in their presence. The lower limit of detectability ranges 0,1 μg of germanium(IV).

Of other cations, those of alkali and earth alkali metals have no interfering effect, as they do not react with morin.

Table II

R_f values obtained with solvent mixture 5

Cation	R_f value	Cation	R_f value
Al^{3+}	0,10	Ni^{2+}	0,04
As^{5+}	0,85	Sb^{3+}	>1
Be^{2+}	0,30	Sb^{5+}	0,95
Ca^{2+}	0,10	Sn^{4+}	>1
Co^{2+}	0,06	Th^{4+}	0,04
Cr^{3+}	0,03	Ti^{4+}	0,07
Cu^{2+}	0,27	U^{6+}	0,17
Fe^{3+}	0,95	V^{5+}	0,09
Ge^{4+}	0,60	W^{6+}	0,00
Mn^{2+}	0,03	Zr^{4+}	0,00
Mo^{6+}	0,82		

Quantitative evaluation

Since the dimensions and the colour intensity of spots are proportional to the contents of metal ions, the chromatograms also lend themselves to an informative quantitative evaluation, provided a standard chromatogram is established on the same paper strip, parallel to the chromatogram of the solution to be tested. For this purpose a solution of known content of Ge(IV) is applied.

Fig. 1 shows a standard chromatogram where also 50 μg of Fe(III) was added to the solution of Ge(IV) to approach conditions seen in practice.

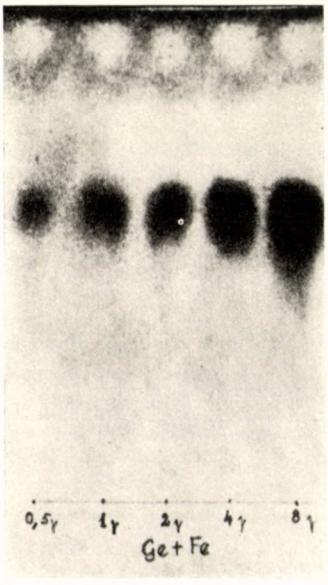


Fig. 1

SUMMARY

Germanium(IV) proved to be extractable from a hydrochloric acid solution by carbon tetrachloride and other similar solvents. The optimum composition of a solvent mixture for the separation of Ge(IV) by paper chromatography was evolved. In this way 0,1 μg of germanium is readily detectable. Chromatograms also lend themselves to an informative quantitative evaluation.

LITERATURE

1. I. M. Ladenbauer, L. K. Bradacs, F. Hecht : Mikrochim. Acta **1954,** 388.
2. I. M. Ladenbauer, F. Hecht : Mikrochim. Acta **1954,** 397.
3. M. Lederer : Anal. Chim. Acta **11,** 132 (1954).
4. M. Lederer : Anal. Chim. Acta **13,** 437 (1955).
5. W. Fischer, W. Harre : Angew. Chemie **6,** 165 (1954).
6. V. Patrovsky : Z. anal. Chem. **142,** 66 (1954).
7. F. J. Welcher : Organic Analytical Reagents, IV. 1948. pp. 370—376.
8. Gy. Almássy : Magyar Kém. Foly. **60**, 74 (1954).

TRENNUNG VON GERMANIUM(IV) DURCH PAPIERCHROMATOGRAPHIE

Die Auswertung des Chromatogramms

Z. NAGY und E. PÓLYIK

(Institut für Medizinische Chemie der Medizinischen Universität, Debrecen)

Eingegangen am 1. Februar 1956

Zusammenfassung

Auf Grund der Beobachtung, daß Ge(IV) aus einer salzsaurer Lösung mit CCl_4 und ähnlichen Lösungsmitteln extrahiert werden kann, wurde ein Lösungsmittelgemisch für die chromatographische Trennung des Germaniums entwickelt, mit Hilfe dessen 0,1 μg Ge nachgewiesen werden kann. Das Chromatogramm ermöglicht auch eine orientierende quantitative Auswertung.

РАЗДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ(IV) ХРОМАТОГРАФИЕЙ НА БУМАГЕ

Оценка хроматограммы

З. НАДЬ и Э. ПОЙИК

(Институт Медицинской химии Медицинского Университета, г. Дебрецен)

Поступило 1 февраля 1956

Резюме

Ввиду того, что германий(IV) легко экстрагируется из солянокислого раствора тетрахлорметаном и подобными растворителями, авторы установили оптимальный состав растворителя для разделения германия(IV) хроматографией на бумаге. С помощью разделения обнаруживается 0,1 γ Ge. Хроматограмма дает возможность и для ориентировочной количественной оценки.

Zoltán Nagy
Edit Pólyik } Debrecen, Bem József tér 18/b

ON THE KINETICS OF THE OXIDATION OF HYDROCARBONS, VIII.*

REMARKS ON THE INDUCTION PERIOD AND ON THE EXISTENCE OF STEPS IN OXIDATION PROCESSES

D. GÁL and Z. G. SZABÓ

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received March 16, 1956

A large group of chain reactions, mainly the oxidation reactions of hydrocarbons are characterized by a slow conversion preceding the actual reaction which quickly takes place. Owing to the low sensitivity of the measuring instruments, often no traces of reaction can be detected in the initial period. This fact led to the opinion earlier accepted but today discarded [1], according to which no reaction occurs in this period, the components are preparing themselves for the reaction.

This period of reaction is, in general, denominated as induction period or "time-lag", according to certain authors [2]. The length of the period and its dependence on various parameters of the reaction (p, T, composition, effect of alien gases, etc.) furnish valuable informations on the type of the start reaction and on the role of walls in the processes of start and rupture.

The occurrence of an induction period may be due to [3, 4, 5] :

a) an extremely low positive value of φ, *i. e.* a slowly branching reaction,

b) the slow decomposition of an inhibitor present,

c) wall effects, in that the inhibiting action of walls slowly disappears.

In the case *b)*, two phases of reaction can be distinctly distinguished. Namely, the system is capable of a quick reaction but at the beginning of the process, quick reaction is inhibited by the presence of inhibitors which act through rupturing the chains or through stabilizing some of the early intermediates. Although in this case the branching factor is not necessarily small, for certain time, it cannot prevail. Accordingly, the usual correlation of induction period τ and branching factor φ does not hold. Thus, consequences on certain properties of the reaction can be drawn from the induction period only if the progress of reaction is assured under extremely pure conditions. Among other causes, this consideration explains the efforts, made by the authors in this direction, during the present experiments [6].

As for the length of induction period, various definitions are found in literature. It seems worthy to cite here some of these which are of importance.

*Part VII : Acta Chim. Hung. **11**, 263 (1957).

According to CULLIS, HINSHELWOOD, MULCAHY and PARTINGTON [7], the induction period is the interval of time during which the change of total pressure ranges 2 mm Hg, calculated from the moment of introducing oxygen to hydrocarbon, and, respectively, the period during which the reaction rate attains a standard level (0,5 mm Hg/min.). In contrast to this, BENSON [8] is of the opinion that the induction period ends when the intermediate attains a stationary concentration, a value which can be calculated, when the corresponding velocity constants are known. Calculations of this type are to be found in the recent paper by SZABÓ [9].

According to SEMENOFF,* the mean value of the induction period is given by the equation

$$\tau \approx \frac{4}{\varphi} \tag{1}$$

where φ is the branching factor, whereas according to WASILEV [10], the induction period is equal to the reciprocal value of this branching factor:

$$\tau = \frac{1}{\varphi} \tag{2}$$

Consequently, the product of the branching factor and the length of the induction period is equal to one. Thus, the ratio of active centres formed by regeneration to those formed spontaneously:

$$\frac{n}{n_0} = e - 1 = 1{,}71 \tag{3}$$

from this point on, the ratio's increase is quicker (see [10]).

Data obtained by us of the non-catalytic oxidation of ethane [11] proved suitable for use when the applicability of these definitions were investigated in details.**

The lengths of induction periods calculated from the data of the present experiments of ethane oxidation, according to various definitions are presented in Table I.

The data in the last column of Table I disclose the duration of the overall reaction, *i. e.* the combined sum of the induction and reaction period. It may be seen that periods calculated with the use of equ. (1) are too long, exceeding the total duration of the reaction. On comparing the values obtained on the basis of a pressure change of 2 mm Hg with those required to attain the reaction rate 0,5 mm Hg/min., the relative differences proved to be small in the case of higher

*Quoted by WASILEV, the original not being available.

**As the values of constants of the corresponding elementary reactions required for the calculation of the induction periods defined by BENSON were not at our disposal, calculations of this type were not carried out with our experimental data.

Table I

Induction periods of ethane oxidation, calculated according to definitions of various authors
P_0: varied, $T = 462°$

Number of experiment	Values of τ				φ found	τ_∞ min.
	on basis of eq. (2)	on attaining		on basis of eq. (1)		
		pressure 2 mm Hg	rate 0,5 mm Hg/min.			
			$O_2 = 20\%$			
112	16,9	18	42	67	0,059	63
128	12,8	7	24	51	0,078	46
31	10,4	3	3	41	0,096	31
40	6,2	1	1	25	0,160	18
			$O_2 = 40\%$			
38	29,4	25	60	117	0,034	69
47	15,1	18	41	60	0,066	49
62	12,6	8	12	50	0,079	35
50	11,2	8	11	44	0,089	32
51	10,6	7	8	42	0,094	34
33	9,7	5,5	6	38	0,103	24

pressure. However, appreciable deviations appear with slow reactions, mainly due to the earlier mentioned fact [11], that the oxidation of ethane is preceded in the initial stage by a side process. In the case of a slow reaction this latter affects pressure changes stronger than the reaction rates. The significant deviations observed in reactions 38 and 112 can be attributed to this fact.

The examination of the corresponding curves Δp *versus* t proves that the obtained values of time are far from being characteristic of the progress of reaction. When, however, one of the parameters, *e. g.* the total pressure is varied, both the induction period and the reaction period alter [12], since the shape of curves remains unchanged and no inhibiting effect of contaminations was observed. Consequently, certain correlations, although not close ones, exist between induction period and reaction period. This regularity is, however, only valid as a great approximation, being rather satisfactory by the values calculated with the use of equ. (2).

In contrast to the afore-mentioned arguments, none of the definitions were applied in our earlier communications for calculating the appropriate correlations, because the required accuracy could not be attained, due to the limited sensitivity of our measurements [6]. It is true that the length of induction

period can be calculated with the use of precisely measured values of φ. However, by this method a mean value of φ is applied, neglecting any changes in φ taking place during the course of the reaction [13]. In order to eliminate this error, it seemed practical to introduce the term *running-up time*, already applied earlier and denominated as induction period by certain authors (BODENSTEIN, SZABÓ). The special rate curve of the oxidation of hydrocarbons made it necessary to denote this term by a new name. Namely, running-up time (τ_{max}) denotes the time elapsed from the introduction of the two gases into the reaction vessel to the moment of attaining the maximum rate. Values of this term made possible

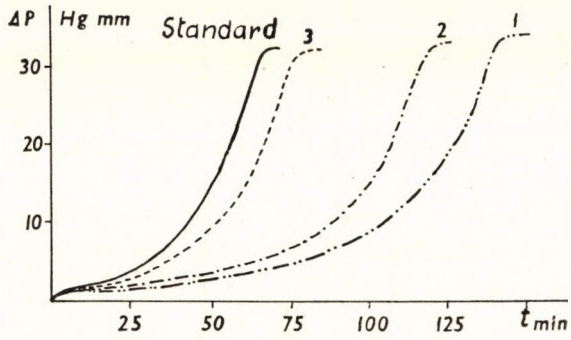


Fig. 1

to establish correlations of great importance in the oxidation of ethane, since their determination can be carried out conveniently with great accuracy.

When studying the oxidation of ethylene and acetylene, it seemed more practical to consider the time elapsed till the conversion of 50%, due to the improper definitivity of the maximum rates.

In addition, the introduction of the term τ_{max} proved to be favourable from other points of view as well. On one hand, correlations found valid for induction period previously defined (correlations with pressure, temperature and composition) hold for the new term, too (apart from the numeric coefficients of the correlations). On the other hand, τ_{max} is, in first approximation, reversely proportional to w_{max}, and in this case the value of the abscissa can be more precisely determined than that of the ordinate.

The problem of wall effect, a question of special importance in reactions proceeding with participation of free radicals [14], is in close correlation with the induction period. In reactions investigated by us, particularly in the oxidation of ethane, this was extremely distinct. When the apparatus was allowed to stand for a longer time between consecutive experiments, without removing air from it, deviating results were obtained in the first 3—4 reactions. This is clearly visible in Fig. 1, where the numbers of curves indicate the consecutive order of tests after a prolonged standing. It is apparent that the curves possess the

same shape. However, the first three tests gave essentially longer induction periods, whereas the fourth reaction yielded the "real", reproducible value.

If walls actually participate in starting and rupturing reactions, then these effects may be influenced by coating the walls. This has already been observed in the oxidation of acetylene [15], in that the process became measurable when walls were coated by sodium phosphate : no explosion took place at quick introduction of components, and the increase of pressure was reduced.

Very valuable informations can be obtained on the processes during the induction period, when use is made of the existence of "steps in oxidation processes", firstly pointed out by SEMENOFF [16]. According to him, oxidation reactions proceed in two steps : one producing active centres, and another, the actual phase of oxidation, when the active centres formed during the first step are utilized. The discovery of this phenomenon is in close connection to the application of new methods in chemical kinetics, namely with the "kinetic method of using labelled atoms" [17—19], corroborated by the following arguments.

a) Action of hydrogen bromide on the oxidation of propane, and, respectively, the course of this reaction in the presence of acetone. (Acetone acts as an inhibitor, completely stopping reaction in certain concentrations.) However, acetone is inefficient when added at a later stage of the reaction, instead of being introduced at the beginning.

b) Effect of sulphur vapours on the oxidation of hydrogen sulphide. (Mechanism the same as under *a)*.)

c) Action of acetaldehyde on the oxidation of butane. (Oxidation of initially introduced acetaldehyde becomes slower when butane itself begins to be oxidized.)

d) Action of propylene on the oxidation of saturated hydrocarbons. (The nature of action is the same as under *a)* and *b)*.)

e) Progress of oxidation of acetaldehyde. (Steps distinctly appear in this case. Formation of peracids takes place in the first step.)

Further, it was stated that ". . . both steps are antagonistic to one another, in that during the first step (formation of active centres) the second step is stagnant and the reverse . . ."

The aforementioned earlier statements were completely confirmed by the data of our experiments, which latter also served as a basis when drawing conclusions on the stepwise progress of mechanism, the zoning of reaction, as follows.

1. The existence of distinct steps strikingly appears in the oxidation of ethane. The actual reaction is preceded by a side process also earlier observed by other investigators, without, however, paying any attention to it [20]. In the oxidation of ethane this process proceeding quickly, with a small change in pressure, is to be considered probably as the first step of oxidation.

2. This presumption is corroborated by the fact that in the presence of appropriate quantities of methylamine and nitric oxide the process becomes appreciably stronger and a rate curve of two comparable maxima appears. On further increasing the quantities of both catalysts, the mentioned "pre-reaction" turns to a dominating "principal reaction" leading to explosion.

3. The action of nitric oxide on the oxidation of ethane gives informations on the mechanism of the processes characteristic of the single steps as well. At certain concentrations of nitric oxide, the "induced-degenerated cold-flame" of ethane appears. This effect in the first step of oxidation dominates [21], in contrast to the inhibiting action observed in the presence of a small amount of catalyst. According to our presumption, the occurrence of cold-flame is connected with the accumulation of acetaldehyde. Thus it seems justified to consider the accumulation of acetaldehyde as the first step. However, the catalytic action of water points to the fact, that in this case the role of active centres is played by the ethyl radicals. Therefore, it appears to be correct to consider the formation of active centres *and* the accumulation of acetaldehyde in defined quantities, as the first zone of reaction. This definition is identical to that of SEMENOFF in the cases when acetaldehyde simultaneously also plays the role of active centres.

SUMMARY

1. The suitability of definitions of the duration of induction period established by various authors was proved by the use of experimental data obtained in the oxidation of ethane. The term running-up time has been introduced.

2. Applying the data of the present experiments, examples were given to present the wall effects observable under experimental conditions.

3. It has been pointed out that the experimental data of the authors confirm the existence of steps introduced by SEMENOFF. The principle experimental results are :

a) occurrence of a side process in the induction period of the oxidation of ethane,

b) action of methylamine and nitric oxide in this side process, and

c) appearance of an "induced-degenerated cold-flame" under the action of nitric oxide.

LITERATURE

1. W. A. BONE, D. A. HILL : Proc. Roy. Soc. **A 129,** 434 (1930).
2. J. S. LEWIS : J. Chem. Soc. **1930,** 2241.
3. M. F. R. MULCAHY, M. J. RIDGE : Trans. Faraday Soc. **49,** 1297 (1953).
4. J. FRANK : Chem. Rev. **46,** 157 (1950).
5. A. R. UBBELOHDE : Proc. Roy. Soc. **A 152,** 354 (1935).
6. Z. G. SZABÓ, D. GÁL : Acta Chim. Hung. **11,** 205 (1957).
7. C. F. CULLIS, C. N. HINSHELWOOD, M. F. R. MULCAHY, R. G. PARTINGTON : Disc. Faraday Soc. **2,** 111 (1947).
8. S. W. BENSON : J. Chem. Phys. **20,** 1605 (1952).
9. Z. G. SZABÓ : Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **1,** 11 (1952).
10. S. S. VASILEV : Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem. USSR) **26,** 1024 (1952).
11. Z. G. SZABÓ, D. GÁL : Acta Chim. Hung. **10,** 395 (1957).
12. N. S. AKULOV : Теория цепных процессов (Theory of Chain Reactions) (Moscow) 1950. (in Russian)

13. P. Huhn : Magyar Kémiai Folyóirat **58,** 380 (1952).
14. N. N. Semenoff : Chemical Kinetics and Chain Reactions. (Oxford) 1935.
15. Z. G. Szabó, D. Gál : Acta Chim. Hung. **11,** 263 (1957).
16. N. N. Semenoff : О некоторих проблемах химической кинетики и реакционной способности (Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity) (Moscow) 1954. (in Russian).
17. M. B. Neuman : Ж. физ. химии (J. Phys. Chem. USSR) **28,** 1235 (1954).
18. M. B. Neuman, G. I. Feklisov: Ж. физ. химии (J. Phys. Chem. USSR) **28,** 1439 (1954).
19. M. B. Neuman, G. I. Feklisov : Ж. физ. химии (J. Phys. Chem. USSR) **28,** 1737 (1954).
20. Kinetics of Oxidation Chain Reaction. Symposium. (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1954 (in Hungarian).
21. Z. G. Szabó, D. Gál : Acta Chim. Hung. **11,** 221 (1957).

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER OXYDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN, VIII.

Bemerkungen zum Problem der Induktionsperiode und der Existenz von Stufen bei Oxydationsprozessen

D. GÁL und Z. G. SZABÓ

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 16. März 1956

Zusammenfassung

1. An Hand der Versuchsergebnisse, die wir bei der Oxydation von Äthan erhielten, verwiesen wir auf die Verwendbarkeit der, von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen und sich auf die Zeitdauer der Induktionsperiode beziehenden Definitionen. Wir begründeten die Notwendigkeit der Einführung der Begriffes der „Anlaufzeit".

2. Es wurden auf Grund der Versuchsdaten einige Beispiele für die bei den untersuchten Fällen auftretenden Wandwirkungen angeführt.

3. Es wurde gezeigt, daß unsere Versuchsergebnisse den von Semenoff eingeführten Begriff »der Zonen« bekräftigen. Die wichtigsten Versuchsergebnisse waren :

a) das Auftreten eines Nebenprozesses in der Induktionsperiode der Äthanoxydation,

b) die Wirkung von Methylamin und Stickstoffdioxyd auf diese Nebenreaktion,

c) Das Auftreten einer »induzierten-degenerierten kalten Flamme« durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО КИНЕТИКЕ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, VIII.

Некоторые замечания к вопросам индукционного периода и ступенчатых процессов окисления

Д. ГАЛ и З. Г. САБО

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 16 марта 1956 г.

Резюме

1. С помощью экспериментальных данных, полученных при изучении окисления этана, авторами указано на применимость определений, относящихся к смыслу индукционного периода и примененных разными авторами, а также обосновано введение понятия индукционного времени.

2. На основе опытов даны примеры относительно влияния стены, найденные при опытах авторов.

3. Экспериментальные результаты авторов доказывают понятие, введенное Семеновым. Доказывающими экспериментальными результатами являются:

а) побочный процесс в индукционном периоде окисления этана;

б) влияние метиламина и двуокиси азота на указанные побочные процессы;

в) появление «индукционного вырожденного холодного пламени» под влиянием двуокиси азота.

Dr. Dezső GÁL, Budapest, II. Herman Ottó út 15.

Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ, Szeged, Beloiannisz tér 7.

ON THE KINETICS OF THE OXIDATION OF HYDROCARBONS, IX.*

CONDITIONS OF THE TRANSITION OF DEGENERATED EXPLOSIONS INTO REAL EXPLOSIONS

D. GÁL and Z. G. SZABÓ

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received March 16, 1956

In the oxidation of hydrocarbons, the pressure limits serving as external parameters for the transition from a slow reaction into an explosion show, excepting with methane, values appreciably deviating from the usual data [1]. Fig. 1 presents a diagram pressure/temperature characteristic of a hydrocarbon oxidation of this type. Area 4 indicates the self-ignition range, to the right of which explosion takes place, whereas the closed areas 1, 2, 3 show the region

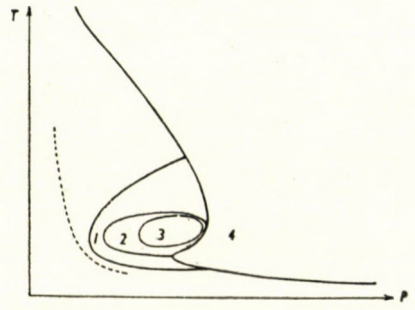


Fig. 1. Typical curve of reactivity in the oxidation process of hydrocarbons

of cold-flames [2]. However, as the process proved not to be stationary even beyond the ignition domain, it seemed practical to separate the stationary domain from the non-stationary one by a curve (broken line of Fig. 1).

The kinetical curve of the reaction (curve $\Delta p - t$) shows a typical *S*-shape, the curve of reaction rate, in turn, being a maximum curve. With the purpose of a formal kinetical characterization of these processes, SEMENOFF introduced the terms of degenerated branchings and, as a consequence of them, that of degenerated explosions [4, 5, 6]. Slowly developing non-stationary chains, *i. e.* those with degenerated branching are known to be connected with the formation and, respectively, with further reactions, of a relatively stable intermediate.

It seems as quite certain that in oxidation reactions of hydrocarbons, this role of relatively stable intermediate is played by the acetaldehyde molecules,

*Part VIII: Acta Chim. Hung. **16**, 13 (1958).

instead of peroxide, as earlier presumed. This is confirmed by the investigations of POLIAK and STERN [7] and of others [8, 9], carried out by freezing in the reaction at an appropriate moment.

Under appropriate conditions, degenerated explosions may be converted into real ones. According to the theory of chain reactions, this transition is connected with the breakdown of the thermic equilibrium, the explosion which takes place possessing a definitely thermal character. The condition was mathematically formulated by SEMENOFF [6] :

$$w = A\, e^{\varphi t} = w_{kr} \tag{1}$$

where the value of w_{kr} depends on the thermic conditions.

On the basis of data of literature and of our own experiments, we are of the opinion that equ. (1) does not correspond to the real conditions as a necessary and sufficient presumption.

Let us examine the arguments in favour of the previous statement. It appears as practical to separately consider the low and high temperature areas of oxidation (this separation may be better understood when investigating the ignition curve in Fig. 1), since the dominating elementary processes are different in both domains, at low temperature mainly branchings prevail [10], whereas at high temperatures thermal decompositions dominate [11].

I. In the low-temperature domain of oxidations the following experimental data point out the non-exclusive thermic nature of the real explosion :

a) Neutral gases (as He, A) affect ignition temperatures not proportionally but inversely to their heat capacity [12].

b) Certain inhibitors (as lead tetraethyl in the oxidation of hexane) do not influence the formation of the principal intermediate or the periodicity of pressure changes, either. They, however, prevent ignition when present in quantities which are surely unable to affect thermic conditions [13].

c) As pointed out by ANTONOVSKY and STERN [10], acetaldehyde shows a catalytic action in the low-temperature oxidation of propane, indicating a strongly branched chain reaction with a dominating oxidation chain. The mentioned authors are of the opinion that this fact proves the chain reaction character of the explosion.

d) Certain self-heating sets in with cold-flames [14]. After the termination of cold-flame, and also of self-heating, a real explosion may even take place. Simultaneously, self-heating is essentially stronger in the preceding cold-flame, than the heating due to oxidation in the interval between cold-flame and explosion. According to the experiments of SPENCE and TOWNEND [14], the rise of temperature ranges 150° in the stabilized cold-flame of the mixture acetaldehyde : oxygen. In the subsequent interval up to actual ignition, the change of temperature is estimated to about 30—40° [11]. Thus, when thermic causes

could be responsible for the occurrence of explosion, explosions would rather take place in connection with the cold-flame, than in the consecutive reaction.

Accordingly, the conclusion may be drawn that equ. (1) simplifies conditions to an exaggerated extent. Considering all the necessary factors, it is not yet possible to give the conditions of transition in an explicit form. It is possible, however, that, regarding the quick rise of reaction rate prior to ignition, the value of the branching factor φ may change during the same reaction. In this case, equ. (1) should be completed by the condition :

$$\varphi = \varphi_{kr} \tag{2}$$

where φ_{kr} is, instead of being a value mainly depending on thermic factors, a function of the accumulation (w') of the principal intermediate securing the degenerated branching, of its stability ($\Delta\tau$) and of its reaction leading to branching (δ_1) :

$$\varphi_{kr} = F\,(\delta_{1\text{ald.}},\, w',\, \Delta\tau_{\text{ald.}}) \tag{3}$$

Condition (2) leads formally to an equation identical to equ. (1). Namely, from equation

$$w = A\, e^{\varphi t}$$

we obtain

$$\varphi = \frac{\ln w_{\max}}{\tau_{\max}} - \frac{\ln A}{\tau_{\max}} \tag{4}$$

When in this equation the altogether insignificant changes of φ are considered at high t values only in the exponent, neglecting those in A, and considering further that $\tau_{\max}$ is constant :

$$\varphi \propto \ln w_{\max} \tag{5}$$

corresponding to equ. (1).

II. Even in the high-temperature domain of oxidation equ. (1) does not show, in each case, agreement with experimental observations, as proved by the data of the present experiments.

Condition (1) presumes :

$$\tau_{\max}\, \varphi = \text{constant} \tag{6}$$

On the other hand, the branching factor and the running-up time as function of the temperature and pressure, respectively, may be expressed on the basis of the formal kinetical considerations as follows :

$$\tau_{\max} = C P_0^{-x} e^{+E/RT} \tag{7}$$

and, respectively,

$$\varphi = C P_0^{+y} e^{-E/RT} \tag{8}$$

If $x = y$ and $E = E'$, conditions (6) and (1) can be readily fulfilled. However, situation alters when the previous equalities are not valid. Cases of this type are to be found in literature, in connection just with the oxidation of ethane. TCHIRKOV and ENTELIS [11] describe the reaction by a non-exponential function to hold condition (1), when condition (6) obviously falls off. However, the new, non-exponential equation given by these authors, yields results which are not in satisfactory accordance with experimental data.

On the other hand, conditions (6) and (1) could only be valid at the moment of explosion, *i. e.* at pressures and temperatures when explosions actually take place.

On the basis of our experimental results, a more correct generalization of conditions is possible. Let us examine the values obtained at the non-catalytic oxidation of ethane (cf. Part II of this series). The correlation of the branching factor and the running-up time with the temperature and pressure, respectively, was

in the case of "less" oxygen :

$$\tau_{max} = k P_0^{-1} e^{-38{,}289/T} \tag{9}$$

and

$$\varphi = k' P_0^{4{,}9} e^{-31{,}353/T} \tag{10}$$

and, respectively, in the case of "much" oxygen :

$$\tau_{max} = k P_0^{-1} e^{30{,}514/T} \tag{11}$$

and

$$\varphi = k' P_0^{2{,}4} e^{-32{,}882/T} \tag{12}$$

As can be seen, we are confronted with a similar situation. On applying condition (6), we obtain from (6), (11) and (12) in the case of "much" oxygen :

$$\tau \varphi = C P^{1{,}4} e^{-2368/T} = \text{constant} \tag{13}$$

i. e.

$$p^{1{,}4} = B e^{+2368/T}, \text{ where } B = \text{const.}/C \tag{14}$$

whereas the comparison of (6), (9) and (10) affords for the case of "less" oxygen :

$$\tau \varphi = C' P'^{3{,}9} e^{+6936/T} = \text{const.}$$

i. e.

$$p^{3{,}9} = B' e^{-6936/T}, \text{ where } B' = \text{const.}/C' \tag{15}$$

The obtained results are even more conspicuous when schematically plotted in the system of coordinates p — T (Fig. 2) :

In Fig. 2 curve *a* represents equ. (14), and curve *b* equ. (15). As shown both by the equations and by Fig. 2, in the case of "much" oxygen, explosions can occur at a constant pressure by raising the temperature and, respectively, at a constant temperature by raising the pressure [equ. (14) and curve *a*]. At the same time, in the presence of "less" oxygen [equ. (15) and curve *b*] the reverse correlation could be expected : *i. e.* explosion would be provoked at a given pressure by reducing the temperature. This is obviously in contrast to experimental observations. In the oxidation of ethane, explosions of a definitely thermal nature can only be attained in the presence of a great deal of oxygen.

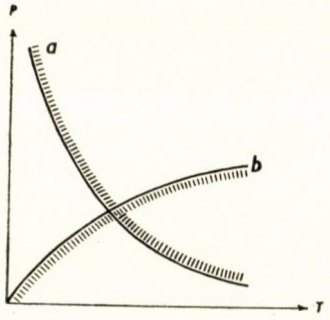


Fig. 2. Equations (14) and (15) plotted schematically in the system of coordinates $p-T$

It seems probable, that in the case of small amounts of oxygen, also changes in the value of the branching factor in provoking the conditions of explosion participate as is presumed in the case of low-temperature oxidations.

It is not without interest to examine the values obtained in the oxidation of ethylene also from this point of view (cf. Communication V of this series also). Namely, in the case of ethylene :

$$\tau_{10\ \text{mm Hg}} = k\, P_0^{-3}\, e^{15760/T} \tag{16}$$

and

$$\varphi = k'\, P_0^{3,7}\, e^{-14100/T}$$

On applying condition (6), as in the previous case, we find that thermal explosion is here inhibited as well. This is to be understood, as oxidation of ethane in the presence of "less" oxygen can be considered as an oxidation of ethylene preceded by double dehydrogenation. It is true, that in this case the deviations in the correlations with temperature and pressure are essentially smaller, *i. e.* thermal explosions may more readily take place. This is, however, only a quantitative difference, easily interpretable from a chemical point of view. Namely, appreciable quantities of energy are needed for the dehydrogenation steps in the case of ethane which contains less oxygen. This fact obviously reduces the probability of fulfilling thermal conditions.

The aforementioned may be generalized as follows.

1. In the high-temperature oxidation of hydrocarbons, provided that the orders of running-up times and branching factors, referring to total pressure and their temperature coefficients do agree, equations (1) and (6) can be satisfied, *i. e.* there is a possibility for thermal explosions.

2. When the conditions under 1. are not satisfied, conditions (1) and (6) should be complemented by further conditions, namely, by

$$|E_\tau| \geq |E_\varphi| \quad \text{and} \quad n_\tau \geq n_\varphi \tag{17}$$

or

$$|E_\tau| \leq |E_\varphi| \quad \text{and} \quad n_\tau \leq n_\varphi \tag{18}$$

where E_τ is the activation energy of running-up time, E_φ the activation energy of the branching factor, n_τ the order of running-up time and n_φ that of the branching factor, both referring to total pressure.

Thus, when the conditions under 1. are not fulfilled, (presuming that the process can be described by an exponential equation) *at least* four conditions [namely, (1), (6) and (17), and, respectively, (1), (6) and (18)] should be simultaneously fulfilled, to provoke a thermal explosion.

The new set of conditions lead to conclusions of extreme interest from a chemical point of view. Let us presume that in our system a part of condition (16) (*e. g.* that referring to the order of process) is fulfilled, whereas the other part, *e. g.* with activation energies do not meet the requirements. This means that in this system no explosion can take place, due to thermal conditions (it must be repeatedly presumed that the process can be described by an exponential equation). Yet there are two ways of provoking thermal explosion : by some procedure increasing the activation energy of the start reaction or of the processes progressing in the induction period, or, as a second possibility, to reduce the activation energy of branchings (or to raise that of ruptures, which is equivalent in results). The first may be considered as trivial.

Also the reverse of this term is valid: when the possibility of the thermal explosion must be excluded, just the contrary considerations should be applied. From this point of view the action of water is to be mentioned, which, in the oxidation of ethane, in addition to the previously mentioned catalytic effect, simultaneously reduces the possibilities of thermal explosions. This was due to the fact that under the action of introduced water the temperature coefficient of the branching factor decreased by 10 kcal., the apparent activation energy (the temperature coefficient of the running-up time) being, in turn, reduced by only 4 kcal.

Until now it was supposed that the changes in the value of φ are negligible in the high-temperature area of oxidation. This, however, cannot be really assumed. It must be mentioned that the change in the values of φ presumed up

to the present as one taking place only in the low-temperature area of oxidation, was actually detected, on the basis of results attained through the four-stage mechanism by experimental observations [16], as proved in the paper of HUHN [15] as well.

SUMMARY

1. It was proved that in the low-temperature area of oxidation of hydrocarbons, degenerated explosion can not turn into real explosion under definite thermal conditions. It is also probable that the change of the value of the branching factor during the reaction participates in this effect.

2. With the use of data of own experiments, it has been pointed out, that in the high-temperature domain the known conditions of explosions must be completed by two further conditions, when the temperature coefficients and, respectively, the pressure functions of branching factors and running-up times are not in accordance.

3. The conclusions arrived at in this paper may also be important from a practical point of view, mainly in preventing and, respectively, in provoking thermal explosions.

LITERATURE

1. D. GÁL : Acta Chim. Hung. **8,** 23 (1955).
2. Z. G. SZABÓ, D. GÁL : see Communication X.
3. D. M. NEWITT, L. S. THORNES : J. Chem. Soc. **1937,** 1669.
4. N. N. SEMENOFF : Z. phys. Chem. **B 11,** 464 (1930).
5. N. N. SEMENOFF : Z. phys. Chem. **B 28,** 54 (1935).
6. N. N. SEMENOFF : Chemical Kinetics and Chain Reactions (Oxford) 1935.
7. S. S. POLIAK, V. IA. STERN : Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem. USSR) **27,** 631 (1953).
8. V. IA. STERN, S. S. POLIAK : Докл. Акад. Наук (Proc. Acad. Sci. USSR) **66,** 235 (1949).
9. TCHERNIAK V. Z., V. IA. STERN : Докл. Акад. Наук (Proc. Acad. Sci. USSR) **78,** 91 (1951).
10. V. L. ANTONOVSKY, V. IA. STERN : Докл. Акад. Наук (Proc. Acad. Sci. USSR) **78,** 303 (1951).
11. Kinetics of Oxidation Chain Reactions. A Symposion. (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1954 (in Hungarian).
12. G. ELBE, B. LEWIS : Chem. Rev. **21,** 319 (1927).
13. G. FRIEDLÄNDER, L. GRUNBERG : Nature **161,** 360 (1948).
14. K. SPENCE, D. T. A. TOWNEND : Third Symp. Comb. Phen. **1949,** 404.
15. P. HUHN : Magyar Kémiai Folyóirat **58,** 380 (1952).
16. Z. G. SZABÓ : Acta Chim. Hung. **3,** 139 (1952).

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER OXYDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN, IX.

Bedingungen des Überganges einer degenerierten Explosion in eine wirkliche Explosion

D. GÁL und Z. G. SZABÓ

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 16. März 1956

Zusammenfassung

1. Es wurde nachgewiesen, daß bei der Tieftemperaturoxydation der Kohlenwasserstoffe eine degenerierte Explosion unter ausgesprochen thermischen Bedingungen nicht in eine wirckliche Explosion übergehen kann. Es spielt darin wahrscheinlich auch die während der Reaktion eintretende Änderung des Verzweigungsfaktors eine Rolle.

2. Es wurde auf Grund eigener Versuchsdaten gezeigt, daß im Hochtemperaturbereich die bekannten Bedingungen der thermischen Explosion mit zwei weiteren Bedingungen zu ergän-

zen sind, falls die Temperaturkoeffizienten bzw. die Druckabhängigkeiten des Verzweigungsfaktors und der Anlaufszeit nicht übereinstimmen.

3. Die in der Abhandlung gemachten Feststellungen sind auch aus praktischem Gesichtspunkt als wichtig anzusehen, besonders bei der Verhinderung bzw. bei dem Hervorrufen von thermischen Explosionen.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО КИНЕТИКЕ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, IX.

Условие перехода вырожденного взрыва в истинный взрыв

Д. ГАЛ и З. Г. САБО

(Институт неорганической и аналитической химии Университета г. Сегед)

Поступило 16 марта 1956 г.

Резюме

1. Доказано, что в низкотемпературной области окисления углеводородов переход вырожденного взрыва в истинный взрыв не может иметь место при действительно термических условиях. Вероятно, изменение фактора разветвления также играет роль в ходе реакции.

2. С помощью экспериментальных данных авторов показано, что в высокотемпературной области должно быть добавлено еще два условия к общеизвестным условиям взрыва, если температурные коэффициенты и зависимость от давления фактора разветвления и индукционного периода не равняются.

3. Описанные результаты могут быть важными и с точки зрения практики, особенно в отношении избежания или вызывания термических взрывов.

Dr. Dezső GÁL, Budapest, II. Herman Ottó út 15

Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ, Szeged, Beloiannisz tér 7

ON THE KINETICS OF THE OXIDATION OF HYDROCARBONS, X.*

FORMAL KINETICAL STUDY AND MECHANISM OF COLD-FLAMES

D. GÁL and Z. G. SZABÓ

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received March 16, 1956

In the reactivity diagram characteristic of the oxidation of hydrocarbons, several definitely limited areas appear, to the left of the ignition limit. It is a common feature of these areas that no explosions take place, or at least not in every case. However, the kinetical curve of the reaction shows a pulsation of pressure at certain points, accompanied by a light phenomenon readily observable at twilight. In area 1 (cf. Fig. 1) only one, whereas in areas 2 and 3 two and three, respectively, of these periodical phenomena appeared [1].

The kinetical curve of a process showing these periodical phenomena is presented by Fig. 2. At the points denoted by dotted line also a real two-stage ignition may occur [2], depending on the conditions of the experiment. It seemed to be of importance, both from a practical point of view (problems of knock and of questions connected with Diesel-engines) and also from the point of view of establishing the mechanism of oxidation of hydrocarbons, in general, to elucidate the nature of cold-flames.

The light phenomenon, as pointed out by EMELEUS [3] and later by UBBELOHDE [4], is due to a radiation emitted when excited $HCHO^*$ molecules return to their ground state.

Since recent experiments, including those of the authors, raised new points of view, facilitating and giving a better approach to this problem than the earlier ones did, it seemed practical to subject the earlier theories to a critical survey and to modifications on the basis of these experimental data.

Up to the present the following theories of importance were disclosed.

a) The theory of FRANK—KAMENECKY — WALSH starts from the periodicity of cold-flames by presenting the formal equations

$$A + X \xrightarrow{k_1} B + 2X \tag{1}$$

$$X + Y \xrightarrow{k_2} B + 2Y \tag{2}$$

$$A + Y \xrightarrow{k_3} B \tag{3}$$

where A is the initial substance (combustible material), B the end product,

*Part IX : Acta Chim. Hung. **16**, 21 (1958).

X an intermediate formed from A, and Y an intermediate formed from X by autocatalysis. From equations (1)—(3)

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ax - k_2 xy \tag{4}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 xy - k_3 ay \tag{5}$$

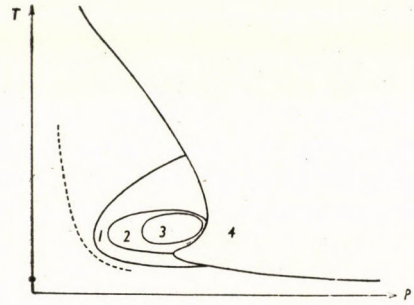


Fig. 1. Areas of ignition and of cold-flame, and reactivity curve of the oxidation of hydrocarbons [2]

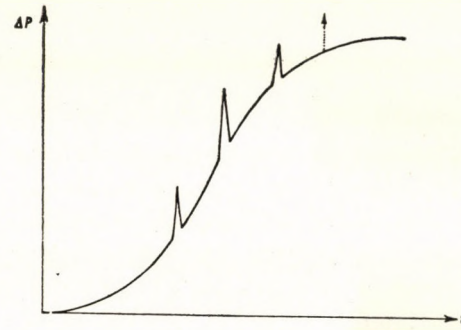


Fig. 2. Typical kinetical curve of the oxidation of hydrocarbons in the case of a cold-flame oxidation

Equations (4) and (5) show, as a function of time, a periodical course.

These equations were applied by WALSH [5, 6, 7] on examining the problem from a chemical point of view, to the mechanism set up by him. According to him, Y denotes formaldehyde, whereas X may be any peroxide, *i. e.* the elementary factor determining the cold-flame is a certain critical concentration of peroxide. NEUMAN [8] suggested a similar hypothesis.

The aforementioned were recently modified by GRAY [9] in that X was declared to be HO_2 and Y, in turn, C_2H_5, in this way interpreting the cold-flame occurring at the oxidation of ethane.

However, several objections can be raised against this theory. According to LEWIS and ELBE [10], it cannot be taken for granted, that a reaction can proceed as described by equ. (2), since, on condensating a peroxide with an aldehyde, not only aldehydes but also peroxides form, due to the rupture of the bond O—O. Consequently, the mentioned system of equations is not capable of solving the problem of periodicity (the same situation is also confronted in the GRAY presumption).

The observed action of CH_3CHO represents another argument against this presumption. Namely, in the presence of CH_3CHO, only about half of the

usual amount of peroxide appears, *i. e.* appreciably less than required to attain the critical concentration. In contrast to this, yet cold-flame forms.

Finally, the equations describe a sinus-shaped variation of peroxide concentration (this instantaneously becomes apparent when the system of differential equations is solved), without pointing out the abrupt decrease of concentration.

b) The solution according to SHALNIKOV *and* HINSHELWOOD.

In this type of solution, a decisive role is attributed to thermic factors. SHALNIKOV takes up the reaction scheme

$$A \xrightarrow{\text{I}} X \xrightarrow{\text{II}} B \qquad (6)$$

where the temperature coefficient of II exceeds that of I [12]. If II is exothermic, a strong self-heating takes place, and the reaction rate gradually rises until X is present in adequate quantities, then process II stops, etc. BARDWELL and HINSHELWOOD are of the opinion that intermediate X, which according to them is a peroxide, may further react in two ways : one route leading to branching and, respectively, to the recovery of X, whereas the other affords an end product.

However, this presumption is partly in contradiction to that peroxide plays no decisive role in cold-flame, partly to the experimental observation that acetaldehyde already attains its stationary concentration at the first cold-flame, showing no perceptible changes of concentration in the consecutive cold-flames [13].

c) Opinion of SEMENOFF *and coworkers*

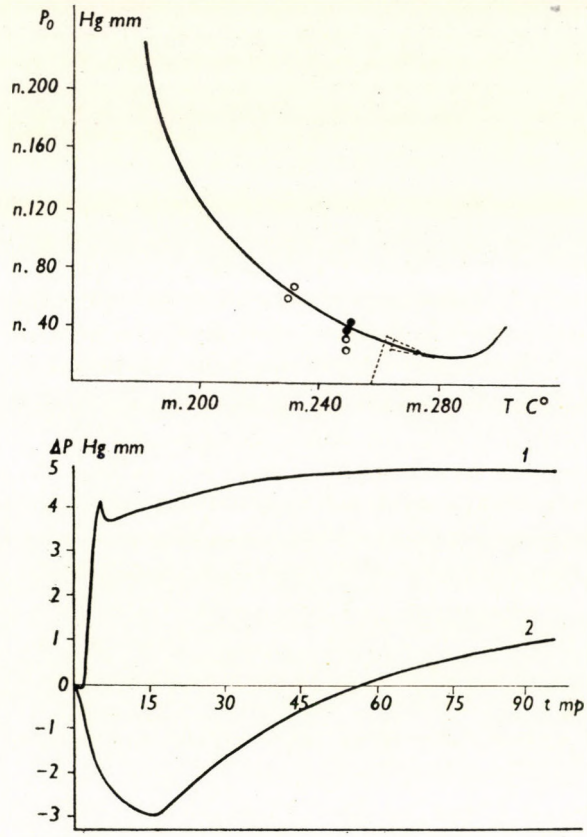
Recently, the SEMENOFF school devoted considerable work to studies on the phenomenon of cold-flames. In general they are of the opinion that cold-flame represents a negligible side process by which the principal reaction is not at all affected. This view is confirmed by facts, proved by analytical investigations, that the same main chemical processes take place both in the high-temperature and in the cold-flame domain of oxidations [14], and by the ingenious kinetical examination at which the reaction, started at high temperature was frozed in, and the reaction mixture transferred into a low-temperature flask where the process proceeded without any induction period, the cold-flames also appearing [15]. These experiments serve as unequivocal arguments in favour of the question in view.

But even if we accept the point that cold-flames do not participate, or at least not in a decisive manner, in the principal reaction, it seems obvious that cold-flames as indicators enable to draw essential conclusions on the mechanism of the principal reaction.

In addition to the already mentioned presumptions, a great number of other ones are to be found in literature, *e. g.* the assumed formation of an in-

hibitor during the reaction, which inhibitor is subjected to periodical breakdowns [16]. However, all these presumptions are, in essence, in close connection to some of the above described theories.

On the basis of available data of literature up to the present, and making use of the results of our own experiments, we are of the opinion that it is possible



Figs. 3 and 4. Cold-flame area and kinetical curves of the reactions of the mixture of acetaldehyde nd oxygen. Accordance to the data of NEUMAN and FEKLISOV[17], and GÁL, GALIBA and SZABÓ[18]

to establish a mechanism more illustrative and more suitable than the earlier suggestions for interpreting all experimental results. However, the following considerations should be taken into account :

a) Extremely strong pressure limit phenomena appear in the oxidation of acetaldehyde, as observed by NEUMAN and FEKLISOV [17], further by GÁL, GALIBA and SZABÓ [18]. Accordingly, as shown by Fig. 3, the oxidation of acetaldehyde also possesses a cold-flame area. When oxidation is investigated outside this area, *e. g.* as in point 1 of Fig. 3, curve 1 of Fig. 4 is obtained. When,

however, pressure is slightly raised (point 2 of Fig. 3), the shape of the kinetical curve sharply alters, giving curve 2 of Fig. 4, indicating that the mechanism changes as well. The change strikingly manifests itself in the formation of appreciable amounts of formaldehyde in the cold-flame area, in contrast to oxidations outside of this area, as observed by several investigators, *e. g.* by NEWITT and BAXT [19], in addition to NEUMAN and FEKLISOV. With the use of labelled molecules, the latter authors succeeded in detecting that the overwhelming majority of the carbon atoms of formaldehyde are formed from the methyl group of acetaldehyde, only a negligible portion (1 : 8) originating from the CHO group.

b) It can be proved that the oxidation of acetaldehyde is inhibited by hydrocarbons, as pointed out by the results of SMALL and UBBELOHDE [20], and POLIAK and STERN [8] obtained by a different technique. It seems certain that the cold-flame area shown in Fig. 3 is also shifted. As far as conclusions can be drawn from the mentioned experiments, this shift may be of a nature that ordinate n and abscissa m are not shifted to an identical extent, but, instead, the unequality $m \gg n$ becomes valid, indicating that in the presence of a great quantity of hydrocarbon the cold-flame of acetaldehyde appears at temperatures where also the oxidation of hydrocarbon can take place.

c) The rate of the formation of carbon monoxide in the cold-flame rather exceeds that outside of the cold-flame area [21]. It further follows from radiation energy, that the reaction leading to the formation of excited HCHO molecules must be exothermic by at least 77 kcal. In spectroscopical investigations it was found that the ratio of emitted light quanta to the inflammable substance reacting ranged to about 10^{-6} [22], *i. e.* the reaction leading to formaldehyde is actually a side reaction, instead of being a member of the principal reaction chain.

On the basis of the afore-mentioned, the conditions of formation of cold-flames may be summarized as follows.

1. The changes of the pressure of acetaldehyde formed in the oxidation of hydrocarbons and the changes in the temperature of the system follow the curve of the dotted line in Fig. 3. In the meanwhile acetaldehyde is decomposed, and, respectively, further oxidized (simultaneously its steady formation). Its further oxidation follows curve 1 of Fig. 4, without the formation of formaldehyde (the formation of formaldehyde takes place in the meantime in another way, parallel to the formation of acetaldehyde).

2. When the concentration of acetaldehyde reaches its own cold-flame area defined by the hydrocarbon present and strongly shifted towards high temperatures, the rate of its further oxidation quickly increases and the reaction mechanism alters as the kinetical picture is shown by curve 2 of Fig. 4. The altered mechanism includes a strongly exothermic elementary step leading to HCHO* and connected with self-heating.

3. By the quick oxidation, and owing to the decrease of partial pressure of acetaldehyde and to the strong self-heating of the system, acetaldehyde leaves the cold-flame area to re-occupy its former position (these latter conditions not necessarily being completely identical to those which existed before). This process is indicated by the dotted line in Fig. 3, the triangular shape of which points to the changes in the parameters. This cycle can be repeated until the system contains a quantity of inflammable substance satisfactory for transporting the appropriate amounts of aldehyde. Thus, acetaldehyde practically attains the critical concentration prior to the first cold-flame and then fluctuates around this limit value, these fluctuations being undetectable by the conventional analytical methods. This process is in complete accordance with experimental observations (if only one cold-flame was observed, the quantity of acetaldehyde showed subsequently a gradual decrease).

4. The reaction mechanism is presumably as follows. Acetaldehyde, on attaining its critical concentration, enters a chain-interaction reaction :

$$CH_3CHO + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH_2O + CH_3CO + ? \text{ kcal} \tag{8}$$

The formed radicals may react according to the scheme

$$CH_3CO + O_2 \longrightarrow HCHO + OH + CO - 40 \text{ kcal} \tag{9}$$

followed by the reaction

$$CH_3CH_2O + OH \longrightarrow CH_3OH + HCHO - 91 \text{ kcal} \tag{10}$$

The approximate heat values in both the latter reactions were calculated by WALSH. The last reaction is capable of producing excited HCHO*. On considering equ. (8), at the same time it follows that the concentration of acetaldehyde quickly falls to a level below its critical value, whereas reaction (9) is responsible for the increase of the formation of carbon monoxide in cold-flame.*

The theories which have been developed up to the present, had the common defect of presuming an identical mechanism during the whole process of hydrocarbon oxidation, and of attributing the formation of cold-flames to the self-heating of the system (SHALNIKOV, HINSHELWOOD) or to the ratio of elementary processes allegedly taking place during the complete course of reaction (FRANK—KAMENECKY, WALSH).

At the same time it has been observed, that introduction of acetaldehyde into the reaction mixture does not affect [23], or eventually reduces (8) the quantity of formaldehyde formed, *i. e.* formaldehyde cannot be considered as a degradation product of acetaldehyde. According to the mechanism suggested by us, the formation of formaldehyde from acetaldehyde is only due to a side process, and the quantity of formaldehyde formed is independent of the absolute

*HCHO formed in reaction (9) is not excited, *i. e.* its concentration is not included in the value 10^{-6} determined on the basis of radiation.

concentration of acetaldehyde, being solely in correlation to the amount of acetaldehyde which further reacts according to cold-flame oxidation.

However, an interpretation is needed for the upper limit of the temperature of cold-flames. One of the explanations, suggested by KANE and TOWNEND [24] and, respectively, by KANE and CHAMBERLAINE [25], is based on the fact that the substance causing cold-flame is unstable at high temperatures and decomposes. This fact doubtlessly plays a role in provoking both cold-flames

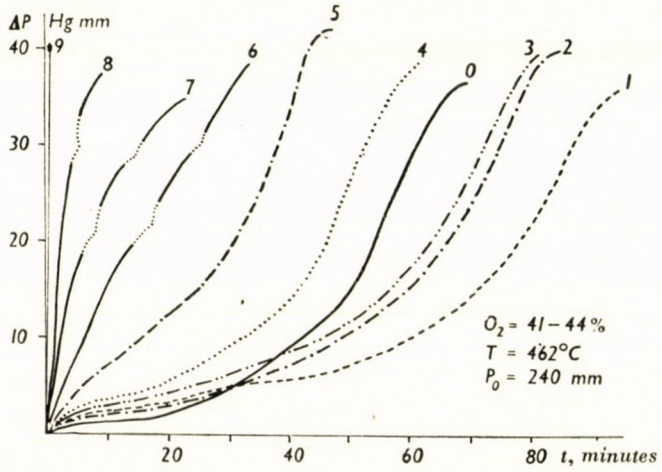


Fig. 5. Action of nitric oxide on the oxidation of ethane

and degenerated branchings. However, the most probable presumption seems to be, that under conditions of high-temperature oxidation, the elementary cycles responsible for the periodicity mentioned above cannot take place at all. Also the reversed form of this rule is valid, *i.e.* cold-flame may be "developed" by adequate catalysts in every case, when otherwise the external parameters would not allow its appearance. This was the case *e. g.* with ethane under the action of diethyl peroxide [26]. The phenomenon was denoted by the authors as "induced cold-flames".

In our present experiments it was found that an inhibition occurs when the oxidation of ethane is catalysed by small amounts of nitric oxide [27]. On increasing the concentration of nitric oxide, inhibition turns to a positive catalysis, then, at certain values of concentration of the catalyst, the shape of kinetical curves alters (Fig. 5).

On observing curves 6, 7, 8 in Fig. 5, sharp inflexion points become visible. These are even more conspicuous when the appropriate rate curves are plotted on an elongated abscissa (Fig. 6).

The points of inflexion correspond to phenomena observable at cold-flames, mainly to those found by GERBER and NEUMAN [26]. However, the effect was not so striking in our experiments, due to two causes. On one hand, observation of phenomena of this special type requires a continuous measurement of pressure, and, on the other hand, it must be taken into consideration that, according to our view, respecting the formation of cold-flames, the process of

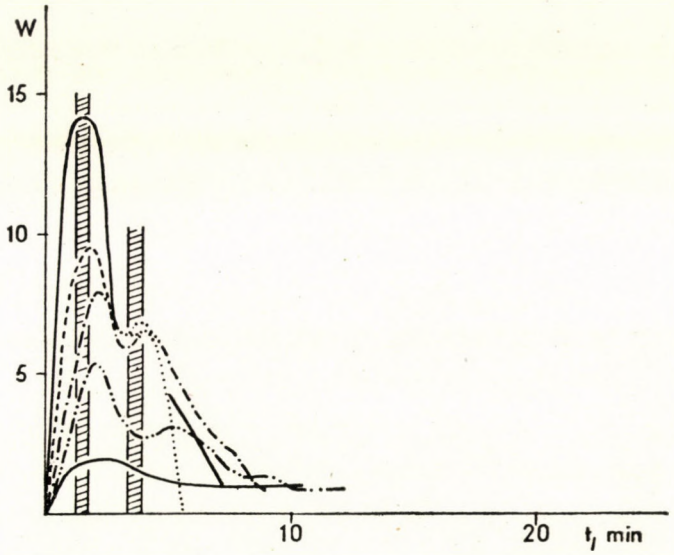


Fig. 6. Reaction rate curves corresponding to curves 6, 7, 8 of Fig. 5.

formation of acetaldehyde is catalysed by nitric oxide. In this way, we arrive at the otherwise unattainable domain of cold-flames. However, the catalyst at the same time acts also as a stabilisator of radicals, mainly as to the further oxidation of acetaldehyde. The aforementioned has explained why we find it justified to denote this phenomenon observed in our experiments as an "induced degenerated cold-flame", the expression "degenerated" in this case pointing to the uncompletely developed, inhibited nature of cold-flames (diethyl peroxide applied in the experiments of GERBER and NEUMAN showed no inhibiting effect).

These latter facts also explain why they were not perceived by other authors. Namely, well defined quantities of catalyst are necessary for observation. Applying the experimental technique developed by us [31] we succeeded in carrying out the tests in a completely reproducible way.

If, however, only gradual difference exists between high-temperature and cold-flame oxidations, the same situation should be expected between slow oxidations and cold-flame oxidations, either. *I. e.* the point of view discussed

in our previous communications becomes more pronounced, requiring the establishment of the reactivity curve, in addition to the limits of self-ignition.

Owing to deficiencies in the experimental data, it is still not possible to discuss the presented mechanism in a quantitative manner. For this purpose, the following should be required: data of self-heating during cold-flames (certain results in this connection may be found *e. g.* in papers by SPENCE and TOWNEND [28] who established the temperature structure of stabilized cold-flame for the mixture of acetaldehyde-oxygen), further a more detailed study of the oxidation of acetaldehyde inhibited by hydrocarbons (investigations of this type are carried out in this Institute), and knowledge of the rate constants of the decomposition and oxidation reactions, respectively, of acetaldehyde in oxidation processes of hydrocarbons (examinations of this nature are in progress in the SEMENOFF institute [29, 30]).

SUMMARY

1. Of the current theories and hypotheses on the mechanism and kinetics of cold-flames occurring in the oxidation of hydrocarbons, a few of importance, namely,

a) the FRANK—KAMENECKY and WALSH theory,

b) the solution by SHALNIKOV and HINSHELWOOD,

c) the opinion of SEMENOFF and his coworkers

were subjected to a critical study.

2. The main defects of the theories are pointed out and, on the basis of experimental data of literature, a new picture is given on the formation of cold-flames, according to which the cold-flames appearing in the oxidation of hydrocarbons correspond to acetaldehyde's own cold-flame.

3. The presumed mechanism is supported by results obtained in recent investigations, including those conducted by the authors in the field of the oxidation of ethane catalysed by nitric oxide.

LITERATURE

1. Z. G. SZABÓ, D. GÁL : Acta Chim. Hung. **10,** 395 (1957).
2. R. G. W. NORRISH : Disc. Faraday Soc. **10,** 269 (1951).
3. J. EMELEUS : J. Chem. Soc. **1929,** 1733.
4. A. R. UBBELOHDE : Proc. Roy. Soc. **A 152,** 354 (1935).
5. A. D. WALSH : Trans. Faraday Soc. **43,** 305 (1947).
6. A. D. WALSH : Trans. Faraday Soc. **42,** 269 (1946).
7. A. D. WALSH : Trans. Faraday Soc. **43,** 297 (1947).
8. S. S. POLIAK, V. IA. STERN : Ж. Физ. хим. (J. Phys. Chem. USSR) **27,** 631 (1953).
9. J. A. GRAY : J. Chem. Soc. **1952,** 3150.
10. B. LEWIS, G. ELBE : Combustion, Flames and Explosion of Gases. (Academic Press, New York) 1951.
11. J. BARDWELL, C. N. HINSHELWOOD : Proc. Roy. Soc. **205,** 375 (1951).
12. SHALNIKOV L. : Докл. Акад. Наук (Proc. Acad. Sci. USSR) **60,** 405 (1948).
13. V. IA. STERN, S. S. POLIAK : Докл. Акад. Наук (Proc. Acad. Sci. USSR) **65,** 311 (1949).
14. N. J. H. SMALL, A. R. UBBELOHDE : J. appl. Chem. **3,** 193 (1953).
15. S. S. POLIAK, V. IA. STERN : Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem. USSR) **27,** 341 (1953).
16. E. W. R. STEACIE, A. C. PLEWES : Proc. Roy. Soc. **A 146,** 583 (1934).
17. M. B. NEUMAN, G. I. FEKLISOV: Докл. Акад. Наук (Proc. Acad. Sci. USSR) **90,** 583 (1953).
18. D. GÁL, I. GALIBA, Z. G. SZABÓ : Acta Chim. Hung. **16,** 39 (1958).
19. D. M. NEWITT, L. M. BAXT : J. Chem. Soc. **1939,** 1711.
20. N. J. H. SMALL, A. R. UBBELOHDE : J. Chem. Soc. **1953,** 637.
21. L. A. RJEPA, V. IA. STERN : Докл. Акад. Наук (Proc. Acad. Sci. USSR) **91,** 309 (1953).
22. J. E. C. TOPPS, D. T. A. TOWNEND : Trans. Faraday Soc. **42,** 345 (1946).

23. V. Z. Tcherniak, V. Ia. Stern : Докл. Акад. Наук (Proc. Acad. Sci. USSR) **78,** 91 (1951).
24. G. Kane, D. T. A. Townend : Proc. Roy. Soc. **160,** 174 (1937).
25. G. Kane, E. Chamberlain : J. Chem. Soc. **1937,** 436.
26. M. I. Gerber, M. B. Neuman : Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem. USSR) **27,** 1572 (1953).
27. Z. G. Szabó, D. Gál : Acta Chim. Hung. **11,** 221 (1957).
28. K. Spence, D. T. A. Townend : Third Symp. Comb. Phen. 1949, 404.
29. M. B. Neuman, G. I. Feklisov : Ж. физ. хим. (J. Phys. Chem. USSR) **28,** 1439 (1954).
30. M. B. Neuman, G. I. Feklisov : Ж. физ. хим.. (J. Phys. Chem. USSR) **28,** 1737 (1954).
31. Z. G. Szabó, D. Gál : Acta Chim Hung. **11,** 263 (1957).

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER OXYDATION DER KOHLENWASSERSTOFFE, X.

Formalkinetische Untersuchung und Mechanismus der kalten Flammen

D. GÁL und Z. G. SZABÓ

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 16. März 1956

Zusammenfassung

1. Es wurden die wichtigsten neueren Theorien und Hypothesen über den Mechanismus und die Kinetik der bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen auftretenden kalten Flammen, u. zw. *a)* die Theorie von Frank—Kamenecky und Walsh, *b)* die Lösung nach Schalnikow und Hinshelwood, und *c)* der Standpunkt der Semenoffsche Schule untersucht.

2. Es wird auf die wichtigsten Unvollkommenheiten dieser Theorien hingewiesen und auf Grund der Versuchsdaten der Literatur eine neue Hypothese über die Entwicklung der kalten Flammen aufgestellt. Nach dieser Auffassung sollen die bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen auftretenden kalten Flammen der eigenen kalten Flamme des Acetyldehyds entsprechen.

3. Die neuesten Untersuchungen, inbegriffen die von den Verfassern bei der durch Stickstoffdioxyd katalysierten Äthanoxydation erhaltenen Ergebnisse beweisen die Richtigkeit dieses Mechanismus.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО КИНЕТИКЕ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, X.

Формально-кинетический анализ и механизм холодных пламен

Д. ГАЛ и З. Г. САБО

(Институт неорганической и аналитической химии Университета г. Сегед.)

Поступило 16 марта 1956 г.

Резюме

1. Исследованы следующие теории и гипотезы, как самые важные из относящихся к механизму и кинетике холодных пламен, появляющихся при окислении углеводородов :

а) Теория Франка—Каменецкого и Уолша ;

б) решение Сальникова и Гиншельвуда ;

с) позиция школы Н. Н. Семенова.

2. Показаны основные недостатки указанных теорий и на основе экспериментальных данных, имеющихся в литературе, дано новое представление возникновения холодных пламен. *По полученным результатам* найдено, что холодные пламена, возникающие при окислении углеводородов, соответствуют собственному холодному пламени ацетальдегида.

3. Новые исследования (среди них и исследования авторов по окислению этана, катализированному двукисью азота) подтверждают представленный авторами механизм.

Dr. Dezső Gál Budapest, II. Herman Ottó út 15.
Prof. Dr. Zoltán G. Szabó Szeged, Beloiannisz tér 7.

SLOW AND COLD-FLAME OXIDATION OF ACETALDEHYDE AND EFFECT OF ETHANE ON THIS OXIDATION

D. GÁL, I. GALIBA and Z. G. SZABÓ

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received March 16, 1956

In an earlier paper [1] a hypothesis was published by the authors on the mechanism of cold-flames occurring in the oxidation of hydrocarbons. An "induced, degenerated cold-flame" was observed in the oxidation of ethane, in the presence of given quantities of nitric oxide [2]. Starting from this experimental observation and from the data of other authors, it seemed justified to draw the conclusion that in the case of cold-flames, the phenomena observed may be attributed to the further oxidation of acetaldehyde molecules formed from hydrocarbons.

In order to confirm our hypothesis, experiments were carried out to establish the kinetical characteristics of the oxidation of acetaldehyde, and to elucidate the action of hydrocarbons, mainly of ethane, on this oxidation.

The oxidation of acetaldehyde has already been earlier dealt with by a number of authors, as BODENSTEIN [3, 4], AIWASOW, KEYER and NEUMAN [5], PEASE [6], HATCHER, STEACIE and HOWLAND [7], NEWITT, BAXT and KELKAR [8], KEYER and NEUMAN [9]. The chain character of the process with its kinetical regularities have been pointed out [3, 4, 6, 8], and the scheme of chain processes has as well been established [5, 9]. It was found that, depending on pressure and temperature, the oxidation of acetaldehyde discloses three different regions : one of slow oxidation, another of explosion, whereas the domain of cold-flame is an intermediate. Experimental results are controversial with respect to the correlation with composition. Although it was proved unequivocally that the rate of reaction is proportional to the square of acetaldehyde concentration, no correlation of this type could be found in regard to oxygen. According to BODENSTEIN, the process is inhibited by oxygen. Other investigators, in turn, observed no action of oxygen on the reaction. The presumption of KEYER and NEUMAN seems probable, in that inhibition actually occurs at a high ratio of oxygen/acetaldehyde, disappearing, however, in equimolecular mixtures. It has been further found, that the reaction cannot be described by the simple SEMENOFF equation

$$\Delta p / \Delta p_{max} = A e^{\varphi t}$$

which does not hold in the case of acetaldehyde, since the value of φ depends on pressure instead of being constant [5]. Also the values given by different authors for activation energy show appreciable deviations (from 8,7 to 15,6 kcal).

The oxidation of acetaldehyde recently called appreciable attention, mainly due to the fact, that a thorough study of the oxidation of hydrocarbons evolved the general opinion of acetaldehyde being the principal intermediate in this oxidation.

Of recent investigations, the results attained by McDowell and Thomas [10], Maizus and Emanuel [11], Small and Ubbelohde [12] and Neuman and Feklisov [13], further the long treatise by Emanuel [14] deserve to be mentioned here. In the course of these examinations, the regularities of pressure decrease manifesting themselves in the initial phase of low oxidations and of the subsequent increase of pressure [14] were established, further the effect of acetaldehyde as intermediate of the freezing in of the reaction were elucidated [11, 14]. Further, it was pointed out by Small and Ubbelohde [12] that this process is definitely inhibited by hydrocarbons, in contrast to the experiments of Pease [6] in which no influence of ethane was observed. It is regrettable that the data published by Small and Ubbelohde only refer to the degree of conversion, and even this only in the phase of slow reaction. Thus, it appeared necessary to investigate the effect of ethane on slow oxidation and, respectively, on cold-flame oxidation, further to establish the changes of various kinetical parameters (as the degree of initial pressure decrease, the maximum pressure decrease during the process and the length of time required to attain this maximum, the critical total pressure needed for the formation of cold-flame) plotted against quantities of the ethane introduced.

Finally, we must refer to a statement of Semenoff [15] according to which the oxidation of acetaldehyde presents a typical example of the phase phenomena in oxidation reactions, observable as well macroscopically (phases in this case consisting of the phase of pressure decrease followed by that of pressure rise).

The purpose of our experiments in general, was not to obtain further data on the oxidation of acetaldehyde. Instead, we conducted tests with the aim to furnish experimental evidences supporting our hypothesis on the mechanism of cold-flames occurring in the oxidation of hydrocarbons.

Experimental technique

Experiments were carried out in an earlier described glass apparatus [16]. Substances used in the measurements were prepared as follows.

Acetaldehyde. Commercial acetaldehyde, *p. usu scient.* grade, was vacuum-distilled from a flask cooled by a mixture of carbon dioxide and acetone, into a receiver cooled by liquid air, then stored in a flask closed by a Bodenstein-valve, at 0° (to avoid high tension).

Ethane and oxygen. Prepared by a method described earlier [16] and transferredintto te storing flask.

Experiments with the substances prepared by the above methods, were carried out in the following way. In catalyzed reactions, first ethane was introduced in the reaction vessel, heated to the adequate temperature in an electric furnace, measuring the quantity of ethane by an α-bromonaphthalene manometer. Subsequent to ethane, acetaldehyde was transferred into the reaction vessel as no reaction takes place alone between these substances. Oxygen was the last to be introduced into the reaction vessel. The progress of reaction was followed from the moment when the prescribed oxygen pressure was attained in the reaction mixture. On measuring pressure changes, use was made of a quartz manometer, as a zero instrument, and of an α-bromonaphthalene differencial manometer.

Experimental results

In order to conduct our experiments under perfectly suitable conditions, the technique of investigation quoted earlier, devoted to the oxidation of pure acetaldehyde was followed. NEUMAN and FEKLISOV [13] determined the values

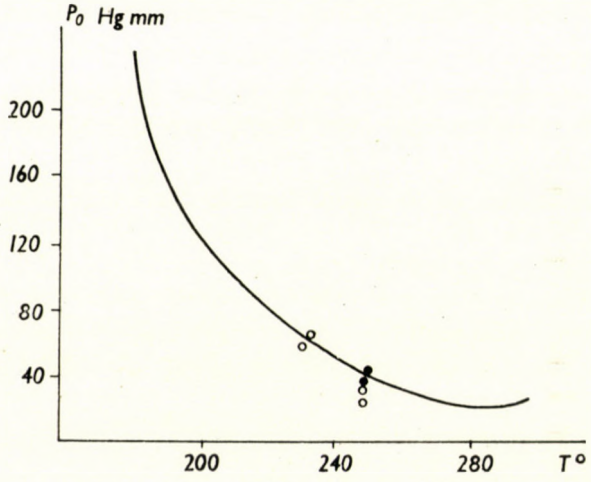


Fig. 1. Pressure limits of the cold-flame domain of the oxidation of acetaldehyde
Black points denote data of NEUMAN and FEKLISOV, whereas our results are marked by circles

of pressure, pertaining at various temperatures to the cold-flame oxidation of acetaldehyde. Their experiments were reproduced by us at 230°, then at 250°, as it was our intention to conduct tests at temperatures near to those of ethane oxidation. If we wanted to work with quantities of substances easily measurable, temperatures exceeding those quoted above could not be applied, due to the appearance of cold-flames. It can be seen from Fig. 1 that our data are in satisfactory accordance with those of NEUMAN and FEKLISOV.

In the zone of slow oxidation, measuremenıs were first carried out at 230°, under a total pressure of about 65 mm Hg, in the presence of 0, 5, 11 and 16,6 mm Hg of ethane. Acetaldehyde and oxygen were applied in a ratio 1 : 1 since, according to the presumption of KEYER and NEUMAN [5], the course of the reaction is not affected in a mixture of such composition by any changes of small extent in the quantity of oxygen.

As is known, the kinetical curve of acetaldehyde oxidation consists of two main sections: a rather quick reduction of pressure followed by a somewhat slower increase of pressure. The value of this latter exceeds, as a rule, that of pressure decreases. Thus, the final part of the kinetical curve rises over the abscissa.

The presence of ethane modifies the shape of the curves. It is striking that the minimum values of the curves are smaller in the presence of ethane

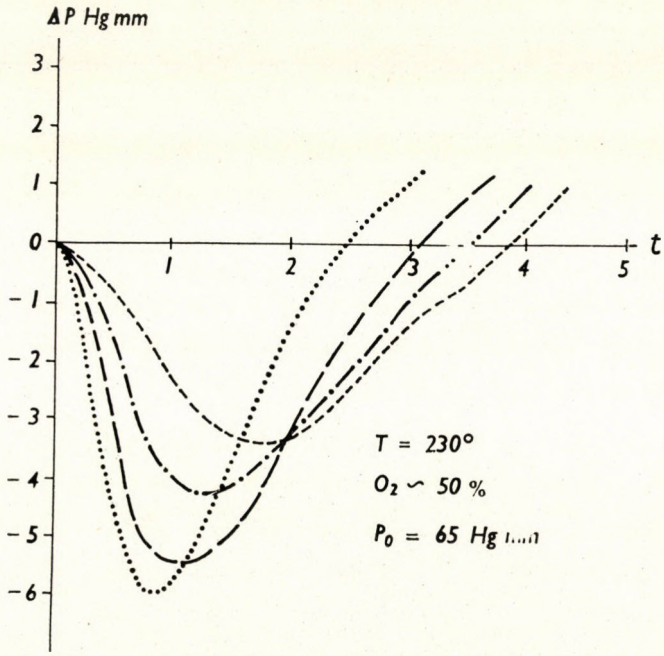


Fig. 2. Effect of ethane on the slow oxidation of acetaldehyde
Concentrations of inhibitor (C_2H_6) applied:
.... 0; ——— 5; —·—·— 11; ---- 16,6 mm Hg

than in pure oxidation. The shift of minimum is the greater, the higher the concentration of the inhibitor. Whilst at the oxidation of pure acetaldehyde the minimum values ranged about 6 mm Hg, the presence of various quantities of ethane provoked shifts to different extents, as shown in Fig. 2. The presence of ethane, in addition to reducing the value of minimum, at the same time retarded its appearance as well. The data of Fig. 2 prove the inhibiting effect of ethane in the oxidation of acetaldehyde.

After demonstrating the inhibiting action of ethane in "slow" oxidation tests, an attempt was made to find, under the applied experimental conditions (namely, at 230°, with a mixing ratio 1 : 1), the cold-flame domain of acetaldehyde, by raising the total pressure of reacting components. This appeared at about 73 mm Hg of total pressure. Operation under extremely pure conditions

is indispensable for obtaining cold-flames in a reproducible way at the same value of the total pressure. During our experiments it occurred that under apparently quite identical conditions no cold-flames could be provoked at 77—78 mm Hg pressure. In these cases we found that the pumping out of the system was imperfect, substance formed in the previous experiment remained adsorbed on the wall of the reaction vessel, in this way preventing the formation of cold-flame.

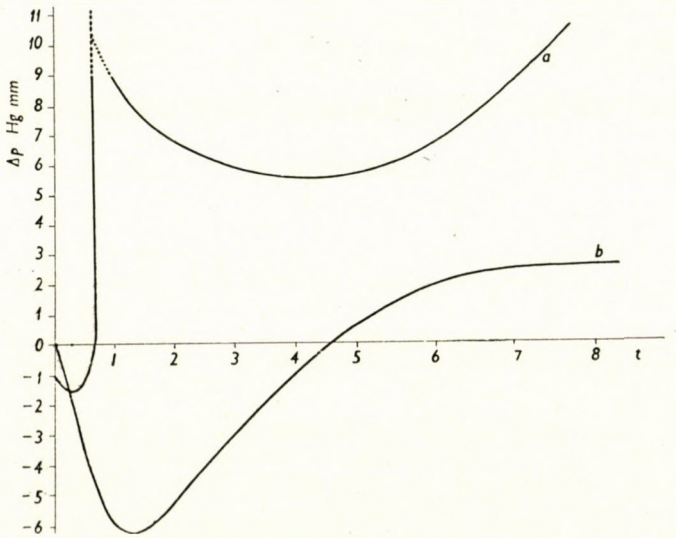


Fig. 3. Curve *a)* : kinetical curve of the cold-flame oxidation of acetaldehyde, curve *b)*: same in the presence of 10,9 mm Hg of ethane

However, kinetical curves of cold-flames obtained in our experiments showed shapes differing from those of the curves established by NEUMAN and FEKLISOV. Namely, the curves in our experiments start with the usual decrease of pressure, abruptly followed by a great rise of pressure. Subsequently, a quick fall of pressure is observed, which turns into a further slow decrease, whereas pressure rise appears only after a certain period (about 6 minutes) (cf. curve *a* in Fig. 3). Cold-flame curves given in literature are different, in that the abrupt fall of pressure is immediately followed by a steady rise in pressure.

The cold-flame domain of acetaldehyde proved to shift in the presence of ethane, in that cold-flames appear at the same temperature only at higher total pressure. The oxidation curve obtained in the presence of 10,9 mm Hg of ethane at a total pressure of 73 mm Hg proved to be similar to the curve of slow oxidation, possessing a relatively low minimum (cf. curve *b* in Fig. 3). The higher the concentration of ethane, the higher the total pressure under which cold-flames appear (see curve *a* of Fig. 7).

Furthermore, it was studied how the action of hydrocarbon changes at higher temperatures. According to our experiments, the domain of cold-flames begins at 250° at a pressure of about 26 mm Hg, *i. e.* at a slightly lower total pressure than that found by NEUMAN and FEKLISOV, (about 40 mm Hg), the difference is obviously due to the fact that our experiments were carried out under purer conditions.

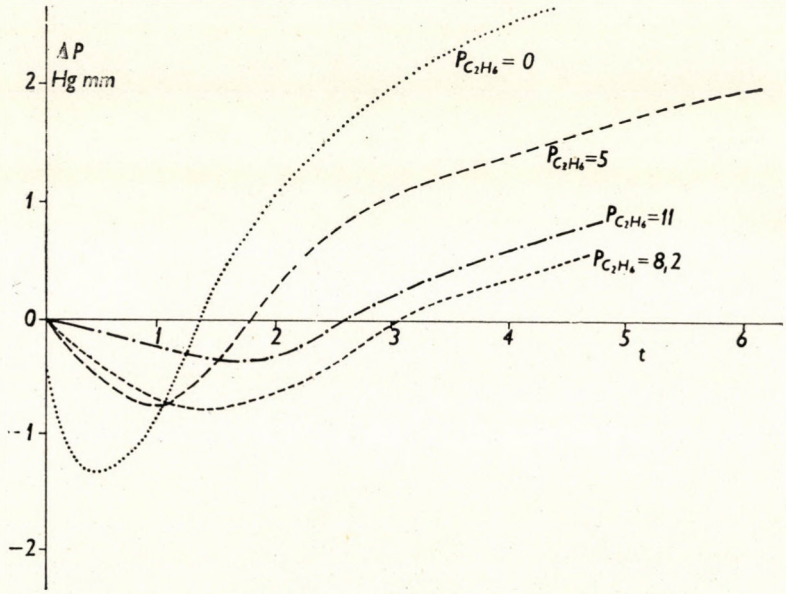


Fig. 4. Slow oxidation of acetaldehyde and effect of ethane on this oxidation
Values along curves refer to the concentration of inhibitor introduced, in mm Hg

At first, also a "slow" reaction was investigated at this temperature, near to the cold-flame domain, at a total pressure of 23 mm Hg. The curve of pure reaction had a shape similar to that established at 230°, with the difference, however, that its minimum was lower. Under the action of hydrocarbon present, the value of the minimum was reduced, whereas the period required to attain this minimum became longer (Fig. 4).

Cold-flame oxidation, as already mentioned, begins at 26 mm Hg. Under the action of hydrocarbons, similarly to the observations made at 230°, the cold-flame limit shifts to higher total pressures (curve *b* in Fig. 7).

Discussion of experimental results

On the basis of experimental data, the correlation of values Δp_m^- and Δp_m^+ (*i. e.* those of pressure decrease observed at the beginning and of the subsequent pressure rise) with initial pressures (similarly to the calculations carried out

earlier as well by EMANUEL [14]), and, respectively, with the concentration of ethane introduced were established. The results are presented in Table I.

Table I

Correlation of values Δp_m^- *and* Δp_m^+ *with* P_0
$T = 230°$; $O_2 = 46—48\%$

P_0 mm Hg	Δp_m^- mm Hg	Δp_m^+ mm Hg	$\varkappa = \frac{\Delta p_m^-}{\Delta p_m^+}$
64,6	6,36	7,61	0,835
70,5	6,40	8,23	0,777
72,0	6,56	8,98	0,730

In contrast to the data of EMANUEL, the value of $\varkappa$ was definitely affected by the rise of total pressure. It can be seen from Table I that this change is due to the fact, that the value of Δp_m^+ definitely increases with the rise of initial pressure, whereas Δp_m^- but slightly changes (variations ranging within the limits of error of measurements). Considering that, in contrast to EMANUEL, our data were established at pressures adjacent to those corresponding to the cold-flame domain, the deviation may be attributed to the presumed new mechanism which gradually becomes valid when the limit of cold-flame domain is slowly approached. As a consequence, also the shape of the kinetical curve alters. Thus, at 230°, under pressures approximating 70 mm Hg, the existence of a transition domain must be presumed, as an intermediate zone between the domains of slow oxidation and cold-flame oxidation. On applying the mechanism suggested for cold-flames [1], it can be stated that under these conditions the chain interaction of two acetaldehyde molecules prevails to a gradually increasing extent, although the actual pressure is still not great enough in provoking further reaction of radicals formed in the ground reaction. On the basis of the data of Table I, the macroscopic appearance of reaction phases becomes ever clearer [15]. The fact that pressure decreases and pressure rises, respectively, show under the mentioned pressures changes which much differ from one another proves that it is justified to assume a "relative independence" for each of both sections.

Table II presents the same data in reactions conducted in the presence of ethane, plotted against ethane concentrations.

As Table II indicates, both the pressure decreases appearing in the initial phase of reaction and the subsequent pressure rises diminish with raising concentrations of ethane. In consequence, the quotient of both values are rather constant (although the values of $\varkappa$ show relatively high scatterings). Thus, the conclusion may be drawn that hydrocarbons, in the present case ethane, affect

Table II

Values of Δp_m^- and Δp_m^+ at 230°, against concentrations of ethane introduced

Ethane mm Hg	Δp_m^- mm Hg	Δp_m^+ mm Hg	$\varkappa = \frac{\Delta p_m^-}{\Delta p_m^+}$	Mean value
0	6,36	7,61	0,835	
5	5,80	7,14	0,812	
8,2	4,71	5,50	0,856	0,833
11	4,20	4,93	0,850	
16,6	3,50	4,30	0,813	

the oxidation of acetaldehyde during the whole course of reaction, to an approximately identical extent. This as well includes that probably a chain carrier, which suffers a breaking or stabilisation, respectively, in the reaction with the molecules of the introduced hydrocarbon, must act in both phases (namely: both

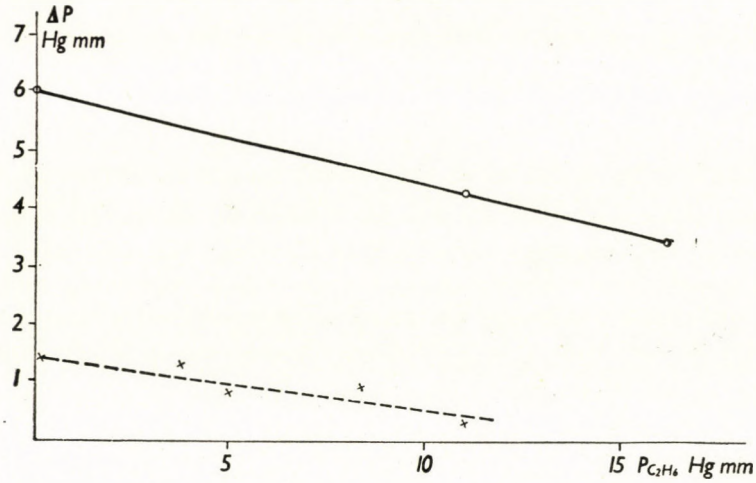


Fig. 5. Extent of pressure decrease as function of the concentration of ethane introduced, in the slow oxidation of acetaldehyde

—— $T = 230°$, $P_0 = 65$ mm Hg;
---- $T = 250°$, $P_0 = 23{,}5$ mm Hg; $O_2 = 50\%$

in the pressure decrease and in the pressure rise phases). In turn, from this it follows that in contrast to the kinetical and chemical differences, there exist in both phases processes which remain identical throughout the reaction or at least from the start till the pressure maximum. The already mentioned presumption by SMALL and UBBELOHDE supports this observation, namely that hydrocarbons affect the oxidation of acetaldehyde in a chemical way, breaking the active chain carrier radical through the delivery of a hydrogen atom.

Fig. 5 shows the data of Table II in a graphic presentation.

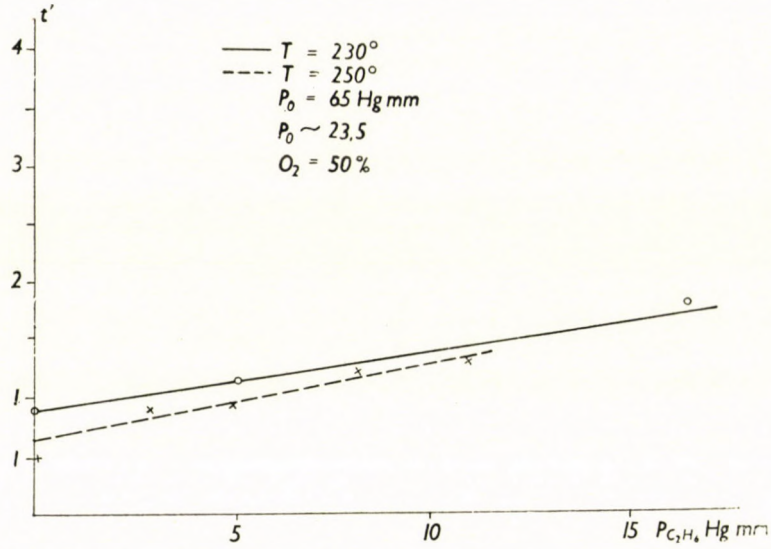


Fig. 6. The period required to attain the pressure decrease minimum, plotted against concentrations of ethane introduced

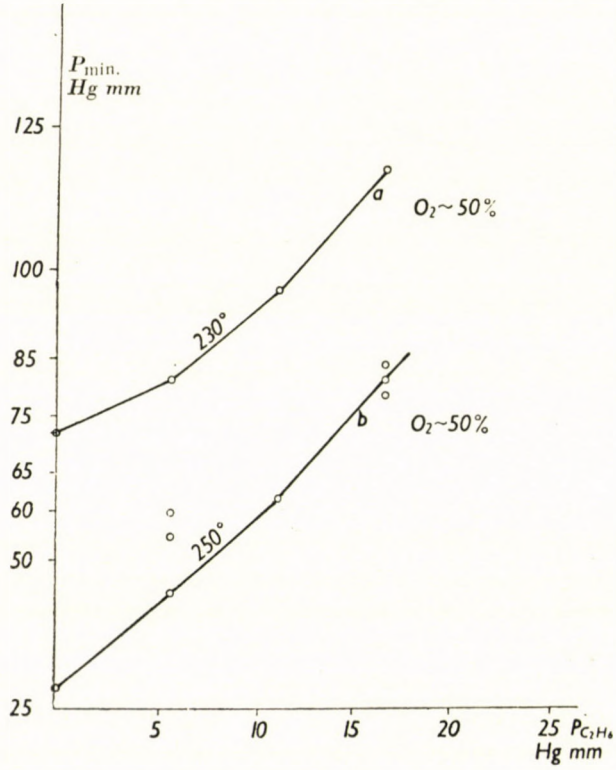


Fig. 7. Minimum pressure required for the cold-flame oxidation of acetaldehyde, plotted against concentrations of ethane introduced

The results of the present experiments confirmed our earlier established hypothesis on the mechanism of cold-flames occurring in the oxidation of hydrocarbons. On the one hand, it was proved that the oxidation of acetaldehyde is inhibited and, respectively, shifted to higher pressures and higher temperatures by hydrocarbons, in our case by ethane. On the other hand, both the shape of our kinetical curves and the theoretical values calculated on the basis of experimental results, in accordance with data of other authors, indicate that the slow and, respectively, the cold-flame oxidations of acetaldehyde follow quite different mechanisms. Although up to the present we did not succeed in obtaining direct evidences in favour of the altered cold-flame mechanism, the mechanism presumed by us appears to be corroborated by thermochemical data [1] and by formal kinetical investigation.

SUMMARY

1. It was proved, in accordance with other authors, that at given pressure and temperature a sharp transition is observable between the slow and, respectively, the cold-flame oxidation of acetaldehyde.

2. Both the slow and the cold-flame oxidation appeared to be inhibited by the presence of ethane. This inhibiting effect manifests itself, on the one hand, in an initial decrease of pressure, followed by a pressure rise, and, on the other hand, in a prolonged period required to attain the minimum. At the same time, higher pressures are needed, under the action of ethane, to attain the cold-flame domain.

3. The correlation of the changes of values Δp_m^- and Δp_m^+ calculated on the basis of experimental data with total pressures, points to the existence of an intermediate zone between the domain of slow and cold-flame oxidations.

4. The obtained results support the earlier suggested hypothesis of the authors on the mechanism of cold-flames occurring in the oxidation of hydrocarbons.

LITERATURE

1. D. GÁL, Z. G. SZABÓ : Acta Chim. Hung. **16,** 29 (1958).
2. Z. G. SZABÓ, D. GÁL : Acta Chim. Hung. **11,** 221 (1957).
3. M. BODENSTEIN : Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. **3,** 73 (1931).
4. M. BODENSTEIN : Z. phys. Chem. **B 12,** 151 (1931).
5. B. V. AIWASOW, N. P. KEYER, M. B. NEUMAN : Acta physicochim. USSR **14,** 201 (1941); Chem. Zbl. **1941,** II. 467.
6. R. N. PEASE : J. Am. Chem. Soc. **55,** 2753 (1933).
7. W. H. HATCHER, E. W. R. STEACIE, F. HOWLAND : Can. J. Res. **7,** 149 (1932); Chem. Zbl. **1932,** I. 1651.
8. D. M. NEWITT, L. M. BAXT, V. V. KELKAR : J. Chem. Soc. **1939,** 1703.
9. N. P. KEYER, M. B. NEUMAN : Acta physicochim. URSS **14,** 451 (1941); Chem. Zbl. **1942,** I. 733.
10. C. A. MCDOWELL, J. H. THOMAS : J. Chem. Soc. **1949,** 2208, 2217.
11. Z. K. MAIZUS, N. M. EMANUEL : Докл. Акад. Наук СССР (Proc. Acad. Sci. USSR) **83,** 717 (1952).
12. N. J. H. SMALL, A. R. UBBELOHDE : J. Chem. Soc. **1953,** 637.
13. M. B. NEUMAN, G. I. FEKLISOV : Докл. Акад. Наук СССР (Proc. Acad. Sci. USSR) **90,** 583 (1953).
14. N. M. EMANUEL : In Kinetics of Oxidation Chain Reactions (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1954. p. 138. (in Hungarian)
15. N. N. SEMENOFF : О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity) (Moscow) 1954. (in Russian).
16. Z. G. SZABÓ, D. GÁL : Acta Chim. Hung. **10,** 387 (1957).

ÜBER DIE LANGSAME UND KALTE FLAMME-OXYDATION DES ACETALDEHYDS, SOWIE ÜBER DIE WIRKUNG DES ÄTHANS AUF DIESE OXYDATION

D. GÁL, I. GALIBA und Z. G. SZABÓ

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 16. März 1956

Zusammenfassung

1. Es wurde im Gegensatz zu anderen Forschern bewiesen, daß bei bestimmten Drücken und Temperaturen ein scharfer Übergang zwischen der langsamen Oxydation von Acetaldehyd und dessen kalte Flamme-Oxydation besteht.

2. Sowohl die langsame wie die kalte Flamme-Oxydation wird durch Äthan gehemmt. Diese Inhibition äußert sich teils in einer anfänglichen Druckverminderung und einer nachfolgenden Druckerhöhung, teils aber in einer Verlängerung der zum Erreichen des Minimums benötigten Zeitdauer. Zu gleicher Zeit sind bei Anwesenheit von Äthan größere Drücke erforderlich, um das Gebiet der kalten Flammen zu erreichen.

3. Der Zusammenhang der Änderungen der auf Grund der Versuchsergebnisse berechneten Werte von Δp_m^- und Δp_m^+ mit dem Gesamtdruck beweist die Existenz eines Übergangsgebietes zwischen den Bereichen der langsamen Oxydation bzw. der der kalten Flamme.

4. Die erhaltenen Daten bestätigen die Richtigkeit der von den Verfassern früher aufgestellten Hypothese über den Mechanismus der bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen auftretenden kalten Flammen.

МЕДЛЕННОЕ И ХОЛОДНО-ПЛАМЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ДЕЙСТВИЕ ЭТАНА НА ТАКУЮ РЕАКЦИЮ

Д. ГАЛ, И. ГАЛИБА и З. Г. САБО

(Институт Неорганической и Аналитической Химии Университета г. Сегед.)

Поступило 16 марта 1956 г.

Резюме

1. В соответствии с другими авторами показано, что при определенном давлении и температуре возникает острый переход между медленным и холодно-пламенным окислением ацетальдегида.

2. Этан тормозит обеим окислениям. Торможение появляется с одной стороны в начальном уменьшении давления, а также в повышении давления, имеющем место после начального уменьшения, а с другой стороны в повышении времени, требующемся к достижению минимума. В то же время под влиянием этана к достижению холодно-пламенной области требуются более высокие давления.

3. Изменения значений Δp_m^- и Δp_m^+ расчитанные на основе экспериментальных данных, с общим давлением указывают на существование переходной области между медленным и холоднопламенным окислениями.

4. На основе данных удалось доказать ранний гипотез, выработанный для механизма холодных пламен, возникающихся при окислении углеводородов.

Dr. Dezső GÁL Budapest II. Herman Ottó út 15.
Ilona GALIBA
Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ } Szeged Beloiannisz tér 7.

КАРБАМИДНАЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

М. Фрёйнд, Й. Батори и М. Эрди

(Венгерский научно-исследовательский институт нефти и природного газа, г. Веспрем)

Поступило 2. октября 1956 г.*

Введение

После появления основоположенной работы *Бенгена* [1], научные круги сразу же поняли значение, с точки зрения нефтяной промышленности, нового избирательного способа разделения. Наш институт приступил к работе еще в 1950 году и, по нашему мнению, мы с правом можем претендовать на приоритет в различных направлениях, по крайней мере, в области науки.

Во время этого появилось множество трудов для выяснения теоретического основания новой разделительной методики. Эти теории, основанные на термодинамических рассуждениях [2], на рентгеновских исследованиях [3] и на разнообразных учениях, являются довольно ясными [4]. Выяснилось, между прочим, что составу комплексных соединений карбамида, образованных с нормальными парафинами, в определенных пределах размеров молекул соответствует однозначно определенное молярное соотношение, а именно, каждому углеродному атому соответствует 0,75 мол карбамида [5]. Однако некоторые вопросы, как например роль необходимых активаторов, мочителей еще не получила полного выяснения. Далее, порядок вступления в реакцию групп некоторых углеводородов зависит от многих условий, для изучения которых мы проводили много сотен опытов. Выход и химический состав экстрагированных карбамидным способом углеводородов зависят, среди многих, например от количества прибавленного карбамида, активатора-мочителя, от времени прохождения реакции, температуры, зернистости карбамидных кристаллов и наконец от способа отделения.

Применить активаторы, мочители следует в том случае, когда в обрабатываемой фракции присутствуют естественные ингибиторы [6]. Эти ингибиторы наверняка обладают асфальтовым характером или являются продуктами окисления, образование которых мы считаем возможным при хранении фракций, но которые очисткой снова могут быть удалены.

Очевидно далее, что кристаллы комплексных соединений карбамида способны адсорбировать на своей поверхности остаточные углеводороды,

*Доклад прочитан на II Съезде Венгерских Химиков 17-го ноября 1955 года.

что мешает четкому отделению, однако промыванием они могут быть удалены [6]. Наконец в первую очередь влияет на результат отделения углеводородный состав исходного сырья, который играет и направляющую роль при применяемом способе.

Опытная часть

Для осуществления комплексообразования, т. е. карбамидного способа отделения мы пользовались всеми известными способами, с точки зрения их применяемости в нефтяной промышленности. Мы проводили, среди многих, исследования с применением кристаллического и водных растворов карбамида, активаторов-метанола, ацетона, метилизобутилкетона, амилового спирта, различных растворителей, например бензина, метилизобутилкетона, ацетона.

Были проведены опыты без последовательного промывания и промыванием комплекса бензином, метилизобутилкетоном, ацетоном, водными растворами карбамида.

В результате этих опытов выяснилось, что различные существующие способы взаимно дополняют друг друга и что в зависимости от цели и данного исходного сырья комплексообразование нужно произвести кристаллическим или в воде растворенным карбамидом с применением наиболее подходящего активатора. Например, легкие парафиновые фракции могут быть подвержены депарафинизации водными растворами карбамида в присутствии метилизобутилкетона, а тяжелые парафиновые фракции нет. Наилучшим активатором для легких парафиновых фракций оказался метанол, пока для тяжелых фракций — ацетон и т. п.

При выборе применяемого способа, особенно с точки зрения последовательной промывки, значение имеет то, что, соответственно цели процесса отделения, свойства каких углеводородов являются решающими, комплексообразующих или остаточных. Например, при депарафинизации нефтяных фракций, комплекс следует промыть дочиста, чтобы полученный парафин оказался обезмасленным, наоборот при понижении температуры замерзания трансформаторного масла, промывка комплекса излишня, т. к. отделенная парафиновая часть, в этом случае, является побочным продуктом. При улучшении октанового числа фракций, комплексообразующие углеводороды также являются побочным продуктом. При получении чистых нормальных углеводородов, сужащихя сырьем для химической промышленности, снова важной является чистота комплекса, т. е. четкость отделения.

Изучать закономерности отделительного процесса карбамидом более легким оказывается при депарафинизации легких и тяжелых парафиновых фракций. Известно, что при обработке смесей в реакцию вступают по-порядку, сначала нормальные углеводороды с наибольшим молекулярным весом,

затем низшие члены ряда и наконец молекулы в основном с прямой цепью, но могут иметь и разветвления или кольца, содержащие углеродные атомы [7].

В соответствии с вышесказанным, в таблице № 1 мы привели результаты фракционирования товарного образца сырого парафина, проведенного в бензольном растворе постепенным прибавлением карбамида и метанола.

Таблица № 1

Фракционное разделение сырого парафина

60% парафина, растворенное в бензине, 27—27% порции карбамида 5—5% активатора (метанол)

Порядковый номер фракции	Выход в весовых %	Температура застывания C°	Молекулярный вес	Удельной вес d_4^{70}	Показатель преломления n_D^{70}	Кольцевой анализ C %		Содержание масла (ASTM) в %
						Цепь	Кольцо	
Исходный материал	100	58,0	374	0,7799	1,4336	95	5	0,55
1.	3,1	61,0	382	0,7829	1,4333	90	10	
2.	5,1	61,5	431	0,7834	1,4334	96	4	
3.	5,4	60,5	436	0,7800	1,4330	98	2	
4.	6,1	60,0	417	0,7761	1,4328	100	0	
5.	6,5	59,5	415	0,7758	1,4323	100	0	
6.	6,7	58,0	407	0,7751	1,4320	100	0	
7.	7,0	57,0	383	0,7746	1,4316	99	1	
8.	8,0	56,0	373	0,7743	1,4312	98	2	
9.	8,0	55,0	349	0,7741	1,4311	95	5	
10.	8,0	52,5	334	0,7740	1,4308	93	7	
11.	8,0	53,5	386	0,7733	1,4304	98	2	
12.	7,4	51,0	375	0,7732	1,4302	97	3	
13.	2,8	50,5	377	0,7725	1,4304	99	1	
14.	4,8	49,0	364	0,7729	1,4303	99	1	
15.	3,1	48,0	352	0,7730	1,4307	95	5	
16.	3,1	47,0	298	0,7735	1,4309	88	12	
17.	2,1	46,0		0,7737	1,4310	81	19	
Остаток	4,8	39,0	377	0,7739	1,4469			

Можно видеть, что в соответствии с ожиданием температура замерзания и молекулярный вес постепенно снижается и уменьшается по порядку фрак-

ций. Существующие кольцевые анализы показывают, что при дальнейшем фракционировании наверняка образовались комплексы и с молекулами с кольцевой структурой.

Необходимо нам сказать, что кольцевой анализ в этом случае может служить только для ориентации, т. к. при таком методе не принимаются во внимание цеповые разветвления и таким образом результаты недостаточно ясны.

Однако, если при такой обработке парафиновых фракций мы прибавим карбамида в 1 раз и не постепенно по частям, то с увеличением количества карбамида снижается температура замерзания экстрагированного парафина и в этом случае, а выход увеличивается, как это видно из таблицы № 2. Это явление связано и с содержанием масла в выделенном парафине, которое, видя по таблице, постепенно растет.

Таблица № 2

Экстракция легкой парафиновой фракции растущими порциями карбамида

Парафиновая фракция: $d_4^{20} = 0{,}860$; Т-ра заст. = +29 С°; Т-ра воспламенения 149 С°;
$V_{50} = 8{,}58$ сст.
$V_{100} = 3{,}00$ сст.

Содержание парафина: 13,9%; навеска 400 g. Растворитель-активатор: метилизобутилкетон 100% к маслу; продолжительность реакции: 1 час.

Водный р-р карбамида		Наименование продукта	Выход в % от масла	Т-ра застывания	Пок. преломления n_D^{20}	Уд. вес	Содерж. парафина в %
g	в % от масла						
		Исходное вещество	100	+29		0,860	
300	75	Парафиновый продукт	11	+56	1,4311		3,0
		Обработанное масло	81	+ 5	1,4952		
380	95	Парафиновый продукт	14	+54	1,4302		3,5
		Обработанное масло	75	+ 2	1,4966		
420	105	Парафиновый продукт	18	+51	1,4297		4,2
		Обработанное масло	73	— 8	1,5000		
900	225	Парафиновый продукт	21	+49	1,4294		70
		Обработанное масло	68	—12	1,5021		

Если проведем опыты более высокомолекулярным церезином, тогда соответствующим данным, приведенным в таблице № 3 мы можем видеть, что результаты во многом сходятся. Если например подвергаем обработке образец нефтепроисходного церезина, выделенной при промышленной рафинации в бензольном растворе, постепенным прибавлением карбамида и ацетона, тогда температура замерзания таким образом полученных церезиновых

Таблица № 3

Фракционное разделение церезина

В двадцатикратном бензольном растворе порциями карбамида по 27—27%, пятикратный ацетоновым активатором

Порядковый номер фракций	Выход весовых %	Т-ра заст. С°	Молекулярный вес	Уд. вес d_4^{70}	Показатель преломления n_D^{70}	Колцевой анализ С %		Содержание масла (ASTM) в %
						Цепь	Кольцо	
Исходный материал	100,0	69	589	0,8059	1,4415	82	18	14
1	1,4	82	583	0,7914	1,4414	100	0	
2	1,4	82	572	0,7906	1,4406	100	0	
3	1,4	81,5	591	0,7905	1,4408	100	0	
4	2,8	81,5	589	0,7916	1,4416	100	0	
5	1,4	81	571	0,7915	1,4427	100	0	
6	3,1	79,5	570	0,7906	1,4409	100	0	
7	1,8	79	574	0,7903	1,4415	100	0	
8	1,8	80	568	0,7902	1,4409	100	0	
9	2,5	79	571	0,7906	1,4410	100	0	
10	2,1	77	564	0,7909	1,4415	100	0	
11	2,5	77	570	0,7902	1,4407	100	0	
12	1,8	76,5	569	0,7903	1,4408	100	0	
13	1,8	76	566	0,7907	1,4407	100	0	
14	4,1	75	562	0,7901	1,4400	100	0	
15	4,1	74	571	0,7893	1,4399	100	0	
16	4,4	73	576	0,7896	1,4400	100	0	
17	4,8	72	571	0,7892	1,4398	100	0	
18	6,0	71,5	573	0,7891	1,4398	100	0	
19	6,0	69,5	581	0,7897	1,4403	100	0	
20	6,5	68	575	0,7908	1,4400	100	0	
Остаток	38,3	53,5	600	0,8337	1,4626	79	21	25
Церезиновая часть остатка	45	60,0	618	0,8091	1,4494	93	7	0
Маслянная часть остатка	55		585	0,8914	1,4878	55	37	

фракций снижается по-порядку, как при обработке парафина. В противоположности последнего, остальные основные данные молекулярных весов и кольцевых анализов указывают на идентичность в химической структуре фракций.

Как показывает таблица № 4, петролатум ведет себя совсем по-другому в отношении к растущим, но одного раза прибавленным, количествам карбамида и ацетона. В случае растворенного в бензине петролатума, выход церезина растет до некоторого предела, однако его температура замерзания и молекулярный вес, против ожидания, сначала растут, а потом останутся без изменения. Такое поведение безусловно может быть отведено к большому содержанию масла в петролатуме. Т. к. само масло также содержит в себе комплексообразующие вещества — этот факт, затем различный молекулярный вес присутствующих углеводородов и известное явление индуктивного комплексообразования могут способствовать получению вышеприведенных результатов при селективной кристаллизации.

Таблица № 4

Экстрактация бензинового петролатума растущими порциями карбамида

Раствор: 39% петролатума + 61% бензина.
Навеска: 400 г раствора = 156 г петролатума, 400 г ацетона-активатора.
Т-ра застывания петролатума: 61 C°.

Карбамид		Церезин					Кольцевой анализ С в %	
г	в % от петролатума	Выход	Т-ра заст. C°	Пок. преломления n_D^{70}	Уд. вес d_4^{70}	Молекулярный вес	Цепь	Кольцо
20	18	0,0						
40	26	0,7	65					
60	39	1,3	65	1,4427	0,7972	565	95	5
80	51	5,3	64,5	1,4395	0,7940	566	95	5
100	64	5,3	63,5	1,4406	0,7941	561	96	4
120	77	5,6	65,5	1,4404	0,7924	551	98	2
140	90	8,1	66	1,4404	0,7913	545	99	1
160	103	10,1	67	1,4404	0,7943	569	96	4
180	115	13,5	67	1,4402	0,7907	550	100	0
200	128	17,0	67,5	1,4402	0,7895	564	100	0
220	141	15,4	67,5	1,4404	0,7914	573	100	0
240	154	17,0	68	1,4404	0,7905	545	100	0
260	167		68	1,4404	0,7907	526	100	0
280	180	19,6	69	1,4404	0,7897	530	100	0
300	192	24,2	69,5	1,4404	0,7901	560	100	0
480	340	30,2	70,5	1,4419	0,7937	566	99	1

Что касается осуществления технологии селективной кристаллизации, при достижении максимального выхода продукта определенного качества необходима определенная длительность реакции. Она может быть укорочена путем добавления соответствующих активаторов и по нашему мнению, уменьшением размеров кристаллов прибавленного карбамида. Например в таблице № 5 показано, что выделением церезина при одинаковых условиях, таким же количеством карбамида, но в присутствии количества ацетона в 260%, считая от сырого петролатума, уже за 30 минут получается продукт с такой температурой замерзания и с выходом таким, как в присутствии активатора-ацетона в количестве 35%, за 120 минут реакционного времени. В этой же таблице мы можем изучать изменение реакционного времени также при помощи уменьшения размеров карбамидных кристаллов.

Таблица № 5

Карбамидная экстракция бензинового петролатума с изменением количества активатора, продолжительности обработки и размеров кристаллов карбамида

Раствор: 43% петролатума + 57% бензина; петролатум: уд. вес$_{70}$ = 0,879;
Т-ра воспл. = 220 С° Т-ра заст. = + 62 С°;
Число Конрасона = 1,83, содержание масла = 50%

Продолжительность обработки в мин.	Карбамид		Ацетон-активатор в % от петролатума	Церезиновый продукт	
	в % от петрол.	размеры кристаллов по проходу через сито ДИН		Выход в % от петролатума	Т-ра заст. С°
30	260	16	35	17	+69,5
120	260	16	35	28	+72,0
30	260	16	260	26	+71,5
120	260	16	260	30	+71,5
30	260	30	35	25	+70,5
60	260	16	35	20	+70,5

При помощи карбамидных кристаллов зернистости по сите ДИН 30 за 30 минут при одинаковых условиях достигнуты такие же результаты, как при помощи кристаллов зернистости по сите ДИН 16 за 60 минут.

Для того, чтобы достигнуть необходимого четкого отделения, т. е. чистых продуктов при производстве парафина-церезина, необходимо было выяснить условия промывания комплексов.

Применением фильтрующих центрифуг были достигнуты значительно лучшие результаты, чем при обычной фильтрации (или декантационного метода [9]). Рисунок № 1 показывает, что, без промывания комплекса, содержание масла в церезиновом продукте равно 2,8%, однако, против этого,

с применением промывного бензина в количестве 25%, считая от комплекса, уже снижено достигнутое в фильтрующей центрифуге содержание масла до 0,6%. Такой же результат достигнут с применением обычного фильтрующего способа с количеством промывного бензина в 200—300%.

Из всего этого следует, что при разработке самого подходящего данным условиям метода, необходимо обращать большое внимание на экономичные расчеты.

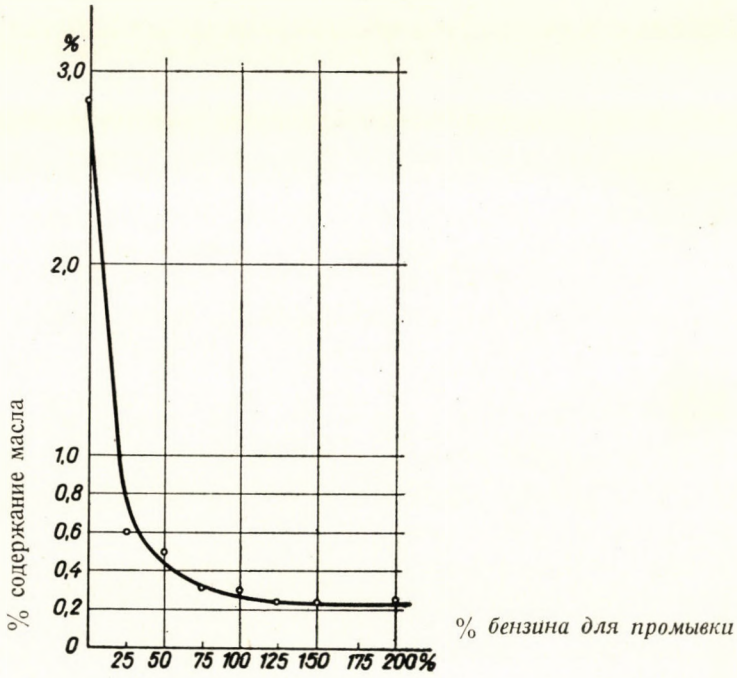


Рис. 1. Кривая промывки комплекса

На основании нашей работы, незначительная часть которой получила здесь изложение, мы разработали самые целесообразные методы крабамидной депарафинизации фракций, т. е. методы для выделения парафина и нефтяного церезина.

Осуществление одного из самых целесообразных методов для промышленного получения нефтяного церезина исходя из парафиновых масляных фракций или петролатума заключается в обработке сырья кристаллическим карбамидом в бензиновом растворе в присутствии активатора-ацетона. Из результатов приведенных в таблице № 6 опытов видно, что исходя из тяжелых парафиновых фракций, масло с какой температурой замерзания и цере-

Таблица № 6

Лабораторный способ производства церезина из тяжелых парафиновых фракций

Сырье: тяжелая парафиновая фракция, $d_4^{20} = 0{,}883$, Т-ра заст.: + 52 С°; Т-ра воспл. = 266 С°, $V_{100} = 15{,}2$ сст. Содерж. парафина (ASTM) = 25%, Число Конрадсона = 1,30.

Число ступеней	Бензин-растворитель в % от масла	Карбамид		Активатор		Парафиновый продукт			Масляный продукт			
		Состояние при подаче	% от сырья	Наименование	% от сырья	Выход в % от сырья	Т-ра заст. С°	Содерж. масла в %	Выход в % от сырья	Т-ра заст. С°	Уд. вес	Примечание
1	—	твердый	100	ацетон	100	14,5	+67	8	72	+15	—	
1	200	твердый	100	ацетон	100	9,3	+66	4,5	78	+30	—	

Сырье: петролатум: $d_4^{70} = 0{,}879$; Т-ра заст. = + 62 С°; Т-ра воспл. = 220 С°; $V_{100} = 18{,}8$ сст, содержание масла (ASTM) = 50%, число Конрадсона = 1,83.

1	190	твердый	390	ацетон	50	34,1	+71	1,1 (раф: 0,9)	55	+25	—	Полузодская установка
1	130	твердый	330	ацетон	170	30,4	+71	1,6	59	+29	—	Лаборатория

зин с каким содержанием в себе масла могут быть достигнуты при помощи такого способа. Осуществление промышленного получения церезина самым перспективным является исходя из петролатума. В таблице № 6 показаны также и соответствующие данные лабораторного и опытнозаводского опытов. Таким образом выделенный церезин может быть получен очисткой с снежнобелым цветом и незначительным содержанием в себе масла. Оказывается, что выход гораздо больше выходов до этого применяемых центрифугирующих способов с растворителем.

В таблице № 7 приведены результаты депарафинизации легких парафиновых масляных фракций. При одном из подходящих для промышленных целей способов мы пользуемся также кристаллическим карбамидом с применением активатора-метанола и растворителя бензина. В таблице даны возможно достигаемые пределы температуры замерзания депарафинированного масла и содержания масла в парафиновом продукте, которые являются противоположным между собой. Например: довольно маленькому 3%-ному содержанию масла в парафиновом продукте соответствует высокая + 8°С-ная температура застывания депарафинированного масла, пока

Таблица № 7

Лабораторное производство парафина карбамидом из легкой парафиновой фракции

Парафиновая фракция «POD» : $d_4^{20} = 0{,}860$; Т-ра заст. = + 29 С° ;
Т-ра воспл. = 149 С°, $V_{50} = 8{,}58$ сст.
Содержание парафина (Гольдэ) = 13,9%.

Число ступеней	Растворитель бензин в % от маслу	Карбамид		Активатор		Парафиновый продукт			Масляный продукт			Примечание
		состояние при подачи	в % от сырья	Наименование	в % от сырья	Выход в % от сырья	Т-ра заст. в С°	Содерж. масла в %	Выход в % от сырья	Т-ра заст. в С°	Уд. вес d_4^{20}	
1	—	водный	75	Метилизобутилкетон	100	11,5	+56	3,0	75	+ 8	0,886	
1	—	тв.	100	Ацетон	10	29,5	+45	25,0	60	—16	0,906	
3	Всего 430	тв.	Всего 150	Метиловый спирт	Всего 15	9,3	+53	0,9	79	— 2	0,894	

масло с низкой —16°С-ной температурой застывания может быть достигнуто только при выделении парафина с большим 25%-ным содержанием в нем масла.

Однако соответственно комбинируя условия реакции, мы можем прийти к ценному в промышленности способу. По последнему ряду таблицы №7 таким образом возможно производить масло с температурой застывания под ±0°С и парафина с содержанием в нем масла под 1%.

По нашему мнению промышленное применение такого депарафинирующего способа выгоднее до сих пор существующих способов, т. к. процессы глубокого охлаждения и потения парафина, требующие больших капитальных затрат, отпадают и таким образом можно сберегить затраты инвестиции. Даже, если бы мы имели возможность применять метилизобутилкетон, как активатор и растворитель, мы бы могли достигнуть продукта в чистом виде, не требующего ни потения, ни очистки. Таким образом экономили бы расход на кислоту и отбеливающую землю.

Чтобы сопоставить теоретически в лабораторных условиях методами депарафинизации, примененными до этого в промышленности, мы приводим в таблице № 8 результаты опытов, проведенных нами с применением более вязких легких парафиновых фракций. Мы видим, что результаты комплексообразования с карбамидом, по крайней мере, эквивалентны.

На рис. № 2 дана технологическая схема для производства церезина исходя из бензинового петролатума. По этой схеме подача бензинового петролатума, кристаллического карбамида, в виде мочителя смеси ацетона с бензином в скребковый реактор, снабженный с мешалкой, производится непрерывно. После образованию комплекса, реакционную смесь мы подвергаем фильтрации с помощью фильтрующей центрифуги непрерывного действия и лепешку промоем бензином. После этого, в горячем виде разложим комплекс водным карбамидным раствором и отделим расплавленный церезин от водного карбамидного раствора в сепараторе для жидкости. Наконец проводим промывку церезина горячей водой, затем отделяя от воды, отгонку бензина и воды и с применением очистки серной кислотой и на отбеливающей земле мы получим церезин снежно-белого цвета и практически без содержания масла.

Карбамидный раствор, отделенный от церезина, охлаждем в скребковом кристаллизаторе до +25°С и, отфильтруя кристаллического карбамида через фильтрующую центрифугу, обратно подаем его в реактор, пока карбамидный раствор, циркулируя, поступает в разлагатель комплекса. Далее, остаточный петролатум, полученный при фильтрации карбамидного комплекса, подвергнем дестилляции при получении смеси ацетона с бензином и бензина в чистом виде. Смесь ацетона с бензином подается обратно в виде мочителя к комплексообразованию, а часть чистого бензина используется для промывания комплекса.

Для лучшего выяснения процессов депарафинизации, ниже мы приводим некоторые данные из наших опытов, проведенных в других областях нефтяной промышленности.

Процесс понижения температуры замерзания газойля и трансформаторного масла является схожим процессом с депарафинизацией и может

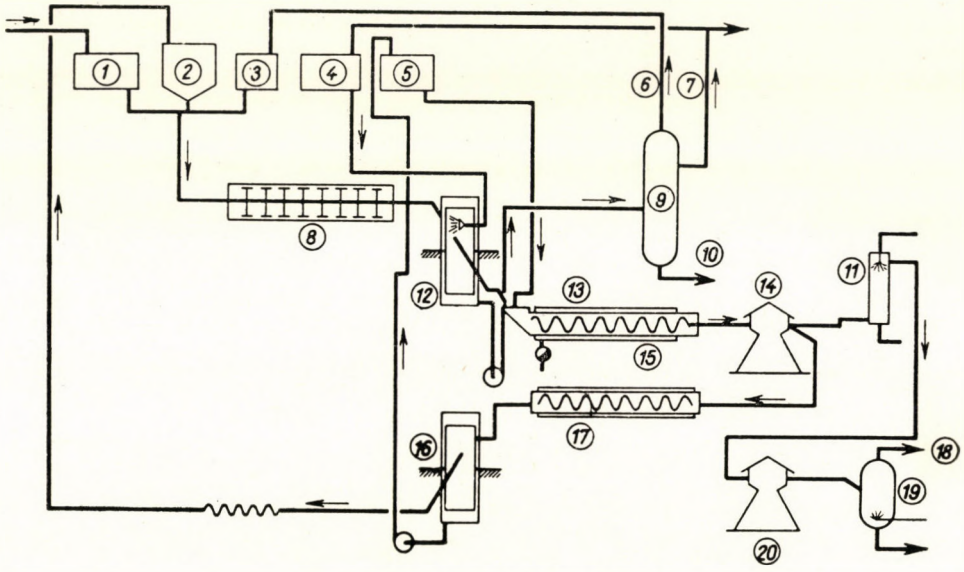


Рис. 2 Технологическая схема производства церезина

Классификация 1. Раствор петролатума 40%, 60%; 2. Карбамид; 3. Бензин-ацетон; 4. Бензин; 5. Раствор карбамида; 6. Ацетон и бензин; 7. Бензин; 8. Скребковый реактор; 9. Колонна для регенерации ацетона и бензина; 10. Петролатум; 11. Башня для промывки церезина; 12. Центрифуга для фильтрации комплекса; 13. Разлагатель комплекса; 14. Центрифуга для разложения эмульсии; 15. Паровой подогреватель; 16. Скребковый холодильник для кристаллизации; из 4×2 элементов; 17. Центрифуга для фильтрации карбамида; 18. Водяной пар и бензин; 19. Отпарная колонна для отгона бензина; 20. Центрифуга для разложения эмульсии

быть проведен целесообразным образом при помощи кристаллического карбамида, без растворителя и в присутствии активатора-метанола. Видно по таблице № 9, что температура замерзания может быть легко снижена на 30–60°C и, что при этом, цетановое число масел, или же способность к электрическому пробою не изменится. Однако вязкость и удельный вес обработанного масла повысятся, а анилиновая точка понизится.

По литературным данным [8] было ожидано улучшение октанового числа бензина и тракторного керосина при применении данного метода.

Таблица № 10, естественно показывает, что в данном случае, октановое число бензина на 10, керосина на 20 могут быть повышены при выходе,

Таблица № 8

Сопоставление методов депарафинирования смазочных масел

Исходное масло: Уд. вес: 0,896; Т-ра заст. = + 40 С°; V_{50} = 3,63 Е°; V_{100} = 1,51 Е°; Индекс вязкости: 108

	Бензиновым растворителем 1 : 1	65% метилэтилкетона 30% бензола 5% толуола 1 : 3	Дихлорэтан 1 : 1	Бензин с карбамидом 1 : 3	Бензиновым растворителем 1 : 2	65% метилэтилкетона 30% бензола 5% толуола 1 : 3	Бензин с карбамидом 1 : 3
Выход	53,04	76,13	69,86	74,0	45,74	68,71	70,0
Уд. вес	0,913	0,914	0,912	0,921	0,917	0,918	0,924
Т-ра заст. С°	— 1	— 0,5	— 1	— 1	— 9	—12,5	—10
Вязкость: E_{50}°	5,23	5,45	5,59	5,98	5,97	6,30	100° 1,71
Т-ра опыта	20	— 5	— 5	+20	—35	—20	+20
Индекс вязкости	63	70	64	57	61	58	—
Т-ра заст. парафина С°	+47	+56	+53	+54	46	50,5	+52
Суммарная навеска в % к исходному маслу	200	400	200	415,8	300	400	640

Таблица № 9

Понижение температуры замерзания трансформаторного масла и газойля

Наименование масел	Карбамид в % маслу	Метанол в % к маслу	Наименование продукта	Выход %	Уд. вес d_4^{20}	Т-ра заст. С°	Анилиновая точка	Цетановое число	Вязкость 100 С° в сст	Прочность на пробой КВ/см
Газойль с Лишпе	60+60	6+6	Исх. масло	100	0,849	—12	80,0			
			Обработанное масло	40	0,869	—76	58,3			
			Экстракт	58	0,789	+ 6	90,1			
Газойль с Лишпе	25	3	Исх. масло	100	0,850	—13	79,6	57,8		
			Обработанное масло	79	0,856	—19	67,1	51,7		
			Экстракт	17	0,826	+ 5	84,5			
	60	6	Обработанное масло	41	0,866	—35	63,2	53,0		
			Экстракт	43	0,840	— 7	76,5		25,6	139
Трансформаторн. масло с Лишпе	40	4	Исх. масло	100	0,865	± 0	93,9		28,0	
			Обработанное масло	57	0,874	—27	91,8		18,5	
			Экстракт	11	0,850	+24	101,8			
									28,8	138
	80	8	Обработанное масло	32	0,877	—37	91,7			
			Экстракт	21	0,840	+20	101,5		19,0	

Таблица № 10

Повышение октанового числа бензина и тракторного керосина

Наименование исходного сырья	Карбамид в % от масла	Активатор-метанол в %	Наименование продукта	Выход в %	Т-ра кипения С°	Уд. вес $d_{4^0}^{20}$	Т-ра заст. С°	Т-ра воспл. С°	Молекулярный вес	Анилиновая точка С°	Октановое число	Цетановое число
Узкая бензиновая	67	17	Исх. сырье	100	120—138	0,7540			119		41	
фракция быхарнадь-	кристалли-		Обработанный продукт	87		0,7610	—57,7			46,7	48	
байомской нефти	ческий		Экстракт	11		0,7037						
Товарный автобензин	80	8	Исх. сырье	100	63—200	0,7548				44,9	60	
	кристалли-		Обработанный продукт	90		0,7586				36,9	69	
	ческий		Экстракт	8		0,7197				74,5		
Основной авиацион-	90	9	Исх. сырье	100	46—157	0,7070				50,5	70	
ный бензин	кристалли-ческий		Обработанный прод.	98		0,7075				50,0	70	
Керосин с Лишпе	25	2,5	Исх. сырье	100	174—297	0,8142	—37	55		63,8	15	53
	кристалли-		Обработанный прод.	79		0,8187	—48	46	172	61,0	26	47
	ческий		Экстракт	17		0,7962	—14	82	200	78,7		
Керосин с Лишпе	60	6,0	Обработанный прод.	48		0,8264	—70	54	177	57,5	34	43
	кристалли-ческий		Экстракт	33		0,8022	—23	73	220	72,5		
Керосин с Лишпе	60	6,0	Исх. сырье	100	180—205	0,8158	—38			64,0	13	45
	кристалли-		Обработанный прод.	45		0,8248	—65	58	177	58,3	30	45
	ческий		Экстракт	21		0,7770	—13	66	196	82,0		

равном 90 или 50%. Повидимому фракции обогащаются нафтенами и это является причиной, что нельзя улучшать таким образом октановое число авиабензина, уже заранее выглядящего нафтено-ароматическим. Эти исследования указывают и на те закономерности, что обогащенное нафтено-ароматическими составляющими масло имеет большой удельный вес, коэффициент преломления, вязкость и меньший молекулярный вес, анилиновую точку, температуру воспламенания, чем отделенная парафиновая углеводородная фракция.

Нужно указать на ту роль, которая дана в химической промышленности чистым нормальным углеводородам, как исходным материалам [11]. Эти исходные фракции могут быть получены не только с помощью способа Фишера—Тропша, но и карбамидным способом.

В связи с этим мы снова указываем на принимание во внимание той закономерности, которая появляется в свойствах парафиновых и нафтеновых составляющих масла. Этими закономерностями мы уже раньше встретились при изучении зависимостей между химического состава и физическими свойствами смазочных масел. Соответствуя этому, при одинаковом числе углеродных атомов, т. е. при одинаковом молекулярном весе, температура кипения углеводородных масел парафинового характера, т. е. содержащих молекулы с цепочной структурой, значительно ниже стоит, чем так называемого нафтенового характера, т. е. углеводородов, содержащих молекулы с кольцевой структурой. Таким образом молекулярный вес парафиновых составляющих узких фракций является большим, чем нафтенового характера.

Соответствуя этому данные по таблице №12, опубликованные раньше (13) на другом месте, показывают свойства составляющих узкой парафиновой масляной фракции, отделенных очисткой при помощи растворителя. Мы видим, что составляющие парафинового углеводородного масла обладают большим молекулярным весом, анилиновой точкой, температурой застывания, индексом вязкости и меньшим удельным весом, вязкостью, чем составляющие масла нафтенового характера.

Этими закономерными зависимостями объясняется и изменение свойств отделенных различными карбамидными способами углеводородных продуктов.

5*

Таблица № 11

Получение фракций нормальных парафинов и нормальных углеводородов

Наименование исходного сырья	Карбамид в %	Активатор в %	Продукт		Выход в %	Т-ра кипения С°	Уд. вес d_4^{20}	Пок. преломления: n_D^{20}	Т-ра заст. С°	Анилиновая точка в С°
	в % от исходного сырья		Наименование	Рафинирование						
Бензиновый дестиллат Бихарнадьбайомской нефти	1 ступень									
	67 крист.	17 метанол	Исх. сырье	—	100	120—138	0,7540	1,4219		46,7
			Обработанный прод.	—	87	85%: 124,2—	0,7610	1,4243		
			Экстрактный н-октан	—	11	124,7	0,7037	1,3989	—57,7	
			Н-октан эталонный	—	—	—	0,7025	1,3974	—56,8	71,7
Лаковый бензин с Лишпе	6 ступеней									
	110 крист.	11 метанол	Исх. сырье	—	100	120—250	0,7800			
			Обработанный прод.	—	90					
			Экстр. н-деканундекан	20% H_2SO_4 4% ф. зем/ли	6	70%: 173— 195	0,7320	1,4138		
			Н-декан эталонный	—	—	173,0	0,7301	1,4119	—29,7	77,5
			Н-ундекан эталонный	—	—	194,5	0,7404	1,4190	—25,6	80,6
Керосин с Лишпе-Лобау	2 ступени									
	80 крист.	8 метанол	Исх. сырье	—	100	160—280	0,8055			
			Обработанный прод.	—	80					
			Экстракт н-углеводородный	—	14	160—270	0,7455	1,4232		
Газойль с Лишпе-Лобау	1 ступень									
	110 в водном растворе	30 ацетон	Исх. сырье	—	100	160—395	0,850	1,4740	—13	79,6
			Обработанный прод.	—	73		0,853	1,4751	—20	72,0
			Экстракт н-углеводородный	—	19		0,782	1,4384	+10	94,2

Таблица № 12

Разделение депарафинизацией узкой фракции парафинового масляного дистиллата с применением растворителя.

Наименование продукта	Пределы выкипаний 2 мм, С°	Кажущийся мол. вес	Кажущаяся формула	Кажущаяся общая формула	Анилиновая точка С°	Т-ра заст. С°	Уд. вес d_4^{20}	Вязкость 50 С° сст	И. В.	Выход в %
Исходная фракция	242—258					+43	0,907	27,7	+109	100,0
Парафиновая фракция	242—258	479	$C_{34}H_{70}$	C_nH_{2n+2}	121,8	+58				22,2
Парафиновая масляная фракция	242—258	406	$C_{29}H_{58}$	C_nH_{2n}	109,5	+ 8	0,870	26,8	+111	24,1
Нафтеновая масляная фракция	242—258	368	$C_{27}H_{44}$	C_nH_{2n-10}	70,1	—21	0,943	91,2	+ 5	47,3

ЛИТЕРАТУРА

1. M. F. Bengen : DRP. appl. OZ 123438 (1940).
2. W. Schlenk : Ann. **565,** 204 (1949).
3. A. E. Smith : J. Chem. Phys. **18,** 150 (1950).
4. O. Redlich : J. Am. Chem. Soc. **72,** 4153 (1950).
5. Zimmerschied : Ind. Eng. Chem. **42,** 1300 (1950).
6. W. A. Bailey : Ind. Eng. Chem. **43,** 2125 (1951).
7. Л. Б. Розенберг : Доклады Ак. Наук УССР. 84, 523 (1953) ; W. Lommerzheim : Erdöl und Kohle. **7,** 212 (1954) ; J. Báthory : Magyar Kémikusok Lapja, **7,** 251 (1952).
8. U. S. P. 2, 658, 060.
9. A. Champagnat и сотрудники : Fourth World Petroleum Congress (Roma 1955) Section III/B, Preprint 1. L. H. Goldsbrough : Fourth World Petroleum Congress (Roma 1955) Section III/B, Preprint 6.
10. H. J. Hepp : Ind. Eng. Chem. **45,** 112 (1953). A. Hoppe : Erdöl und Kohle **8,** 411 (1955).
11. *BIOS* Report Nr. 478.
12. M. Freund : Petroleum (Wien) **31,** Nr. **19,** 1 (1935) Refiner **14,** 48 (1935) ; Petroleum Refiner **25,** 521 (197) и т. д.
13. M. Freund, Gy. Nyúl : Oel und Kohle **37,** 859 (1941).

ENTPARAFFINIERUNG VON MINERALÖLPRODUKTEN DURCH EXTRAKTIVE KRISTALLISATION

M. FREUND, J. BÁTHORY und M. ÉRDI

(Ungarisches Erdöl- und Erdgas Forschungsinstitut, Veszprém)

Eingegangen am 2. Oktober 1956

Zusammenfassung

Verfasser beschreiben die Forschungsarbeit, die seit 1950 auf den Gebiet der Harnstoffentparaffinierung im Ungarischen Erdöl- und Erdgas Forschungsinstitut geleistet wurde. Die Versuchsresultate über die Untersuchung der Adduktbildung und über die Verwendbarkeit des Verfahrens werden in zahlreichen Tabellen zusammengefaßt. Schließlich wird das Fließ-Schema einer kontinuierlichen Betriebsanlage gegeben.

DEWAXING MINERAL OIL PRODUCTS BY EXTRACTIVE CRYSTALLIZATION

M. FREUND, J. BÁTHORY and M. ÉRDI

(Hungarian Petroleum and Gas Research Institute, Veszprém)

Received October 2, 1956

Summary

Research carried out in the Hungarian Petroleum and Gas Research Institute since 1950 on dewaxing with urea is presented. Experimental results covering adduct formation and the applicability of the process are compiled in several tables. In conclusion, the flow sheet for a continuous plant on commercial scale is given.

Prof. Dr Mihály Freund Budapest V, Vörösmarty tér 5.

József Báthory, Miklós Érdi } Veszprém, Wartha Vince u. 1—3.

IRON OXIDE-BASE SEMICONDUCTORS OF SPINEL STRUCTURE. PART II*

M. KONCZ-DÉRI, J. MILLNER and I. WALDHAUSER

(Institute for Electrochemistry, Technical University, Budapest)

Received October 2, 1956**

The conductivity of the iron oxide-base semiconductors with spinel structure is a function of the composition. The structural constitution of the semiconductors belonging to the ternary system Fe_2O_3—ZnO—TiO_2 can be inferred from the changes in conductivity.

The oxygen skeleton of spinels can be described with the help of a cubic face-centered lattice. The unit cell is formed by 32 oxygen ions. The cations forming the spinel are placed in the tetrahedral and octahedral holes of the oxygen skeleton. In the unit cell, there are 8 cations coordinated tetrahedrally and 16 cations coordinated octahedrally to the oxygen ions. In the formula of the spinels the cations placed in octahedral spaces are written in parentheses, *e. g.* the spinel represented by the general formula AB_2O_4 is described as follows :

$$A^{2+} (B^{3+} B^{3+}) O_4^{2-}$$

This designation expresses the facts that the lattice positions with tetrahedral symmetry are occupied by the bivalent ions A and the positions with octahedral symmetry by the trivalent ions B.

In some spinels electric conduction appears ; this phenomenon may be explained by the fact, that at positions of identical crystallographical values (in the octahedral holes) the same ion may exist in forms of different valences. The development of the conductivity is brought about by electron exchanges taking place between these ions.

In the case of semiconductors with iron oxide base, it is possible to produce lattice defects by introducing into the lattice cations having a valence higher or lower than that of the Fe^{3+} ion. In this case, in order to keep the electric neutrality of the lattice, the ion constituting the lattice (the iron ion) takes the form of the lower or higher valency. Therefore, in the resulting lattice, iron(III) as well as iron(II) ions, may be present at lattice points of identical

*Part I : Acta Chim. Hung. **5**, 215 (1955).

**Paper presented at the II. Congress of Hungarian Chemists (Budapest, November 18, 1955).

energy, that is at octahedral positions. The probability of electron exchange is the highest if the numbers of these ions are equal.

The changes in conductivity were investigated in the following systems :

iron oxide — zinc oxide,
iron oxide — titanium dioxide, and
iron oxide — zinc oxide — titanium dioxide.

These changes in conductivity can be explained well by the development of crystal structure.

Experimental

The test pieces serving as a basis for the investigation were prepared by the ceramic procedure described in Part I [1].

The basic materials used were γ—Fe_2O_3, ZnO, and TiO_2. γ—Fe_2O was prepared in this Institute [1] ; ZnO and TiO_2 were commercial reagents of analytical purity.

Measurements of resistivity were carried out by an electronic ohm-meter of Oriwohm type, with low-voltage direct current. The values of conductivity were determined in every examined composition at 20 points, in the temperature range of 15° and 250° C.

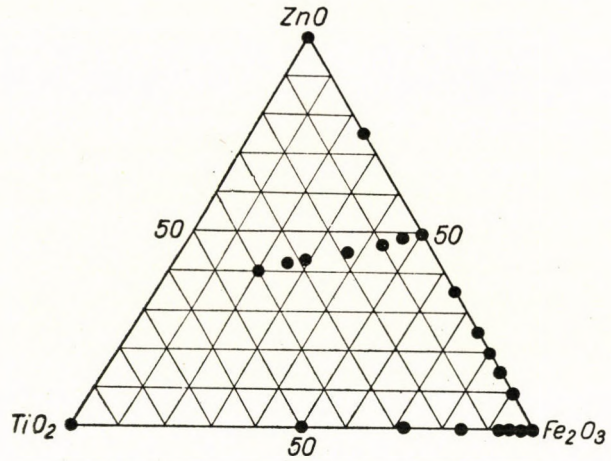


Fig. 1. Compositions of the examined systems

Crystal structures were determined by X-ray diffraction method. The baked ceramic specimens were pounded in a diamond mortar to flour fineness (mesh 100), then mixed in proportion of 10 : 4 with a methacrylate powder (Dentakryl) giving no X-ray reflexes. Adding 2—3 drops of a suitable solvent (Spofacryl) a viscous mass was produced, from which with a hand extrusion press X-ray specimens of 0,35—0,60 mm diameter were extruded. The X-ray diffraction diagrams were made with a VEM VEB apparatus, in a Debye-Scherrer camera of 57,5 mm diameter, in a cobalt anode Phoenix tube. In order to eliminate fluorescent radiation the films had to be screened by a superposed film.

Technical data : 40 kV, 10 mA, CoK radiation without beta-filter, diameter of collimator 0,8 mm, two layers of Agfa Laue film, exposure 12 hours. The diagrams were developed at 20° C in a "Kodak D" developer for 4 minutes.

The compositions of the examined semiconductors are shown in the ternary diagram of Fig. 1.

The compositions belonging to the ternary system were chosen so as to make the gradual transitions possible between the two well defined systems :

$$Zn^{2+}\,(Fe^{3+}\,Fe^{3+})\,O_4^{2-} \quad \text{and} \quad Zn^{2+}\,(Fe^{2+}\,Ti^{4+})\,O_4^{2-}$$

Before beginning the measurements it was assumed that, while baking, the three oxides convert, according to the composition, into zinc-ferrite or a zinc-iron-titanium spinel. In this

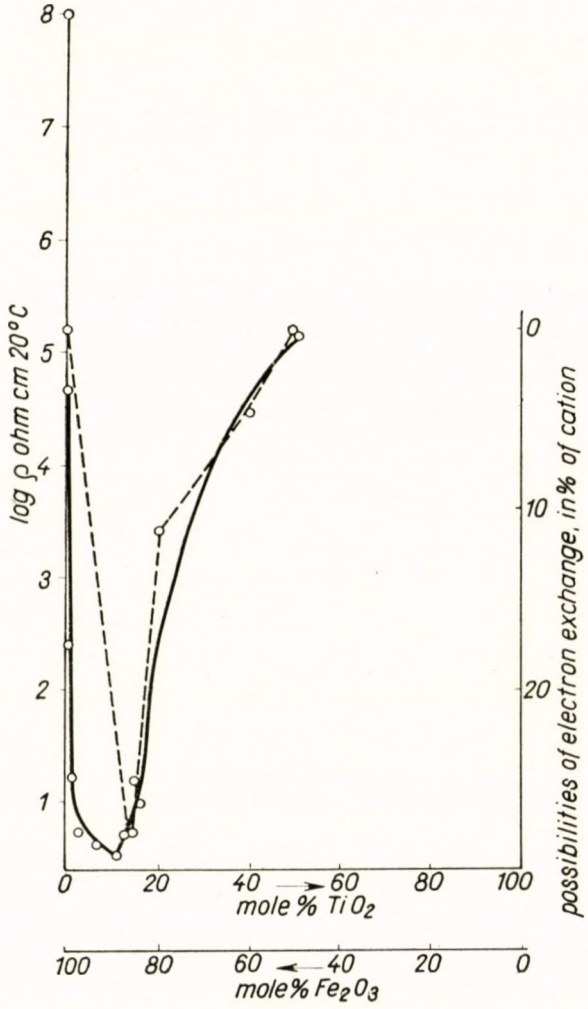


Fig. 2. Resistivity of semiconductors belonging to the system Fe_2O_3—TiO_2 as a function of composition at 20° C

way the quantity of octahedral iron(III) and iron(II) ions, respectively, would be exactly adjustable. The maximum possibility of electron exchange would exist if the $Zn^{2+}\,(Fe^{2+}\,Ti^{4+})\,O_4^{2-}$ content would be 66,7 mole per cent, for then the number of Fe^{3+} ions, respectively, at lattice points of identical energy are equal. In the case of this composition the electrical conductivity must have a maximum.

The resistivity of the examined semiconductors measured at 20° C is shown as a function of the composition by the continuous curves in Figures 2, 3, and 4.

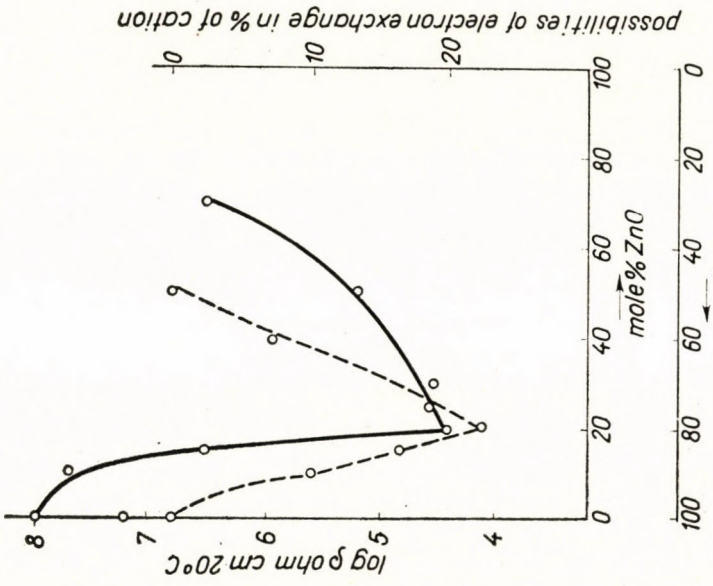


Fig. 3. Resistivity of semiconductors belonging to the system Fe_2O_3—ZnO as a function of composition at 20° C

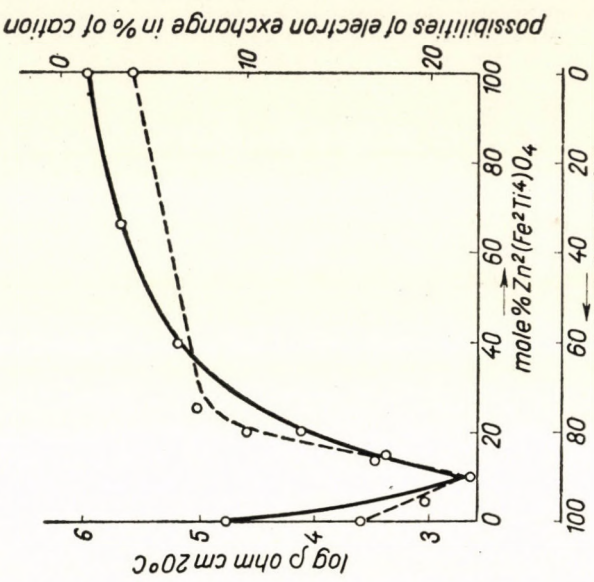


Fig. 4. Resistivity of semiconductors belonging to the system Fe_2O_3—TiO_2—ZnO as a function of composition at 20° C

The resistivity vs. composition curves show a minimum in all three systems. In the figures the abscissae indicate the composition in mole per cents and the ordinatae the logarithms of resistivity. In order to make the planar representation of the changes possible, in the ternary system the compositions are given as molar ratios of zinc ferrite and zinc-iron-titanium spinel.

It may be seen from Fig. 4 that the minimum of electrical resistance does not appear at the expected 66,7 mole per cent in zinc-iron-titanium spinel content but at a value of 10 mole per cent considerably deviating from it.

The results of X-ray diffraction diagrams obtained by determining the crystal structure of semiconductors are shown in Figures 5, 6, and 7. In these figures the distances of the identical lattice planes (h k l) are shown. The intensities of interference lines determined by subjective observations are indicated by the lengths of the lines in the figure.

The agreement of the distances between the lattice plane and the intensities determined in this way conform well with the data of the literature [3] (see figure 8).

Interpretation of experimental results

The structure of γ-iron(III) oxide serving as a basic material may be considered as a spinel lattice in which one sixth of the cation position of octahedral symmetry are not occupied. According to our designation till now employed :

$$4\,Fe_2O \rightleftharpoons 3\,Fe^{3+}\,(Fe^{3+}\,Fe^{3+}_{2/3}\ldots)\,O^{2-}_4$$

In another way, conforming to SCHOTTKY's symbols [4] :

$$4\,Fe_2O_3 \rightleftharpoons 3\,Fe^{3+}_3\,O^{2-}_4 + Fe^{3+}\,\square^{3-} + 3\,\oplus$$

In the eqation $\square$ represents an unoccupied position in the lattice. Fe^{3+} written before the symbol designates an unoccupied position formed in the lattice of Fe^{3+} ions. The three negative charges written on to the symbol, mean that the lack of an iron(III) ion in the lattice point represent the lack of three positive charges, that is, it is equivalent to three negative charges as compared to the neutral lattice. The symbol $\oplus$ designates an electron defect.

The system Fe_2O_3—TiO_2

The Ti^{4+} ions of titanium dioxide added to iron(III) oxide occupy the empty places in the lattice of Fe^{3+} ions. This induces an electron defect in the lattice.

The lattice keeps its electrical neutrality only in the case of simultaneous conversion of iron(III) ions into iron(II) ions in an appropriate number. So every Ti^{4+} ion entering the unoccupied places converts four iron(III) ions into ions of lower valency. The process described by SCHOTTKY's symbols is as follows :

$$TiO_2 + Fe^{3+}\,\square^{3-} + 4\,Fe^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+}\,\bullet^{+}\,(Fe^{3+}) + 4\,Fe^{2+}\,\bullet^{-}\,(Fe^{3+}) + O_2$$

The symbol $\bullet$ means that the places of the ions constituting the lattice, at present those of iron(III) ions, are occupied by other ions ; these ions are written before the symbol. The charge written to the symbol expresses the deviation in number of charges of the alien ion from those of the ion constituting the lattice. By way of illustration, in the above-mentioned case the positive charges dimi-

nished by one of the Fe^{2+} ions, appear as negative lattice points, while the charges of the quadrivalent titanium ion result in positive excess charges.

If titanium ions are introduced into the lattice of iron(III) oxide, iron(II) ions are formed at the octahedral positions, and in compliance with the aforesaid electron exchange possibilities of decisive importance to the electrical conductivity increase. If the number of iron(II) ions formed under the influence of the Ti^{4+} ions entered into the lattice becomes higher than that of the iron(III) ions, then the conductivity decreases.

As long as there are empty octahedral places in the lattice, they are occupied by titanium ions, while forming of the spinel (further on STi) which can be described by the following stoichiometric formula:

$$Fe^{3+}\,(Fe^{3+}_{1\frac{1}{3}}\,Fe^{3+}_{\frac{1}{3}}\,Ti^{4+}_{1\frac{1}{3}})\,O^{2-}_{4}$$

If the empty places originally present in the lattice are occupied by titanium ions, each additional titanium ion converts one additional iron(III) ion into an iron(II) ion, during the formation of the iron titanium spinel:

$$Fe^{2+}\,(Fe^{2+}\,Ti^{4+})\,O^{2-}_{4}$$

This process was proved by X-ray diffraction diagrams (Fig. 5).

On the basis of X-ray diagrams, the value of the lattice parameter characteristic of pure iron(III) oxide amounts to 8,39Å. During formation of the STi spinel, the value of the lattice parameter simultaneously changes with the increase of the TiO_2 content to 8,44 Å. If the TiO_2 content is 20 mole per cent, this spinel would be present in the pure state. At a TiO_2 content of 28,5 mole per cent, the diffraction rings characteristic of the iron(II) titanium oxide also appear. At a TiO_2 content of 50 mole per cent this spinel is formed in a pure state, the rings characteristic of the iron(III) oxide and the STi spinel, respectively, completely disappear, and the value of the lattice parameter is 8,47 Å.

On calculating the possibilities of electron exchange characteristic to the conductivity from the number of the octahedral iron(III) and iron(II) ions, respectively, and plotting them against the composition, the curve drawn by plotted lines in Fig. 2 is obtained. The coincidence with the trend of the curve of resistivity versus composition is obvious.

The system Fe_2O_3—ZnO

The Zn^{2+} ions of zinc oxide added to iron(III) oxide occupy the empty octahedral places of the lattice. In order to retain the electrical neutrality of the lattice, every Zn^{2+} ion converts two iron(III) ions into iron(II) ions:

$$ZnO + Fe^{3+}\,\square^{3-} + 2\,Fe^{3+} \rightleftharpoons Zn^{2+}\,\bullet^{-}\,(Fe^{3+}) + 2\,Fe^{2+}\,\bullet^{-}\,(Fe^{3+}) + \frac{1}{2}\,O_2$$

Thus Fe^{2+} ions are formed at the octahedral places and this fact manifests itself in the increase of conductivity.

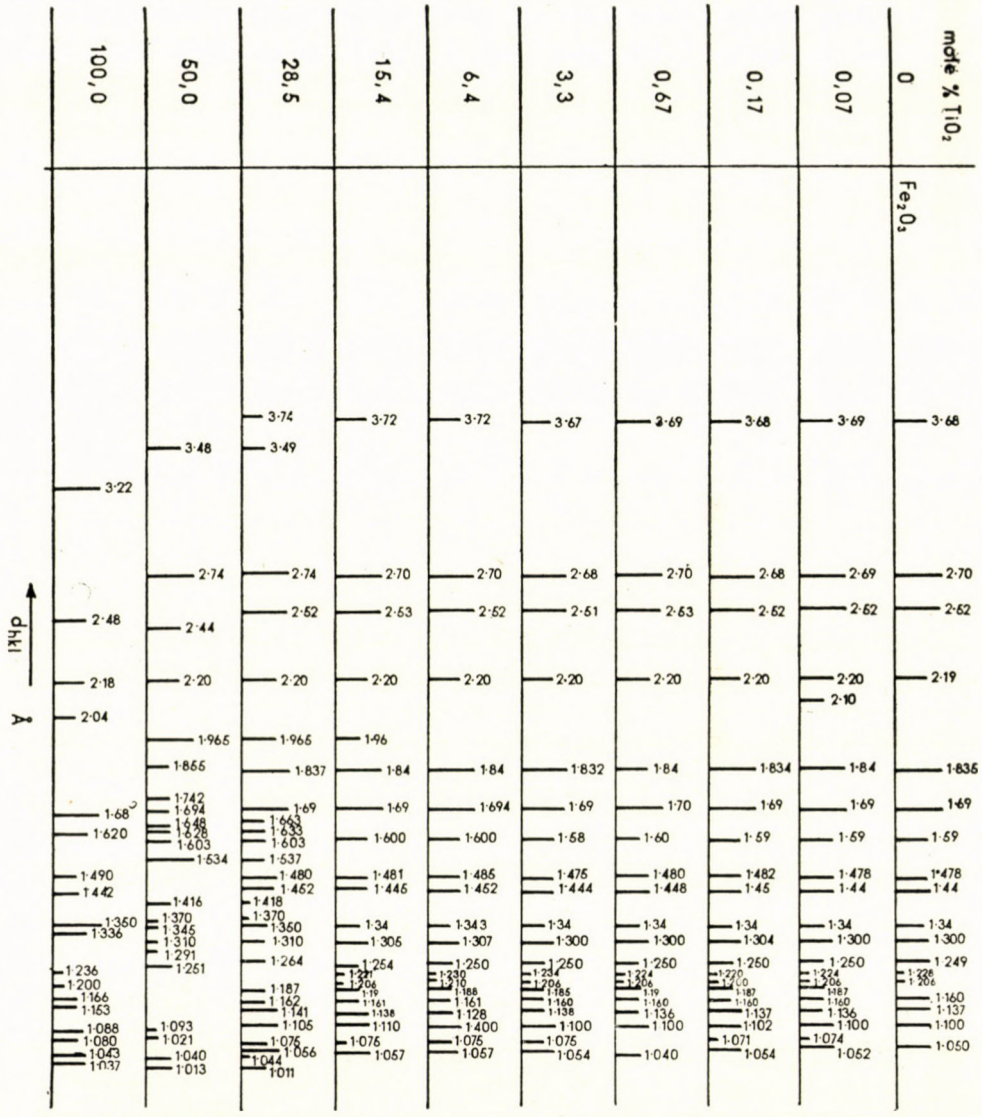


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams of semiconductors based on the system $Fe_2O_3—TiO_2$

As long as there are empty octahedral places in the lattice, they are occupied by zinc ions, while the formation of spinel (further on S Zn) can be described by the following stoichiometric formula :

$$Fe^{3+}\,(Fe^{3+}\,Fe^{2+}_{2/3}\,Zn^{2+}_{1/3})\,O^{2-}_4$$

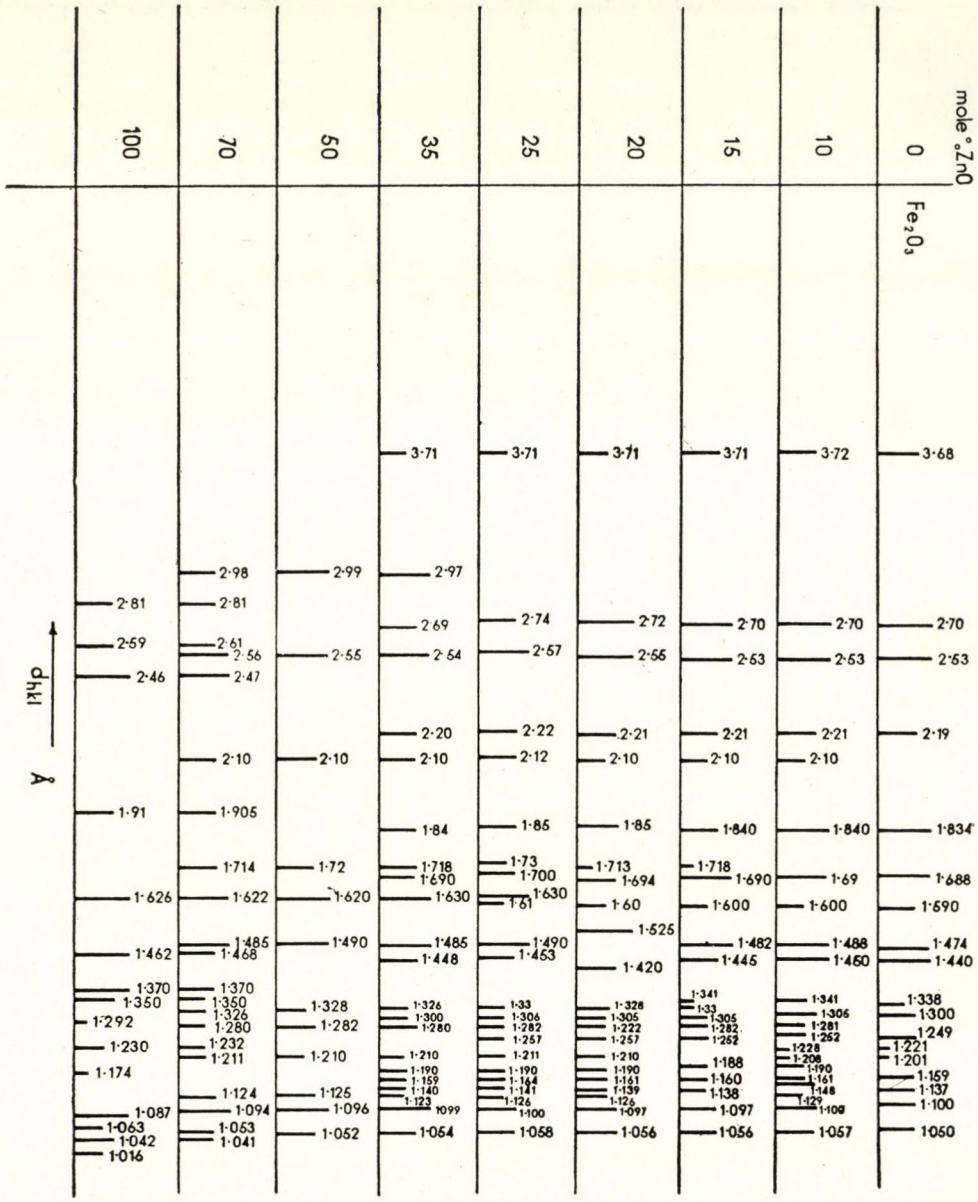


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of semiconductors based on the system Fe_2O_3—ZnO_6

When the empty octahedral places of the lattice are occupied, the building in of each additional zinc ion results in a re-conversion of an iron(II) ion into an iron(III) ion, while zinc ferrite is formed :

$$Zn^{2+} (Fe^{3+} Fe^{3+}) O_4^{2-}$$

The X-ray diffraction diagrams of semiconductors based on the system Fe_2O_3—ZnO are shown in Fig. 6.

During the formation of S Zn spinel, the lattice parameter increases from the value of 8,39 Å characteristic of the iron oxide to 8,44 Å. At a ZnO content

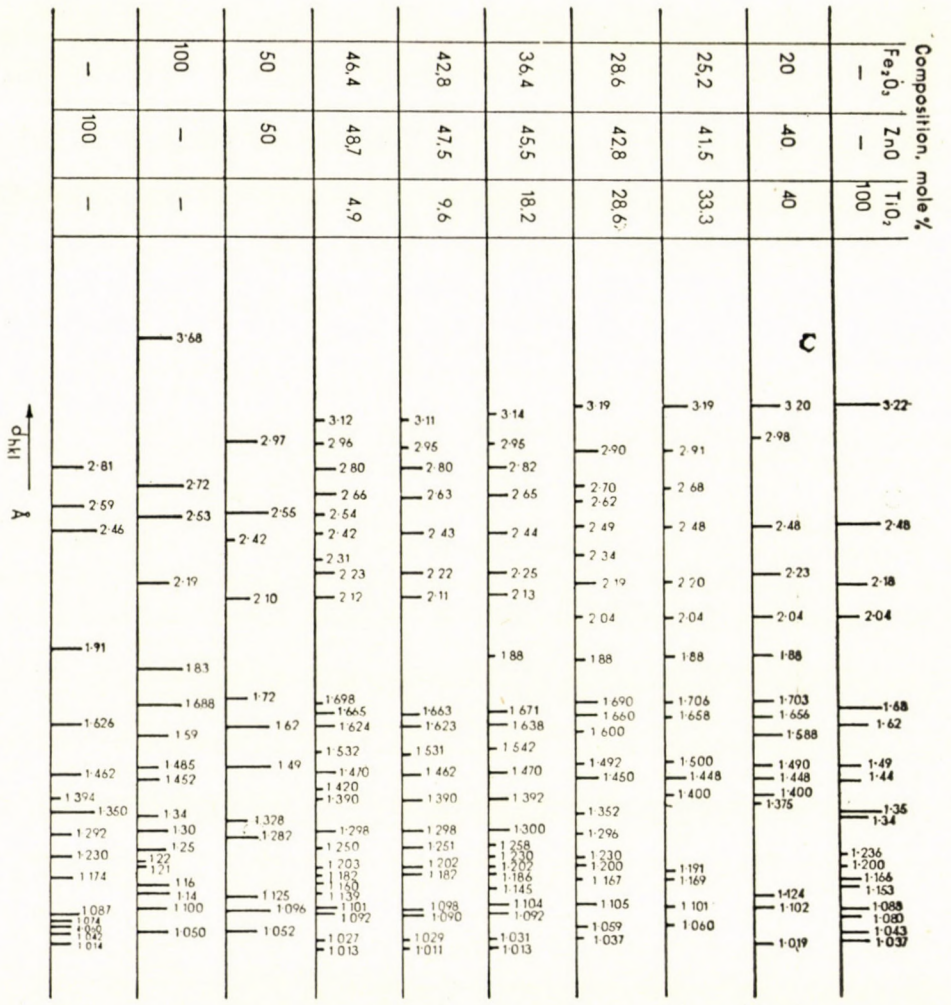


Fig. 7. X-ray diffraction diagrams of semiconductors belonging to the system Fe_2O_3—TiO_2—ZnO

of 20 mole per cent this spinel is present in a pure state. Further increasing the ZnO content, diffraction rings characteristic of zinc ferrite appear. At a ZnO content of 50 mole per cent zinc ferrite is present in a pure state ; the lattice parameter amounts to 8,42 Å.

In order to prove the results of conductivity measurements, the possibilities of electron exchange resulting from the above-mentioned development

of structure were calculated in function of the composition. The result is indicated by the dotted curve in Fig. 3. The development of possibilities in electron exchange markedly corresponds to changes in the resistivity.

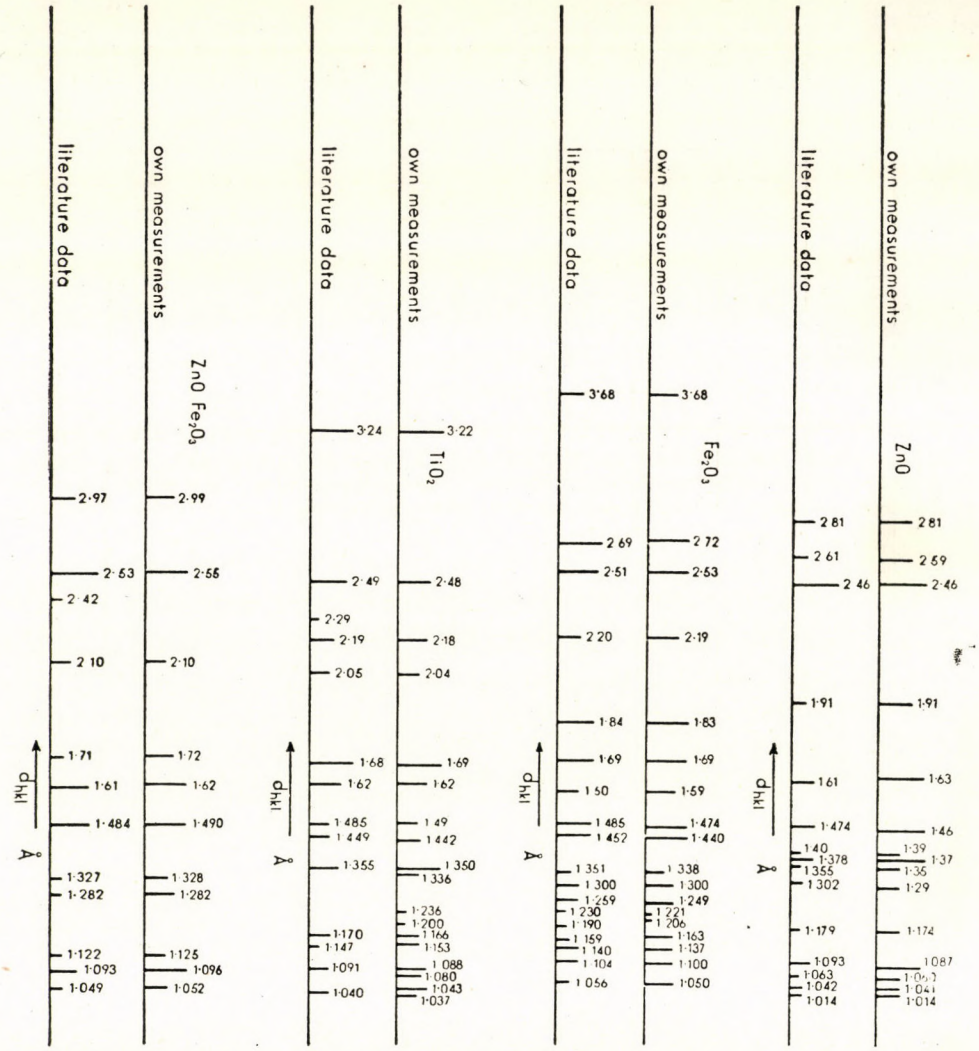


Fig. 8. Comparison of the results of X-ray diffraction measurements with data of literature

The system Fe_2O_3—TiO_2—ZnO

In the ternary systems diffraction rings characteristic of spinels in binary systems similarly appear (Fig. 7).

To explain changes in conductivity, the possibilities of electron exchange according to the development of structure were calculated as follows. First of

all the titanium ion tends to occupy the empty octahedral places of the lattice of iron(III) oxide. Zinc ion behaves thus only if the number of the titanium ions is smaller than that of the empty lattice points. ZnO prefers tetrahedral positions, and forms both zinc ferrite with iron oxide and a Zn TiO spinel with titanium dioxide.

The tendency of the Zn^{2+} ions to occupy the tetrahedral places is well-known from the literature [5, 6]. Plotting the possibilities of electron exchange calculated on the basis of this structural change against the composition, the curve represented by the dotted line in Fig. 3 is obtained. The values of the curve correspond very well with the changes in the resistivity.

The results of X-ray diffraction measurements were compared to the data of literature as shown by Fig. 8. The agreement of the distances between the lattice planes is satisfactory.

SUMMARY

The development of crystal structure as a function of composition of semiconductors belonging to the ternary system Fe_2O_3—TiO_2—ZnO was established by X-ray diffraction methods. On the basis of structural alterations, the changes in specific resistivity as a function of composition can be satisfactorily interpreted by considering the possibilities of electron exchange calculated from the number of iron(III) and iron(II) ions occupying the octahedral places of the spinel lattice.

LITERATURE

1. M. Koncz-Déri, J. Millner: Acta Chim. Hung. **5**, 215 (1955).
2. O. Glemser: Chem. Ber. **71**, 158 (1938).
3. A. J. Kitaigorodsky: Рентгеноструктурный анализ (Analysis of Structure by X-rays) (Moscow) 1952. (In Russian).
4. K. Hauffe and J. Block: Z. phys. Chem. **198**, 247 (1951).
5. E. J. Verwey, P. B. Braun, E. W. Gerter, F. C. Romeijn and J. H. van Santen: Z. phys. Chem. **197**, 6 (1951).
6. A. J. Gubanov: Ж. експ. теорет. физ. (J. Exp. Theor. Phys.) **21**, 79 (1951).

HALBLEITER AUF EISENOXYDBASIS MIT SPINELLSTRUKTUR, II

M. KONCZ-DÉRI, J. MILLNER und I. WALDHAUSER

(Institut für Elektrochemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 2. Oktober 1956

Zusammenfassung

Es wurden Röntgen-Diffraktionsuntersuchungen mit verschiedenen, den Dreikomponentensystem Fe_2O_3—TiO_2—ZnO angehörenden Halbleitern durchgeführt. Es wurde gefunden, daß die Entwicklung der Kristallstruktur, als Funktion der Zusammensetzung, eine gewisse Regelmäßigkeit aufweist. Es kann die Änderung des spezifischen Widerstandes, als Funktion der Zusammensetzung, auf Grund der Strukturänderung, mit Hilfe der aus der Zahl der auf Plätzen oktaedrischer Symmetrie des Spinellgitters befindlichen Eisen(III)- bzw. Eisen(II)-Ionen berechneten Elektronenaustauschmöglichkeiten, befriedigend erklärt werden.

ПОЛУПРОВОДНИКИ ЖЕЛЕЗООКИСНОЙ ОСНОВЫ С СТРОЕНИЕМ ТИПА ШПИНЕЛЯ, II.

М. КОНЦ-ДЕРИ, Й. МИЛЛЬНЕР и И. ВАЛЬДХАУЗЕР

(Институт электрохимии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 2 октября 1956 г.

Р е з ю м е

Изучая полупроводников, принадлежащих к группе трехкомпонентной системы Fe_2O_3—TiO_2—ZnO, авторы установили с помощью рентгенодиффракционного метода образование кристаллической структуры в зависимости от состава. Изменение удельного сопротивления в зависимости от состава можно удовлетворительно объяснить на основании изменения структуры, с учетом возможностей электронообмена, высчитанных из числа ионов железа(III) и железа(II) на месте октаэдрической симметрии шпинелевой решетки.

Mrs. Márta KONCZ-DÉRI
József MILLNER
Mrs. Ilona WALDHAUSER
Budapest XI, Budafoki út 8.

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE SUR LA SOLUTION AQUEUSE DE L'ACIDE MÉTATUNGSTIQUE $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$

R. RIPAN et C. PRISTAVU

(Laboratoire de Chimie Anorganique et Analytique, Université «V. Babeș», Cluj)

Reçu le 2 octobre 1956*

L'acide aquo-12 tungstique $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ ou métatungstique est considéré comme un hétéropolyacide, parce qu'il est isomorphe avec une série de hétéropolyacides qui cristallisent avec 22 molécules d'eau et se prépare d'après la méthode générale employée pour la synthèse de ces combinaisons [1].

Dans une étude antérieure nous avons montré que l'acide métatungstique possède en solution aqueuse une basicité forte pour 6 ions d'hydrogène, et la propriété de dissociation unique, propriété commune aux autres hétéro-et isopolyacides [2, 3, 4].

La même étude nous a montré la grande stabilité de l'acide métatungstique en solution aqueuse, qui le rapproche de l'acide silico-tungstique.

En continuant l'étude sur l'acide métatungstique en solution aqueuse, nous avons cherché premièrement d'établir le comportement de la solution de l'acide vis-à-vis des bases fortes comme l'hydrate de sodium NaOH, et des bases faibles comme le NH_4OH, $NaHCO_3$ et la guanidine.

Deuxièmement, nous avons essayé d'établir le comportement des solutions de l'acide vis-à-vis des ions des métaux lourds comme Ag^+, Ba^{2+}, Tl^+, Pb^{2+}.

Pour effectuer les mesures nous avons employé la méthode conductométrique visuelle. Le résultat de l'étude pourra nous rendre compte de la stabilité et de la structure de l'acide aquo-12 tungstique.

L'étude conductométrique sur la neutralisation de l'acide aquo-12 tungstique avec NaOH, NH_4OH, $NaHCO_3$ et guanidine, nous montre l'existence de trois réactions qui ont lieu aux cours du titrage. Ces trois réactions sont indiquées par trois points d'inflexion obtenus sur les courbes des titrages et qui correspondent probablement aux trois réactions chimiques qui ont lieu en fonction de la concentration de la base : (Fig. 1, 2, 3, 4).

1. $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] + 6\,XOH = 6\,XHW_2O_7 + 6\,H_2O$

   ou bien il se forme la combinaison $X_6H_4[W_{12}O_{42}]$

2. $6\,XHW_2O_7 + 6\,XOH = 6\,X_2W_2O_7 + 6\,H_2O$

3. $6\,X_2W_2O_7 + 12\,XOH = 12\,X_2WO_4 + 6\,H_2O$

*Mémoire présenté au IIe Congrès des Chimistes Hongrois (Budapest, le 16 novembre 1955).

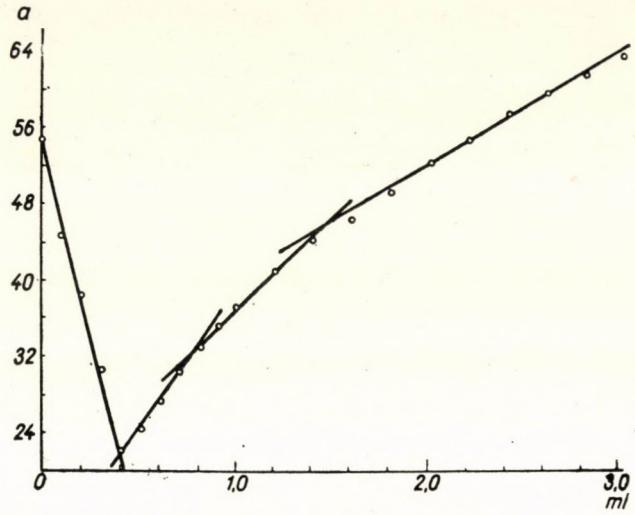


Fig. 1. $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] + NaOH$

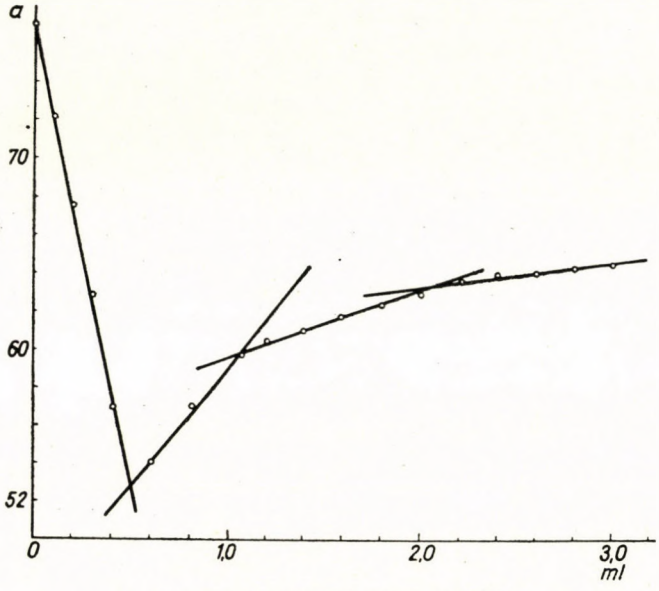


Fig. 2. $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] + NH_4OH$

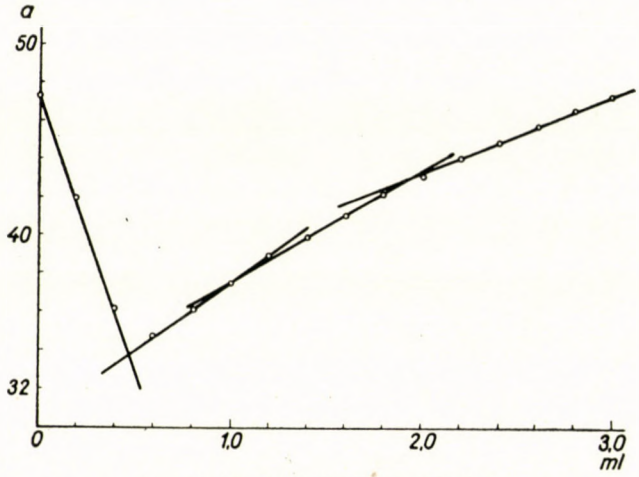


Fig. 3. $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] + NaHCO_3$

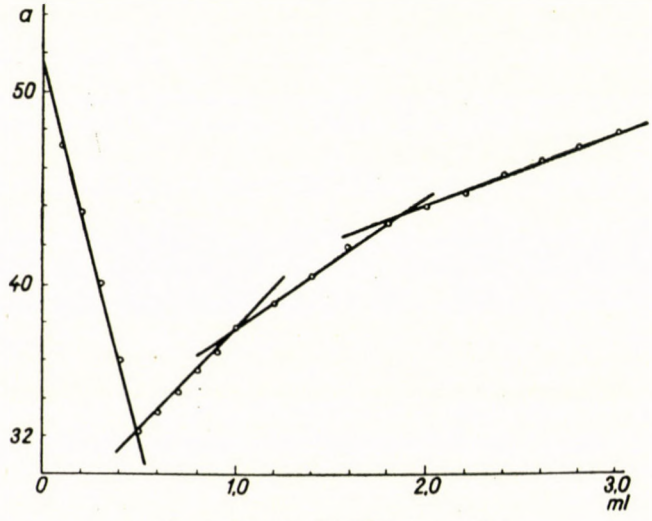


Fig. 4. $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$ + guanidine

Ces résultats nous montrent : 1° l'instabilité de l'acide aquo-12 tungstique vis-à-vis des combinaisons qui ont un caractère basique, et 2° l'existence des radicaux pyrotungstiques dans la molécule de l'acide métatungstique.

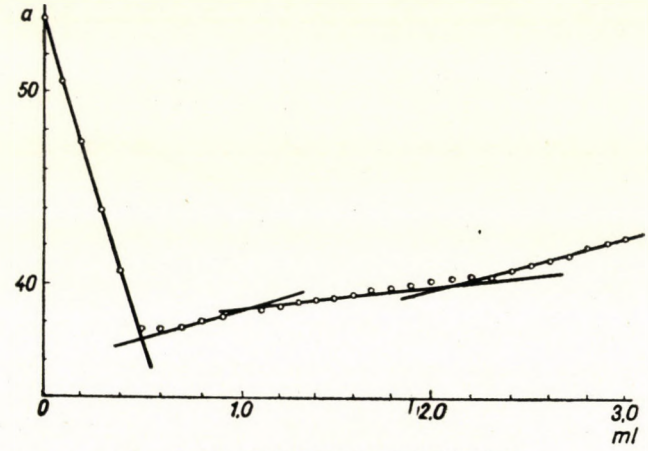


Fig. 5. $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] + Pb(CH_3COO)_2$

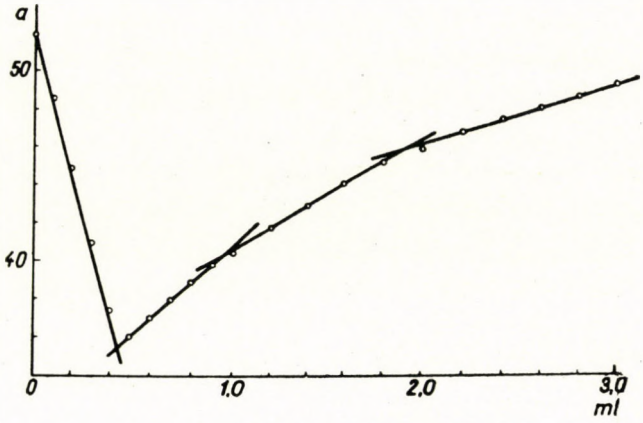


Fig. 6. $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] + Ba(CH_3COO)_2$

Les réactions qui ont lieu par l'action des ions métalliques Ba^{2+}, Pb^{2+} et Tl^{+} sur l'acide aquo-12 tungstique sont des réactions de substitution, car il se forme premièrement les sels hexamétalliques :

$$\overset{Pb_3}{H_4}[H_2(W_2O_7)_6],\quad \overset{Ba_3}{H_4}[H_2(W_2O_7)_6],\quad \overset{Tl_6}{H_4}[H_2(W_2O_7)_6]$$

et avec un excès de réactifs ces combinaisons se décomposent comme il suit :

$$XHW_2O_7 \qquad X_2W_2O_7 \qquad 2\,X_2WO_4$$

L'analyse gravimétrique des précipités qui correspondent aux rapports des combinaisons : PbW_2O_7, $PbWO_4$, $TlNaW_2O_7$ et $Tl_2W_2O_7$ vérifie la composition des combinaisons (Tableau No. I, II) formées aux cours du titrage en solution aqueuse de l'acide métatungstique avec les sels mentionnés plus haut.

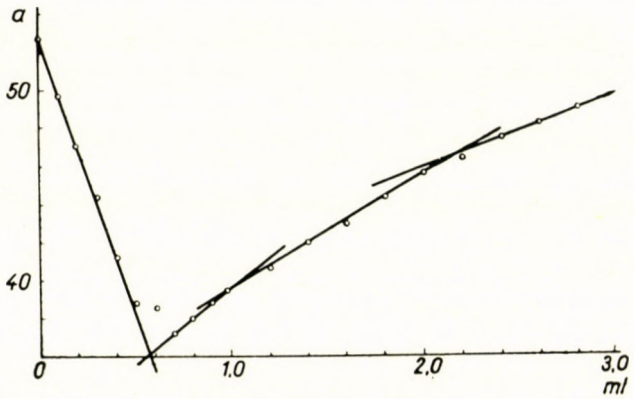


Fig. 7. $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] + TlCH_3COO$

Cette première partie de l'étude confirme l'existence des pyroradicaux $W_2O_7^{2-}$ dans la molécule de l'acide aquo-12 tungstique, l'acide montre la constitution en concordance avec celle proposée par ROSENHEIM [5] : $H_{10}[H_2(W_2O_7]_6]$.

Tableau I

La forme considérée	WO_3% théorique	WO_3% expérim.	Pb% théorique	Pb% expérim.	Obs.
PbW_2O_7	67,24	65,20	29,84	29,12	
$PbWO_4$	51,44	50,00	45,52	44,70	

Tableau II

La forme considérée	WO_3% théorique	WO_3% expérim.	Tl% théorique	Tl% expérim.	Obs.
$NaTlW_2O_7$	65,6	63,2	28,9	29,5	
$Tl_2W_2O_7$	52,2	49,8	46,0	44,9	

La deuxième partie de l'étude a eu pour sujet la détermination de la basicité faible de l'acide aquo-12 tungstique.

La basicité forte six a été vérifiée en obtenant les sels :

$$\overset{Ba_3}{H_4}[H_2(W_2O_7)_6],\ \overset{Pb_3}{H_4}[H_2(W_2O_7)_6],\ \overset{Tl_6}{H_4}[H_2(W_2O_7)_6]$$

l'excès de réactifs — comme nous avons constaté dans la première partie de l'étude — décompose ces molécules et il se forme les : $X_2W_2O_7$ et les X_2WO_4.

Pour mettre en évidences les quatre derniers ions d'hydrogène de la molécule $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$ nous avons préparé le sel de barium $\overset{Ba_3}{H_4}[H_2(W_2O_7)_6]$, et nous avons étudié, toujours par voie conductométrique visuelle, les réactions

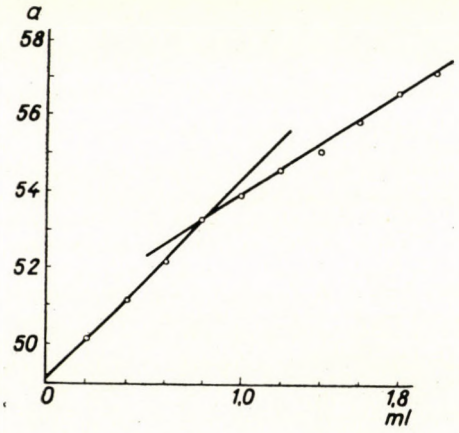


Fig. 8. $\overset{Ba_3}{H_4}[H_2(W_2O_7)_6] + Ba(CH_3COO)_2$

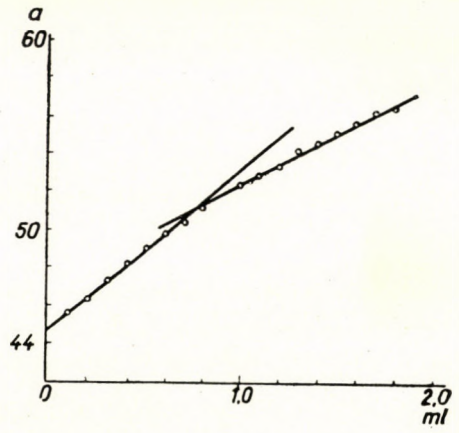


Fig. 9. $\overset{Ba_3}{H_4}[H_2(W_2O_7)_6] + AgNO_3$

qui ont eu lieu en titrant la solution de cette combinaison dont les six ions d'hydrogène sont substitués au barium, avec de l'azotate d'argent $AgNO_3$ et avec de l'acétate de barium. Dans les deux cas les derniers quatre ions d'hydrogène en conditions déterminées, sont remplacées par les ions métalliques d'argent et du barium. Le point d'inflexion correspond à la formation des combinaisons suivantes :

$$\overset{Ba_3}{Ba_2}[H_2(W_2O_7)_6] \text{ et } \overset{Ba_3}{Ag_4}[H_2(W_2O_7)_6]$$

Nous avons séparé ces deux combinaisons de la solution et l'analyse gravimétrique a vérifié la composition de ces deux combinaisons qui sont les suivantes : (Tableau No. III) :

$$Ba_5[H_2(W_2O_7)_6] \text{ et } \overset{Ba_3}{Ag_4}[H_2(W_2O_7)_6]$$

Tableau No. III

La forme considérée	WO_3% théor.	WO_3% expérim.	Ba% théor.	Ba% expérim.	Ag% théor.	Ag% expérim.
$Ba_5[H_2(W_2O_7)_6]$	77,00	73,00	19,40	18,49	—	—
$Ba_3Ag_4[H_2(W_2O_7)_6]$	74,74	70,80	11,06	11,80	11,58	11,90

Les dernières déterminations confirment la basicité dix de l'acide aquo-12 tungstique, $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$ et en même temps soulignent la différence entre les six premiers atoms d'hidrogène et les quatre derniers.

RÉSUMÉ

La présente étude nous a permis de vérifier expérimentalement la constitution de l'acide aquo-12 tungstique.

On a constaté une acidité forte pour six ions d'hydrogène, et une acidité totale pour dix ions d'hydrogène, c'est-à-dire une acidité totale égale à dix ions d'hydrogène.

D'autre part, les réactions de décomposition avec les bases et les ions métalliques, confirment l'instabilité relative de la molécule et aussi l'existence des radicaux pyrotungstiques dans la molécule.

En vertu de ces résultats on peut affirmer que la structure minimum de l'acide aquo-12 tungstique en solution aqueuse correspond à celle proposée par ROSENHEIM, qui est la suivante :

$$H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O \text{ ou bien } H_{10}[W_{12}O_{42}] \cdot xH_2O.$$

BIBLIOGRAPHIE

1. R. RIPAN et C. LITEANU : Bull. Soc. Sc. Cluj **10,** 211 (1948).
2. R. RIPAN et C. LITEANU : Bull. Acad. Rom. **27,** 633 (1945).
3. R. RIPAN et C. LITEANU : Bull. Acad. Rom. **30,** 129 (1947).
4. R. RIPAN et C. LITEANU : C. r. **224,** 196 (1947).
5. A. ROSENHEIM, J. JAENICKE : Z. Anorg. Ch. **77,** 246 (1912).

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES IN THE AQUEOUS SOLUTION OF METATUNGSTIC ACID

R. RIPAN and C. PRISTAVU

(Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, V. Babeș University, Cluj, Republica Populare Romana)

Summary

As a result of conductometric measurements carried out in an aqueous solution of metatungstic acid, the authors confirmed, that the minimal structure of aquo-12 tungstic acid corresponds, in an aqueous solution, to the formula proposed by Rosenheim : $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot x\,H_2O$.

In the course of decomposition reactions conducted by the use of bases and metal ions, also the relative instability of the molecule and the existence of pyrotungstic radicals in the molecule were proved.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА МЕТАВОЛЬФРАМНОЙ КИСЛОТЫ $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$

Р. РИПАН и Ц. ПРИСТАВУ

(Лаборатория неорганической и аналитической химии Гос. Университета им. А. В. Бабеша, г. Клуж, РНР)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

В результате кондуктометрических измерениях в водном растворе метавольфрамной кислоты $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot x\, H_2O$, установлено, что в водном растворе минимальная структура акво-12 вольфрамной кислоты соответствует структуре, предложенной Розенгеймом, т. е. можно ее написать выше показанной формулой.

Путем реакции разложения с помощью оснований и металлических ионов определена относительная неустойчивость молекулы, а также и существование в молекуле радикалов пировольфрамной кислоты.

Prof. Dr. Raluca RIPAN
C. PRISTAVU
Str. Racoviță Nr. 1, Cluj, Roumanie.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XVIII*

CHANGES IN THE ORDER OF REACTION, WITH RESPECT TO THE ACCEPTOR, DURING CATALYTIC HYDROGENATION

Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY and T. KERESZTÉLY

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received March 8, 1957

The hydrogenation reaction of the olefin double bond is mostly of zero order, with respect to the hydrogen acceptor [1—8, 24—28], although reactions of the first order and of fractions were often observed [9—23]. It was earlier proved by us [29, 30] that with maleic, fumaric and cinnamic acids as substrates, the order of reaction varies from 0 to 0,6, with respect to the acceptor, depending on the amount of catalyst applied. In these experiments, the order of reaction was determined by measuring the time elapsed until 50 and 75%, respectively, of the substrate (acceptor) converted. In lack of direct measurements values were obtained by graphic interpolation.

On calculation, the following formulae were used :

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

where n is the order of reaction, t_1 the time belonging to concentration x_1, t_2 the period pertaining to concentration $x_2 = 2x_1 - x_1^2$, and

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

where k is the rate constant.

In these investigations, substrates of different concentrations were applied, systematically raising the quantity of catalysts. It was found that the rate constant of the reaction follows a maximum-minimum curve as a function of the quantity of catalysts, and that the extreme values of this maximum-minimum curve shift, with decreasing concentrations of substrate, as a rule, to smaller quantities of catalysts.

It has also been demonstrated that in certain cases, not subjected to a systematic investigation, the order of the hydrogenation reaction, with respect to the acceptor, when the experimental values of the order of reaction were compared to those calculated on the basis of times belonging to concentrations

* Z. CSŰRÖS and J. PETRÓ: Investigations on Catalysts, XVII. Acta Chim. Hung. **14**, 381 (1958).

$x_1 = 0{,}3$ and $x_2 = 0{,}5$, proved to be higher in the later stages of reaction, *i. e.* the order of reaction slowly rises during the course of the reaction, or at least in its first half.

Consequently, the conclusion was drawn, that the substrate is at first strongly adsorbed by the catalyst, whilst in later periods the adsorptive power becomes weaker, being, however, nearly constant from a certain point on.

On hydrogenating crotonic acid in an ethanolic solution under isobar conditions in the presence of modified Raney-nickel catalyst, MORITZ, LIEBER and BERNSTEIN [31] found that the rate of hydrogenation can be described by the following LANGMUIR type equation :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kaAPc}{V(1+bc)} \cdot \frac{1}{1+r(c_0-c)}$$

where V is the volume of solvent in liter, c the concentration of acceptor in mole/liter, t the period required to attain concentration c, in minutes, A the volume of (centrifuged) catalyst in ml, presumably being proportional to the surface of catalyst, c_0 the concentration of hydrogen acceptor when starting the experiment, in moles per liter, a and b adsorption coefficients characteristic of the acceptor, in moles^{-1}, r the retardation coefficient of the product formed, k the specific rate constant of reaction, in mole/min. atm. ml. catalyst.

The values for k and a cannot be separately determined, only their product ka, can be expressed as liter/min. atm. ml. catalyst.

On integration, the equation is as follows

$$(1+rc_0)\ln\frac{c_0}{c} + (c_0-c)\left[b-r+\frac{br}{2}(c_0-c)\right] = \frac{k\,a\,A\,P}{V}t$$

It appears as practical to convert this equation into the form

$$t = t_A + t_B$$

where

$$t_A = \frac{V}{k\,a\,A\,P}(c_0-c)\left[b-r+\frac{br}{2}(c_0-c)\right]$$

and

$$t_B = \frac{V}{k\,a\,A\,P}(1-r\,c_0)\ln\frac{c_0}{c}$$

According to the experiments carried out by MORITZ, LIEBER and BERNSTEIN, in the initial period of hydrogenation kinetically an apparent zero order of reaction may be observed, whereas an apparent first order manifests itself at the end phase of reaction.

This obviously follows from the above equation, since in the initial (early) phase of the reaction

$$\frac{br}{2}(c_0-c) \ll (b-r)$$

Consequently, if c_0 is large enough, the product $(c_0-c)\,(b-r)$ exceeds the value of $\ln \frac{c_0}{c}$ and the rate of reaction will be determined by the term of zero order.

However, with the progress of reaction, the action of the term $\ln \frac{c_0}{c}$ will always be more and more stronger, corresponding to the first order, when the reaction approaches completion. The zero order section of the hydrogenation curve will become the higher, the greater the initial concentration (c_0) of the acceptor.

If c_0 is, in turn, small enough, then, at a given moment, the value of (c_0-c) will range below that of $\ln \frac{c_0}{c}$. Accordingly, in the case of low initial concentrations of acceptor, the kinetical curves will follow an apparent first order up to nearly the end of the reaction.

The case is relatively more simple if $r \ll b$, *i. e.* the adsorption of the formed product is negligible, as in the catalytic hydrogenation of cyclohexene. Namely, in this case

$$t = \frac{V}{k\,a\,A\,P}\left[b\,(c_0 - c) + \ln \frac{c_0}{c}\right]$$

When hydrogenating maleic acid, practically an apparent zero order was observed by MORITZ, LIEBER and BERNSTEIN during the whole course of the reaction. This has been interpreted by presuming a high value for b, thus $bc \gg 1$ being valid in most parts of the reaction. Then,

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = \frac{k\,a\,A\,P}{V} \quad \text{and} \quad t = \frac{b\,V}{k\,a\,A\,P}\,(c_0 - c)$$

Recently, SWICKLIK and coworkers [17] are of the opinion that the order of reaction is constant during the whole course of the hydrogenation reaction. However, they found that the rate constant of the reaction shows a linear rise in time with the progress of the reaction.

Calculations

On the basis of the aforementioned, it was attempted to confirm the presumptions of MORITZ, LIEBER and BERNSTEIN by the data of our earlier measurements. Accordingly, the field of application of the method then applied for the determination of the order of reaction was subjected to a critical study and also extended to reaction times 0,4—0,64 and 0,6—0,84. Namely, it can be demonstrated that the difference $x_2 - x_1 = \Delta x$, exhibited between the values of x_1 and x_2 if $x_2 = 2x_1 - x_1^2$, when plotted against x, shows a maximum. This maximum appears just at the pairs of values $x_1 = 0{,}5$ and $x_2 = 0{,}75$, since

$$\frac{\mathrm{d}\,\Delta x}{\mathrm{d}x} = (2\,x_1 - x_1^2 - x_1)' = (x_1 - x_1^2)' = 1 - 2\,x_1 = 0$$

whereof $x_1 = 0{,}5$ and $x_2 = 0{,}75$.

It was found in the course of calculations that quantities of x_1 and x_2 approaching the mentioned values yield, on using the given formula, values of the apparent order of reaction rather utilisable. When, however, the value

of Δx ranges below certain critical limits ($\sim 0{,}2$), the formula cannot reliably be applied, due to the great methodical error.

Rather accurate rate data can be obtained for the first part of the reaction when using a value $x_1 < 0{,}5$. On the other hand, x_1 should not be too small since slight errors are to a great extent amplified in calculating n, due to the logarithmic ratio in the applied equation.

Since the points of measurements were sometimes far from the values applied in the calculation, linear interpolation, when necessary, was used.

On calculations, times belonging to values

$$x_1 = 0{,}4 \qquad x_2 = 0{,}64$$
$$x_1 = 0{,}5 \qquad x_2 = 0{,}75$$
$$x_1 = 0{,}6 \qquad x_2 = 0{,}84$$

(and in certain cases [29, 30] to $x_1 = 0{,}3$ and $x_2 = 0{,}51$) were applied. In experiments which served as a basis of our calculations [29, 30], cinnamic, maleic and fumaric acids were used as substrates in various initial concentrations. The quantity of catalyst applied varied from 0,1 to 0,6 g. The results of the calculations are disclosed in Tables I—III and Figures Ia—IIIc.

Discussion of results

It is apparent from the curves established (Figs. Ia—IIIc) and from the data of Tables I—III that in majority of the cases the order of reaction first increases with the progress of hydrogenation, then shows almost no fluctuations.

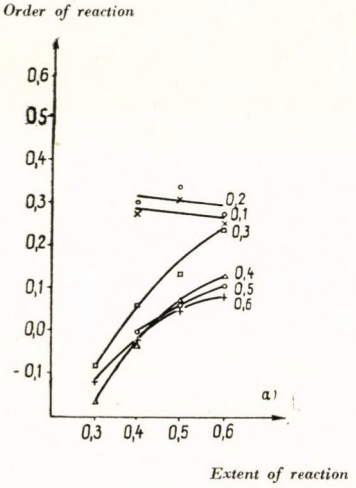


Fig. Ia. Changes in the order of reaction with respect to the substrate, during the course of reaction, in a 1,0 millimole solution of cinnamic acid, in the presence of varying quantities of catalysts

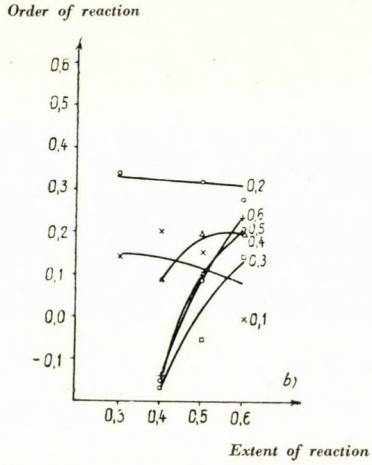


Fig. Ib. Changes in the order of reaction with respect to the substrate, during the course of reaction, in a 0,5 millimole solution of cinnamic acid, in the presence of varying quantities of catalysts

In exceptional cases, generally with small amounts of catalysts, the order of reaction may be considered as stable, within experimental errors.

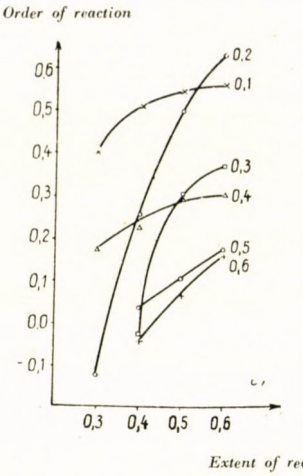


Fig. Ic. Changes in the order of reaction with respect to the substrate, during the course of reaction, in a 0,25 millimole solution of cinnamic acid, in the presence of varying quantities of catalysts

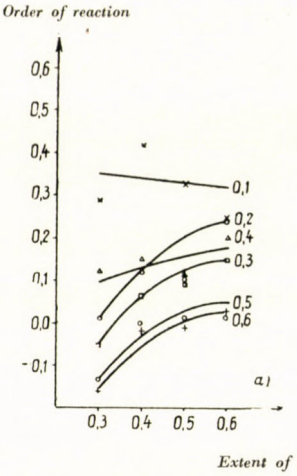


Fig. IIa. Changes in the order of reaction with respect to the substrate, during the course of reaction, in a 1,0 millimole solution of maleic acid, in the presence of varying quantities of catalysts

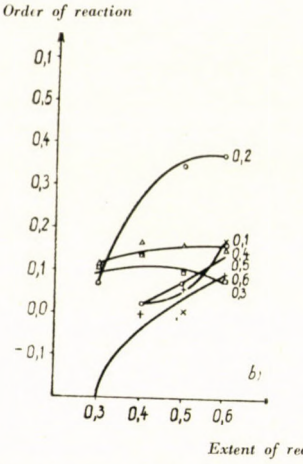


Fig. IIb. Changes in the order of reaction with respect to the substrate, during the course of reaction, in a 0,5 millimole solution of maleic acid, in the presence of varying quantities of catalysts

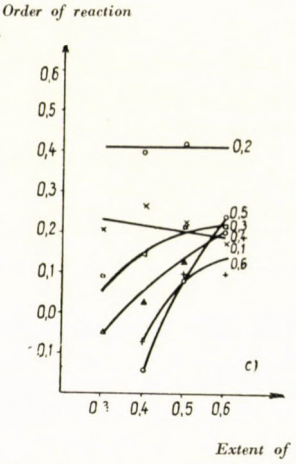


Fig. IIc. Changes in the order of reaction with respect to the substrate, during the course of reaction, in a 0,25 millimole solution of maleic acid, in the presence of varying quantities of catalysts

In general, it can be seen that the order of reaction is higher when small quantities of catalyst are being applied.

In connection with the calculations, also the rate constants belonging to different orders of reaction have been determined. Rate constants proved

to be quite stable during the course of reaction, being in accordance with the values given in the earlier communication [29, 30].

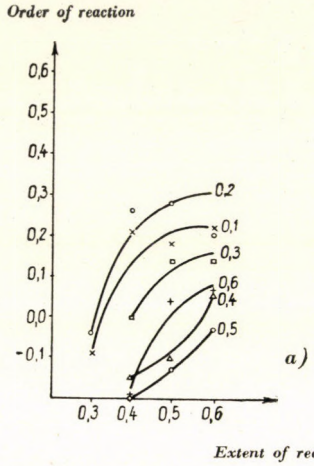


Fig. IIIa. Changes in the order of reaction with respect to the substrate, during the course of reaction, in a 1,0 millimole solution of cinnamic acid, in the presence of varying quantities of catalysts

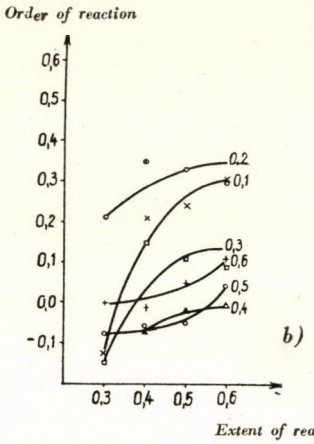


Fig. IIIb. Changes in the order of reaction with respect to the substrate, during the course of reaction, in a 0,5 millimole solution of fumaric acid, in the presence of varying quantities of catalysts

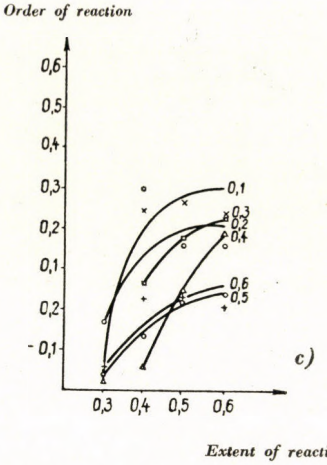


Fig. IIIc. Changes in the order of reaction with respect to the substrate, during the course of reaction, in a 0,25 millimole solution of fumaric acid, in the presence of varying quantities of catalysts

The obtained values show that in the hydrogenation reaction the apparent order with respect to the acceptor depends on the extent of reaction. Therefore, the correlation established in our earlier communication, between the quantity of catalyst and the order of reaction, may be considered as an apparent one, and it may be possible that no exact correlation exists between these.

Table I

Orders of reaction calculated on the basis of varying pairs of time in the hydrogenation of substrates of cinnamic acid of various concentrations, with various amounts of catalysts

a) 1,0 millimole of cinnamic acid in 10 ml ethanol

Quantity of catalyst, g		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$t_{0.4}$, minute		23,50	10,33	7,18	5,62	7,22	6,18
$t_{0.5}$, ,,		29,65	13,15	8,95	7,01	8,97	7,71
$t_{0.6}$, ,,		36,76	16,20	10,83	8,40	10,80	9,25
$t_{0.64}$, ,,		39,76	17,58	11,64	8,96	11,55	9,86
$t_{0.75}$, ,,		48,10	21,40	13,85	10,70	13,66	11,73
$t_{0.84}$, ,,		55,32	24,51	16,24	12,19	15,58	13,26
$t_{0.64}/t_{0.4}$		1,691	1,699	1,621	1,592	1,600	1,596
$t_{0.75}/t_{0.5}$		1,620	1,629	1,548	1,526	1,523	1,521
$t_{0.84}/t_{0.6}$		1,505	1,511	1,499	1,450	1,441	1,432
Orders of reaction calculated on the basis of times	$t_{0.64}/t_{0.4}$	0,276*	0,297*	0,065	0,029	0,000	0,016
	$t_{0.75}/t_{0.5}$	0,310*	0,331*	0,132	0,073	0,064	0,059
	$t_{0.84}/t_{0.6}$	0,254*	0,267*	0,241	0,128	0,106	0,084

b) 0,5 millimole of cinnamic acid

Quantity of catalyst, g		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$t_{0.4}$, minutes		18,00	5,40	3,61	4,35	3,28	2,91
$t_{0.5}$, ,,		23,00	7,13	4,41	5,41	4,03	3,55
$t_{0.6}$, ,,		28,00	8,87	5,24	6,58	4,78	4,21
$t_{0.64}$, ,,		30,00	9,59	5,61	7,07	5,10	4,53
$t_{0.75}$, ,,		35,87	11,64	6,55	8,53	6,17	5,45
$t_{0.84}$, ,,		39,25	13,44	7,67	9,76	7,07	6,31
$t_{0.64}/t_{0.4}$		1,668	1,773	1,553	1,625	1,553	1,558
$t_{0.75}/t_{0.5}$		1,560	1,634	1,448	1,573	1,529	1,534
$t_{0.84}/t_{0.6}$		1,402	1,516	1,461	1,481	1,479	1,497
Orders of reaction calculated on the basis of times	$t_{0.64}/t_{0.4}$	0,208	—0,496	—0,161	0,078	—0,161	—0,143
	$t_{0.75}/t_{0.5}$	0,163	0,320	—0,047	0,197	0,081	0,095
	$t_{0.84}/t_{0.6}$	0,005	0,278	0,156	0,201	0,196	0,237

**Note.* Orders of reaction calculated in this way, mainly with smaller amounts of catalyst, sometimes slightly decrease during the reaction. As the degree of decrease ranges between the experimental errors, it can be presumed that the order of reaction is essentially constant during the course of reaction. This also refers to the data listed in Tables II and III.

c) 0,25 millimole of cinnamic acid

Quantity of catalyst, g	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$t_{0,4}$, minutes	7,18	3,42	3,74	1,93	3,00	2,78
$t_{0,5}$, ,,	9,26	4,27	4,50	2,46	3,72	3,44
$t_{0,6}$, ,,	11,55	5,02	5,39	2,98	4,50	4,13
$t_{0,64}$, ,,	12,79	5,75	5,89	3,23	4,82	4,41
$t_{0,75}$, ,,	16,00	7,32	7,28	3,98	5,71	5,21
$t_{0,84}$, ,,	19,28	8,61	8,41	4,54	6,60	6,02
$t_{0,64}/t_{0,4}$	1,781	1,680	1,577	1,672	1,609	1,589
$t_{0,75}/t_{0,5}$	1,728	1,712	1,616	1,618	1,536	1,514
$t_{0,84}/t_{0,6}$	1,668	1,713	1,562	1,523	1,466	1,455
Orders of reaction calculated on the basis of times: $t_{0,64}/t_{0,4}$	0,515	0,245	—0,033	0,221	0,028	—0,039
$t_{0,75}/t_{0,4}$	0,542	0,487	0,301	0,306	0,101	0,040
$t_{0,84}/t_{0,6}$	0,560	0,631	0,370	0,293	0,167	0,141

Table II

Orders of reaction calculated on the basis of varying pairs of times in the hydrogenation of substrates of maleic acid of various concentrations, with various amounts of catalysts

a) 1,0 millimole of maleic acid

Quantity of catalyst, g	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$t_{0,4}$, minutes	19,64	13,12	12,07	13,06	11,13	10,30
$t_{0,5}$, ,,	25,50	16,57	15,18	16,60	13,91	12,85
$t_{0,6}$, ,,	31,81	20,09	18,29	20,14	16,70	15,40
$t_{0,64}$, ,,	34,28	21,48	19,54	21,55	17,60	16,42
$t_{0,75}$, ,,	41,50	25,52	23,36	25,74	20,91	19,22
$t_{0,84}$, ,,	47,81	30,14	26,70	29,89	23,52	21,77
$t_{0,64}/t_{0,4}$	1,745	1,639	1,621	1,650	1,598	1,596
$t_{0,75}/t_{0,5}$	1,627	1,539	1,538	1,540	1,501	1,495
$t_{0,84}/t_{0,6}$	1,503	1,499	1,461	1,482	1,407	1,412
Orders of reaction calculated on the basis of times: $t_{0,64}/t_{0,4}$	0,423	0,122	0,065	0,155	—0,007	—0,016
$t_{0,75}/t_{0,5}$	0,377	0,105	0,106	0,111	0,003	0,015
$t_{0,84}/t_{06}$	0,250	0,241	0,155	0,203	0,019	0,032

b) 0,5 millimole of maleic acid

Quantity of catalyst, g	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$t_{0,4}$, minutes	18,30	9,73	6,82	8,25	7,37	7,25
$t_{0,5}$, ,, ...	24,25	12,62	8,64	10,46	9,14	9,03
$t_{0,6}$, ,, ...	28,25	15,63	10,47	12,74	11,00	10,85
$t_{0,64}$, ,, ...	29,44	16,95	11,22	13,65	11,78	11,60
$t_{0\,75}$, ,, ...	36,47	20,67	13,28	16,29	13,95	13,78
$t_{0,84}$, ,, ...	41,67	24,40	14,97	18,60	16,05	15,54
$t_{0\,64}/t_{0,4}$	1,610	1,742	1,647	1,655	1,611	1,600
$t_{0\,75}/t_{0,5}$	1,502	1,638	1,537	1,557	1,526	1,524
$t_{0\,84}/t_{0,6}$	1,474	1,561	1,430	1,460	1,459	1,432
Orders of reaction calculated on the basis of times: $t_{0,64}/t_{0,4}$	0,029	0,415	0,146	0,170	0,032	0,000
Orders of reaction calculated on the basis of times: $t_{0\,75}/t_{0,5}$	0,006	0,355	0,103	0,156	0,073	0,066
Orders of reaction calculated on the basis of times: $t_{0,84}/t_{0,6}$	0,184	0,369	0,079	0,153	0,516	0,084

c) 0,25 millimole of maleic acid

Quantity of catalyst, g	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$t_{0,4}$, minutes	8,57	4,70	4,06	5,20	5,12	3,60
$t_{0,5}$, ,, ...	10,96	6,00	5,00	6,50	6,33	4,50
$t_{0\,6}$, ,, ...	13,46	7,45	6,27	7,80	7,48	5,46
$t_{0,64}$, ,, ...	14,46	8,17	6,70	8,38	8,00	5,74
$t_{0,75}$, ,, ...	17,37	10,00	7,92	10,05	9,67	6,92
$t_{0,84}$, ,, ...	19,83	11,03	9,35	11,57	11,20	7,85
$t_{0,64}/t_{0,4}$	1,689	1,738	1,649	1,610	1,560	1,593
$t_{0\,75}/t_{0,5}$	1,585	1,667	1,584	1,546	1,528	1,538
$t_{0,84}/t_{0,6}$	1,473	1,480	1,491	1,483	1,497	1,438
Orders of reaction calculated on the basis of times: $t_{0,64}/t_{0,4}$	0,269	0,405	0,152	0,028	0,136	0,025
Orders of reaction calculated on the basis of times: $t_{0,75}/t_{0,5}$	0,227	0,416	0,224	0,127	0,077	0,106
Orders of reaction calculated on the basis of times: $t_{0,84}/t_{0,6}$	0,183	0,199	0,224	0,206	0,237	0,099

Table III

Orders of reaction, calculated on the basis of varying pairs of times in the hydrogenation of substrates of fumaric acid of various concentrations, with various amounts of catalysts

a) 1,0 millimole of fumaric acid

Quantity of catalyst, g		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$t_{0,4}$, minutes		28,41	17,13	14,63	11,67	13,56	12,88
$t_{0,5}$, ,,		35,71	21,96	18,57	14,49	16,80	16,14
$t_{0,6}$, ,,		43,96	27,16	22,55	17,43	19,89	19,23
$t_{0,64}$, ,,		47,46	29,50	24,18	18,44	21,23	20,54
$t_{0,75}$, ,,		56,82	35,73	28,57	21,62	24,92	24,50
$t_{0,84}$, ,,		67,33	41,37	32,35	24,30	28,14	27,73
$t_{0,64}/t_{0,4}$		1,670	1,721	1,651	1,580	1,579	1,595
$t_{0,85}/t_{7,5}$		1,591	1,627	1,538	1,492	1,483	1,518
$t_{0,84}/t_{0,6}$		1,532	1,523	1,434	1,394	1,415	1,442
Orders of reaction calculated on the basis of times	$t_{0,64}/t_{0,4}$	0,215	0,358	0,157	0,070	0,071	0,017
	$t_{0,75}/t_{0,5}$	0,238	0,327	0,106	0,023	0,050	0,051
	$t_{0,84}/t_{0,6}$	0,310	0,293	0,088	0,016	0,040	0,109

b) 0,5 millimole of fumaric acid

Quantity of catalyst, g		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$t_{0,4}$, minutes		15,94	9,61	7,32	5,40	7,00	6,59
$t_{0,5}$, ,,		20,00	12,38	8,97	6,61	8,64	8,23
$t_{0,6}$, ,,		25,07	15,23	10,81	7,89	10,43	9,88
$t_{0,64}$, ,,		26,82	16,32	11,89	8,45	11,10	10,62
$t_{0,75}$, ,,		32,04	19,32	14,04	10,03	13,03	12,43
$t_{0,84}$, ,,		37,50	21,12	16,21	11,66	14,77	13,87
$t_{0,64}/t_{0,4}$		1,682	1,699	1,624	1,562	1,582	1,612
$t_{0,75}/t_{0,5}$		1,602	1,560	1,565	1,517	1,508	1,510
$t_{0,84}/t_{0,6}$		1,496	1,462	1,499	1,478	1,416	1,404
Orders of reaction calculated on the basis of times	$t_{0,64}/t_{0,4}$	0,249	0,298	0,074	0,137	0,060	0,032
	$t_{0,75}/t_{0,5}$	0,268	0,164	0,176	0,048	0,023	0,029
	$t_{0,84}/t_{0,6}$	0,235	0,156	0,241	0,194	0,043	0,011

c) 0,25 millimole of fumaric acid

Quantity of catalyst, g		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$t_{0,4}$, minutes		10,09	5,24	4,47	3,77	3,91	3,80
$t_{0,5}$, ,,		12,83	6,62	5,54	4,64	4,78	4,64
$t_{0,6}$, ,,		15,62	8,33	6,68	5,51	5,66	5,57
$t_{0,64}$, ,,		16,81	8,85	7,16	5,86	6,00	5,97
$t_{0,75}$, ,,		20,11	10,63	8,60	6,81	6,96	7,03
$t_{0,84}$, ,,		23,28	12,37	9,72	7,84	7,87	7,93
$t_{0,64}/t_{0,4}$		1,670	1,688	1,602	1,556	1,534	1,545
$t_{0,75}/t_{0,5}$		1,567	1,606	1,552	1,468	1,456	1,515
$t_{0,84}/t_{0,6}$		1,490	1,485	1,455	1,423	1,390	1,424
Orders of reaction calculated on the basis of times	$t_{0,64}/t_{0,4}$	0,214	0,226	0,005	0,150	0,230	0,190
	$t_{0,75}/t_{0,5}$	0,181	0,278	0,143	0,096	0,133	0,043
	$t_{0,84}/t_{0,6}$	0,222	0,210	0,141	0,061	0,028	0,064

SUMMARY

On the basis of our earlier measurements it was found, in accordance with the investigations of MORITZ, LIEBER and BERNSTEIN, that in the hydrogenation reaction the order of reaction with respect to the acceptor increases, in the majority of cases with the extent of reaction, whereas in certain other cases it proved to be constant, within experimental errors. The rate constant of reaction appeared to be constant during the course of the reaction, being correlated with the quantity of catalyst, as well as with the concentration of the substrate. It seems that no correlation exists in the investigated cases between the order of reaction and the quantity of the catalyst.

LITERATURE

1. M. G. VAVON : Compt. rend. **152,** 1675 (1911).
2. J. SALKIND : J. Russ. Phys. Chem. Soc. **52,** 191 (1920) ; C. A. **17,** 1455 (1923).
3. S. V. LEBEDEV, V. O. KOBLJANSKY, A. O. JAKUBCHIK : J. Chem. Soc. **127,** 417 (1925).
4. R. WILLSTÄTTER : Ber. **45,** 1471 (1912).
5. G. C. BOND, J. SHERIDAN : Trans. Faraday Soc. **48,** 651 (1952) ; Chem. Zbl. **1953,** 1153.
6. E. F. ARMSTRONG, T. P. HILDITCH : Proc. Roy. Soc. London, Ser. **A. 96,** 137 (1919) ; **98,** 27 (1920) ; Chem. Zbl. **1920,** II. 649 ; **1921,** I. 650.
7. W. HÜCKEL : Katalyse mit kolloiden Metallen (Akad. Verlag, Leipzig) 1927. 41.
8. A. S. RICHARDSON, C. A. KNUTH, C. H. MILLIGAN : Ind. Eng. Chem. **16,** 519 (1924).
9. S. EISI, A. HIROSHI : Bull. Inst. Chem. Res. **22,** 82 (1950) ; Chem. Zbl. **1953,** 7765.
10. A. A. ZINOVIEV : Ж. прикл. хим. (J. appl. Chem.) **23,** 99 (1950).
11. A. KAILAN, O. ALBERT : Monatsh. Chem. **72,** 169 (1938).
12. S. FOKIN : J. Russ. Phys. Chem. Soc. **40,** 276 (1908) ; C. A. **2,** 2896 (1908) ; J. Russ. Phys. Chem. Soc. **40,** 309 (1908) ; C. A. **2,** 2896 (1908).
13. N. BÖMER : Seifensieder Ztg. **39,** 777, 1004 (1912).
14. C. F. HOLMBOE : Ber. **71,** 532 (1938).
15. S. UENO : J. Soc. Chem. Ind. Japan **21,** 749 (1918) ; C. A. **13,** 384 (1919).
16. A. A. ZINOVIEV : Ж. прикл. хим. (J. appl. Chem.) **22** 1253 (1949).
17. L. J. SWICKLIK, C. A. HOLLINGSWORTH, B. F. DAUBERT : J. Am. Oil. Chem. Soc. **32,** 69 (1955).
18. A. KAILAN, F. HARTEL : Monatsh. Chem. **70,** 329 (1937) ; Chem. Zbl. **1939,** I. 49.

19. D. SOKOLSKY, L. BUVALKINA, A. BUCHMAN: Ж. общ. хим. (J. Gen. Chem.) **22** (84), 558 (1952); Chem. Zbl. **1953**, 3220.
20. H. A. SMITH, W. C. BEDOIT: J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1085 (1951); Chem. Zbl. **1953**, 8825.
21. G. C. BOND, J. SHERIDAN: Trans. Farad. Soc. **48**, 713 (1952); Chem. Zbl. **1953**, 803.
22. F. A. VANDENHEUVEL: Anal. Chem. **24**, 847 (1952).
23. H. A. SMITH, D. M. ALDERMAN, C. D. SHACKLETT, C. M. WELCH: J. Am. Chem. Soc. **71**, 3772 (1949).
24. H. A. SMITH, D. M. ALDERMAN, F. W. NADIG: J. Am. Chem. Soc. **67**, 272 (1945); Chem. Zbl. **1949**, II. 1278.
25. H. A. SMITH, E. F. H. PENNEKAMP: J. Am. Chem. Soc. **67**, 276 (1945).
26. H. A. SMITH, E. F. H. PENNEKAMP: J. Am. Chem. Soc. **67**, 279 (1945).
27. H. A. SMITH, H. I. MERIWETHER: J. Am. Chem. Soc. **71**, 413 (1949); Chem. Zbl. **1950**, I. 1584.
28. H. A. SMITH, J. F. FUŽEK: J. Am. Chem. Soc. **70**, 3743 (1948); Chem. Zbl. **1949**, II. 1278.
29. Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY, M. KEIPERT: Acta Chim. Hung. **1**, 22 (1951).
30. Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY, M. KEIPERT: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **3**, 121 (1953).
31. F. L. MORITZ, E. LIEBER, B. BERNSTEIN: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3116 (1953).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XVIII.

Über die während der katalytischen Hydrierung eintretenden Änderungen der Reaktionsordnung in bezug auf den Akzeptor

Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY und T. KERESZTÉLY

(Institut für Organische Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 8. März 1957

Zusammenfassung

Auf Grund früherer Messungen bestätigten Verfasser in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von MORITZ, LIEBER und BERNSTEIN, daß sich die Reaktionsordnung der Hydrierungsreaktion in Bezug auf den Akzeptor bei den meisten der untersuchten Fälle mit Fortschritt des Prozesses erhöht, während sie in gewissen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zeigte sich während der durchgeführten Versuchen als konstant, indem sie von der Menge des Katalysators bzw. der Konzentration des Substrates abhängt. Es ist höchst wahrscheinlich, daß in den untersuchten Fällen kein korrelativer Zusammenhang zwischen Reaktionsordnung und Katalysatormenge besteht.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ, XVIII.

Изменение порядка реакции акцептора в процессе каталитического гидрирования

З. ЧЮРЁШ, И. ГЕЦИ и Т. КЕРЕСТЕЙ

(Институт органо-химической технологии Технического университета, г. Будапешт.)

Поступило 8 марта 1957 г.

Резюме

На основании ранее проведенных измерений авторы — в соответствии с исследованиями Морица, Либера и Бернштейна — установили, что в реакциях гидрирования порядок реакции акцептора в большинстве исследуемых случаев увеличивается по мере продвижения реакции, а в отдельных случаях — в пределах погрешности — остается постоянным. Константа скорости реакции в процессе опытов оказывается постоянной и зависит от количества катализатора, а также от концентрации субстрата. Между порядком реакции и количеством катализатора в исследуемых случаях повидимому нет корелятивной связи.

Prof. Dr. Zoltán CSŰRÖS, Budapest, XI., Műegyetem.

ANALYSIS OF PEAK LOADS OF CATALYTIC COMBUSTION REACTORS*

K. MATOLCSY

(Research Institute for Organic Chemical Industry, Budapest)

Received May 30, 1957**

The methods usually adopted in the design of reactors for catalytic processes do not take into account heat conductivity along the catalyst bed, this conductivity being considered as exerting a negligible influence on the process. In adiabatic reactors radial conductivity can be neglected as well, thus the geometrical shape of the catalyst bed is formed, at most, on the basis of mass transfer phenomena. This conception and this method of design have brought about that in calculations of this type, only the quantity or volume of the catalyst was considered, in consequence of which design rests, in essence, upon space velocity data alone.

A special group of adiabatic reactors is given in the catalytic combustion units. In them the feed is heated to its ignition temperature on the catalyst itself, in order to avoid side reactions.

In the course of a catalytic oxidation process an unusual phenomenon has been observed. Up to a certain limit conversion remained constant with increased loads, and fell abruptly to zero when this limiting load was reached. This event, which is similar to the rupture of flames, could be reproduced and exactly observed. Therefore, the conditions leading up to it were subjected to a more detailed investigation.

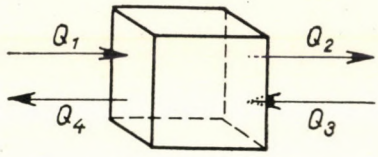
Since considerations of kinetics did not furnish an adequate explanation of the effect observed, it was supposed that conditions of heat transfer might be its underlaying cause.

*Paper presented at the Conference of the Society of Hungarian Chemists, held at Pécs, August 1956.

Note: After the completion of this paper the discussions of Prof. Dr. E. WICKE „Über die stationären Zustände exothermer Gasreaktionen an porösen Katalysatoren" published in Chemie-Ingenieur Technik, **29, 305 (1957) came to hand. Prof. WICKE deals with the mechanism of the phenomenon of the ignition-extinction proper. As a matter of course, some connection between the results of Prof. WICKE and our conclusions must, and will be found. If we take the gas temperature T_{GII} of Prof. WICKE's paper (see Fig. 5 there) as being identical with the lowest temperature, t_m in our notation, still allowing the formation of a stationary reaction zone, then, contingent upon the entrance temperature of the gas feed, in the case of $t_0 < t_m$ our conclusions might be accepted as authoritative, whereas in the range $t_0 \geq t_m$, excluded from our discussions on ground of technological considerations alluded to in the introductory part, Prof. WICKE's conceptions hold sway.

A substantial part of the catalyst bed acts as a heat exchanger in processes of this kind. From the reaction zone it transfers heat by conductivity into the pre-heating section and here the same heat quantity is transmitted by convection to the gas feed.

If the reactor is considered to be an adiabatic one (this is nearly always the case in practice) the usual expression for the heat balance of an elementary dx slice of unit cross section might thus be given :



$$Q_1 = C\,G\,t$$

$$Q_2 = -C\,G\,(t + \mathrm{d}t)$$

$$Q_3 = k\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\vartheta + \mathrm{d}\,\vartheta)$$

$$Q_4 = -\,k\,\frac{\mathrm{d}\,\vartheta}{\vartheta\,x}$$

where G = mass velocity of the gas stream, kg/m² hour, C = specific heat of the gas stream, Cal/kg °C, t = temperature of the gas stream, °C, ϑ = temperature of the catalyst bed, °C, x = length of the catalyst bed, m, k = heat conductivity of the catalyst, Cal/m °C hour.

The temperature, and in consequence, the heat contents of the elementary reactor slice do not change after the steady state has been reached and this, owing to the very small heat capacity of the catalyst, occurs practically at once.

For the steady state

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$$

and thus, after substitution, we can write

$$C\,G\,\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x} = k\,\frac{\mathrm{d}^2\,\vartheta}{\mathrm{d}\,x^2} \tag{1}$$

Since during its passage through the pre-heating section the gas is heated by convection (radiation can be left out of consideration, because the thickness of the gas layer in question is very small) an equation must be found to describe this heat transfer process. The well known formula of heat transfer by convection brought to bear upon the case here given (and relating to unit surface) will be :

$$C\,G\,\mathrm{d}t = h\,F\,(\vartheta - t)\,\mathrm{d}x \tag{2}$$

where F = specific surface of the catalyst, m^2/m^3
h = film coefficient, $Cal/m^2\ °C$ hour.

In the steady state the condition of thermal equilibrium between gas and catalyst is the simultaneous satisfaction of equations (1) and (2), *i. e.* the thermic circumstances of the system can be defined by the following two interconnected equations

$$\left.\begin{aligned} \frac{dt}{dx} &= \frac{k}{C\,G}\,\frac{d^2\vartheta}{dx^2} \\ \frac{dt}{dx} &= \frac{h\,F}{C\,G}\,(\vartheta - t) \end{aligned}\right\} \qquad \begin{aligned} &(1a) \\ &(2a) \end{aligned}$$

The physical contents of this problem require that the limiting conditions for $x_0 = 0$, *i. e.* for the entrance surface, should be the following

$$x = 0 \qquad t = t_0 \tag{3a}$$

and

$$x = 0 \qquad \left(\frac{d\,\vartheta}{dx}\right)_{x=0} = 0 \tag{3b}$$

where t_0 is the entrance temperature of the gas. The second condition expresses that practically there is no further heat transfer across the $x = 0$ entrance surface, since the heat conductivity of the gas is smaller by an order of magnitude than that of the catalyst bed (as will be discussed later on).

Equation (2a) twice differentiated and substituted into equation (1a) leads to the following expression

$$\frac{d^3t}{dx^3} + \frac{h\,F}{C\,G}\,\frac{d^2t}{dx^2} - \frac{h\,F}{k}\,\frac{dt}{dx} = 0 \tag{4}$$

which contains only t as the dependent variable. Integration with respect to x of equation (4) and transition from limiting condition (3b) to its equivalent (respectively, to one which follows from it) given by

$$\left(\frac{d^2t}{dx^2}\right)_{x=0} = -\frac{h\,F}{C\,G}\left(\frac{dt}{dx}\right)_{x=0},$$

determines the integration constant, and by substitution with it the following

$$\frac{d^2t}{dx^2} + \frac{h\,F}{C\,G}\,\frac{dt}{dx} - \frac{h\,F}{k}\,(t - t_0) = 0 \tag{5}$$

differential equation of second order results. Putting y for $(t - t_0)$ this equation can be brought to the well known case of

$$y'' + py' - qy = 0$$

where $p = \frac{h\,F}{C\,G}$, and $q = \frac{h\,F}{k}$. Let further be $\sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 + q} = B$. The integral of equation (5) is then

$$t - t_0 = 2 \exp\left(-\frac{p}{2} x\right) C \operatorname{sh} B\,x \tag{6}$$

Here the value of one of the arbitrary constants has been set in accordance with limiting conditions (3a).

Let the ignition temperature be t_m and let the gas reach this temperature at point x_m, then of equation (6)

$$t_m - t_0 = 2 \exp\left(-\frac{p}{2} m\right) C_1 \operatorname{sh} Bm \tag{7}$$

Out of equations (6) and (7) we come to the correlation

$$\frac{t - t_0}{t_m - t_0} = \exp \frac{p}{2}(m - x) \frac{1}{\operatorname{sh} Bm} \operatorname{sh} Bx \tag{8}$$

wherein no arbitrary constant remains. Solving for t we get

$$t = t_0 + (t_m - t_0) \exp \frac{p}{2}(m - x) \frac{1}{\operatorname{sh} Bm} \operatorname{sh} Bx \tag{9}$$

This correlation describes the temperature curve but it does still contain the length m necessary for the heating, the value of this length, however, being unknown for the present.

It can be shown that correlation (9) is a monotonously increasing function, its most characteristic point thus being its maximum at $x = m$. Let us therefore investigate this point more closely. Let us differentiate temperature curve (9) with respect to x. After a simple rearrangement we get the derivate

$$\frac{\mathrm{d}\,t}{\mathrm{d}x} = \frac{t_m - t_0}{\operatorname{sh} Bm} \exp \frac{p}{2}(m - x) \operatorname{ch} Bx \left(B - \frac{p}{2} \operatorname{th} Bx\right) \tag{10}$$

The value of this expression at $x = m$ is

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,t}{\mathrm{d}x}\right)_{x=m} \frac{t_m - t_0}{\operatorname{sh} Bm} \operatorname{ch} Bm \left(B - \frac{p}{2} \operatorname{th} Bm\right) \tag{11}$$

or, in a simpler form,

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,t}{\mathrm{d}x}\right)_m = (t_m - t_0)\left(\frac{B}{\operatorname{th} Bm} - \frac{p}{2}\right) \tag{12}$$

On the other hand, from equation (2), at the point $x = m$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,t}{\mathrm{d}x}\right)_m = \frac{h\,F}{C\,G}(\vartheta_m - t_m) = p\,(\vartheta_m - t_m) \tag{13}$$

Obviously at point $x = m$ conditions (12) and (13) must both be complied with, which means that heat transfer must produce a temperature gradient with its highest pitch at point m. The mathematical expression of this condition reads :

$$(t_m - t_0)\left(\frac{B}{\mathrm{th}\,Bm} - \frac{p}{2}\right) = p\,(\vartheta_m - t_m) \tag{14}$$

or, in a simpler form,

$$\frac{\vartheta_m - t_m}{j_m - t_0} + \frac{1}{2} = \frac{B}{p}\,\frac{1}{\mathrm{th}\,Bm} \tag{15}$$

By equation (15) an unequivocal correlation of the physical characteristics of the catalyst bed, (F, k, h), of the quantities C, ϑ_m, t_m, t_0 related to the chemical process, and of the values G and m, giving load and length, has been formulated.

Unfortunately the general solution of this equation cannot be given in a closed algebraic expression, but this equation enables us to apply permissible simplifications for an overwhelming part of the possible sets of values. The character of the *th*-function allows the range of values to be subdivided into three chief intervals. With small arguments (below 0,5) the value of the function is very nearly equal to the argument itself, with large arguments (above 3) the function rapidly approaches unity. In the range $0 \longrightarrow \infty$ of possible values the approximations

$$\begin{aligned} Bm &< 0{,}5, \qquad \mathrm{th}\,Bm = Bm \\ Bm &> 3\ , \qquad \mathrm{th}\,Bm = 1 \end{aligned}$$

exclude the small interval of $0{,}5 < Bm < 3$, where, for instance, iteration or graphical solution must be resorted to.

The investigation of correlation (15) in the two intervals mentioned seems appropriate. The aim of this investigations is to elucidate the interdependence of the cross-sectional load G and the length m of the pre-heat section.

I. Case of $Bm < 0{,}5$ ("short" catalyst bed).

Applying the approximation $\mathrm{th}\,Bm \sim Bm$, from equation (15) we have $\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + \frac{1}{2} = \frac{1}{p\,m}$, or, reverting to the original parameters, and solving for the mass velocity, one gets

$$G = \left(\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + \frac{1}{2}\right)\frac{h\,F}{C}\,m \tag{16}$$

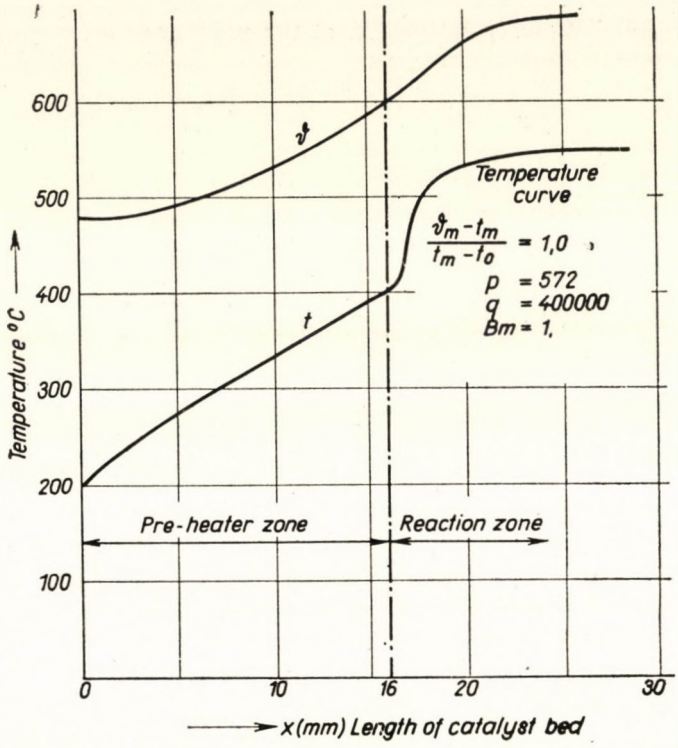

600
500
400
300
200
100
Temperature °C
ϑ
t
Temperature curve
(ϑm - tm)/(tm - to) = 1,0
p = 572
q = 400000
Bm = 1.
Pre-heater zone
Reaction zone
0
10
16
20
30
x (mm) Length of catalyst bed

Fig. 1

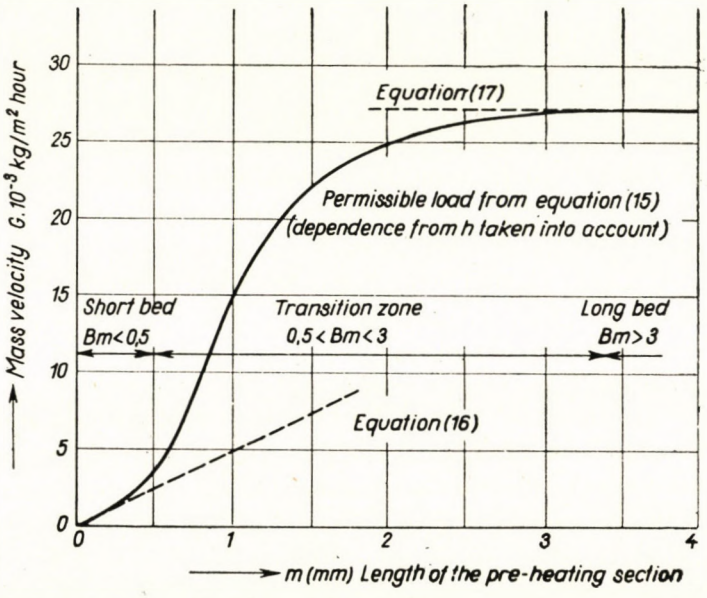

30
25
20
15
10
5
0
Mass velocity G.10⁻³ kg/m² hour
Equation (17)
Permissible load from equation (15)
(dependence from h taken into account)
Short bed
Bm < 0,5
Transition zone
0,5 < Bm < 3
Long bed
Bm > 3
Equation (16)
0
1
2
3
4
m (mm) Length of the pre-heating section

Fig. 2

II. Case of $Bm > 3$ ("long" catalyst bed).

Using the approximation th $Bm \sim 1$

$\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + \frac{1}{2} = \frac{B}{p}$, or, when solving for G, one has

$$G = \left| \frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + 1 \right| \sqrt{\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0}} \sqrt{k} \left| \sqrt{\frac{h\,F}{C^2}} \right. \tag{17}$$

Considering that in practical cases $\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0}$ can be very small, the approximation $\sqrt{\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + 1} \sim 1$ is often accurate enough, and without influence upon the principle of the case. Therefore the value of mass velocity

$$G \sim \sqrt{\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0}} \sqrt{k} \sqrt{\frac{h\,F}{C^2}} \tag{18}$$

Before dealing more exhaustively with these results it seems advisable to decide in which cases should the catalyst bed be regarded as a "short" one, and when as a "long" one. The catalyst bed is short when $Bm < 0{,}5$, i. e. $m < \frac{0{,}5}{B}$ and it is long when $Bm > 3$, i. e. $m > \frac{3}{B}$. The value of $B = \sqrt{\left(\frac{h\,F}{2\,C\,G}\right)^2 + \frac{h\,F}{k}}$, when the customary metal screen catalysts are used, is from 10^2 to 10^3, thus the catalyst bed is short when its thickness is between 0,5 and 5 mm, whereas it is long when its thickness exceeds 3 — 30 mm. With the conventional silver or platinum wire screens the two limiting values are 0,5 and 3 mm, provided the load is 1 kg/cm² hour. It might be mentioned here, that as it is to be gathered from the explicit form of B, with catalysts of small heat conductivity the limiting value is very low, *i. e.* then practically every catalyst bed is a long one.

Of course, it must be told beforehand, that the length of the pre-heating section cannot be the same as the length of the whole catalyst bed, since for its being performed, the reaction itself requires a certain catalyst surface, which means a certain length in this discussion. However, the experiments carried out seem to uphold the conclusion that with catalytic combustion apparatuses (under no circumstances are slow oxidation processes to be included) insignificant lengths are only required for the performing of the reaction. In several of the experiments, thicknesses of a fraction of a millimeter were sufficient. This discussion, therefore, deals exclusively with rapid catalytic combustion apparatuses, examples of which are to be found in manufacturing processes of ammonia, methanol and other alcohols, hydrocyanic acid, etc. In these instances the heat-

ing section can be regarded with good approximation as being identical with the whole length of the catalyst bed. Though the joining thereto of a further "catalytic" length does not present neither practical difficulties, nor ones of principle, it might lessen the clearness of the picture and therefore will be omitted from the discussions about to follow.

Summing up the foregoing, the value of mass velocity might be given

when $$Bm < 0{,}5, \text{ by } G = \left(\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + \frac{1}{2}\right)\frac{h\,F}{C}\,m \tag{16}$$

when $0{,}5 < Bm < 3$, we have the intermediate cases and

when $$Bm > 3, \text{ by } G = \left|\sqrt{\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0}}\sqrt{k}\right|\sqrt{\frac{h\,F}{C^2}} \tag{18}$$

What is the physical reality behind these expressions and what is the influence of the different factors therein? A more exact investigation requires that the dependence of the film coefficient h upon mass velocities should be taken into account, for instance according to GAMSON [1], but since this would not touch the essence of our discussion, for simplicity's sake, we propose to omit this aspect of the matter.

Before all else, the case should be investigated where the value of G is greater than those given in the equations mentioned, *i. e.* the case of an overload (the other parameters being the same). On a short bed the required catalyst length will be greater than the actual length m. Obviously, this is physically untenable : in fact the gas mixture will not be heated up to its ignition temperature, thus the reactor will be "extinguished". Should further catalyst layers be added and its overall length thus increased, the upper limit of G will increase as well. Having come near enough to the value Bm which makes it a "long" catalyst bed, the permissible increments of G will gradually become smaller and the range of validity as defined by equation (18) will be reached, where G is practically independent of the length of the bed. In principle, to the value G here given, an infinite length of the bed is coordinated, but with $Bm > 3$ the discrepancy does not even amount to 0,1%. Looked at from a practical point of view, this means that in design it is unnecessary to increase the length of the bed above the value $Bm > 5$, whereby a smooth operation of the process is also amply provided for.

Thus an exact mathematical correlation to explain this phenomenon of extinguishment, likened in the introductory part to flame rupture, was found.

The influence upon allowable loads, exerted by the other parameters, is clearly shown in equations (16) and (18). Of course, with more favourable heat transfer conditions (h, F, k), or with smaller heat capacities (C), the load capac-

ity will be enhanced. However, mention must be made of the parameter $\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0}$ containing temperature values. Insofar as the feed temperature t_0 is nearly the same as the ignition temperature t_m, the load capacity surpasses every limit. But this is so when solely pre-heating is being considered : when the feed enters at its ignition temperature, load capacities are limited alone by kinetic conditions. Just this aspect of the correlations is the most easy to verify ; our experiments seem fully to prove this.

The role of heat conductivity must be dealt with yet. Equation (18) shows that heat conductivity exerts but small influence on load capacities. Here attention must be directed to the fact that whereas in the literature values between 0,5 and 1,5 are given for the heat conductivity of packed beds (even for metal catalysts), the heat conductivity value of pressed screen sheet catalysts, used in combustion reactors, falls between 10 and 20 as determined by electric resistance measurements. This rather substantial difference, amounting to a quantitative distinction, explains that the role of heat conductivity cannot be left out in our case.

To round off this discussion it might be mentioned that dimensional canalysis and principle of similitude essentially furnish the same

$$f\left(\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0}\right) = \left(\frac{h\,F\,m}{C\,G}\right)^{\alpha}\left(\frac{k}{C\,G\,m}\right)^{\beta} = (p\,m)^{\alpha}\left(\frac{p}{q}\cdot\frac{1}{m}\right)^{\beta}$$

correlations, these being, however, less suited for practical use owing to their coefficient and the exponents of unknown value. Our exact deduction shows that when $Bm < 0{,}5$, then $\alpha = 1$, $\beta = 0$ and when $Bm > 3$, $\alpha = 1$ and $\beta = 1$.

Finally the question of the arrangement of the catalyst bed must be dealt with. Let w be the feed (kg/hour) and A (m^2) the cross section of the catalyst bed. Based upon the definition $G = \frac{w}{A}$, expressing the idea of mass velocity, in the ase of a short bed we have from equation (16)

$$w = \left(\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + \frac{1}{2}\right)\frac{h\,F}{C}\,mA$$

Since mA is the volume V of the catalyst bed (in m^3)

$$w = \left(\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + \frac{1}{2}\right)\frac{h\,F}{C}\,V \tag{19}$$

therefore it is permissible to design the pre-heater section from space velocity data alone.

In the case of long catalyst beds, and these are, as already mentioned, the more important ones in practical use, it is better to start from the more complete correlation embodied in equation (17) and then we have

$$w = \sqrt{\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + 1} \sqrt{\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0}} \sqrt{k} \sqrt{\frac{h F}{C^2}} \cdot A \qquad (20)$$

This shows that the factor which determines load capacities is not the volume, *i. e.* catalyst mass, but the cross section of the bed. It follows therefrom that even in certain cases of adiabatic systems the geometrical shape of the bed might be of importance ; a thinner layer with a large cross section is more favourable, even when pressure losses are being considered.

Thanks are due to Á. TÁTRAALJAI, B. Sc., Chem. Eng., Budapest for having drawn the attention of the author to the effect of flame rupture and for the valuable assistance in connection with the present investigations.

SUMMARY

In experiments carried out with a catalytic combustion reactor a phenomenon resembling flame rupture has been observed. The heat turnover of the pre-heater section of the catalyst layer having been investigated, it could be ascertained that there is a critical value of mass velocity beyond which the conductive heat transfer of the catalyst is not sufficient to heat the reaction mixture to its igniti on temperature. Solving the differentia lequations of conductivity and convection in the transfer of heat, and in possession of the values of the physical characteristics of the system it was possible to establish a correlation of the minimal length m of the catalyst bed necessary for pre-heating and of the permitted maximal mass velocity. Maximal permitted mass velocity values converge rapidly towards a limiting value which corresponds to a layer of infinite length. This correlation is expressed in the form

$$G = \sqrt{\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + 1} \sqrt{\frac{\vartheta_m - t,}{t_m - t_m}} \sqrt{\frac{k h F}{C^2}}$$

where ϑ is the temperature of the catalyst, t_0 the temperature of the reaction mixture at the point of entrance, t_m is the same at the point of ignition, k is the heat conductivity of the catalyst bed, F is the specific surface of the catalyst, h is the film coefficient of convective heat transfer, and C is the heat capacity of the gas stream. This correlation may serve as a basis for the geometrical shaping of the combustion reactor, and helps to design for the best utilization of a given catalyst quantity. In a special run of experiments the specific working capacity of a catalyst could be raised ten times beyond the value mentioned in the literature. Further experiments in this field are in progress, full results of which will be published in due course.

LITERATURE

1. B. W. GAMSON : Chem. Eng. Progress **47,** 19 (1951).
2. L. A. GROSSMAN : Trans. Am. Inst. Chem. Eng. **42,** 535 (1946).
3. O. A. HOUGEN, K. M. WATSON : Chemical Process Principles 1950.
4. O. A. HOUGEN : Reaction Kinetics in Chemical Engineering 1951.
5. J. PÁSZTORY, M. BAKOS, K. SCHÜGERL : Packed Columns (in Hungarian) Publication No. 2678 of Mérnöktovábbképző Int., Budapest.
6. T. E. W. SCHUMANN, V. VOSS : Fuel **13,** 249 (1934).
7. H. VERSCHOOR, G. C. A. SCHUIT : Appl. Sci. Res. **A2,** 97 (1950).
8. A. L. WADDAMS : J. Soc. Chem. Ind. **63,** 337 (1944).
9. R. H. WILHELM *et al.* : Chem. Eng. Progress **44,** 105 (1948).

UNTERSUCHUNG DER MAXIMALEN BELASTUNG VON KATALYTISCHEN VERBRENNUNGSAPPARATEN

K. MATOLCSY

(Forschungsinstitut für die Organisch-Chemische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 30. Mai 1957

Z u s a m m e n f a s s u n g

Bei den in einer katalytischen Verbrennungsapparatur durchgeführten Versuchen wurde eine dem Flammenabriss ähnliche Erscheinung wahrgenommen. Das Studium der Wärmebilanz der Vorwärmesektion der Katalysatorenschicht bestätigte die Existenz einer kritischen Massengeschwindigkeit, über der die durch Konvektion erfolgende Wärmezufuhr des Katalysators zum Erwärmen des Reaktionsgemisches auf die Zündtemperatur schon ungenügend wird. Durch Lösung der Differentialgleichungen der Konduktion bzw. Konvektion wurde es ermöglicht, im Kenntnis der physischen Parameter des Systems, einen Zusammenhang zwischen der zum vorangehenden Erwärmen benötigten minimalen Katalysatorschicht m und der noch zulässigen maximalen Massengeschwindigkeit zu finden. Die maximale noch zulässige Massengeschwindigkeit nähert sich rasch einem Grenzwert, der einer unendlich langen Schicht entspricht,

$$G = \sqrt{\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m - t_0} + 1} \cdot \sqrt{\frac{\vartheta_m - t_m}{t_m \cdot t_0}} \cdot \sqrt{\frac{k\,h\,F}{c^2}}$$

wo ϑ die Temperatur des Katalysators, t die Temperatur des Reaktionsgemisches bei dem Eintrittspunkt bzw. bei dem Entzündungspunkt m, während k die Wärmeleitfähigkeit des Bettes, F die spezifische Oberfläche, h den Schichtkoeffizient der konvektiven Wärmeüberfuhr und c die Wärmekapazität des strömenden Systems bedeuten.

Der abgeleitete Zusammenhang kann zur geometrischen Formgebung der Verbrennungsapparatur als Grundlage dienen, und eine maximale Ausnützung einer gegebenen Katalysatorenmenge ermöglichen. Solcher Weise konnte man in einer konkreten Versuchsreihe die spezifische Belastung der Apparatur bis mehr als zehnfachen des in der Literatur angegebenen Wertes erhöhen.

АНАЛИЗ ОБСЛУЖИВАЕМОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЖИГАТЕЛЬНЫХ ОБОРУДОВАНИЙ

К. МАТОЛЬЧИ

(Исследовательский институт органо-химической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 30 мая 1957 г.

Р е з ю м е

При опытах, проводимых на каталитическом сжигательном оборудовании, автор наблюдал явление, подобное обрыву пламени. Исследуя тепловой режим подогревного участка слоя катализатора, автор установил, что имеется критическая скорость массы, выше которой катализатор неспособен подавать достаточного количества тепла для подогрева реакционной смеси до температуры воспламенения. С помощью решения дифференциальных уравнений кондукции и конвекции, с учетом физических показателей системы можно было найти связь между необходимым для подогрева минимальным слоем катализатора m и допустимой максимальной скоростью массы. Допустимая максимальная скорость массы быстро движется к предельной величине, которая соответствует бесконечно длинному слою.

Выведенная зависимость может служить основой для разработки геометрии сжигательного оборудования и установления максимального использования количества катализатора. Так например, в одной конкретной серии опытов удалось автору повысить удельную нагрузочную способность более чем в десять раз по сравнению с литературными данными.

Kálmán Matolcsy, Budapest, VIII. Stáhly u. 13.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős : Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett : 1958. II. 20. — Terjedelem : 10 (A/5) ív, 48 ábra.

Akadémia Nyomda Budapest V, Gerlóczy u. — 45001/58 — Felelős vezető : Bernát György

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE. CHROMATOGRAPHIE
INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY. CHROMATOGRAPHY

J. Bognár and L. Nagy : Volumetric Determination of Zinc by Potassium Iron(II) Cyanide, with the Use of Reversible Redoxy-adsorption Indicators 1
Z. Nagy and E. N. Pólyik: Separation of Germanium by Paper Chromatography. Evaluation of Chromatograms 9

PHYSIKALISCHE CHEMIE. KATALYSE PHYSICAL CHEMISTRY. CATALYSIS

D. Gál and Z. G. Szabó : On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, VIII. Remarks on the Induction Period and on the Existence of Steps in Oxidation Processes ... 13
D. Gál and Z. G. Szabó : On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, IX. Conditions of the Transition of Degenerated Explosions into Real Explosions 21
D. Gál and Z. G. Szabó : On the Kinetics of the Oxidation of Hydrocarbons, X. Formal Kinetical Study and Mechanism of Cold-flames 29
D. Gál, I. Galiba and Z. G. Szabó : Slow and Cold-flame Oxidation of Acetaldehyde and Effect of Ethane on this Oxidation 39
M. Koncz-Déri, J. Millner and I. Waldhauser : Iron Oxide-base Semiconductors of Spinel Structure, II. 71
R. Ripan et C. Pristavu : Étude physico-chimique sur la solution aqueuse de l'acide métatungstique $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$ 83
Z. Csűrös, I. Géczy and T. Keresztély : Investigations on Catalysts, XVIII. Changes in the Order of Reaction, with Respect to the Acceptor, During Catalytic Hydrogenation 91

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

K. Matolcsy : Analysis of Peak Loads of Catalytic Combustion Reactors 103

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING

M. Freund, J. Báthory und M. Érdi : Entparaffinierung von Mineralölprodukten durch extraktive Kristallisation (russisch)..... 51

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Я. Богнар и *Л. Надь:* Объемный метод определения цинка гексацианo-железо(2)-кислым калием в пристутвии обратимых окислительно-восстановительных адсорпционных индикаторов 1
З. Надь и *Э. Н. Пойик:* Разделение германия(IV) хроматографией на бумаге. Оценка хроматограммы 9

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Гал и *З. Г. Сабо:* Исследования по кинетике окисления углеводородов, VIII. Некоторые замечания к вопросам индукционного периода и ступенчатых процессов окисления 13
Д. Гал и *З. Г. Сабо:* Исследования по кинетике окисления углеводородов, IX. Условие перехода вырожденного взрыва в истинный взрыв 21
Д. Гал и *З. Г. Сабо:* Исследования по кинетике окисления углеводородов, X. Формально-кинетический анализ и механизм холодных пламен 29
Д. Гал, И. Галиба и *З. Г. Сабо:* Медленное и холодно-пламменное окисление ацетальдегида и действие этана на такию реакцию 39
М. Конц-Дери, Й. Мильнер и *И. Вальдхаузер:* Полупроводники железоокисной основы с строением типа шпинеля, II. 71
Р. Рипан и *Ц. Приставу:* Физикохимические исследования водного раствора метавольфрамной кислоты $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$ 83
З. Чюрёш, И. Геци и *Т. Керестей:* Исследования с катализаторами, XVIII. Изменение порядка в процессе каталитического гидрирования 91

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Матолчи: Анализ обслуживаемости каталитических сжигательных оборудований 103

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Фрёйнд, Й. Батори и *М. Эрди:* Карбамидная депарафинизация нефтепродуктов 51

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

The Acta Chimica appear in parts of varying size, making up volumes.

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., Népköztársaság 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 volumes.

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., Népköztársaság 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. Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

30,— Ft

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

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

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 16. FASCICULUS 2

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1958

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.

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., Népköztársaság útja 21. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy annak külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

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

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. 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., Népköztársaság útja 21. Bankkonto Nr.: 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

DER KOMPLEX DES FÜNFWERTIGEN VANADIUMS MIT ÄTHYLENDIAMIN-TETRAESSIGSÄURE

I. SAJÓ

(Forschungsinstitut für Eisenindustrie, Budapest)

Eingegangen am 5. Juni 1957*

SCHWARZENBACH und Mitarbeiter prüften mit großer Sorgfalt die Komplexbildung der verschiedenen Kationen mit Äthylendiamin-Tetraessigsäure (ÄDTE). Während ihrer Untersuchungen befaßten sie sich mit den ÄDTE-Komplexen des Vanadiums [1]. Die Komplexe des fünfwertigen Vanadiums wurden nicht untersucht, da Komplexbildung hier nicht beobachtet wurde.

Im Laufe der vergangenen Jahre haben wir eine Methode ausgearbeitet, die zur selektiven Bestimmung des Aluminiums mittels ÄDTE geeignet ist [2]. Als wir die störende Wirkung der Begleitelemente des Aluminiums untersuchten, beobachteten wir, daß das fünfwertige Vanadium in einem breiten pH Intervall mit der ÄDTE reagiert. Diese Beobachtung wurde nunmehr einer gründlichen Untersuchung unterzogen.

Die Reaktion des fünfwertigen Vanadiums mit der ÄDTE kann qualitativ leicht bewiesen werden. Mengt man nämlich in die Lösung des fünfwertigen Vanadiums einen Indikator, der mit dem fünfwertigen Vanadium unter lebhaftem Farbenwechsel reagiert, so hört die Farbenreaktion bei Zugabe der ÄDTE auf. Solche Indikatoren sind z. B. : Diphenylcarbazid, Diphenylcarbazon, Benzidinderivate, usw. Mit dem fünfwertigen Vanadium reagiert auch NTE ähnlich wie ÄDTE, hingegen mit DCyTE wird nur in kleinem Maße Komplex gebildet.

Die Reaktion zwischen dem fünfwertigen Vanadium und ÄDTE spielt sich augenblicklich ab, wenn vorher keine Polymerisation des Vanadiums im sauren Medium stattgefunden hat. Die sich im sauren Medium bildenden Polyvanadate, d. h. Oktavanadat und Pentavanadat, reagieren nicht mehr augenblicklich mit ÄDTE. Wird die Lösung der alkalischen Vanadate angesäuert, so polymerisiert im Intervall von 6,8—2,2 pH das Vanadium, wobei sich Okta- und Pentavanadat bilden. Die Depolymerisation der Polyvanadate in saurem Medium ist ein langsamer Prozeß. Das Maß der Polymerisation kann daher durch Titration mit ÄDTE gut verfolgt werden. Die Polymerisation ist ein in der Zeit sich abspielender Prozeß, dessen Geschwindigkeit beträchtlich von dem pH der Lösung abhängt. Hat sich das Gleichgewicht eingestellt und mengt

*Vorgelegt von Z. CSŰRÖS am 13. Dezember 1957.

man nun zur Lösung Diphenylcarbazon, so kann die Menge des nicht polymerisierten Vanadiums durch Titration mit ÄDTE bestimmt werden. Die Depolymerisation der Polyvanadate ist ein derartig langsamer Prozeß, daß der Endpunkt der Titration gut bemerkbar und nicht verschwommen ist. In der titrierten Lösung erfolgt gemäß dem Gleichgewicht nach längerer Zeit die Depolymerisation. Diese Methode ist geeignet um die brutto Gleichgewichtskonstanten der Bildung der Polyvanadate zu bestimmen. Diese Meßergebnisse werden in einem späteren Aufsatz veröffentlicht.

Die Polymerisation des fünfwertigen Vanadiums kann vermieden werden, wenn man zu der ÄDTE enthaltenden sauren Lösung eine Alkalivanadatlösung zumengt. Mengenmäßig reagiert nun das fünfwertige Vanadium augenblicklich mit ÄDTE, wobei sich ein Komplex 1 : 1 Mol bildet. In der Lösung der Polyvanadate vollzieht sich die Bildung des ÄDTE-Komplexes durch Erwärmen in einigen Minuten.

Das fünfwertige Vanadium bildet mit ÄDTE einen derart stabilen Komplex, daß wir mit Indikatoren der Benzidin-Derivate und später mit Diphenylcarbazon zu seiner Bestimmung eine maßanalytische Methode ausarbeiten konnten [3].

Die maßanalytische Bestimmung des Vanadiums durch ÄDTE bestätigt, daß sich hier ein Komplex im Verhältnis 1 : 1 bildet, denn wird eine Vanadiumlösung mit einer ÄDTE-Lösung gleicher Konzentration titriert, so ist die verbrauchte ml-Menge der ÄDTE gleich mit der ml-Menge der Vanadiumlösung.

Tabelle I

Gemessene Mengen der 0,1 m Vanadiumlösung	Verbrauchte ml der 0,1 m ÄDTE-Lösung
1,0	1,0
5,0	5,0
10,0	9,9
25,0	24,9
50,0	49,9

Es wurde im Laufe vorliegender Messungen beobachtet, daß zahlreiche Kationen das fünfwertige Vanadium aus dem ÄDTE-Komplex verdrängen. Wird zu der Lösung des Vanadium(V)-Komplexonates Diphenylcarbazon Indikator beigemengt, so kann eine Farbenreaktion nicht beobachtet werden. Verschiedene Metallionen verdrängen das fünfwertige Vanadium aus der ÄDTE Lösung in unterschiedlichem Maße. Das aus dem Komplex verdrängte Vanadium reagiert unter lebhaftem Farbenwechsel mit dem vorhandenen Diphenylcarbazon. Durch Messung der Farbenintensität kann die Menge des aus dem Komplex verdrängten Vanadiums bestimmt werden. Diese Methode [4] ist geeignet zur Bestimmung der Gleichgewichts-Konstante des Vanadium(V)-Komplexonates.

Die Stabilitäts-Konstante des ÄDTE-Komplexes von einem Kation ergibt sich aus der Gleichung

$$K_{MY} = \frac{(MY)}{(M) \cdot (Y)} \tag{1}$$

Man kann diese Gleichung auch im Falle des Vanadiums und z. B. bei dem ÄDTE-Komplex des Calciums benützen, vorausgesetzt, daß das fünfwertige Vanadium seinen Komplex mit ÄDTE gemäß dem Prinzip der anderen Metallionen bildet.

Diese Voraussetzung wird durch die Messungen von JANDER und JAHR [5] unterstützt, die im sauren Medium VO_2^+ und VO^{+3} Kationen beobachteten

$$K_{VO_2} + = \frac{(VO_2Y^{-3})}{(VO_2^+) \cdot H_2Y^{-2}}$$

$$K_{Ca} = \frac{(CaY^{-2})}{(Ca^{+2}) \cdot H_2Y^{-2}}$$

Die zwei Gleichungen miteinander dividierend:

$$\frac{K_{VY}}{KCaY} = \frac{(VO_2Y^{-3}) \cdot (Ca^{+2}) \cdot (H_2Y^{-2})}{(CaY^{-2}) \cdot (VO_2^+) \cdot (H_2Y^{-2})}$$

Demnach die vereinfachte Gleichung:

$$\frac{K_{VY}}{K_{CaY}} = \frac{(VO_2Y^{-3}) \cdot (Ca^{+2})}{(CaY^{-2}) \cdot (VO_2^+)}$$

wonach:

$$K_{VY} = K_{Ca} \cdot \frac{(VO_2Y^{-3}) \cdot (Ca^{+2})}{(CaY^{-2}) \cdot (VO_2^+)} \tag{2}$$

Ein Metallion reagiert mit ÄDTE gemäß der Gleichung:

$$Me^{+2} + H_2Y^{-2} = MeY^{-2} + 2\,H^+$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß eines der Reaktionsprodukte der Wasserstoff ist. Deshalb ändert sich die Menge der im Komplex gebundenen Metallionen mit der pH-Änderung und es scheint als ob die Stabilität des Komplexes bei verschiedenen pH-Werten verschieden wäre. Deshalb werden die, bei verschiedenen pH-Werten gemessenen Gleichgewichtskonstanten scheinbare Gleichgewichtskonstanten genannt. Zwischen der Stabilitätskonstante und der scheinbaren Gleichgewichtskonstante besteht das Verhältnis:

$$(K'_{MeY})_H \cdot \alpha_H = K_{MeY},$$

wo der α_H-Wert den Zusammenhang zeigt, wie sich die scheinbare Gleichgewichtskonstante in der Funktion des pH-Wertes ändert.

Ein ähnliches Resultat ergibt sich bei der Berechnung der scheinbare Konstante der Komplexbildung. In diesem Falle:

$$(K'_{VY})_H = (K'_{Ca})_H \cdot \frac{(VO_2Y^{-3}) \cdot (Ca^{+2})}{(CaY^{-2} \cdot (VO_2^+)} \tag{3}$$

$(K'_{Ca})_H = K'_{CaY})_H$, deshalb

$$(K'_{VY})_H = \frac{K_{CaY}}{\alpha_H} \cdot \frac{(VO_2Y^-) \cdot (Ca^{+2})}{(CaY^{-2}) \cdot (VO_2^+)} \tag{4}$$

wobei der α_H-Wert jenen Zusammenhang angibt, wie sich die Gleichgewichtskonstante in der Funktion des pH-Wertes ändert.

Läßt man die Bindung des fünfwertigen Vanadiums zur ÄDTE unberücksichtigt, so ist die Gleichung:

$$(K'_{VY})_H = \frac{K_{CaY}}{\alpha_H} \cdot \frac{(VY) \cdot (Ca)}{(CaY) \cdot (V)} \tag{5}$$

oder statt Calcium ein allgemeines Metall:

$$(K'_{VY})_H = \frac{K_{MY}}{\alpha_H} \cdot \frac{(VY) \cdot (M)}{(MY) \cdot (V)} \tag{6}$$

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, daß die Gleichgewichtskonstante des Vanadium-ÄDTE-Komplexes bei jedem pH berechnet werden kann, wenn die Gleichgewichtskonstante des verdrängenden Ions, der α_H-Wert, die Menge des Vanadiums und des Metalles im Komplex, sowie die Menge des zu ÄDTE nicht gebundenen Metalles und Vanadiums bekannt sind.

Im Laufe vorliegender Versuche wurde das Vanadium aus seinem ÄDTE-Kom lex auch mit Calcium-Ionen verdrängt. Die Gleichgewichtskonstante und der α_H-Wert sind aus der Literatur bekannt [6]. Die weiteren Daten zur Lösung der Gleichung können wie folgt bestimmt werden.

Wird einer Lösung mit bekannter Menge Vanadium-Komplexonat eine Calciumlösung von bekannter Konzentration beigemengt, so verdrängen die Calcium-Ionen einen Teil des Vanadiums aus dem Komplex. Die Menge des verdrängten Vanadiums kann durch seine Farbenreaktion mit Diphenylcarbazon photometrisch bestimmt werden. Ist die Menge des aus dem Komplex verdrängten Vanadiums bekannt und wird diese von der beigemengten Vanadium-Komplexonatmenge abgezogen, so erhält man die Menge des an ÄDTE gebundenen Vanadiums. In den ÄDTE-Komplex tritt die mit dem verdrängten Vanadium gleichwertige Menge des Calciums. Die sich bildende Calcium-Komplexonatmenge ist so berechenbar. Wird dieser Wert von dem beigemengten Calcium abgezogen, so erhält man das freibleibende Calcium. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten stehen nunmehr sämtliche Daten zur Verfügung.

Die Verdrängung des Vanadiums kann nicht nur mit Calcium, sondern auch mit anderen Ionen, z. B. Mangan, Zink, usw. erreicht werden. Während der Bestimmung wählte man das verdrängende Ion so, daß seine scheinbare Gleichgewichtskonstante, was Größenordnung anbelangt, in der Nähe des Vanadiums lag. Die aus dem Komplex austretende und die im Komplex verbleibende Menge des Vanadiums lag, der Größenordnung nach, dementsprechend eng beisammen, wodurch ungewisse und extreme Werte vermieden werden konnten.

Bei vorliegenden Versuchen befolgte man folgende Methoden.

1. Der Zusatz von Vanadium(V)-Komplexonat wurde von 10^{-4} bis 10^{-3} Mol geändert, während die Konzentration des verdrängenden Metallions konstant blieb.
2. Die Konzentration der Metall-Ionen wurde von 10^{-4} bis 10^{-2} Mol geändert, während die Konzentration des Vanadium(V)-Komplexonates konstant blieb ($2 \cdot 10^{-4}$ Mol).
3. Die Konzentration der ÄDTE wurde zwischen 10^{-4} und 10^{-2} Mol variiert, während die Konzentration des Metallions und des Vanadium(V)-Komplexonates konstant blieb.

Die Gleichgewichtskonstanten, die aus den Werten der Methode 3 berechnet wurden, ergaben die besten übereinstimmenden Resultate.

Mit derselben Methode wurde im pH-Bereich von 6,7 bis 3,0 gearbeitet, um die Gleichgewichtskonstante zu bestimmen. Als Indikator diente Diphenylcarbazon.

Diphenylcarbazon reagiert gleich ÄDTE mit dem fünfwertigen Vanadium. Deshalb kann neben diesem Indikator die Komplexbildung mit ÄDTE gut verfolgt werden. Diphenylcarbazon liefert mit dem fünfwertigen Vanadium einen Farbenwechsel in einem breiten pH-Intervall. Dies kann damit erklärt werden, daß das Diphenylcarbazon sowohl mit dem Vanadat, als auch mit VO_2^+ reagiert. Mit dem Vanadat-Ion liefert Diphenylcarbazon im pH-Bereich 6,7 bis 3,0 einen intensiv roten Komplex, dessen Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich, ungefähr bei 5300 Å liegt. Die (VO_2^+)-Ionen geben mit Diphenylcarbazon eine braune Farbreaktion. Das Absorptionsmaximum dieses Komplexes liegt im sichtbaren Farbenintervall bei 4100 Å. Über pH 3 herrscht die rote Farbe des Vanadat-Komplexes vor. Die braune Farbe der VO_2^+-Verbindung erscheint um pH-Wert 3. Unterhalb pH 2 verschwindet die rote Farbe der Vanadatverbindung fast ganz und nur die Farbe der braunen VO_2^+-Verbindung ist sichtbar.

Während vorliegender Untersuchungen war die Konzentration des Diphenylcarbazons stets 10^{-3} Mol.

Es wurde auch untersucht, ob die komplexbildende Wirkung des zugesetzten Diphenylcarbazons bei den Berechnungen berücksichtigt werden muß. Daher wurde die scheinbare Gleichgewichtskonstante des Vanadium(V)-

Diphenylcarbazonats mit Photometer in einem — mit Natriumacetat gepufferten — Medium bestimmt. Die Acetationkonzentration der Lösung war 0,001 Mol.

Während der Bestimmungen betrug die Konzentration des Diphenylcarbazons stets 10^{-5} Mol. Die Konzentration des Vanadiums aber wurde von $5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-2} Mol geändert. Die Konzentration des gebildeten Komplexes wurde auf Grund der extrapolierten molaren Extinktion des Vanadiumdiphenylcarbazonates berechnet.

Tabelle II enthält die logarithmischen Werte der Gleichgewichtskonstanten bei pH 5,3, die mit diesen Werten berechnet wurden.

Tabelle II

	1	2	3	4	5	Mittelwert
log K	3,47	3,55	3,67	3,55	3,44	3,53

Nunmehr wurde die Gleichgewichtskonstante des Vanadium(V)-Komplexonats in einer mit Natriumacetat und Essigsäure gepufferten Lösung (pH 6,7—3) bestimmt; die Acetationkonzentration war 0,1 Mol. Um vergleichbare Werte zu erhalten, verwendete man in einigen Fällen Ammonacetat an Stelle von Natriumacetat. Die Farbintensität des Vanadium-Diphenylcarbazonatkomplexes ist vom pH abhängig. Die Extinktionskurve mußte daher bei jedem pH bestimmt werden. Die Vergleichslösungen im Photometer enthielten, ausgenommen die verdrängenden Ionen, all jene Komponenten, die auch in den zu bestimmenden Lösungen vorhanden waren. Die Zeitdauer von der Vermischung der Lösungen bis zum Photometrieren muß streng eingehalten werden. Mit sinkendem pH muß immer schneller gearbeitet werden, da die Geschwindigkeit der Polymerisation des verdrängten Vanadiums mit sinkendem pH-Wert erheblich ansteigt. Bei einem pH-Wert 3 mußte die Bestimmung schon in 4—5 Sekunden durchgeführt werden. Bei pH 2 arbeitete man in einem 0,01n bzw. bei pH 1 in einem 0,1n HCl-Medium.

Oberhalb pH 6,7 wirkt Diphenylcarbazon als ein Säure-Basen Indikator und gibt keine Farbenreaktion mit dem Vanadat. In diesem pH-Bereich diente die gelbe Farbe des Vanadium(V)-Komplexonats zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante. Mit steigendem pH zerfällt nämlich das Vanadium(V)-Komplexonat und die Zerfallprodukte sind farblos. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, kann die im Komplex gebliebene Menge des Vanadiums aus der Farbintensität der Lösung bestimmt werden. Daraus ist die Gleichgewichtskonstante zu berechnen. Im pH-Bereich 6,7—11,0 wurden die Lösungen mit einen Gemisch NH_4Cl—NH_4OH gepuffert.

Im Laufe der Messungen wurde zu der bekannten Menge des Vanadium(V)-Komplexonats ein Puffergemisch zugesetzt. Aus der Abnahme der Farbintensität berechnete man die Menge des an ÄDTE gebundenen Vanadiums.

Die Gleichgewichtskonstante kann aus der Formel:

$$K = \frac{(VY)}{(V) \cdot (Y)} \tag{7}$$

berechnet werden.

Nach derselben Methode wurden bei pH 1 und pH 2 auch die Gleichgewichtskonstanten des Vanadium(V)-Komplexonats bestimmt. In diesem Fall fügte man zu 0,1 bzw. 0,01n HCl-Lösungen Vanadium(V)-Komplexonat und indizierte das vom Komplex durch das H^+ befreite Vanadium mit Diphenylcarbazon. Die Berechnung der Konstante erfolgte nach Formel (7).

Den aus den Meßergebnissen berechneten Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und pH-Werten enthält Tabelle III. Der zur Berechnung notwendige α_H-Wert ist aus Abb. 2 des Werkes G. SCHWARZENBACH »Die komplexometrische Titration« entnommen. Die Stabilitätskonstante der verdrängenden Metalle enthält Tabelle 2 desselben Werkes.*

Die erste Kolonne der Tabelle III enthält die pH-Werte.

Die zweite Kolonne zeigt die verdrängenden Ionen und deren Gleichgewichtskonstanten.

In der dritten Kolonne sind die Logarithmen des Wertes: $\frac{(VY) \cdot (M)}{(MY) \cdot (V)}$ angegeben, die aus den vorliegenden Meßwerten berechnet wurden.

Die Mittelwerte der dritten Kolonne sind in der vierten Kolonne ersichtlich.

Die fünfte Kolonne enthält die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten, die aus der Formel $\frac{(VY)}{(V) \cdot (Y)}$ berechnet wurden.

In der sechsten Kolonne sind die Mittelwerte der fünften Kolonne angegeben.

Die siebente Kolonne enthält die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten, die sich aus Gleichung (2) ergeben.

Die achte Kolonne zeigt die Logarithmen der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten aus Gleichung (6) berechnet.

Die in der Tabelle III zusammengestellten Ergebnisse sind aus Abb. 1 ersichtlich. Zum Vergleich wurden in derselben Abbildung auch die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten einiger Kationen in Beziehung zum pH-Wert aufgezeichnet. Ein Vergleich der Kurven zeigt deutlich, daß das fünfwertige Vanadium von den anderen Kationen abweichend sein ÄDTE-Komplex bildet. Die scheinbare Gleichgewichtskonstante der Kationen steigt nämlich mit

**Bemerkung*: Beim pH-Wert 5,7 wurden die Messungen in — mit Ammonacetat gepuffertem — Medium durchgeführt. Die Ionkonzentration der Lösung bzw. Ammonacetat war 0,1 m.

Tabelle III

1 pH	2	3	4	5	6	7	8
					log K_{YY}		log $(K'_{YY})_H$
1,02	H^+			3,31	3,41		3,4
				3,39			
				3,49			
2,03	H^+			4,51	4,50		4,5
				4,28			
				4,72			
2,05	Zn^{+2}	+1,00	+1,01			17,51	
	16,50	+0,97					
		+1,06					
		+1,02					
2,85	Zn^{+2}	+0,15	+0,09			16,59	5,6
	16,50	+0,07					
		—0,05					
		—0,08					
3,40	Zn^{+2}	—0,82	—0,84			15,66	6,1
	16,50	—0,88					
		—0,90					
		—0,78					
3,70	Mn^{+2}	+2,06	+1,97			15,76	6,9
	13,79	+1,97					
		+1,95					
		+1,90					
4,1	Mn^{+2}	+1,07	+1,17			14,96	6,9
	13,79	+1,16					
		+1,28					
4,6	Mn^{+2}	+0,54	+0,62			14,41	7,3
	13,79	+0,59					
		+0,66					
		+0,69					
5,3	Mn^{+2}	—0,54	—0,62			13,17	7,2
	13,79	—0,58					
		—0,65					
		—0,73					
5.3	Ca^{+2}	+2,19	+2,27			12,97	7,0
	10,70	+2,24					
		+2,32					
		+2,35					
5,65	Ca^{+2}	+1,77	+1,76			12,46	7,15
	10,70	+1,68					
		+1,77					

Tabelle III (fortgesetzt)

1 pH	2	3	4	5	6	7	8
					log K_{VY}		log $(K'_{VY})_H$
		+1,69					
		+1,82					
		+1,83					
		+1,84					
		+1,70					
		+1,71					
		+1,76					
5,70	Ca^{+2}	+1,61	+1,60			12,30	7,05
	10,70	+1,60					
		+1,59					
		+1,58					
		+1,61					
		+1,62					
		+1,59					
		+1,60					
6,0	Ca^{+2}	+1,11	+1,17			11,87	7,2
	10,70	+1,11					
		+1,25					
		+1,11					
6,7	Ca^{+2}	—0,34	—0,42			10,28	6,60
	10,70	—0,48					
		—0,36					
		—0,52					
6,7	Mg^{+2}	+1,26	+1,38			10,07	6,40
	8,69	+1,34					
		+1,46					
8,8	OH^-			3,22	3,23		3,23
				3,19			
				3,27			
9,7	OH^-			2,32	2,32		2,32
				2,23			
				2,42			
10,3	OH^-			1,82	1,77		1,77
				1,72			
				1,76			
				1,77			
11,0	OH^-			1,09	1,12		1,12
				1,20			
				1,17			
				1,02			

wachsendem pH-Wert und wird bei pH 11 konstant. Dieser Wert entspricht der Stabilitätskonstante. Von pH 1 bis 3,5 läuft die Kurve des Vanadiums ähnlich wie bei den anderen Kationen. Hier erhält die Kurve ein waagerechtes Zwischenstück, bis etwa pH 6, dann sinkt sie weiter, bis sie bei etwa pH 13 ganz verschwindet. Hier ist eine Komplexbildung nicht bemerkbar. Die Kurve der Abb. 1.

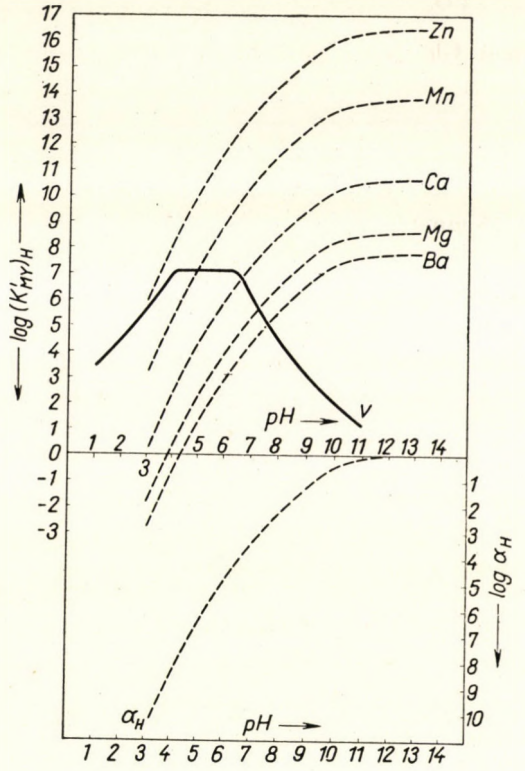


Abb. 1

kann mit folgenden Reaktionsgleichungen sinngemäß gedeutet werden:
von pH 3,5

$$VO_2^+ + H_2Y^{-2} \rightleftarrows VO_2Y^{-3} + H^+$$

oder bei niedrigeren pH-Werten: $VO^{+3} + H_2Y \rightleftharpoons VOY^- + 2H^+$.

Die nach obiger Gleichung berechnete Gleichgewichtskonstante:

$$K_{VY} = \frac{(VO_2HY^{-3}) \cdot (H)}{(VO_2^+) \cdot (H_2Y^{-2})}. \qquad (8)$$

Diese Reaktionsgleichung steht mit den Messungen von JANDER und JAHR [5] in Übereinstimmung, die in saurer Lösung, bei 2,2 und kleineren

pH-Werten durch Diffusions-Messungen die Existenz von $(VO_2)^+$ und $(VO^{+3}]$ Kationen annehmen. Der der Reaktionsgleichung korrespondierende pH-Abfal ist unter pH 3 zu beobachten.

Im Intervall pH 3,5—6,0 erfolgt die Komplexbildung gemäß folgender Gleichung (der gerade Teil der Kurve):

$$VO_3^- + H_2Y^{-2} \rightarrow VO_2Y^{-3} + H_2O\,.$$

Die nach obiger Gleichung berechnete Gleichgewichtskonstante:

$$K_{VY} = \frac{(VO_2Y^{-3}) \cdot (H_2O)}{(VO_3^-) \cdot (H_2Y^{-2})}\,. \tag{9}$$

Arbeitet man in wäßriger Lösung, so kann die Wasserkonzentration vernachlässigt werden, demnach:

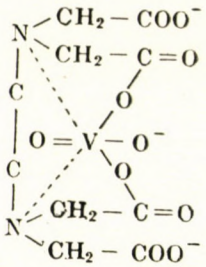
$$K_{VY} = \frac{(VY)}{(V) \cdot (Y)}\,.$$

Die berechneten Werte im Intervall pH 3,7 — 6 geben demgemäß die Stabilitätskonstante des Vanadium (V)-Komplexonates, dessen Mittelwert nach unseren Messungen:

$$\underline{\log K_{VY} = 7{,}07 \pm 0{,}2}$$

beträgt.

Die Konstitutionsformel des Komplexes:



Im Intervall pH 6 — 13 kennzeichnet die Komplexbildung die Gleichung

$$VO_3^- + HY^{-3} \rightarrow (VO_2Y^{-3}) + OH^-.$$

Die mit obiger Gleichung berechnete Gleichgewichtskonstante:

$$K_{VY} = \frac{(VO_2Y^{-3}) \cdot (OH^-)}{(VO_3^-) \cdot (HY^{-3})}\,. \tag{10}$$

Gemäß der Gleichung (10) gehen bei höheren pH-Werten als 6 während der Komplexbildung OH^--Ionen in Lösung. Übereinstimmend mit der Gleichung bemerkt man das Freiwerden der Lauge, wenn zu einer wässerigen

Natriummetavanadat Lösung das in Wasser gelöste Trinatriumsalz der ÄDTE gefügt wird. Werden vor dem Zusammengießen die pH-Werte der einzelnen Lösungen gemessen, so findet man, daß nach der Vermengung der pH-Wert angestiegen ist. Bei der Reaktion sind demnach tatsächlich OH-Ionen in Lösung gegangen. Die Zahlenwerte der Tabelle III sind vom pH-Wert 8,8 mit Hilfe der Gleichung (7) berechnet.

Der Ablauf der Vanadium-Kurve (Abb. 1) kann wie folgt erklärt werden.

Die komplexbildende Wirkung der ÄDTE sinkt mit abnehmendem pH-Wert, die Polymerisation von Vanadaten dagegen gibt ein entgegengesetztes Bild, d.h. sie nimmt bei sinkendem pH-Wert zu. Auch bei den Vanadaten kann eine α'_H-Kurve aufgenommen werden, die den Zusammenhang zwischen der Komplexbildung und der Wasserstoffionkonzentration darstellt. Die Logarithmen von α'_H haben jedoch entgegengesetzte Vorzeichen wie die Logarithmen des α_H-Wertes der ÄDTE. Aus der Superponierung dieser beiden Werte ergibt sich die auf Abb. 1 dargestellte Kurve. Diesbezüglich erhält man eine nähere Erklärung, wenn die Kurve im ganzen pH-Bereich auch mit NTE aufgenommen wird.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Kurven verschiedener Kationen die Vanadium-Kurve bei verschiedenem pH-Wert schneiden. Die Abbildung zeigt, bei welchem pH-Wert irgendein Kation mit ÄDTE einen mehr oder weniger stabilen Komplex bildet, als mit dem fünfwertigen Vanadium und in welchem Maße das Vanadium aus seinem Komplex verdrängt wird. Sich auf diese Ergebnisse stützend kann man in der Komplexometrie eine universelle Indikationsmethode aufbauen [7].

Das Wesen dieser Methode ist, daß das fünfwertige Vanadium von fast allen Metallionen aus seinem ÄDTE-Komplex verdrängt wird. Das verdrängte Vanadium gibt mit geeigneten Indikatoren scharfe Farbumwandlungen. Der Endpunkt ist reversibel.

Diese Indikationsmethode ist sowohl zur indirekten, als auch zur direkten Titration geeignet. Bei den direkten Bestimmungen arbeitet man in der Praxis so, daß man zu der Probelösung 1 ml 0,05 m Vanadium(V)-Komplexonatlösung und 1 ml 0,2%ige alkoholische Diphenylcarbazonlösung gibt, danach mit ÄDTE-Meßlösung bis zur Entfärbung des Indikators titriert. Der Endpunkt kann bei Zugabe von 1—2 Tropfen 1%iger Methylenblaulösung schärfer beobachtet werden. Die Titration wird im pH-Bereich von 3,0—6,7 durchgeführt. Durch unmittelbare Titration können beinahe alle Ionen bestimmt werden, die in diesem pH-Bereich mit ÄDTE Komplexe bilden und sich bei der pH-Einstellung als unlösliche Hydroxyde nicht abscheiden.

Bei der indirekten Titration wird ÄDTE in Überschuß zu der Probelösung bugesetzt. Der Überschuß von ÄDTE wird in Anwesenheit von Diphenylcarzazon und Vanadium(V)-Komplexonat als Indikator, mit einer Zn-, Mn-, Pb-

oder Vanadatmeßlösung im pH-Bereich 4,5—6,5 zurücktitriert. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, können mit dieser Methode verschiedene Ionen nebeneinander bestimmt werden. Während z. B. das Ca bei pH 6,7 die Bestimmung des Zn-Ions stört, beeinflußt bei pH 4 seine Anwesenheit die Bestimmung nicht mehr. Wenn es gelingen würde, einen solchen Indikator zu finden, der über dem pH-Wert 7 mit dem Vanadat eine entsprechende Farbenreaktion liefert, könnte man alle, mit ÄDTE reagierenden Ionen mittels dieser Indikationsmethode erfassen. Wir glauben, daß ein derartiger Indikator hergestellt werden kann, denn unsere Beobachtungen zeigten, daß eine alkoholhaltige Diphenylcarbazonlösung, die mehrere Wochen aufbewahrt wurde, erst über dem pH-Wert 7 als Säure-Basenindikator reagierte. Mittels dieser Indikatorlösung könnte auch die Bestimmung von Magnesium durchgeführt werden.

Es können mit dieser Indikationsmethode Ca, Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, VO^{+2}, Al, Y, La, Sc, Ga, In, Zr, Tl, Bi, Ce, Sn, Ti, Mo und die seltenen Erden, in einzelnen Fällen, wie schon oben erwähnt, auch Mg und Sr bestimmt werden.

Die Molybdate und Wolframate reagieren mit ÄDTE in ähnlicher Weise. Wir stellten schon früher fest, daß die Dimolybdänsäure mit ÄDTE einen stabilen Komplex bildet [3]. Diese Tatsache wird auch durch die Messungen von Pecsok und Sawyer [8] bestätigt. Da die Molybdate mit ÄDTE in ähnlicher Weise reagieren, kann die Stabilitätskonstante des Molybdän(VI)-Komplexonates genau wie oben beschrieben bestimmt werden. Die Änderung der Gleichgewichtskonstante des Molybdän-ÄDTE-Komplexes wird in der pH-Funktion genau wie beim Vanadium bestimmt. Die Stabilität des ÄDTE-Komplexes von Molybdän ist etwas geringer, als die des Vanadates. Zum Vergleich sind die Stabilitätskonstanten des Molybdat-ÄDTE-Komplexes beim pH-Wert 5,6 in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

1 pH	2 $\log K_{MoY}$	3 $\log (K'_{MoY})_H$
5,6	11,75	6,35
	11,62	6,42
	11,83	6,26
	11,69	6,44
		6,46

Wie aus Tabelle IV ersichtlich, können die Molybdate mit ÄDTE, in Übereinstimmung mit unseren früheren Messungen, maßanalytisch bestimmt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die zwischen Vanadium(V) und ÄDTE auftretende Komplexbildung beschrieben. Versuchsergebnisse zeigten, daß das Vanadium(V) mit ÄDTE einen Komplex vom Mol-Verhältnis 1 : 1 bildet. Die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten des Komplexes wurden als Funktion der pH-Werte bestimmt und auch die Stabilitätskonstante des Komplexes ermittelt. Die Bildung der Komplexe in verschiedenen pH-Bereichen wurde erklärt. Es wurde eine neue, allgemeine, auf dem Indikationssystem mit Vanadium(V)-Komplexonat und Diphenylcarbazon beruhende Indikationsmethode entwickelt. Es wurde festgestellt, daß die Wolframate und Molybdate mit ÄDTE ähnliche Komplexe bilden, wie das Vanadium. Die scheinbare Gleichgewichtskonstante des Molybdats wurde bei pH 5,6 und die Komplexbildungskonstante zwischen Vanadat und Diphenylcarbazon bei pH 5,3 bestimmt.

LITERATUR

1. G. SCHWARZENBACH, J. SANDERS : Helv. Chim. Acta **135,** 1089 (1953).
2. I. SAJÓ : Magyar Kémiai Folyóirat **270,** 60 (1954).
3. I. SAJÓ : Magyar Kémiai Folyóirat **62,** 57 (1956).
4. N. PFEIFER und Mitarbeiter : J. Prakt. Chem. **152,** 145 (1939).
5. G. JANDER, K. F. JAHR : Z. anorg. Chem. **1,** 212 (1933).
6. G. SCHWARZENBACH : Die komplexometrische Titration, 1955.
7. I. SAJÓ : Magyar Kémiai Folyóirat **62,** 177 (1956).
8. R. L. PECSOK, D. T. SAWYER : J. Am. Chem. Soc. **78,** 8496 (1956).
9. I. SAJÓ : Magyar Kémiai Folyóirat **62,** 57 (1956).

THE ETHYLENEDIAMINE TETRAACETIC ACID COMPLEX OF QUINQUEVALENT VANADIUM

I. SAJÓ

(Research Institute for Iron Industry, Budapest)

Received June 5, 1957

Summary

The process of complex formation between vanadate ions and EDTA ethylenediamine tetraacetic acid is described. It was found that vanadium(V) ions form with EDTA a complex of mole ratio 1 : 1. The apparent equilibrium constants of the complex were plotted against pH values and the stability constant of the complex was established. On the basis of the data obtained, the formation of the complex in various pH regions is interpreted. A general, new method of indication was evolved, based upon the indicator system vanadium(V)-complexonate and diphenylcarbazone. Tungstates and molybdates proved to form with EDTA complexes similar to that of vanadium. The apparent equilibrium constant of molybdate was established at pH 5,6 and the constant of complex formation between vanadate ions and diphenyl carbazone at pH 5,3.

КОМПЛЕКС ПЯТИВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ (ЭДТУ)

И. ШАЙО

(Исследовательский институт железоделательной промышленности, г. Будапешт)

Поступило 5 июня 1957 г.

Резюме

В работе приводится описание образования комплекса между ванадатом и ЭДТУ.

Установлено, что ванадий(V) с ЭДТУ образует комплекс молярного соотношения 1 : 1.

Определены кажущиеся константы равновесия комплекса в зависимости от pH.

Определена константа стабильности комплекса.

Дано объяснение образования комплекса в различном диапазоне pH.

Приводится новый, общий индикационный метод, построенный на системе индикаторов ванадий(V)-комплексоната и дифенилкарбазона.

Установлено, что вольфраматы и молибденаты — подобно ванадию — образуют с ЭДТУ комплекс.

Определена кажущаяся константа равновесия молибдената при pH 5,6.

Наконец, определена константа образования комплекса между ванадатом и дифенилкарбазоном при pH 5,3.

István Sajó Budapest, XI. Fehérvári út 144

ÜBER DEN KUPFERKOMPLEX DER ÄTHYLENDIAMIN-TETRAESSIGSÄURE

J. NYILASI

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

Eingegangen am 3. Juli 1957*

Die den Zusammenhang der Komplexbildung mit der katalytischen Desamination behandelnden früheren Beobachtungen bezogen sich bisher hauptsächlich auf den Kupferkomplex des Glykokolls [1]. Im Laufe dieser Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Ammoniakentwicklung aus mit verschiedenen Kupfermengen hergestellten Glykokollkomplexen, in einem alkalischen Medium, in großem Maße von dem Verhältnis Aminosäure : Metall, weiterhin von der Berührungsmöglichkeit mit dem Luftsauerstoff abhängt. Auch konnte nachgewiesen werden, daß die Reaktion durch Anwesenheit verschiedener — hauptsächlich Hydroxylgruppe enthaltender — fremder Komplexe beschleunigt wird [2]. Daraus konnte die Folgerung gezogen werden, daß die Geschwindigkeit der Desamination durch die Bildung der entsprechenden Mischkomplexe günstig beeinflußt wird.

Um die Rolle der Komplexbildung betreffs dieser katalytischen Vorgänge eingehender deuten zu können, scheint es notwendig, diese Untersuchungen einerseits auf andere, primäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen, in erster Linie Aminosäuren, andererseits auf sekundäre bzw. tertiäre Amine auszudehnen. Diese Mitteilung behandelt die auf die Äthylendiamin-Tetraessigsäure (ÄDTA) bezüglichen Beobachtungen.

Die erste, zu erklärende Frage war, ob eine Ammoniakentwicklung aus den mit verschiedenen Mengen Kupfer hergestellten ÄDTA-Metallkomplexen, in einem 1n alkalischen Medium bei 100° C überhaupt eintrifft und wenn ja, mit welcher Geschwindigkeit.

Es wurden deshalb aus ÄDTA-Natriumsalz (hergestellt von der Firma »Chinoin«) solche Gemengen vorbereitet, die 0,05 molar bezüglich ÄDTA und 1n bezüglich NaOH waren, außerdem enthielten sie viel Kupfer, sodaß 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5 bzw. 2,0 Atomgewichtsbruchteile Metall auf 1mol Komplexbildner fielen. Bei Vorbereitung der Komplexlösungen wurde zuerst die benötigte Menge Kupfersulfatlösung, hiernach die Natronlauge von entsprechender Konzentration zu dem Na-Salz der ÄDTA gegeben. Die 25 ml Gemenge enthaltenden 100 ml Jenaer Kjeldahlkolben waren mit einem Spiralkühler verbunden, der in einen Vorratkolben hineinreichte, welcher zum Auffangen des Ammoniaks 1/70 n Schwefelsäure enthielt. Durch die in ein Wasserbad von 100° C eingestellten Lösungen wurde Ammoniak und kohlensäurefreie Luft in langsamer Strömung durchgesaugt.

*Vorgelegt von V. BRUCKNER am 8. November 1957.

Da die Glasoberfläche bei der Geschwindigkeit der geprüften katalytischen Reaktion — nach den Erfahrungen früherer Versuche — eine Rolle spielen kann, wurde, um gleiche Versuchsverhältnisse zu sichern, vor den Versuchen eine 1n NaOH-Lösung in den Kolben bei 100° C 250 Stunden lang stehen gelassen.

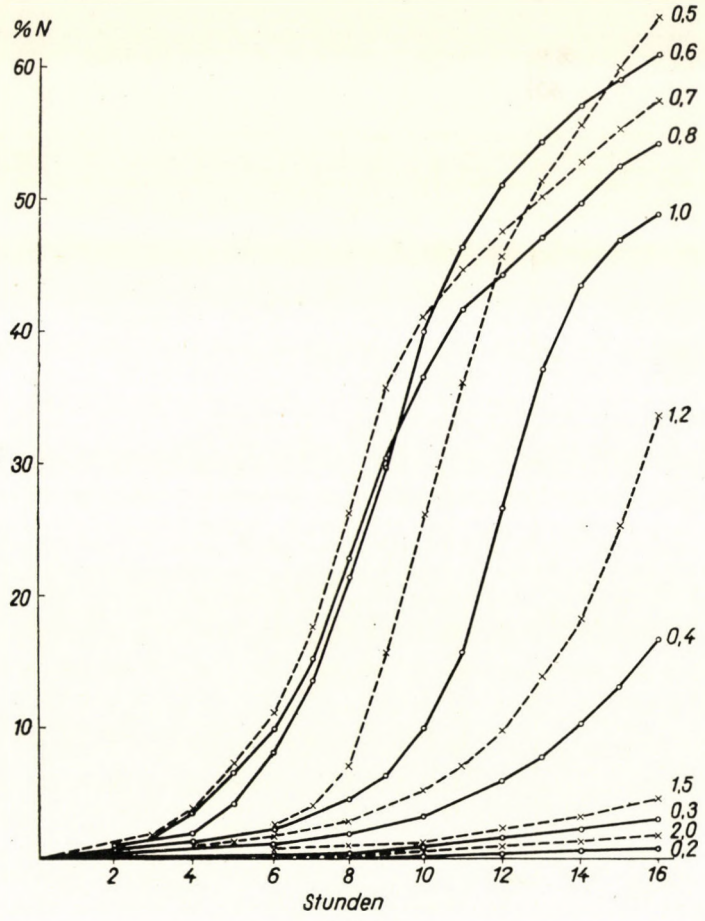


Abb. 1

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 1 und 2 dargestellt. Abb. 1 zeigt, wieviel Prozente des Stickstoffgehaltes der ÄDTA im Laufe der Reaktion als Ammoniak frei wurden.

Abb. 2 zeigt die abgespaltenen Mengen des Ammoniakstickstoffes — in der Funktion des Metallgehaltes in Prozenten — bezogen auf gegebene Zeitpunkte (8, 12, 16 St).

Wie aus den Daten von Abb. 1 ersichtlich ist, tritt die Desamination der ÄDTA in bedeutenderem Maße erst dann ein, wenn der auf 1 Mol Substanz (ÄDTA) fallende Metallgehalt zwischen 0,5 und 1,0 Atomgewichtteilen liegt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit verändert sich im Sinne einer Maximumkurve [2] und die Stelle des Maximums, welche nach 8 Stunden noch bei 0,7 Atomgewicht Kupfergehalt war, wird mit dem Fortschreiten der Reaktionszeit immer mehr gegen den geringeren (0,5) Metallgehalt verschoben.

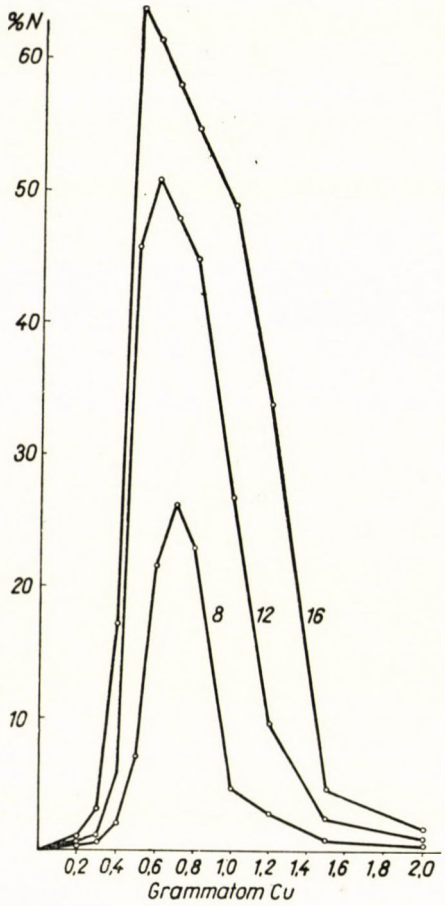


Abb. 2

Auffallend ist, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit des Ammoniaks in den ersten Stunden ziemlich gering ist. Dies kann dadurch erklärt werden, daß zu Beginn der Reaktion inhibitorartige Zersetzungsprodukte entstehen, bzw. daß der Vorgang autokatalytisch ist. Es ist aber auch möglich, daß im Vorgang zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen, deren Geschwindigkeit verschieden ist.

Die Dauer der Induktionsperiode hängt — wie festzustellen ist — von dem zur Komplexbildung verwendeten Metallgehalt ab. Auch ist zu beobachten,

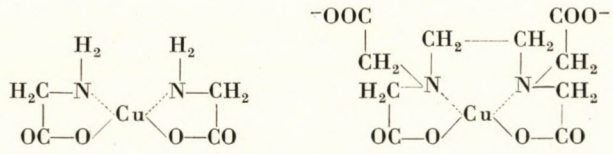
daß die Ammoniakentwicklung in Fällen, in welchen sie nach der anfänglichen Induktionsperiode verhältnismäßig groß war, später — vom Metallgehalt abhängend — abnimmt.

Es sei auch bemerkt, daß — obwohl der Kupferkomplex von ÄDTA stabiler ist, als der des Glykokolls [3] — in einer 1n alkalischen Lösung bei 100° C eine Ausscheidung von Kupferoxyd zu beobachten ist. Kein Niederschlag entsteht jedoch im Falle solcher Gemenge, die weniger als 0,4 Atomgewichtsteil Kupfer auf 1 Mol ÄDTA enthalten. Bei den 0,5—1,0 Atomgewichtteile Kupfer enthaltenden Gemengen kann die Bildung des gelblichen bzw. rötlichen Kupfer(I)-oxyds beobachtet werden, — bei den Gemengen von größerem Metallgehalt dagegen entsteht hauptsächlich das schwarze Kupfer(II)oxyd.

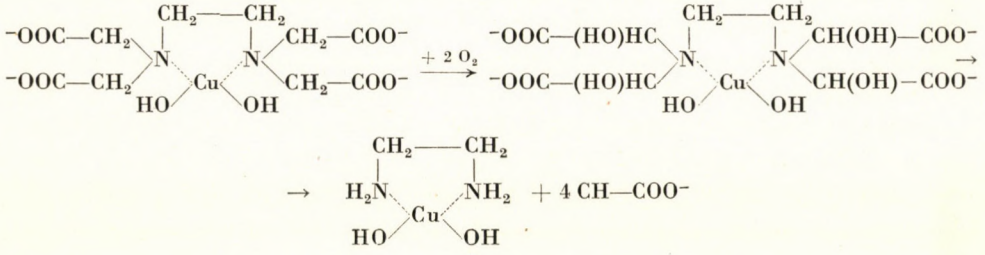
Zur Entscheidung, welche Rolle der Luftsauerstoff bei der Desamination spielt, wurden die erwähnten Versuche mit einer Modifikation ausgeführt, nach welcher sauerstofffreier Stickstoff durch die Gemenge strömte. Unter solchen Umständen konnte keine Ammoniakentwicklung — auch nicht nach 16 Stunden — beobachtet werden. Dies weist darauf hin, daß in diesem Falle keine einfache Reaktion, sondern eine oxydative Zersetzung vor sich geht.

Im Besitz dieser Versuchsergebnisse sei folgendes bemerkt.

Die ÄDTA bildet mit Kupfer Komplexe von ähnlicher Struktur wie das Glykokoll [4].

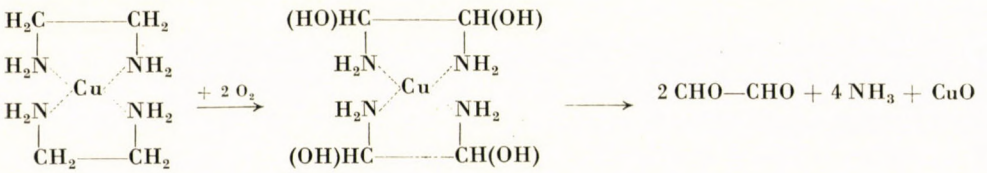


In einer alkalischeren Lösung aber — wie Borsook und Thimann [5] mitteilen — verändert sich diese Struktur des Glykokoll-Kupferkomplexes und es entstehen Hydroxo-, bzw. bei einer entsprechenden Ligandenkonzentration nach Küntzel und Dröscher [6] Tetramin-Komplexe. Die Bildung eines solchen Hydroxokomplexes kann unter den gegebenen Umständen auch im Falle der ÄDTA eintreten [7], das Entstehen einer Tetraminkomplexverbindung [8] ist aber unwahrscheinlich, da diese vorwiegend bei den vierwertigen Kationen zu beobachten ist [9].



Betreffs des Mechanismus der Desamination kann auch vorausgesetzt werden, daß sich der im alkalischen Medium befindliche Hydroxokomplex durch Sauerstoffaufnahme zu einer Zwischenverbindung umbildet. Dieser Sauerstoffeinbau kann einen solchen Induktionseffekt verursachen, daß sich die C-N-Bindung aufspaltet und Äthylendiamin bzw. Glyoxylsäure entstehen.

Der Hydroxokomplex des Äthylendiamins kann bei Bildung von Kupferhydroxyd bzw. Kupferoxyd zum Diäthylendiamin-Kupferkomplex umgestaltet werden [10], der sich ebenso infolge der Wirkung des Luftsauerstoffes zu Ammoniak und Glyoxal spaltet. Das Glyoxal kann zu Oxalsäure oxydiert, bzw. im Sinne der CANNIZZAROschen Reaktion teilweise zu Glykolsäure umgebildet werden :



Die Endprodukte der Reaktion sind also — außer den ausgeschiedenen Kupferoxyden — Ammoniak und Oxalsäure. Letztere kann nach Ansäuerung mit Essigsäure mittels Calciumacetat als Niederschlag abgetrennt werden. Die Bildung des Kupfer(I)oxyds ist auf die reduzierende Wirkung der vorübergehend anwesenden Glyoxalsäure bzw. des Glyoxals zurückzuführen.

Zur Entscheidung, ob das komplexbildende Metall einerseits, der Luftsauerstoff andererseits bei der Desamination des Äthylendiamins überhaupt eine Rolle spielen, wurden die bei der Prüfung der ÄDTA beschriebenen Versuche auch im Falle des Äthylendiamins ausgeführt. Im Laufe dieser Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß kein Ammoniak aus dem Äthylendiamin — in einer 1n alkalischen Lösung bei 100° C frei wird. Ist dagegen auch Kupfer anwesend, und zwar fallen 0,25 ; 0,50 ; 1,0 ; 2,0 Atomgewichtsteile Kupfer auf 1 Mol komplexbildende Verbindung — so beginnt die Ammoniakentwicklung sofort (Abb. 3). Unter denselben Umständen wird aber keine Desamination eintreffen, wenn Stickstoff durch das Gemenge geleitet wird.

Auf Grund des Gesagten kann die Folgerung gezogen werden, daß die Zersetzung des ÄDTA-Kupferkomplexes aus zwei, nacheinander folgenden Teilprozessen besteht : die Bildung des Äthylendiamins, eine verhältnismäßig langsame Reaktion, und die darauf folgende, schnellere Desamination des Äthylendiamins.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, wird aus der ÄDTA während der Reaktionszeit kaum etwas Ammoniak frei, wenn weniger als 0,4 bzw. mehr als 1,2 Atomgewichtsteile Metall auf 1 Mol ÄDTA fallen. Das Ausmaß der Desamination wird aber nur wenig durch den Metallgehalt beeinflußt. Dies weist darauf hin,

daß das Variieren der zur Komplexbildung verwendeten Kupfermenge vor allem bezüglich der Bildung des Äthylendiamins aus ÄDTA eine Bedeutung hat.

Aus der Tatsache, daß sich aus einer, verhältnismäßig wenig Kupfer (0,2 ; 0,3) enthaltenden ÄDTA-Komplexlösung — auch nach längerer Zeit — kein

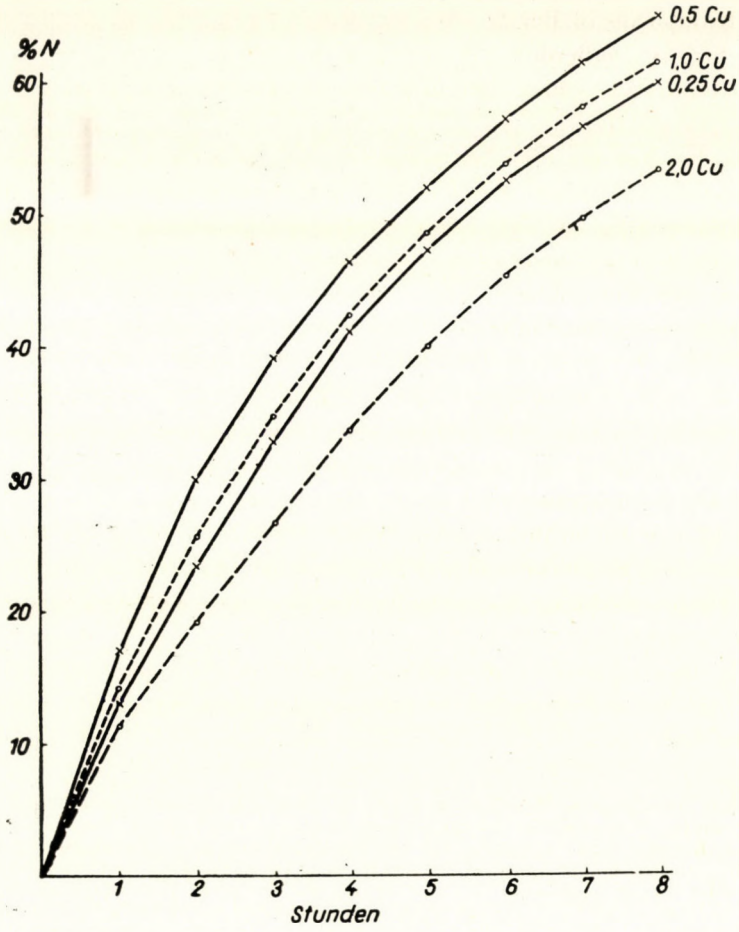


Abb. 3

Niederschlag ausscheidet, könnte man folgern, daß die Kupferoxyde bezüglich der Desamination eine Bedeutung hätten. Dieser Meinung aber widersprechen jene Versuchsergebnisse, nach welchen das Entfernen des aus den höhere Metallmengen (0,6 ; 0,7; 0,8 und 1,0) enthaltenden Lösungen abgeschiedenen Kupferoxyds aus dem Reaktionsgemisch durch Abfiltrieren auf die weitere Entwicklungsgeschwindigkeit der Ammoniakmenge keinen merkenswerten Einfluß ausübt. Wird anderseits soviel Kupfer(II)oxyd zur alkalischen Lösung der

ÄDTA schon im voraus zugegeben, daß 0,5 bzw. 1,0 Atomgewichtsteil Kupfer auf 1 Mol der komplexbildenden Verbindung fallen, kann eine Desamination kaum beobachtet werden. Nach 12 Stunden wird nur eine minimale Menge des Kupferoxyds in Lösung gehen und es werden auch nur etwa 1,5% des Stickstoffgehaltes als Ammoniak frei. Alle diese Erfahrungen zeigen, daß die Bildung des Komplexes in Bezug auf das Zustandekommen der Reaktion grundlegend wichtig ist, außerdem ist aber auch noch ein entsprechendes Verhältnis Metall : Ligande zu einem quantitativ entsprechenden Verlauf der Desamination notwendig.

Auch die, bei der Untersuchung der Nitrilotriessigsäure erhaltenen Versuchsergebnisse bestätigen, daß die Anwesenheit des Kupfers in Komplexform unbedingt notwendig ist. Im Laufe dieser Untersuchungen — die unter den schon beschriebenen Umständen ausgeführt wurden — ließ sich feststellen, daß binnen der Versuchszeit keine Ammoniakentwicklung auftritt. Die auf 1 Mol Nitrilotriessigsäure fallende Metallmenge entsprach bei diesen Versuchen 0,25 ; 0,50 bzw. 1,0 Atomgewichtsteilen. Da das Kupfer schon bei Beginn der Reaktion als schwarzes Kupferoxyd ausscheidet und die Lösung vollkommen farblos bleibt, ist es selbstverständlich, daß die Nitrilotriessigsäure unter diesen Umständen das Metall in Komplexform nicht halten kann. Ohne diese tritt aber auch keine Desamination ein.

Wie in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt wurde, konnte im Laufe der sich auf den Kupferkomplex des Glykokolls bezüglichen Untersuchungen die katalytische Wirkung der Anwesenheit einzelner fremder Komplexbildner festgestellt werden.

Nach diesen Resultaten wurde geprüft, ob eine katalytische Wirkung bei dem ÄDTA-Kupferkomplex in Anwesenheit von Weinsäure überhaupt zu beobachten ist.

Zu den verschiedene Metallmengen (0,5 ; 0,7 ; 1,0) enthaltenden ÄDTA-Komplexen wurde D-Weinsäure in variierten Mengen zugegeben, und zwar soviel, daß ein Verhältnis 1,0 Atomgewicht Kupfer : 0,25 ; 0,50 bzw. 1,0 Mol Weinsäure bestand. Die freigewordenen Ammoniakmengen — ausgedrückt in Prozenten des Stickstoffgehaltes der ÄDTA — sind in der Tabelle (S. 138) zusammengestellt.

Wie aus den Daten ersichtlich, zeigt sich die größte katalytische Wirkung, wenn 1 Atomgewichtsteil Kupfer und 0,5 Mol Weinsäure auf 1 Mol ÄDTA entfallen. Bei solchen Molverhältnissen bildet sich wahrscheinlich ein entsprechender Mischkomplex [11], der die Geschwindigkeit der erwähnten Reaktionen günstig beeinflußt.

Tabelle

Metallgehalt	Stunde	0	0,25	0,50	1,00 Mol Weinsäure
		% N	% N	% N	% N
	2	0,8	1,1	1,3	1,1
	4	1,1	2,0	2,3	1,7
	6	2,6	3,1	3,4	2,4
0,50 — Cu	8	7,1	10,0	9,0	7,1
	10	25,8	27,3	23,8	20,4
	12	45,7	44,3	42,7	39,4
	14	55,7	53,0	50,8	50,1
	16	64,0	58,1	56,0	55,4
	2	1,3	1,3	1,1	1,0
	4	4,0	3,5	2,9	2,3
	6	11,1	14,0	11,3	10,0
0,70 — Cu	8	26,1	31,3	28,5	25,1
	10	41,0	42,3	39,7	37,1
	12	47,7	50,3	47,8	44,7
	14	53,0	55,7	54,3	49,5
	16	57,7	61,1	59,8	53,3
	2	0,8	1,3	1,4	1,1
	4	1,1	8,1	11,3	9,7
	6	2,3	26,3	30,7	24,3
1,00 — Cu	8	4,5	41,0	43,3	36,8
	10	10,0	50,8	52,5	46,7
	12	26,4	59,4	60,6	54,8
	14	43,3	65,7	66,1	61,1
	16	48,8	70,5	71,1	65,7

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Desamination der mit verschiedenen Mengen Kupfer hergestellten Komplexe der Äthylendiamintetraessigsäure bei 100° C in einem In natronalkalischen Medium untersucht. Es wurde festgestellt, daß eine Ammoniakbildung erst in jenem Falle eintritt, wenn das System mit Luftsauerstoff in Berührung kommt.

Auch ist es notwendig, daß das Verhältnis zwischen der ÄDTA und dem Metall entsprechend sei. Eine größere Desamination trifft nur in jenem Falle ein, wenn 0,5—1,0 Atomgewichtsteile Kupfer auf 1 Mol Komplexbildner entfallen.

Was den Reaktionsmechanismus betrifft, kann vorausgesetzt werden, daß der Kupferkomplex des ÄDTA sich nach einer Sauerstoffaufnahme zuerst zu Äthylendiamin-Kupferkomplex umbildet, hiernach zersetzt sich dieser unter Ammoniakentwicklung weiter.

LITERATUR

1. W. Traube : Ber. **44,** 3141 (1911).
   W. Traube, W. Lange : Ber. **58,** 2773 (1925).
   K. Varga : Dissertation, Budapest (1946).
   M. Ikawa, E. E. Snell : J. Am. Chem. Soc. **76,** 4900 (1954).
   J. Nyilasi, G. É. Vargha : Magyar Kém. Foly. **62,** 339 (1956).
2. J. Nyilasi : Magyar Kém. Foly. **63,** 192 (1957).
3. A. E. Martell, M. Calvin : Chemistry of the Metal Chelate Compounds. (New York) 1953. Appendix I.
4. P. Pfeiffer, W. Offermann : Ber. **75,** 1 (1942).
5. H. Borsook, K. V. Thimann : J. biol. Chem. **98,** 671 (1932).
6. A. Küntzel, Th. Dröscher : Biochem. Z. **306,** 177 (1940).
7. G. Schwarzenbach : Die komplexonometrische Titration (Stuttgart) (1956).
8. S. Kirschner : J. Am. Chem. Soc. **78,** 2372 (1956).
9. M. J. Cabell : Analyst **77,** 859 (1952).
   G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Angeregg : Helv. Chim. Acta **37,** 937 (1954).
   A. Musil, M. Theis : Zeitschr. f. anal. Chem. **144,** 427 (1951) 1.
10. H. B. Jonassen, R. E. Reeves, L. Segal : J. Am. Chem. Soc. **77,** 2748 (1955).
11. R. De Witt, J. I. Watters : J. Am. Chem. Soc. **76,** 3810 (1954).
    H. B. Jonassen, R. E. Reeves, L. Segal : J. Am. Chem. Soc. **77,** 2667 (1955).

THE COPPER COMPLEX OF ETHYLENEDIAMINE TETRAACETIC ACID

J. NYILASI

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

Received July 3, 1957

Summary

The deamination of complexes of ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) prepared with various quantities of copper was studied at 100° C in a medium of 1,0 *N* sodium hydroxide. It was found that liberation of ammonia only occurs when the system gets into contact with atmospheric oxygen. A further prerequisite is an adequate proportion of EDTA to the metal. Deamination to a great extent only occurs when 0,5—1,0 atomic weight of copper is present to each mole of complex forming agent.

The mechanism of the reaction is interpreted by presuming that the copper complex of EDTA first converts into an ethylenediamine complex by taking up oxygen, followed further by the decomposition of this product, under liberation of ammonia.

О МЕДНОМ КОМПЛЕКСЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Я. НИЛАШИ

(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт.)

Поступило 3 июля 1957 г.

Резюме

Автор изучал дезаминирование комплексов этилендиаминтетрауксусной кислоты в нормальном растворе гидрата окиси натрия при 100°С, полученных с помощью добавления различного количества меди и установил, что освобождение аммиака происходит только в том случае, если система соприкасается с кислородом воздуха. Необходимо также и соответствующее соотношение между этилендиаминтетрауксусной кислотой и металлом. Более сильное дезаминирование наступает только в том случае, если на 1 моль комплексообразователя падает 0,5—1,0 атомного веса меди.

Относительно механизма реакции автор предполагает, что медный комплекс этилендиаминтетрауксусной кислоты после поглощения кислорода сначала превращатся в комплекс этилендиамина, который затем, при освобождении аммиака, разлагается.

Dr. János Nyilasi Budapest, VIII. Múzeum körút 6

ÜBER DIE TRANS-TRANS-RAUMSTRUKTUR DER DIMERISIERUNGSPRODUKTE EINIGER PROPENYLPHENOLÄTHER

J. Kovács und A. Karczag (Wilhelms)

(Organisch-Chemisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 17. Juli 1957*

Vor einiger Zeit berichtete einer von uns [1] (J. K.), daß aus $\alpha.\beta$-Dibrompropyl-3.4-dibenzyloxy-benzol auf Einwirkung von acetonischer Natriumjodidlösung ein 5.6.3′.4′-Tetrabenzyloxy-2-methyl-3-äthyl-1-phenylindan (**I**) entsteht, weiterhin, daß dieses Produkt bei reduktiver Entbenzylierung und nachfolgender Methylierung eine Verbindung lieferte (Schmp. 106°), die mit dem aus Isoeugenolmethyläther-dibromid mit acetonischer Natriumjodidlösung gewonnenen Diisoeugenol-dimethyläther (**III**; Schmp. 100°) — wider Erwarten — nicht identisch war. Es schien somit nicht unmöglich, daß sich das Dibromid des Propenyl-3.4-dibenzyloxybenzols bei der Behandlung mit acetonischer Natriumjodidlösung anders verhält, als die übrigen Propenylphenoläther-dibromide, und — vielleicht unter dem Einfluß der Benzylgruppen — ein Produkt von nicht analoger Struktur, oder zumindest nicht analoger Raumstruktur, liefert.

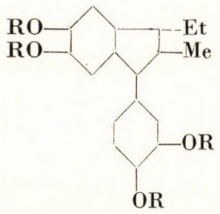
Auf die Verschiedenheit des unmittelbar aus dem Isoeugenolmethyläther-dibromid gewonnenen Diisoeugenol-dimethyläthers (**III**) von der Substanz, die auf dem oben beschriebenen Umweg gewonnen wurde, konnte aus den verschiedenen Schmelzpunkten und noch eher aus der Schmelzpunktdepression (85—95°) einer Mischprobe geschlossen werden. Wegen Materialmangels wurde seinerzeit keine Kontrollanalyse des auf dem Umweg gewonnenen Produktes durchgeführt. Baker und Mitarbeiter [2] konnten später zeigen, daß bei der Hydrogenolyse der Verbindung **I** nur eine partielle Entbenzylierung stattfindet, wodurch ein Dibenzyloxy-dioxy-phenylindan-derivat (**IV**) entstanden sein dürfte, dessen Methylierung ein Dimethoxy-dibenzyloxy-phenylindan-Derivat (**V**) ergeben mußte. Die genannten Forscher haben nun durch teilweise Entbenzylierung von **I** (unter Verwendung von nur ein Fünftel der zur vollständigen Entbenzylierung notwendigen Katalysatormenge) ein Produkt gewonnen (**IV**), dessen Methylierung eine Verbindung lieferte, die sie auf Grund der C, H Analysenwerte als einen Dimethyläther (**V**) vom Schmp. 103—105° ansahen. Die Stellung der Benzyloxygruppen wurde jedoch nicht bestimmt.

*Vorgelegt von V. Bruckner am 8. November 1957.

Bei der Wiederholung bzw. sinngemäßen Abänderung des früheren Versuches [1] wurde jetzt festgestellt, daß **I** bei der Hydrierung in Anwesenheit von frisch bereiteter Palladium-Tierkohle zu **II** vollständig entbenzyliert werden kann, und daß bei der anschließenden Methylierung glatt der α-Diisoeugenol-dimethyläther von *trans-trans*-Raumstruktur [3] (**III**) entsteht. Dieses Ergebnis stimmt mit den Befunden von BAKER und Mitarbeitern [2], weiterhin von MÜLLER und WILHELMS [4] überein. Dies ist ein Zeichen dessen, daß die Benzylgruppen den bei der Entbromierung des $\alpha.\beta$-Dibrompropyl-3.4-dibenzyloxybenzols eintretenden Dimerisierungsvorgang nicht sonderlich beeinflussen.

Vorliegende Arbeit beabsichtigte die Struktur der aus **I** durch partielle Hydrogenolyse und darauffolgende Methylierung erhaltenen, von BAKER und Mitarbeitern [2] als Dibenzyloxy-dimethyloxy-phenylindan-Derivat bezeichneten Verbindung (**V**) aufzuklären. Die möglichen Strukturen sind in der Tabelle I unter a—f angegeben.

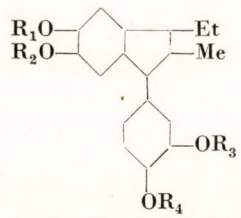
Tabelle I



IV. 2 R = H 2 R = $C_6H_5CH_2$—

V. 2 R = CH_3 — 2 R = $C_6H_5CH_2$—
Schmp: 103—105°

VI. R = CH_3 — 3 R = $C_6H_5CH_2$—



a) $R_1 = R_4 = CH_3$ $R_2 = R_3 = C_6H_5CH_3$—

b) $R_2 = R_3 = CH_3$ $R_1 = R_4 = C_6H_5CH_2$—

c) $R_1 = R_2 = CH_3$ $R_3 = R_4 = C_6H_5CH_2$—

d) $R_3 = R_4 = CH_3$ $R_1 = R_2 = C_6H_5CH_2$—

e) $R_1 = R_3 = CH_3$ $R_2 = R_4 = C_6H_5CH_2$—

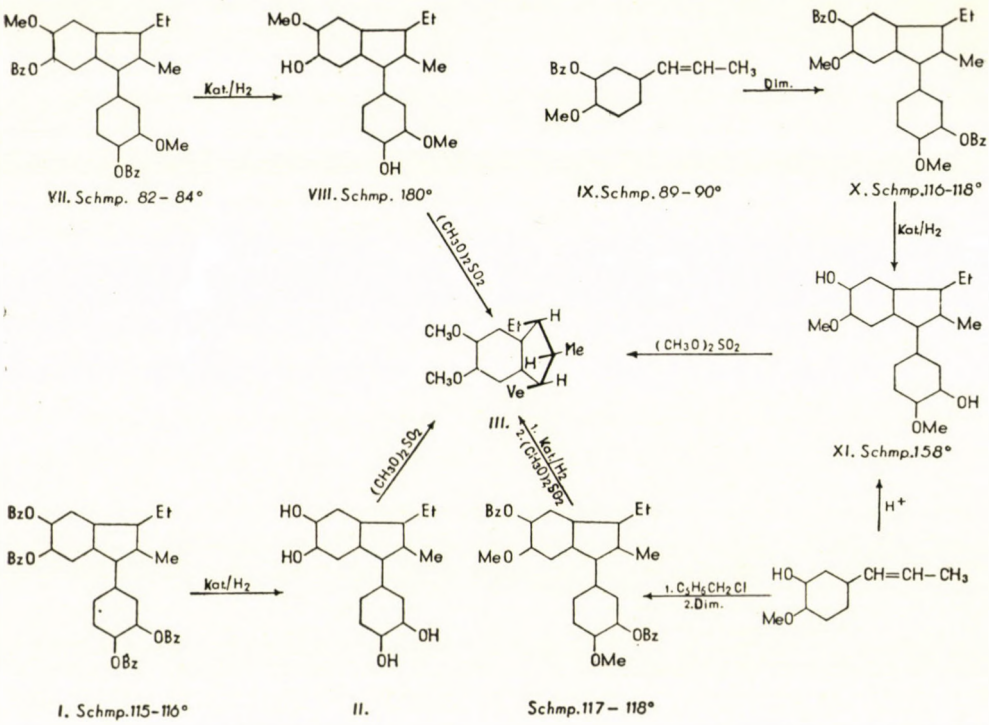
f) $R_2 = R_4 = CH_3$ $R_1 = R_3 = C_6H_5CH_2$—

Diisoeugenol-dibenzyläther (**VII**, Tab. I, e) vom Schmp. 83°, der aus Isoeugenolbenzyläther durch Dimerisierung des letzteren mit Jod [4] bequem zugänglich ist und bei der katalytischen Entbenzylierung Diisoeugenol (**VIII**) liefert, ist mit der Verbindung von BAKER (**V**) nicht identisch. Der mit Jod zu (**X**) (Tab. I, f) vom Schmp. 116—118° dimerisierte Isochavibetol-benzyläther (**IX**) ist von der BAKERschen Verbindung ebenfalls verschieden. Die Entbenzylierung und anschließende Methylierung ergibt α-Diisoeugenol-dimethyläther (**III**).

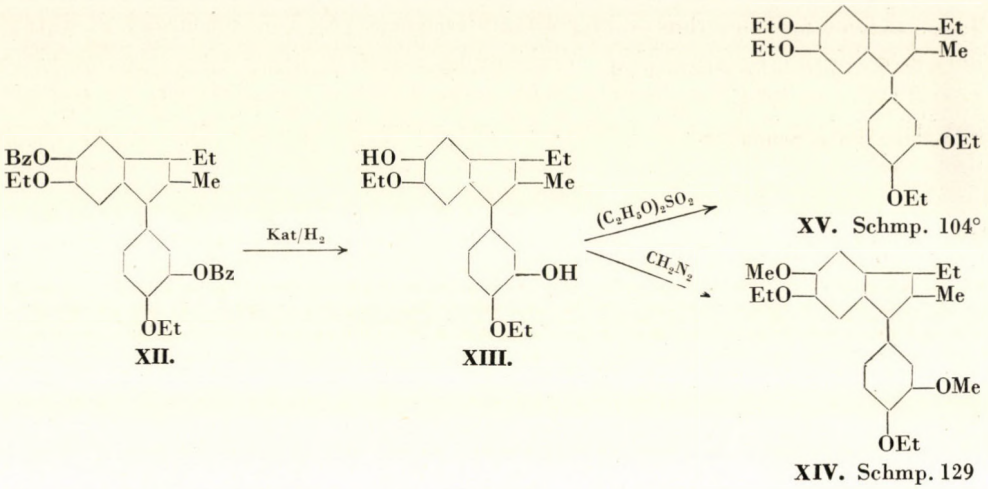
Wir haben nun zum Vergleich die von BAKER und Mitarbeitern beschriebene Verbindung vom Schmp. 103—105° ebenfalls hergestellt und fanden darin nicht zwei, sondern nur eine Methoxygruppe. Das Ergebnis wurde durch eine erneute Methoxyanalyse am Originalpräparat bestätigt, wie uns von Prof. BAKER freundlicherweise mitgeteilt wurde. Somit ist die Verbindung BAKERS ein

Tribenzyloxy-*mono*-methoxy-phenylindan-Derivat (**VI**). Der Frage der Stellung der einen Methoxygruppe dieser Verbindung wurde nicht weiter nachgegangen.

In Verbindung mit dieser Arbeit eröffnete sich die Möglichkeit, die Raumstruktur einiger Propenylphenoläther-Dimere zu prüfen. 4-Äthoxy-3-benzyloxy-propenylbenzol [1], dessen Dibromderivat durch Natriumjodidbehandlung



nicht in das entsprechende Indan übergeführt werden kann, ergibt bei der Dimerisierung mit Jod sehr glatt 6.4′-Diäthoxy-5.3′-dibenzyloxy-2-methyl-3-äthyl-1-phenylindan (**XII**). Entbenzylierung des letzteren, und anschließende Methylierung mit Diazomethan ergab Diisoeugenoldiäthyläther (**XIV**) vom Schmp. 128—129°, während die Äthylierung mit Diäthylsulfat das entsprechende 5.6.3′.4.′-Tetraäthoxyphenylindan-Derivat (**XV**) vom Schmp. 104° lieferte. Das Ausbleiben jeglicher Schmelzpunktserniedrigung mit authentischem α-Diisoeugenoldiäthyläther vom Schmp. 124—128°, zeigt für den Diäthyläther (**XIV**) eine *trans-trans* Raumstruktur an. Folglich kann auch dem Dibenzylderivat **XII**, wie auch dem Derivat **XIII** und dem aus **XIII** durch Äthylierung hervorgehenden Tetraäthoxy-Derivat **XV** die gleiche Raumstruktur zugeschrieben werden. Da **XIV** mit auf anderem Wege erhaltenen [1, 4] Dimeren keine Schmelzpunktserniedrigung gibt, erscheint die *trans-trans*-Raumstruktur auch für dieses Produkt erwiesen zu sein.



XII. **XIII.** **XV.** Schmp. 104° **XIV.** Schmp. 129

Es bleibt noch zu erwähnen, daß das aus der Säuredimerisierung des Isochavibetols [5] erhältliche Diisochavibetol (**XI**, Schmp. 158°) mit Dimethylsulfat methyliert, ebenfalls das *trans-trans* Isomere lieferte. Der hierbei entstehende Diisoeugenol-dimethyläther (**III**) vom Schmp. 105—106° wurde von FUNAKUBO [5] hergestellt, aber seine Struktur nicht bewiesen.

Beschreibung der Versuche

Entbenzylierung und Methylierung von 5.6.3′.4′-Tetrabenzyloxy-2-methyl-3-äthyl-1-phenylindan (I → II → III)

3,3 g des Tetrabenzyloxy-phenylindanderivates (**I**) wurden in 60 ml abs. Methanol suspendiert und 2 Stdn. in Gegenwart von 0,3 g Palladium-Tierkohle hydriert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in CO_2-Strom filtriert und das entstandene 5.6.3′.4′-Tetraoxy-2-methyl-3-äthyl-1-phenylindan (**II**) ohne vorherige Isolierung zum 5.6.3′.4′-Tetramethoxy-2-methyl-3-äthyl-1-phenylindan (**III**) methyliert.

Zu dem gewonnenen Filtrat wurden 10 g Dimethylsulfat gegeben und unter Rühren und Kühlen 4 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst, innerhalb einer Stunde zugetropft, wobei sich die anfangs farblose Lösung nach und nach verdunkelte. Die Methylierung wurde im Stickstoff-Strom ausgeführt. Nach einigen Stunden wurde die Hauptmenge des Methanols bei Unterdruck abdestilliert, der Rückstand in 200 ml Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Das zurückgebliebene, dunkelbraune Öl wurde in Alkohol gelöst, worauf die alkoholische Lösung bald erstarrte. Ausbeute an Rohprodukt 1,5 g (Theor. 1,8 g) vom Schmp. 98—100°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, Schmp. 105—106°. Das Produkt zeigt keine Farbreaktion in Eisessig mit Br_2, und keine Schmp.-Erniedrigung mit α-Diisoeugenol-dimethyl-äther (**III**).

Isochavibetol

40 g aus Safrol durch Spaltung mit Natriumhydroxyd erhaltenes, 4-Oxy-3-methoxy. propenylbenzol und 3-Oxy-4-methoxy-propenylbenzol wurden in 60 ml Methanol gelöst und mit 30 g (22 ml) Dimethylsulfat versetzt. Darauf wurden 12 g Natriumhydroxyd in 25 ml Wasser unter Rühren und Kühlen zugetropft und später noch 2—3 Stunden bei 50° weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Extraktion mit Benzol und durch Destillation des Rohproduktes. Ausbeute : 34,5 g.

Das so gewonnene, methylierte Produkt wurde mit 70 ml Alkohol, dem 2 Tropfen Schwefelsäure zugefügt waren, versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation wurde der Rückstand mit

Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend durch Vakuumdestillation eingeengt. Das zurückbleibende Öl bestand aus einem Gemisch von Isochavibetol und Isoeugenol, das nach Tiefkühlung auskristallisierte. Durch Zentrifugieren wurde das Isochavibetol vom Isoeugenol getrennt und das so gewonnene Isochavibetol durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Ausbeute : 3,5 g. Schmp. 96°.

Diisochavibetol (XI)

Eine Lösung von 1 g Isochavibetol in 50 ml Methanol mit 22% Salzsäuregehalt wurde 2 Stdn. hindurch bei 18—20° stehengelassen und später 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Das unveränderte Isochavibetol wurde durch Wasserdampfdestillation entfernt und der ölige Rückstand in Äthylacetat aufgenommen. Die Äthylacetatlösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels behandelte man den öligen Rückstand mit 80%igem Alkohol. Das kristallin ausfallende Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 156—157°. Ausbeute : 0,5 g.

Diisochavibetol-dimethyläther (III)

2 g Diisochavibetol wurden in 30 ml Methanol gelöst und mit 1,3 ml Dimethylsulfat und 10 ml 40%igem Natriumhydroxyd methyliert. Der Dimethyläther wurde mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung mit verdünnter Lauge und mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Das Rohprodukt (0,5 g) wurde durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 106°. Die Substanz gab keine Schmp.-Erniedrigung mit α-Diisoeugenol-dimethyläther.

Isochavibetol-benzyläther (IX)

6,3 g Isochavibetol wurden in 20 ml abs. Methanol gelöst und mit 5 g (4,5 ml) Benzylchlorid und 5,7 g Kaliumcarbonat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 8 Stdn. hindurch im Stickstoffstrom auf dem Wasserbade gekocht. Durch Zusatz von 30 ml Äthylacetat zu der noch warmen Lösung wurde das anorganische Salz ausgefällt und abfiltriert. Das Salz wurde mit heißem Äthylacetat ausgekocht. Aus den vereinigten Äthylacetatlösungen scheiden sich nach mehrstündigem Stehen 6,5 g Rohprodukt aus. Schmp. 89—90°.

$C_{17}H_{18}O_2$ (254,2). Ber. C 80,32 ; H 7,08. Gef. C 80,45 ; H 7,40%.

Diisochavibetol-dibenzyläther (X)

2 g Isochavibetol-benzyläther wurden in 20 ml 1% Jod enthaltendem Toluol gelöst und 5 Stdn. hindurch auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 24 Stdn. wurden die Lösung mit 5%iger Thiosulfatlösung und mit Wasser wiederholt gewaschen. Die Toluolschicht wurde dann mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Der Rückstand erstarrte bald. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol-Äthylacetat umkristallisiert. Ausbeute : 1 g. Schmp. 116—118°.

$C_{34}H_{36}O_4$ (508,4). Ber. C 80,32 ; H 7,08. Gef. C 80,51 ; H 7,48%.

Entbenzylierung (A) und Methylierung (B) des Diisochavibetol-dibenzyläthers (X → XI → III)

A. 0,5 g Diisochavibetol-dibenzyläther (**X**) wurden in 20 ml Methanol suspendiert und in Gegenwart von 0,05 g 10%iger Palladium-Tierkohle quantitativ entbenzyliert. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Alkohol abgedampft.

B. Der so gewonnene Rückstand (0,28 g) wurde in 30 ml Methanol suspendiert, und mit 1 ml Dimethylsulfat in Gegenwart von 5 ml 50%igem Natriumhydroxyd methyliert. Nach der Methylierung wurde das Reaktionsgemisch in 100 ml Wasser gegossen und mit Äthylacetat extrahiert. Die Äthylacetatlösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Rückstandes konnten weiße Kristalle vom Schmp. 106° erhalten werden, die mit α-Diisoeugenol-dimethyläther keine Schmp.-Erniedrigung zeigten.

$C_{22}H_{28}O_4$ (356,22). Ber. C 74,16 ; H 8,90. Gef. C 73,97 ; H 8,98%.

Entbenzylierung des Diisoeugenol-dibenzyläthers (VII→VIII)

0,5 g Diisoeugenol-dibenzyläther (**VII**) wurden in 30 ml abs. Äthanol gelöst und in Gegenwart von 0,01 g Palladium-Tierkohle hydriert. Nach 2 Stdn. war das Produkt quantitativ entbenzyliert. Aus der filtrierten, farblosen alkoholischen Lösung kristallisierte das Diisoeugenol in weißen Nadeln. Das Rohprodukt wog 0,2 g. Schmp. 180°. Misch-Schmp. mit α-Diisoeugenol 180°, also keine Schmp.-Erniedrigung.

Dimeres 4-Äthoxy-3-benzyloxy-propenylbenzol (XII)

Eine Lösung von 0,5 g 4-Äthoxy-3-benzyloxy-propenylbenzol in 1 ml trockenem Toluol wurde nach Zugabe von 500 mg Jod in 9 ml Toluol 8 Stdn. bei 50° aufbewahrt. Die Lösung wurde danach mit verdünnter Thiosulfatlösung und Wasser gewaschen. Das dimere Produkt kristallisierte direkt aus der Toluollösung. Ausbeute an Rohprodukt 0,4 g vom Schmp. 80—81°. Es schmolz mit dem monomeren 4-Äthoxy-3-benzyloxy-propenylbenzol, dessen Schmp. 72—73° beträgt, bei 60°.

$C_{36}H_{40}O_4$ (536,3). Ber. C 80,56; H 7,12. Gef. C 80,45; H 7,43%.

Entbenzylierung (A), Methylierung (B) und Äthylierung (C) des dimeren 4-Äthoxy-3-benzyloxy-propenylbenzols (XII → XIII → XIV und XIII → XIV)

A. 0,15 g **XII** wurden in 25 ml Alkohol in Gegenwart von Palladium-Tierkohle quantitativ entbenzyliert.

B. Ein Teil der so gewonnenen Lösung wurde mit Diazomethan methyliert und nach dem Filtrieren eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen, worauf das Produkt nach einigen Stdn. kristallisierte. Schmp. 128—129°.

C. Ein anderer Teil der unter *A* gewonnenen Lösung wurde mit der berechneten Menge Diäthylsulfat behandelt, unter Kühlung und Rühren solange 50%ige Natriumhydroxydlösung zugegeben, bis das Reaktionsgemisch schwach alkalisch reagierte. Nach 2 Stdn. wurden 50 ml Wasser hinzugefügt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Der Rückstand ließ sich aus Alkohol umkristallisieren. Schmp. 104°. Keine Schmp.-Erniedrigung mit α-5.6.3′.4′-Tetraäthoxy-2-methyl-3-äthyl-1-phenylindan.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, daß das von BAKER und Mitarbeitern aus dem 5.6.3′.4′-Tetrabenzyloxy-2-methyl-3-äthyl-1-phenylindan durch partielle Entbenzylierung und darauffolgende Acetylierung entstehende Produkt, welches sie als ein Dimethoxy-dibenzyloxy-phenylindanderivat (**X**) ansahen, ein Monomethoxy-tribenzyloxy-derivat (**VI**) ist.

Es wurden ferner die dimeren Isochavibetol, Isochavibetolbenzyläther, 4-Äthoxy-3-benzyloxy-propenylbenzol, 3.4-Diäthoxy-propenylbenzol, Isoeugenolbenzyläther hergestellt und in den α-Diisoeugenol-dimethyläther übergeführt.

Dadurch konnte bei den hergestellten Verbindungen deren α-Konfiguration bewiesen werden.

LITERATUR

1. J. KOVÁCS: J. Org. Chem. **15,** 15 (1950).
2. W. BAKER, N. HAKSAR, W. MC. OMIE, V. ULBRICHT: J. Chem. Soc. **1952,** 4310.
3. A. MÜLLER, M. MÉSZÁROS, K. KÖRMENDY, Á. KUCSMAN: J. Org. Chem. **17,** 787 (1952).
4. A. MÜLLER, A. KARCZAG-WILHELMS: Ber. **87,** 1727 (1954).
5. FUNAKUBO, KAWASKI, HOSHIMOTO: J. Chem. Soc. Japan **63,** 1555 (1941); C. A. **41,** 3442.

ON THE TRANS-TRANS SPATIAL STRUCTURE OF THE DIMERISATION PRODUCTS OF CERTAIN PROPENYLPHENOLETHERS

J. KOVÁCS and A. KARCZAG (WILHELMS)

(Institute of Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received July 17, 1957

Summary

The product prepared by BAKER and coworkers from 5,6,3′,4′-tetrabenzyloxy-2-methyl-3-ethyl-1-phenylindane by partial debenzylation and subsequent acetylation and considered by these research workers as a derivative of dimethoxy-dibenzyloxy-phenylindane, proved to be a monomethoxy-tribenzyloxy derivative (**VI**).

In addition, dimeric isochavibetol, isochavibetol-benzylether, 4-ethoxy-3-benzyloxy-propenyl benzene, 3,4-diethoxy-propenyl benzene and isoeugenol benzylether were prepared and converted into α-diisoeugenol dimethylether.

In this way, in the examined compounds the presence of an α-configuration was confirmed.

О ТРАНС-ТРАНС СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ ДИМЕРИЗАЦИИ НЕСКОЛЬКИХ ПРОПЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФЕНОЛА

И. КОВАЧ и А. КАРЦАГ (ВИЛЬХЕЛЬМС)

(Институт органической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 17 июля 1957 г.

Резюме

Авторы установили, что димеризация α—β-дибромпропил-3-4-дибензилоксибензола с помощью NaJ приводит также к димеру пространственного строения транс-транс. Следовательно, бензиловая группировка не влияет на стереоспецифичность димеризации, как это предполагал один из авторов в своей прежней работе.

В процессе экспериментов авторы доказали, что частичное дебензилирование 5-6-3′-4′-тетра-бензилокси-2-метил-3-этил-фенилиндана, и последующее его метилирование приводят не к предполагаемому Бекером и сотрудниками производному диметокси-дибензилокси-фенилиндана, а к производному монометокси-трибезнилокси-фенилиндана.

Затем авторы известным уже методом получили диизокавибетол, димеры 4-этокси-3-бензилокси-пропенилбензола, 3-4-диэтокси-пропенилбензола и бензилового эфира изоэвгенола, и доказали их α — или-же транс-транс пространственное строение тем, что вышеуказанные димеры превратили в диметиловый эфир α-диизоэвгенола.

Dr. József KOVÁCS Wayne State University, Dept. of Chemistry, Detroit 2, Michigan, USA.

Frau Adrienne KARCZAG (WILHELMS) Budapest, VIII. Múzeum körút 4/b.

A NEW VISCOSITY RELATIONSHIP IN HIGHLY CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS OF SILVER NITRATE AND SODIUM NITRATE

C. V. SURYANARAYANA and V. K. VENKATESAN

(Physico-Chemical Laboratory, Annamalai University, Annamalainagar, South India)

Received July 25, 1957*

Introduction

In dilute solutions of strong electrolytes the variation of viscosity with concentration was best represented for a great number of salts by the equation formulated on the experimental basis by JONES and DOLE [1] and JOY and WOLFENDEN [2]. At higher concentrations this equation fails. So far no equation explains the variation of viscosity with concentration from infinite dilution to saturation universally applicable to different salts. We have started recently a systematic study of electrical conductance and viscosity in highly concentrated solutions of strong electrolytes. Several workers made efforts towards the formulation of a new theory of strong electrolyte solutions at higher concentrations. An extensive review of literature has made us believe in the need for newer concepts of concentration and viscosity for a successful explanation of the behaviour of electrolyte solutions at high concentrations. Recently [3] we have derived a new concept of concentration and a modified viscosity term the basis of which is as follows.

A new concept of concentration

When we compare a physical property of solutions with different solutes in a given solvent, over a wide range of concentration, the physical property 'P' may be written as

$$P = f(X) \tag{1}$$

where 'X' is the mole-fraction concentration. In equation [1] 'X' cannot have all the possible values from zero to unity in solutions of different electrolytes with the same solvent. For each electrolyte 'X' can vary from a common value of zero at infinite dilution up to the saturation limit at which the mole-fraction of the solute is not unity. Also the mole-fraction concentration at saturation will be different for each electrolyte with the same solvent. For 'P' values of different solutions to be comparable there must be an identical range for all the solutions within which the 'X' values may change. In other words, at the

* Presented November 22, 1957 by G. SCHAY.

extreme limit of saturation, for different salt solutions, the 'X' values must tend to an identical limit at which the 'P' values in their corresponding limit will be comparable even though they will not be identical. Hence there is need for a new concept of concentration 'X^1' such that its value varies between the same limits for different electrolyte solutions at all temperatures. We may write

$$P = f(X^1) \tag{2}$$

such that 'X^1' is the ratio of the mole-fraction of the solute at any given molal concentration to that at saturation at the same temperature. Such a ratio will tend to unity at saturation for all solutions at all temperatures irrespective of the nature of the solute and the solvent. We called this ratio of mole-fractions the "concentration potential" (C_p). Now it is clear that a given physical property of a solution plotted against its concentration potential will be a curve worthy of comparison with similar ones for different electrolytes in a given solvent.

Any solution, at a given temperature attains its maximum thermodynamic stability in its equilibrium state at saturation. It is clear that the free energy of solutions attains the minimum limit at saturation. Hence the concentration potential newly conceived herein is a truly thermodynamical concept of concentration only depending on the initial and final states of stability of a solution and independent of any arbitrary scale of concentration or the nature of both the solvent and the solute.

From various points of view the state of saturation of a solute in a solvent may be considered as a standard of reference at which all factors connected with the solution approach a limit characteristic of the solute and the solvent. In the literature there are references to certain common features among saturated solutions of different electrolytes in the same solvent. WALDEN [4] found that saturated solutions of tetraethyl ammonium iodide in different solvents are equally dissociated. VAN LAAR [5] proved on thermodynamical grounds that the degree of dissociation of a given electrolyte, when dissolved to saturation in various solvents, must approximately be equal. RICCI and DAVIS [6] showed evidence that the solubility data of a number of salts indicate that the activity coefficient of a salt in saturated solutions, in many cases, is practically constant and independent of the dielectric constant. For an adequate theory of solutions the future rests with a study of the physical properties of saturated solutions.

The concept of the "concentration potential" has the advantage that as it tends to unity at the limit, all the associated properties of a solution also tend to a limit. A given value of the concentration potential at any molal concentration other than at saturation is a fraction which may be assumed to also give the same fractional magnitude of the sum-total effect of the intermolecular forces and other solution factors existing at the limit of saturation. This is a purely thermodynamic outlook without giving any detailed consideration to

the number and mode of operation of different factors like interionic forces, quantum mechanical forces of dispersion, ion-solvent interaction, ion pair formation, hydration, dielectric constant effect, etc.

GIBSON [7], ALLMAND and NICKELS [8], LORENZ [9], MUSABEKOV [10], FORTUNATOV and NAZARENKO [11] and BENCOWITZ [12, 13] empirically indicated

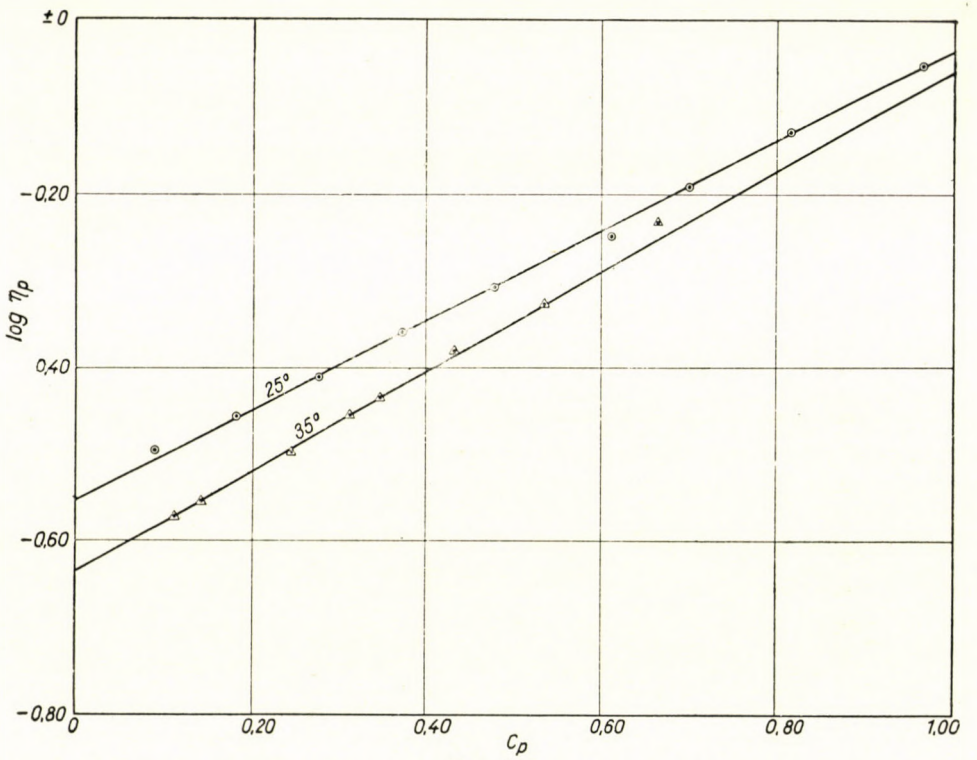


Fig. 1

the need for a new concept of concentration in any future formulation of a theory of solutions.

A new concept of viscosity

The relative viscosity of a solution hitherto considered in literature has been relative to the solvent and our modification consists in its being made relative to that at saturation at the same temperature. This modified viscosity term (η_p), as with the 'concentration potential' will tend to a maximum of unity at saturation for all electrolyte solutions.

From the data of CAMPBELL *et al.* [14, 15] for aqueous solutions of silver nitrate we have computed values of η_p and C_p and plotted log η_p against C_p

as in Fig. 1. For sodium nitrate solutions some viscosity data [16—20] are available in limited ranges of concentration and temperature. Since our approach is to study the variation of η_p with C_p at different temperatures we have measured viscosity of sodium nitrate solutions from one molal to saturation at 30—55° C.

Experimental

All solutions were prepared by weighing water and the required amount of solute to make the wanted molal concentration. A 100 ml Pyrex beaker was weighed and the process repeated after adding about 50 ml of water. Exactly the required amount of a salt was weighed into the beaker. After a gentle stirring of the solution the whole of it was transferred and kept in a well stoppered 250 ml Pyrex flask. This solution was used for finding the viscosity and density. All solutions excepting at saturation were thus made so that the concentration was independent of volume. The sodium nitrate used was of Analar quality. Viscosity measurements were made using an Ostwald viscometer kept in a Gallenkamp b-122210 thermostat provided with a glass tank and giving an accuracy of $\pm 0{,}05$°C. At saturation, viscosity determination required great care and repeated verification. A Pyrex beaker containing the saturated solution in equilibrium with the undissolved salt was kept continuously stirred by a mechanical stirrer. After attainment of equilibrium an aliquot amount of the saturated solution was sucked through a tube plugged with cotton-wool and attached to a pipette. The pipette itself was kept at the same temperature as the thermostat to avoid crystallization of the saturated solution. Soon after withdrawing into the pipette the glass tube stuffed with cotton wool was quickly disconnected and the solution was transferred into the viscometer. After sufficient repetitions the whole technique could be mastered.

Density determination

Density was determined in each case by using the density bottle the volume of which was ascertained by knowing the weight of water filling it at a known temperature and by making use of the exact density of water at the same temperature from tables given in LANGE [20 A]. The density of saturated solutions was determined by weighing the volume of solution transferred by a calibrated pipette.

Solubility data of each salt at different temperatures were obtained from SEIDELL's "Solubilities of organic and inorganic compounds" [20 B].

Results obtained are given in Table II.

Table I

Temperature °C	Constant A			Constant B	$E_{vis.}$
	Experimental	Extrapolated	% deviation		
25	0,2996	0,2805	6,3	0,5185	307,0
35	0,2391	almost the same	—	0,5769	353,2

Discussion

Fig. 1 shows that the plots of log η_p vs. C_p for aqueous silver nitrate solutions at 25 and 35° are straight lines. In each case the variation of η_p with concentration potential may be represented by the exponential equation :

$$\eta_p = A\, e_{BCp} \tag{3}$$

Table II

Temperature °C	Molality	C_p	Relative viscosity (with respect to water)	η_p	Temperature °C	Molality	C_p	Relative viscosity (with respect to water)	η_p
30	1,00	0,1046	1,050	0,3474	45	1,00	0,0942	1,086	0,3103
	2,00	0,2054	1,137	0,3761		2,00	0,1857	1,205	0,3442
	3,00	0,3030	1,264	0,4183		3,00	0,2731	1,307	0,3734
	4,00	0,3972	1,409	0,4661		4,00	0,3580	1,454	0,4155
	5,00	0,4883	1,568	0,5188		5,00	0,4401	1,629	0,4654
	6,00	0,5765	1,748	0,5784		6,00	0,5196	1,804	0,5153
	7,00	0,6616	1,954	0,6466		7,00	0,5965	2,005	0,5728
	8,00	0,7442	2,164	0,7161		8,00	0,6710	2,218	0,6336
	9,00	0,8241	2,419	0,8004		9,00	0,7430	2,458	0,7023
	11,31	1,0000	3,022	1,0000		12,83	1,0000	3,500	1,0000
35	1,00	0,1009	1,073	0,3350	50	1,00	0,09135	1,094	0,3011
	2,00	0,1982	1,185	0,3700		2,00	0,1795	1,218	0,3352
	3,00	0,2922	1,282	0,4002		3,00	0,2646	1,319	0,3629
	4,00	0,3831	1,431	0,4467		4,00	0,3469	1,466	0,4034
	5,00	0,4711	1,605	0,5009		5,00	0,4266	1,643	0,4521
	6,00	0,5562	1,788	0,5582		6,00	0,5035	1,817	0,4999
	7,00	0,6383	1,996	0,6232		7,00	0,5780	2,007	0,5522
	8,00	0,7181	2,215	0,6915		8,00	0,6504	2,222	0,6115
	9,00	0,7950	2,467	0,7700		9,00	0,7199	2,453	0,6750
	11,81	1,0000	3,204	1,0000		13,34	1,0000	3,634	1,0000
40	1,00	0,0974	1,082	0,3220	55	1,00	0,08831	1,102	0,2964
	2,00	0,1915	1,200	0,3572		2,00	0,1737	1,224	0,3293
	3,00	0,2823	1,300	0,3868		3,00	0,2560	1,345	0,3617
	4,00	0,3700	1,446	0,4303		4,00	0,3357	1,476	0,3970
	5,00	0,4552	1,624	0,4833		5,00	0,4128	1,650	0,4438
	6,00	0,5371	1,802	0,5363		6,00	0,4872	1,824	0,4906
	7,00	0,6166	2,016	0,5999		7,00	0,5593	2,002	0,5384
	8,00	0,6936	2,224	0,6619		8,00	0,6291	2,228	0,5992
	9,00	0,7681	2,469	0,7347		9,00	0,6966	2,454	0,6601
	12,32	1,0000	3,361	1,0000		13,90	1,0000	3,718	1,0000

the constants A and B being dependent upon temperature. From the equation it can be seen that at $C_p = 0$ (infinite dilution) η_p equals A. That means A is the ratio of the viscosity of the solvent water to that when saturated with sodium

Table III

Temperature	Constant A				Constant B		E_{vis} in calories	
	Experimental	Extrapolated			I	II	I	II
		I st. line	% deviation	II st. line				
30	0,3309	0,3133	—5,3	0,2809	0,4160	0,5525	250,5	332,7
35	0,3122	0,3074	—1,2	0,2710	0,3900	0,5665	238,8	346,8
40	0,2976	0,2934	—1,4	0,2645	0,4199	0,5717	261,1	355,5
45	0,2857	0,2844	—0,4	0,2547	0,4263	0,5892	269,5	371,9
50	0,2752	0,2748	—0,1	0,2529	0,4648	0,5954	298,4	382,2
55	0,2689	0,2682	—0,2	0,2547	0,5021	0,5892	327,3	384,1

nitrate at the same temperature. This value of 'A' could, therefore, be easily determined from the experimental determinations of the viscosity of the saturated solution. Also by plotting at each temperature log η_p against C_p, by extrapolating to $C_p = 0$, and by a small mathematical transformation of the value of the intercept we can obtain the value of 'A'. Thus in table I, in addition to the constant B at 25 and 35°, the extrapolated and the experimentally calculated values of 'A' are compared side by side. The percentage deviation between the extrapolated and the calculated values is seen to be 6,3% at 25° and almost nil at 35°. Considering the difficulties involved in precision measurements of viscosity of saturated solutions and errors involved in extrapolation of values quite small in magnitude the agreement is within limits. The constant 'B' may perhaps be related to the properties of the solute and requires further examination in the future. In this connection one is reminded of the exponential equation suggested by ARRHENIUS [21] and DE GUZMAN [22] and arrived at theoretically by ANDRADE [23] for the pure liquids.

$$\eta = B\, e^{(E_{vis}/RT)}$$

By equating (E_{vis}/RT) with the constant B of our equation at each temperature as given in table I, we have found E_{vis} values at each temperature as given in the last column of table I.

Plots of log η_p vs. C_p for sodium nitrate solutions are represented at 30, 40 and 50° in Fig. 2a and for 35, 45 and 55° in Fig. 2b. At each temperature the plot constitutes two non-collinear straight lines intersecting at a point. The points of intersection correspond to 3,474, 3,353, 3,130, 3,430, 3,232, 3,422 molal at 30, 35, 40, 45, 50 and 55°, respectively.

Even though there is a break in the plot at each temperature, in the whole range of concentration from infinite dilution to saturation, two non-collinear straight lines represent the variation of log η_p with C_p. This indicates that at each temperature, even in the case of sodium nitrate solutions, the ex-

ponential equation shown to be valid for silver nitrate solutions does hold good, only the rate of variation being different in the two ranges of concentration represented by the two respective straight lines of the plot at each temperature. The point of intersection at each temperature should correspond to some physico-chemical change occurring in the solution which may be 1—1, 2—2, or 1—2 interactions. A 1—1 interaction involves solute — solvent interaction. A 2—2

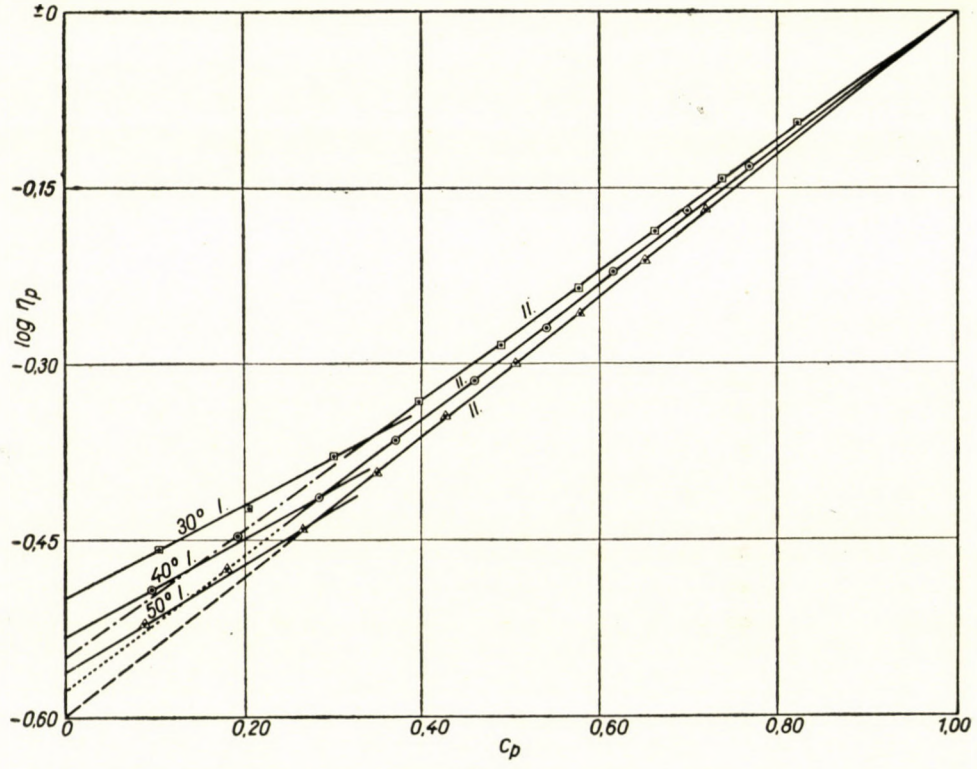


Fig. 2a

interaction involves solute—solute interaction. A 1—2 interaction signifies a solvent—solute interaction. At each temperature the slope of straight line II is greater than that of I. This means that in the range of concentration represented by straight line II at each temperature a physico-chemical interaction occurs in the solution, such that it is followed by an increase of viscosity. The molality at saturation ranges from 11,31 to 13,90 between 30 and 55° for aqueous sodium nitrate solutions. Therefore at each temperature the second straight line represents a wide range of concentration ranging from round about 3,0 molal to saturation. For a process increasing viscosity rate to occur in this range of high concentration represented by straight line II we must assume either ion—solvent interaction or ion-pair formation. Ion—solvent interaction could be

of a physical or a chemical type. An excellent review on ion solvation was made by BOCKRIS [24]. If a chemical type of ion hydration should have occurred at the points represented by the intersection of the two straight lines at each temperature, there is no reason why such an interaction should not have occurred at concentrations lower than 3,0 molal. Therefore if ion hydration occurred in any region of concentration, it must have been of the physical type pointed

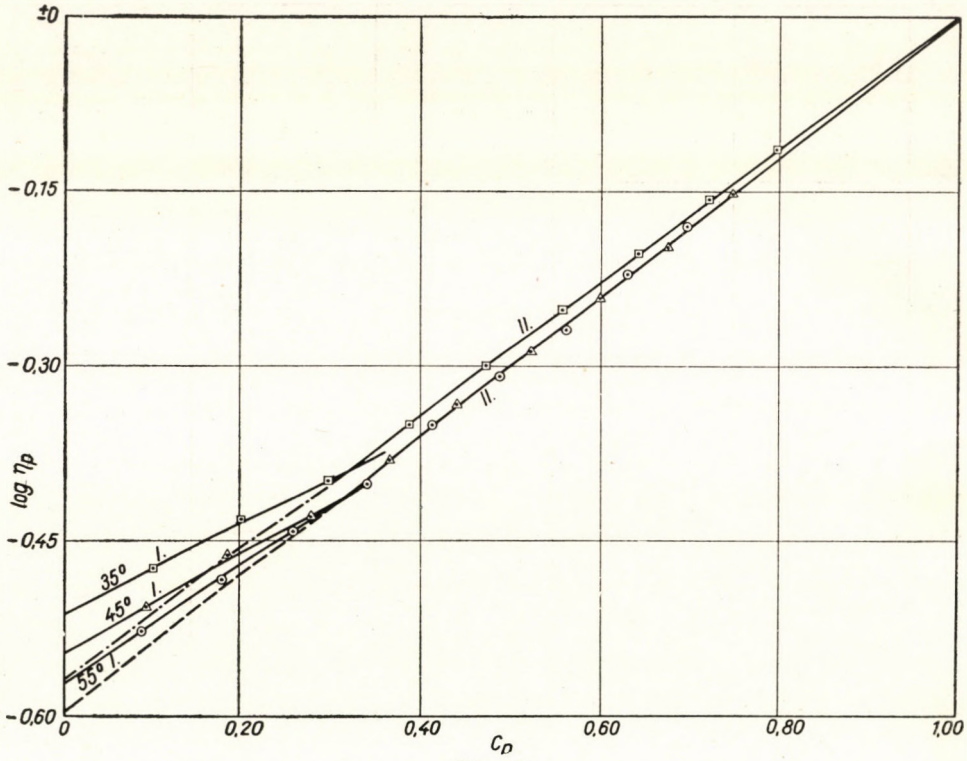


Fig. 2b

out by FAJANS [25] and BORN [26], wherein the water dipoles are attracted to the electrostatic field around the ion. This physical hydration could occur throughout the entire range of concentration from infinite dilution to saturation and this could never explain why there should be a break in the curve. Further if ion solvent interaction should have occurred, the hydration numbers cannot be assumed to be the same all through this range, since with increase of salt concentration the available number of water molecules decrease. If hydration numbers go on changing, it is improbable that at all temperatures from 30 to 55° the second straight line remains continuous without any break anywhere. It is more probable that ion-pair formation should be occurring in the region of straight line II at each temperature. This probability is justifiable, due to the

fact that the least distance of closest approach for two ions is more easily attainable at higher concentrations.

Table III gives constants A and B for the straight lines at different temperatures. It is seen that the deviation percentages between the extrapolated and the experimentally determined values of constant A agree within limits. The values of E_{vis}, on the analogy of ANDRADE's equation, are recorded for straight lines I and II in the last two columns respectively of Table III. Since these values have at present no significance, no conclusions are drawn.

We have also recently observed that variation of viscosity with concentration conforms to the expectations of the exponential equation in the case of sodium chloride, potassium chloride, ammonium nitrate and lithium nitrate. It is clear that this new viscosity relationship seems to be a fundamental one applicable to solutions of electrolytes and perhaps also to non-electrolytes, indicating some possible intermolecular interactions in solutions by breaks in the plots.

LITERATURE

1. G. JONES, M. DOLE : J. Am. Chem. Soc. **51** 2950 (1929).
2. W. E. JOY, J. H. WOLFENDEN : Proc. Roy. Soc. (London) **A 134,** 413 (1931).
3. C. V. SURYANARAYANA, V. K. VENKATESAN : Nature **178,** 1461 (1956).
4. P. WALDEN : Z. Phys. Chem. **54,** 131, 55, 683 (1906).
5. J. J. VAN LAAR : Z. Phys. Chem. **58,** 567 ; **59,** 212 (1907).
6. J. E. RICCI, T. W. DAVIS : J. Am. Chem. Soc. **62,** 407 (1940).
7. JOHN GIBSON : Proc. Roy. Soc. Edinb. **26,** 234 (1906).
8. A. J. ALLMAND, L. NICKELS : Nature (London) **112,** 862 (1923).
9. RICHARD LORENZ : Z. Elektrochem. **26,** 221 (1920).
10. YU. S. MUSABEKOV : Isvest. Azerbaidzhan Selskokhoz Inst. No. 5, 1—10 (1940).
11. N. S. FORTUNATOV, YU. P. NAZARENKO : Ukrain Khim. Zhur. **18,** 436 (1952).
12. I. BENCOWITZ : J. Phys. Chem. **29,** 1432 (1925).
13. I. BENCOWITZ, H. T. HOTCHKISS : J. Phys. Chem. **30,** 643 (1926).
14. A. N. CAMPBELL, E. M. KARTZMARK : Can. J. Research **B. 28,** 43 (1950).
15. A. N. CAMPBELL, A. P. GRAY, E. M. KARTZMARK : Can. J. Chem. **31,** 617 (1953).
16. SPRUNG : Pogg. Ann. **1,** 159 (1876).
17. K. HRYNAKOWSKI : Iszy zjazd chemikow Polskich 16 (1923).
18. H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI : Curr. Sci. **2,** 206 (1933).
19. A. S. CHAKRAVARTI : J. Indian Chem. Soc. **20,** 41 (1943).
20. G. JONES, S. K. TALLEY : J. Am. Chem. Soc. **55,** 624 (1933).

20A N. A. LANGE : Handbook of chemistry (Sandusky, Ohio), 1949.

20B SEIDELL : Solubilities of Organic and Inorganic compounds (van Nostrand Co., New York) Vol. I, 1940.

21. S. ARRHENIUS : Meddel Vetenskapsakad Nobel Inst. **3,** 20 (1916).
22. J. DE GUZMAN : Anales Soc. espan. fis. quim. **11,** 353 (1913).
23. E. N. DA C. ANDRADE : Phil. Mag. **17,** 497, 698 (1934).
24. J. O'M. BOCKRIS : Quarterly Revs. **3,** 173 (1949).
25. K. FAJANS : Deutsche Physik. Ges., **21,** 549, 709 (1919).
26. M. BORN : Z. Physik, **1,** 45 (1920).

SUMMARY

A systematic investigation of viscosity from 1,00 M to saturation of aqueous solutions of sodium nitrate at temperatures of 30, 35, 40, 45, 50 and 55° has been made. New concepts of concentration and viscosity have been defined. At a given molal concentration the ratio of the mole fraction at that concentration to that at saturation at the same temperature has been called concentration potential C_p. The newly defined viscosity term η_p is the ratio of the viscosity at a given concentration to that at saturation at the same temperature. Using these two

quantities the variation of viscosity with concentration could be expressed for silver nitrate (from the data of previous workers) as well as for sodium nitrate solutions by a simple exponential equation,

$$\eta_p = A \cdot \text{exq} \cdot (B.\, C_p)$$

where A and B are constants.

EIN NEUER ZUSAMMENHANG ZWISCHEN VISKOSITÄT UND KONZENTRATION IN HOCHKONZENTRIERTEN WÄSSERIGEN SILBERNITRAT- UND NATRIUMNITRATLÖSUNGEN

C. V. SURYANARAYANA und V. K. VENKATESAN

(Physikalisch-chemisches Laboratorium der Annamalai Universität, Annamalainagar, Südindien)

Eingegangen am 25. Juli 1957

Zusammenfassung

Es wird die Viskosität wässeriger Natriumnitratlösungen systematisch untersucht, im Konzentrationsbereich von 1,0 molar bis zur Sättigung, bei Temperaturen von 30, 35, 40, 45, 50 und 55°C. Zur Charakterisierung der Konzentration und der Viskosität werden neue Begriffe eingeführt. Das Verhältnis des zu einer gegebenen Konzentration gehörigen Molenbruchs zum Molenbruch der gesättigten Lösung bei derselben Temperatur wird als Konzentrationspotential C_p bezeichnet. Der neu eingeführte Viskositätsindex η_p ist das entsprechende Verhältnis der beiden Viskositäten. Mit Hilfe dieser Größen bzw. Begriffe kann die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration für Natriumnitratlösungen, und fussend auf Angaben früherer Forscher, auch für Silbernitratlösungen durch folgende einfache exponentielle Gleichung ausgedrückt werden :

$$\eta_p = A \cdot \exp \cdot (B \cdot C_p),$$

mit A und B als nur stoff- und temperaturabhängigen Konstanten.

НОВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТА СЕРЕБРА И НАТРИЯ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

К. В. СУРЬЯНАРАЯНА и В. К. ВЕНКАТЕСАН

(Лаборатория физической химии Аннамальского Университета, г. Аннамалаинагар, Южная Индия.)

Поступило 25 июля 1957 г.

Резюме

Авторы систематически изучали вязкость водных растворов нитрата серебра при 30, 35, 40, 45, 50 и 55°C, в пределах концентрации от 1,0 м до насыщенности. Приводят новые понятия концентрации и вязкости. При данной молярной концентрации отношение принадлежащей к этой концентрации молярной доли к молярной доли насыщенности при той же температуре, называют концентрационным потенциалом C_p. Введенное авторами новое выражение вязкости η_p показывает отношение, имеющееся между вязкостью при данной концентрации и вязкостью при насыщенности при той же температуре. Пользуясь этими двумя величинами или выражениями для растворов нитрата натрия, а на основании данных предыдущих исследователей, и для растворов нитрата серебра изменение вязкости по мере изменения концентрации можно выразить нижеследующим простым показательным уравнением :

$$\eta_p = A \cdot \exp \cdot (B \cdot C_p),$$

где A и B являются константами.

C. V. SURYANARAYANA
V. K. VENKATESAN
Annamalai University, Annamalainagar, S. India

ÜBER DIE DERIVATIVE THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE VON TORFEN UND TORFBESTANDTEILEN

F. PAULIK und M. WELTNER

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest, und Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, Budapest—Veszprém)

Eingegangen am 1. August 1957*

Fast jeder modernen chemischen Aufarbeitungsweise der Kohle liegt die thermische Zersetzung der Kohlensubstanz zugrunde, weshalb die Kenntnis der chemischen und strukturellen Änderungen, denen die anorganischen und organischen Bestandteile der Kohle im Laufe der thermischen Behandlung unterliegen, vom Gesichtspunkt der Aufarbeitung von besonderer Wichtigkeit ist. Diese Frage beschäftigte bereits in der Vergangenheit viele Forscher. Sie waren bestrebt den Verlauf dieser thermischen Änderungen festzustellen und eine Theorie der thermischen Zersetzung der Kohle aufzustellen. In diesen Arbeiten wurden die verschiedensten Analysemethoden verwendet. Um den Verlauf und den Charakter dieser chemischen und thermischen Umwandlungen zu klären, wurde nicht bloß die Zusammensetzung der Kohle beim Erwärmen untersucht [7, 22], sondern auch das Volumen der sich entwickelnden Gase festgestellt [1], oder die Gewichtsänderung der Kohle [6, 28] bestimmt, und neuestens wurde auch die Differential-Thermoanalyse verwendet [33, 36].

Die chemischen Änderungen, die sich beim Erhitzen der Kohle abspielen, können wegen der beträchtlichen Gasentwicklung vielleicht am einfachsten mit der thermogravimetrischen Methode, also durch kontinuierliches Messen von Gewicht und Temperatur des Musters verfolgt werden. Die Anwendung dieser Methode brachte bereits bedeutende Forschungsresultate, und durch die Einführung der derivativen thermogravimetrischen Methode können auf diesem Gebiet noch weitere Resultate erzielt werden.

Die derivative thermogravimetrische Methode wurde von L. ERDEY, F. PAULIK und J. PAULIK ausgearbeitet [9]. Es konnte unter anderem durch die mit Kohle und weiteren pflanzlichen Brennstoffen durchgeführten Versuche bestätigt werden, daß die derivierende Thermowaage für die Durchführung von Untersuchungen dieser Art viel geeigneter ist, als die einfache Thermowaage. Mit der derivierenden Thermowaage läßt sich nämlich nicht bloß die thermogravimetrische Kurve, sondern auch deren derivierte Kurve bestimmen, welche eigentlich die Änderung der Geschwindigkeit der Gewichtsänderung während

*Vorgelegt von G. SCHAY am 22. November 1957

des Versuches veranschaulicht und deshalb viel genauer ist, als die underivierte Grundkurve. Auch gibt sie weiteren Aufschluß über die Kinetik der thermischen Zersetzung der Kohle.

Um unsere Hochöfen mit einem guten Hüttenkoks versehen zu können, wurde beschlossen, die Verkokungsprobleme unter besonderer Berücksichtigung der ungarischen verkokbaren Lias-Kohlen eingehend zu studieren. In unseren Forschungsarbeiten wollten wir uns vor allem der Methode der derivativen Thermogravimetrie bedienen. Da diese Analysemethode bisher in der Kohlenchemie noch nicht angewendet wurde, erschien es zweckmäßig, zuerst die thermische Zersetzung der Brennstoffe verschiedenen Inkohlungsgrades (Torf, Lignit, Braunkohle usw.) zu untersuchen, und erst im Besitz dieser Kenntnisse die Fragen der Verkokung zu behandeln. Es sollte daher vorerst der Torf untersucht werden.

Der Torf entstand aus der abgestorbenen Pflanzenwelt der Moore. Obzwar sich seine Entstehung sozusagen vor unseren Augen abspielt, wissen wir nur wenig über jene physikalischen und chemischen Veränderungen, die sich im Laufe der Torfbildung in den Stoffen der Pflanzenzelle abspielen. Es wird allgemein angenommen, daß Mikroorganismen bei der Entstehung des Torfes eine entscheidende Rolle spielen [31, 37] und den Stoff der Pflanzenzelle auf enzymatischem Wege zersetzen. Die Torfbildung wird außerdem noch durch weitere Umstände der Humifikation, wie Luft, Wärme, Licht, Wasser, in Wasser gelöste Salze usw. beeinflußt, doch messen diesen Faktoren einige Forscher größere, andere wieder nur kleinere Bedeutung zu.

Der Humifikationsvorgang kann auch als Inkohlung angesehen werden, da der Kohlenstoffgehalt des Torfes im Vergleich zu der organischen Zusammensetzung der ursprünglichen Pflanze im Laufe der Zeit ständig anwächst und sein Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt abnimmt, wobei der Stoff der Pflanzenzelle teils vollkommen zersetzt, teils zu organischen Verbindungen von komplizierter Struktur, zu Huminsäuren umgesetzt wird. Der von dem Stoff der pflanzlichen Zelle in vieler Hinsicht bereits abweichende Torf kann durch Extraktion in mehrere Bestandteile zerlegt werden.

Wasserlösliche Fraktionen: Die Torfe enthalten im allgemeinen in kleineren oder größeren Mengen (5—20%) Saccharide von niedrigem Polymerisationsgrad, die mit heißem Wasser aus dem Torf extrahiert werden können. Laut einiger Forscher [18] besteht der Extrakt aus Zucker, Aldo-Oxysäuren, Tanninsäuren usw., welche in erster Reihe aus Pektinen und Hemicellulose durch Hydrolyse entstanden.

Huminsäure: Sie bildet gewöhnlich die Hauptmenge (40—80%) des Torfes und kann durch verdünnte Laugen ausgelöst werden. Es wird allgemein angenommen [11, 34, 38], daß die Huminsäure hauptsächlich aus dem Ligninstoff der Pflanze entsteht, weshalb auch die chemische Struktur der beiden sehr ähnlich ist. Bei der Humifikation des Lignins spielt sowohl die enzymatische

Wirkung der Mikroorganismen, wie auch Hydrolyse, Oxydation, bzw. Reduktion und Kondensation eine Rolle.

Bitumen: Einige Torfarten enthalten in bedeutenden Mengen (1—15%) Bitumen, dessen Zusammensetzung laut Literaturangaben [29, 39] folgende ist: gesättigte und ungesättigte aliphatische Säuren und Oxysäuren, bzw. Alkohole, verharzte aromatische Säuren und deren Ester mit 25—30 Kohlenstoffatomen, ferner gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 30—35 Kohlenstoffatomen.

Pflanzliche Rückstände: Nach der Extraktion obiger Fraktionen bleibt stets noch ein wenig (5—15%) Pflanzen-Faserstoff, Cellulose und Lignin zurück, auf welche sich die Humifikation noch nicht erstreckt hat, weshalb auch ihre Zusammensetzung nur wenig Änderung erlitt.

Es konnte angenommen werden, daß sich auch die thermischen Eigenschaften des Torfes durch die verschiedenen Umwandlungen ändern, wodurch es ermöglicht sein würde, aus den Resultaten der derivativen thermogravimetrischen Analyse auf die Zusammensetzung des betreffenden Torfes oder auf den Vertorfungsgrad (Inkohlungsgrad) zu folgern. Es wurden daher vier Torfe verschiedener Herkunft und deren isolierbare Bestandteile in Stickstoff-Atmosphäre einer derivativen thermogravimetrischen Analyse unterworfen. Es wurden weiter zwecks Vergleich auch die thermischen Eigenschaften von einigen faserbildenden und anderen akzessorischen Pflanzenbestandteilen untersucht.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden mit der von L. Erdey, F. Paulik und J. Paulik konstruierten derivativen Thermowaage ausgeführt [42]. Es soll hier von der Beschreibung des Apparates und dessen Arbeitsweise Abstand genommen werden, da darüber die angeführte Mitteilung ausführlich Aufschluß gibt.

Es wurden Torfmuster verschiedener Abstammung, namentlich aus Kalocsa, Hanság, Nádasdladány und Feketebézsény, ferner aus diesen isolierbare Huminsäure, huminsäurefreier Rückstand und Bitumen (aus dem Kalocsaer Torf) untersucht. Die letzteren Torfbestandteile isolierte schon früher im Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie Fräulein M. Weltner aus den entsprechenden Torfen [41].

Da der wasserlösliche Anteil vor der Extraktion der einzelnen Torfkomponenten nicht ausgelaugt wurde, konnte dieser keiner Thermoanalyse unterworfen werden. Mit einem Benzol-Alkohol-Gemisch von 1 : 1 ließ sich beim Siedepunkt des Lösungsmittels 1,5% Torfbitumen aus dem Torf aus Kalocsa extrahieren. Die Gewinnung der Huminsäure aus den Torfen erfolgte durch wiederholtes zweistündiges Kochen in 1%iger Natriumhydroxydlösung. Man filtrierte den pflanzlichen Rückstand, fällte aus dem Filtrat die Huminsäuren mit Salzsäure, dekantierte, filtrierte und trocknete. Auf die organische Substanz der Torfe berechnet erhielt man aus dem Hanságer Torf 18,9%, aus dem aus Feketebézsény 53,9%, aus dem Nádasdladányer 63,5% und aus dem Kalocsaer 42,2% wasser- und aschefreie Huminsäure. Nach der Extraktion des Bitumens und der Huminsäure blieb, ebenfalls auf die organische Substanz des Torfes berechnet beim Hanságer Torf 6,7%, beim Feketebézsényer 7,2%, beim Nádasdladányer 5,7% und beim Kalocsaer 3,5% wasser- und aschefreier pflanzlicher Rückstand zurück.

Die ausführlichen Analysedaten (Kurzanalyse und Elementaranalyse) der betreffenden Stoffe können aus dem angeführten Bericht [41] des Institutes entnommen werden. Orientierungshalber soll hier nur der auf wasser- und aschefreie Substanz bezogene Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt verglichen werden (Tabelle I).

Tabelle I

Torf

	Hanságer	Feketebézsényer	Nádasdladányer	Kalocsaer
C-Gehalt %	56,26	57,61	58,08	60,66
H-Gehalt %	7,25	6,54	5,75	5,51
N-Gehalt %	2,33	2,49	3,15	3,71

In der Reihe weist das Anwachsen des Kohlenstoffgehaltes und das Abnehmen des Wasserstoffgehaltes auf einen ansteigenden Vertorfungsgrad (Inkohlungsgrad) hin.

Tabelle II

Huminsäure

	Hanságer	Feketebézsényer	Nádasdladányer	Kalocsaer
C-Gehalt %	60,16	59,68	60,30	64,28
H-Gehalt %	6,74	6,34	6,22	5,33
N-Gehalt %	2,10	8,78	2,50	3,61

Der Kohlenstoffgehalt der aus den ersten drei Torfen erhaltenen Huminsäuren ist fast identisch, der des Kalocsaer Torfes höher. (Tabelle II) Der Wasserstoffgehalt nimmt auch hier mit ansteigendem Inkohlungsgrad ab. Die Zusammensetzung der organischen Substanz des nach der Extraktion der Huminsäure verbliebenen pflanzlichen Rückstandes ist in Tabelle III. angegeben.

Tabelle III

Pflanzlicher Rückstand

	Hanságer	Feketebézsényer	Nádasdladányer	Kalocsaer
C-Gehalt %	46,58	49,14	63,76	56,76
H-Gehalt %	5,63	5,69	7,38	6,14
N-Gehalt %	0,30	0,89	1,16	1,94

Der pflanzliche Rückstand besteht im wesentlichen aus Cellulose und Lignin. Seine Elementarzusammensetzung ändert sich nach dem Verhältnis dieser Stoffe. Die Cellulose besitzt einen theoretischen Kohlenstoffgehalt von 44,44% und einen Wasserstoffgehalt von 6,17%. Die Zusammensetzung des Lignins schwankt laut Literaturangaben zwischen 60—66% Kohlenstoff- und 5,2—6,2% Wasserstoffgehalt. Demzufolge wird die Zusammensetzung der Cellulose am ehesten vom pflanzlichen Rückstand des Hanságer, und die des Lignins vom Nádasdladányer Torf angenähert.

Das Ligninpräparat, dessen Thermogramm in Abb. 7 gezeigt wird, wurde im Kolloidchemischen Institut der L. Eötvös Universität aus Roggenstroh erzeugt. Nach der Extraktion der Harze und Wachse mit einem Alkohol—Benzol-Gemisch im Verhältnis von 1 : 1, wurde das Präparat durch Behandlung mit 2%igem, in Alkohol—Wasser (6 : 4) gelöstem Natriumhydroxyd

erhalten. Ausführliche Daten über die Erzeugung des Präparates und dessen kolloidchemische Eigenschaften sind einer Mitteilung von BUZÁGH und TAR [5] zu entnehmen.

Zwecks Vergleich und Vollständigkeit wurde von den verschiedenen akzessorischen pflanzlichen Bestandteilen auch von Rübenzucker, Kartoffelstärke, Baumwollcellulose, Fichtenharz (Kolophonium), Tannin und Glutenin je ein Thermogramm aufgenommen.

Für die derivativ-thermogravimetrische Analyse wurde gewöhnlich eine Menge von etwa 1 g in einen für die Bestimmung des Flüchtigen-Gehaltes der Kohle gebräuchlichen Roseschen unglasierten Porzellantiegel von 36 mm Höhe, 50 mm oberem und 20 mm unterem Durchmesser eingewogen, welcher während der Analyse mit einem Porzellandeckel abgedeckt war. Der auf die Thermowaage gestellte Tiegel wurde mit einem Quarzbecher abgedeckt, unter welchen Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 15 Lit./St. eingeleitet wurde. Die Sauerstoff-Spuren wurden mittels glühender Aktivkohle aus dem Stickstoff-Gasstrom entfernt. Die Menge des durchgeleiteten Stickstoffes wurde mit einem Differential-Manometer gemessen. Die Aufheizungsgeschwindigkeit des Ofens wurde auf 3°/Min. eingestellt.

Die Versuchsergebnisse sind aus den Abbildungen ersichtlich. In Abb. 1 wird, zum Unterschied von den übrigen Torfen, für den Feketebézsényer Torf außer der derivativ-thermogravimetrischen Kurve (DTG) auch die thermogravimetrische Kurve (TG) angegeben. Wie bekannt, gibt letztere die Gewichtsänderung (mg) des Musters, die erstere hingegen die Geschwindigkeitsänderung der Gewichtsänderung (Galvanometerausschlag) in Funktion der Temperatur (°C) an.

Die durch den Skalenwert 100 gezogene horizontale Strichellinie in Abb. 1 gibt den Durchschnittswert der Gewichtsverringerungsgeschwindigkeit in % an. Dieser Wert wurde für jeden der untersuchten Stoffe berechnet und in das DTG-Diagramm eingetragen. Die Berechnung erfolgte durch Mittelbildung aus den abgelesenen Galvanometerausschlag-Werten. Der erhaltene durchschnittliche Galvanometerausschlag wurde als 100% bezeichnet. Die Berechnung der durchschnittlichen Gewichtsabnahme-Geschwindigkeit hielten wir deshalb als angebracht, da uns dadurch eine solche Wertzahl zur Verfügung stand, die von der Größe des eingemessenen Musters und der erfolgten Gewichtsabnahme, oder von der Empfindlichkeit der Derivierungseinrichtung und des verwendeten Galvanometers vollkommen unabhängig ist. Mit Hilfe dieser Wertzahl konnten die verschiedenen DTG-Kurven sowohl zwecks Darstellung als auch zum gegenseitigen Vergleich auf einen gemeinsamen Nenner gebracht werden. Wie aus Tabellen IV und V ersichtlich, ermöglicht diese Wertzahl auch eine tabellare Zusammenfassung der Versuchsresultate für Fälle, in denen die Kurven nicht angegeben werden. In den Tabellen werden die den charakteristischen Maximal- bzw. Minimalwerten der Kurven entsprechenden Temperaturen und die Höhen der Höchst- und Mindestwerte in % der durchschnittlichen Gewichtsabnahme-Geschwindigkeit angegeben. Wir waren der Ansicht, daß die für die einzelnen charakteristischen Temperaturen (und besonders für die unterstrichenen) angegebenen perzentuellen Werte kennzeichnend für die thermischen Eigenschaften der einzelnen Muster sind, und auch als Stützpunkt für die Selektivität der thermischen Zersetzung dienen können, da sich um so höhere perzentuelle Werte für die Höhen der verschiedenen Spitzen ergeben, in je engerem Temperaturabschnitt die Zersetzung erfolgt.

Die derivative Thermogravimetrie eignet sich auch für die Durchführung von Immediatanalysen. Die Minimalwerte der DTG-Kurven geben nämlich jene Temperaturen an, bei welchen z. B. die Wasserabgabe praktisch beendet ist, bzw. die Gasentwicklung beginnt. Werden diese Temperaturwerte auf die TG-Kurven übertragen, so können die der Berechnung zugrunde liegenden Gewichtsdifferenzen ohne Schwierigkeit bestimmt werden. Die eindeutige Bestimmung des Gewichtes von Flüchtigem und Koks, also jener Temperatur, bei der die trockene Destillation der untersuchten Muster als beendet zu betrachten ist, kann aber auf Schwierigkeiten stoßen. Wie nämlich auch aus den Thermogrammen ersichtlich, nimmt das Gewicht des erhitzten Kokses selbst in dem Temperaturbereich um 1000° C noch wegen der thermischen Zersetzung teils der Aschenbildner, teils des Kokses ständig ab. Da in Bezug auf diese Temperatur noch kein einheitlich angenommenes Abkommen besteht, wurde hier, zwar willkürlich, doch unter Berücksichtigung verschiedener Gesichtspunkte, der bis 900° C gemessene Gewichtsverlust des Musters (bei Abzug der Feuchtigkeit) als Flüchtiges, und der an dieser Temperatur gemessene Destillationsrückstand als Koks angesehen. Da mit Ausnahme der Abbildungen 1, 9 und 10 die TG-Kurven nicht angeführt werden, hielten wir es als zweckmäßig, die Resultate unserer gravimetrischen Bestimmungen in Tabellen zusammenzufassen. In Tabelle VI sind die Wasser- und Aschegehalte der untersuchten Muster auf lufttrockene Substanz, ihre Gehalte an Flüchtigen und an Fixkarbon auf wasser- und aschefreie Substanz berechnet in Prozenten angegeben.

Unsere Resultate wurden mit früheren Ergebnissen anderer Forscher verglichen, die die thermische Zersetzung der Kohlen und pflanzlichen Substanzen mit anderen Methoden untersuchten. Bei unserem gegenwärtigen Studium waren uns in erster Linie die von IVANOV [18] erhaltenen Resultate über die thermische Zersetzung von Spagnum-Moostorf und dessen Bestandteile behilflich. IVANOV ging so vor, daß er den vollständig wasserfreien Torf bzw. dessen Bestand-

Tabelle IV

	Torf		Huminsäure		Pflanzlicher Rückstand	
	Maximale—Minimale		Maximale—Minimale		Maximale—Minimale	
	Temperatur	Höhe	Temperatur	Höhe	Temperatur	Höhe
	°C	%	°C	%	°C	%
Hanságer	*90*	*320*				
	130	230	110	110	100	170
	180	*300*	180	30	190	20
	240	190	260	170	*310*	*650*
	280	*240*	*360*	*600*	420	125
	320	195	*420*	*290*	550	25
	340	*275*	490	145	740	75
	380	140	600	65		
	400	180				
	450	90				
	600	40				
Feketebézsényer	110	180	110	85	100	130
	210	60	170	20	200	15
	300	*410*	250	240	*340*	*550*
	330	270	*340*	*380*	420	120
	350	*400*	*420*	*370*	550	50
	400	180	490	125	850	150
	450	125	600	30		
	600	50				
Nádasdladányer	110	280	110	80	100	180
	220	50	190	40	180	50
	310	*215*	270	200	*320*	*450*
	330	200	*350*	*320*	410	105
	350	*250*	*400*	*370*	550	60
	420	180	520	90	800	250
	460	140	600	40		
	600	60				
Kalocsaer	120	310	100	85	100	155
	220	80	180	30	190	40
	280	200	270	140	*310*	*400*
	300	180	*370*	*430*	400	140
	350	*275*	*400*	*460*	550	60
	390	210	530	100	780	210
	460	170	600	65		
	600	55				

Tabelle V

	Maximale—Minimale			Maximale—Minimale	
	Temperatur	Höhe		Temperatur	Höhe
	°C	%		°C	%
Torfbitumen	100	85	Saccharose	170	40
	210	40		*220*	*2000*
	460	*650*		450	30
	620	10			
Strohlignin	70	70	Kartoffelstärke	90	400
	120	40		220	30
	200	*210*		*280*	*2100*
	290	*440*		450	40
	350	*600*	Baumwollcellulose	80	200
	400	100		220	20
	550	20		*300*	*1800*
				500	50
Fichtenharz	150	100	Weizenglutenin	80	130
	320	*2200*		150	10
	450	50		*250*	*500*
Tannin	80	550		290	350
	180	20		410	70
	260	*2100*		550	10
	300	*1600*			
	350	100			

teile satzweise, mit je 25° C ansteigender Temperatur im Vakuum aufheizte, und die Zusammensetzung der durch die Zersetzung erhaltenen flüssigen und gasförmigen Produkte für jeden Abschnitt bestimmte. Seine Resultate werden, ein wenig umgruppiert und teils umgerechnet, unseren DTG-Kurven ähnlich in Abbildungen 5 und 6 graphisch dargestellt. Die in dem oberen Teil der Abbildungen befindlichen Kurven zeigen die Gewichtsänderung (Gewichtsprozent) des gebildeten Wassers, Teeres und Gesamtgases in Funktion der Zeit, ferner ihre Summenkurve, die erwartungsgemäß mit unseren DTG-Kurven übereinstimmen oder wenigstens diesen ähnlich sein mußte, falls die thermische Zersetzung der von uns untersuchten Torfe und Torfbestandteile ähnlich verläuft. In dem unteren Teil der Abbildungen wurde die Gewichtsprozent-Temperatur-Funktion der einzelnen gasförmigen Nebenprodukte (die Summe von Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff), ferner der Essigsäure und des Phenols dargestellt, um aus deren relativen Mengen ein Bild über den Charakter der sich bei verschiedenen Temperaturen abspielenden Zersetzung zu erhalten.

In der Zwischenzeit wurde die Methode der derivativen Thermogravimetrie von L. Erdey, F. Paulik und J. Paulik weiterentwickelt [27, 43], und eine Thermowaage von neuem Typ konstruiert, mit deren Hilfe der thermogravimetrischen (TG) und der derivativen thermogravimetrischen (DTG) Analyse gleichzeitig auch die Differential-Thermoanalyse (DTA) aus einem einzigen Muster vorgenommen werden kann. Dieser Apparat wurde Derivatograph genannt.

Tabelle VIa

		Hanság	Feketebézsényer	Nádasdladányer	Kalocsaer
Torf	Feuchtigkeit	25,0	16,4	15,5	14,1
	Asche	34,1	10,4	3,1	7,5
	Flüchtiges	74,5	71,4	61,2	60,1
	Fixkarbon	25,5	28,6	38,8	39,9
Huminsäure	Feuchtigkeit	3,4	3,7	4,7	4,4
	Asche	38,7	5,2	9,0	3,8
	Flüchtiges	61,6	60,5	60,0	55,9
	Fixkarbon	38,4	39,5	40,0	44,1
Pflanzlicher Rückstand	Feuchtigkeit	8,1	7,3	8,1	9,1
	Asche	13,4	17,1	32,8	20,3
	Flüchtiges	78,6	77,6	76,5	68,0
	Fixkarbon	21,4	22,4	23,5	32,0

Laut Erfahrung treten bei der thermischen Zersetzung von Holz, Torf und Kohle außer den endothermen Vorgängen auch exotherme Reaktionen auf. Es wurde deshalb ergänzungsweise einerseits Fichtenholz (Abb. 9), andererseits Torf aus Feketebézsény (Abb. 10) einer derivatographischen Analyse unterworfen. Von der gleichzeitigen Bestimmung teils der Temperaturänderung des Musters, teils seiner Gewichtsänderung und der Geschwindigkeit seiner Gewichtsänderung konnten nämlich weitere wertvolle Aufschlüsse über den Mechanismus der thermischen Zersetzung von Holz und Kohle erwartet werden. Die Bestimmung erfolgte ebenfalls in Stickstoff-Gasatmosphäre bei einer Anheizungsgeschwindigkeit von 10°/Min.

Tabelle VIb

	Feuchtigkeit	Asche	Flüchtiges*	Fixcarbon*
	%	%	%	%
Torfbitumen	4,3	—	88,9	11,1
Strohlignin	4,9	—	67,5	32,5
Fichtenharz	1,1	—	99,5	0,5
Tannin	9,9	—	70,6	29,4
Zucker (Saccharose)	1,5	—	76,6	23,4
Kartoffelstärke	13,0	—	75,7	24,3
Baumwollcellulose	6,2	—	76,5	23,5
Weizenglutenin	7,6	—	68,9	31,1

* (Auf wasser- und aschefreie Substanz berechnet)

Versuchsergebnisse

Unsere Versuchsergebnisse über den Torf von Feketebézsény sind aus Abb. 1 ersichtlich. Aus dem Derivatogramm wird klar, daß mit Hilfe einer einzigen, im Stickstoffgasstrom ausgeführten, derivativen thermogravimetrischen Analyse der Wasser- und Flüchtige-Gehalt des Torfes, und durch drauf-

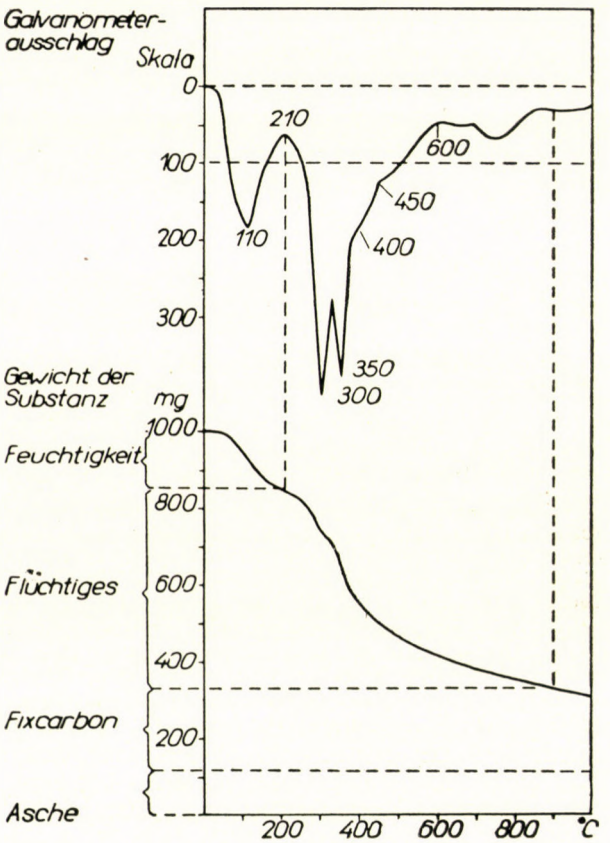


Abb. 1. Torf von Feketebézsény

folgende Veraschung des Stoffes in Gegenwart von Luft auch der Asche- und Fixcarbongehalt bestimmt werden kann. Wir sind der Meinung, daß das Derivatogramm auch einen überzeugenden Beweis für die große Auflösungsfähigkeit der derivativen Thermowaage liefert. Würde man nämlich bloß die thermogravimetrische Kurve der Substanz bestimmen, könnten die charakteristischen Temperaturwerte, die von der DTG-Kurve eindeutig angegeben werden, nicht mit Sicherheit an der TG-Kurve aufgefunden werden. Es kann weiter festgestellt werden, daß man nur ein flüchtiges Bild über den ganzen Verlauf der

Änderungen erhalten würde, wenn unsere Kenntnisse bloß auf die TG-Kurve beschränkt wären.

Der Wasser-, Asche-, Flüchtige- und Fixkarbongehalt sämtlicher Muster wurde in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise bestimmt. Wie bereits im Vorangehenden, in Verbindung mit den Resultaten der Elementaranalyse erwähnt, nimmt der Vertorfungsgrad (Inkohlungsgrad) der einzelnen Torfe bzw. der Torfkomponenten in der Reihenfolge Hanságer, Feketebézsényer, Nádasdladányer und Kalocsaer Torf zu (Tabellen I und II). Bei Annahme einer solchen Reihenfolge kann festgestellt werden, daß der Flüchtige-Gehalt unserer Muster mit zunehmendem Inkohlungsgrad abnimmt, und ihr Fixkarbongehalt steigt, wie dies auch durch Tabelle VI bezeugt wird. Es besteht, mit anderen Worten, ein linearer Zusammenhang zwischen dem Flüchtige-Gehalt und dem Sauerstoffgehalt, bzw. dem Wasserstoffgehalt der untersuchten Muster. Diesen Zusammenhang spiegelt auch der Befund wieder, daß der Flüchtige-Gehalt des Torfes (durchschnittlich 66,8%) zwischen dem der an Sauerstoff verhältnismäßig armen Huminsäure (durchschnittlich 59,5%) und dem des sauerstoffreichen pflanzlichen Rückstandes liegt (größtenteils Cellulose, durchschnittlich 75,0%), aus deren Gemisch letzterer besteht. Dieselbe Regelmäßigkeit kann auch im Falle der Saccharide (Cellulose, Stärke, Zucker, durchschnittlich 76,3%), des Lignins (67,5%) und des Tannins (70,6%) beobachtet werden. Diese Regelmäßigkeit erstreckt sich nicht auf Torfbitumen und Fichtenharz, da diese, wie später gezeigt wird, nach schwacher Zersetzung abdestillieren.

In Abb. 2 werden bloß die DTG-Kurven der untersuchten vier Torfmuster angeführt. Es können bereits auf den ersten Blick drei gesonderte Phasen der Umwandlung an den Kurven unterschieden werden: das Entweichen des adsorbierten Wassers, und die Haupt- und Nebenperiode der thermischen Zersetzung.

Die großen, zwischen 20 und 210—250° befindlichen Höchstwerte der Kurven zeugen von dem hohen Wassergehalt der Muster. Das Wasser entwich, mit Ausnahme des Hanságer Torfes, bei 110° mit maximaler Geschwindigkeit. Da der beträchtlichste Teil der von diesen Höchstwerten begrenzten Gebiete in das Temperaturgebiet zwischen 100 und 200° der Thermogramme fällt, ist anzunehmen, daß die Muster einen wesentlichen Teil ihres Wassergehaltes in kolloidaler Form gebunden hielten. Diese Annahme wird auch durch das doppelte Wassermaximum des Hanságer Torfes bestätigt. Das auf zwei Arten, durch Oberflächenadsorption und durch kolloidale Kräfte gebundene Wasser entweicht nämlich hier etwas getrennt, u. zw. das erste bei 90° und das zweite bei 170° mit maximaler Geschwindigkeit. Wie bekannt, verfügt der Torf über eine äußerst große innere, aktive Oberfläche. Unsere Resultate stehen damit im Einklang.

Laut des Thermogrammes beginnt die thermische Zersetzung unserer Torfe bereits bei 200° und ist bei 600° praktisch beendet. Was sich mit der

organischen Substanz des Torfes in diesem Temperaturabschnitt ereignet, kann nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Die pyrogene Zersetzung organischer Verbindungen, und besonders die von verwickelten Substanzen, wie auch

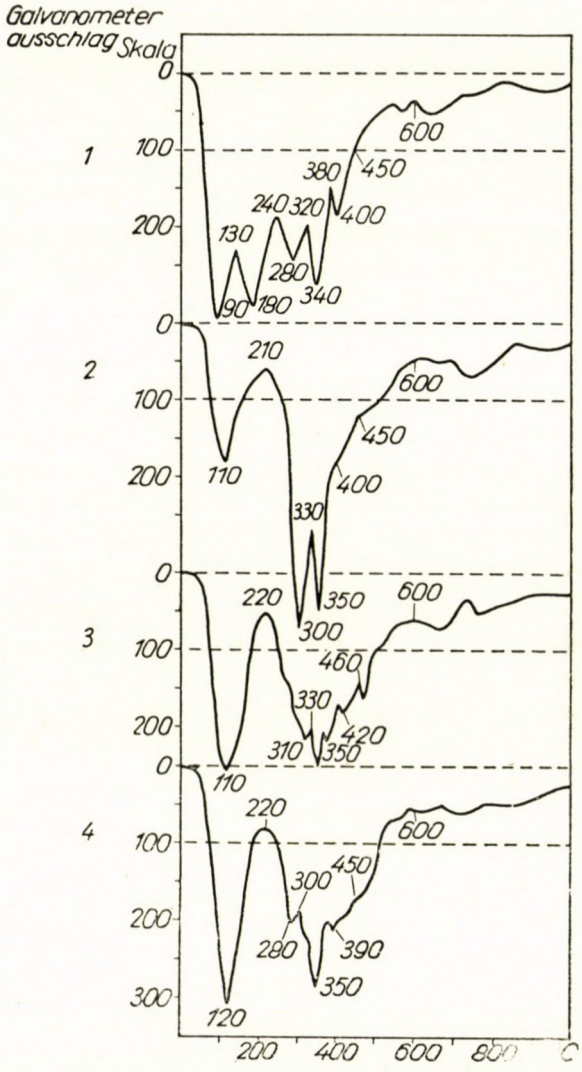


Abb. 2. Torf von Hanság (1), Feketebézsény (2), Nádasdladány (3) und Kalocsa (4)

der Torf, ist nur wenig geklärt. Man kann sich jedoch einiger Beobachtungen und Theorien bedienen, die als Stützpunkte für das Studium des Zersetzungsmechanismus der Torfe geeignet sind.

Es kann z. B. angenommen werden, daß die im Torf zurückgebliebenen Polysaccharide bereits in niedrigeren Temperaturbereichen durch die kataly-

tische Wirkung von organischen Säuren oder auf Einwirkung des vorhandenen oder gebildeten Wassers hydrolysieren. Es erfolgt eine Decarboxylisierung und Anhydridbildung. Wie bekannt, werden Acetyl-, Methyl- und Methoxygruppen

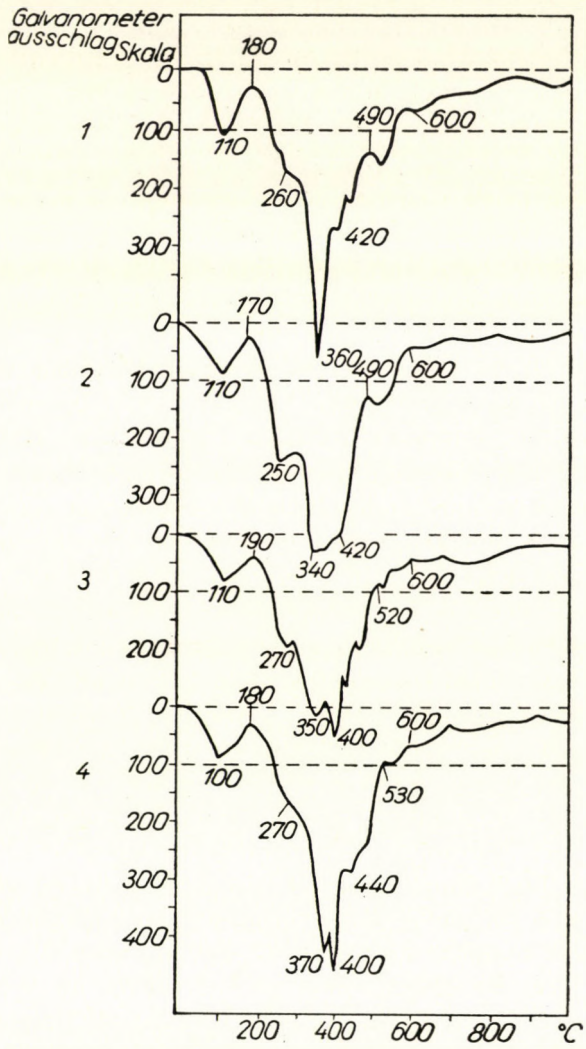


Abb. 3. Huminsäure. 1. Hanság, 2. Feketebézsény, 3. Nádasdladány, 4. Kalocsa

leicht von aliphatischen und aromatischen Molekeln abgespaltet. Über jene Frage, bei welchen Bindungstypen die Molekel am leichtesten aufgespaltet wird, und welche Bindungsarten thermostabil sind, gibt die Theorie der Elektronenaffinität Aufschluß.

Es ist ferner bekannt, daß Makromolekeln auf thermische Einwirkung nicht sofort in ihre Elemente oder in Molekeln von nur wenig Kohlenstoffatomen

aufgespaltet werden, sondern daß sich einige ihrer Bindungen nur vorübergehend spalten, und sich durch Kondensation und Polymerisation neue, thermostabilere Verbindungen aus den Spaltprodukten bilden, die bei höheren Temperaturen von neuem ähnlichen Umwandlungen ausgesetzt sind. Dieser Vorgang wird Isomerisation genannt. Bei der Isomerisation gilt als allgemeine Regel, daß die organischen Bindungen und die einzelnen Gruppen und Radikale auf Einwirkung von Wärme innerhalb der Molekel bestrebt sind, solche Stellung einzunehmen, die ihnen unter den veränderten chemisch-physikalischen Umständen die höchste Stabilität gewährt. Dies bedeutet meist auch gleichzeitig, daß der Aufbau der entstandenen Übergangsprodukte ständig einfacher wird.

In dieser zweiten Phase der Zersetzung treten neue pyrogene Reaktionsarten in den Vordergrund. Es konnte beobachtet werden, daß im allgemeinen die aromatischen Verbindungen stabiler sind als die aliphatischen. Wenn sich also in der Zersetzung Gelegenheit bietet, bilden sich aus den Zersetzungsprodukten Aromaten. Im Sinne der Theorie der freien Radikale werden aber die aliphatischen Kohlenwasserstoffe in Kettenreaktionen weiter gespaltet. Laut der Theorie bilden sich im Laufe der Zersetzung primär freie Radikale (z. B. H^-, CH_3^-, $CH_3—CH_2^-$). Wenn diese an noch unzersetzte Molekeln stoßen, spalten sie von diesen Wasserstoffatome ab, und es bilden sich neue freie Radikale, bzw. gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit kürzeren Kohlenstoffketten. Tatsächlich befinden sich unter den Produkten der trockenen Destillation, besonders bei höheren Temperaturen, Wasserstoff und gesättigte bzw. ungesättigte Kohlenwasserstoffe von geringer Kohlenstoffatomzahl.

Über die Art der bei dem thermischen Zerfall des Torfes sich tatsächlich abspielenden Reaktionen gibt vielleicht die Analyse der bei der trockenen Destillation anfallenden Nebenprodukte den meisten Aufschluß. Aus dem Vorhandensein oder der Abwesenheit der einzelnen Zersetzungsprodukte im Destillat (H_2O, CO_2, CO, H_2O, Phenol, Essigsäure usw.) kann nämlich auf die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Zersetzungsvorgangs geschlossen werden, während ein anderer ausgeschlossen wird. Das Problem der thermischen Zersetzung der Torfes wurde auf dieser Basis von zahlreichen Forschern behandelt [3, 17]. IVANOV [18] untersuchte eingehend die bei der trockenen Destillation des Sphagnum-Moostorfes und seiner Bestandteile erhaltenen Zersetungsprodukte. Seine Versuchsresultate wurden in den Abbildungen 5 und 6 unseren DTG-Kurven ähnlich dargestellt. Obzwar die von ihm untersuchte Substanz, ferner Zweck, Methode und Umstände vollkommen verschieden von denen unserer derivativen thermogravimetrischen Untersuchungen waren, zeigen die Resultate unerwarteterweise eine Anzahl übereinstimmender Merkmale.

Aus unseren Thermogrammen ist ersichtlich, daß sich die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes selbst in der Hauptperiode (200—600°) der thermischen Zersetzung der untersuchten Torfe periodisch änderte, und die DTG-Kurve kann in mehrere Abschnitte aufgeteilt werden. In der Reihenfolge der Kurven

befindet sich der erste Abschnitt der Zersetzung in dem Temperaturintervall 240—320, 210—330, 220—330 bzw. 220—300°, und maximale Zersetzungs-

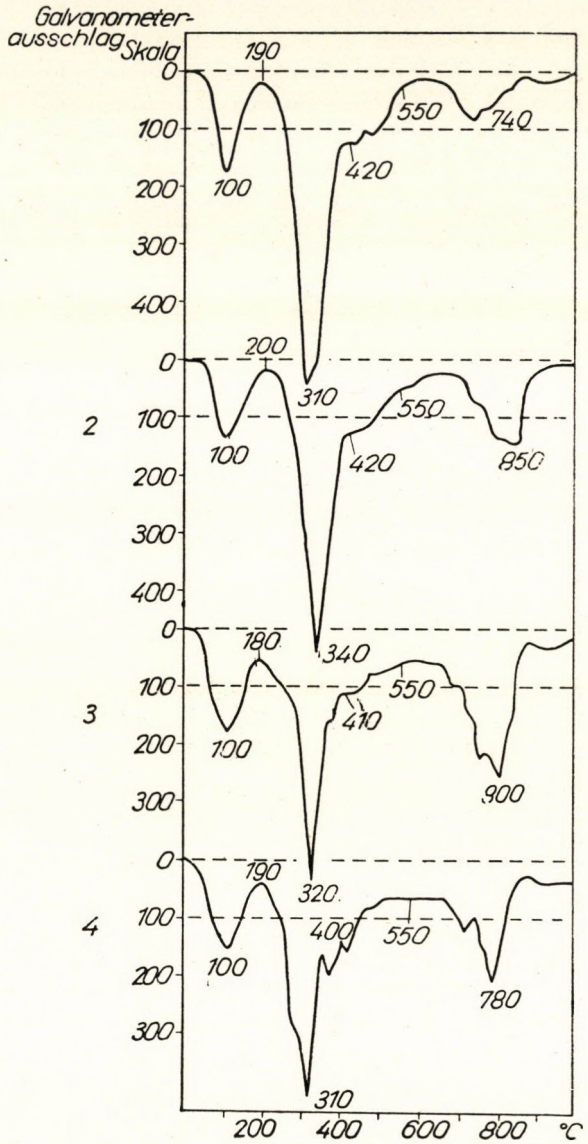


Abb. 4. Pflanzlicher Rückstand. 1. Hanság, 2. Feketebézsény, 3. Nádasdladány, 4. Kalocsa

geschwindigkeiten konnten bei 280, 300, 310 bzw. bei 280° beobachtet werden. Vermutlich wird die in diesem Intervall stattfindende Gewichtsveränderung in erster Linie durch die heftige Zersetzung des Cellulose-, eventuell auch Hemicellulosegehaltes des pflanzlichen Rückstandes und dessen Hydrolyse-

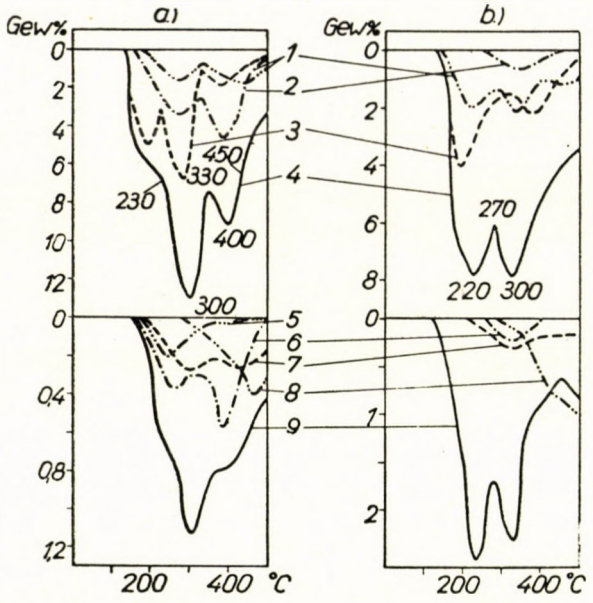


Abb. 5. (IVANOV.) a) Torf, b) Huminsäure. 1. Gas, 2. Teer, 3. Wasser, 4. gesamter Gewichtsverlust, 5. Essigsäure, 6. Phenol, 7. Kohlenoxyd, 8. Kohlenwasserstoff + Wasserstoff, 9. Kohlendioxyd

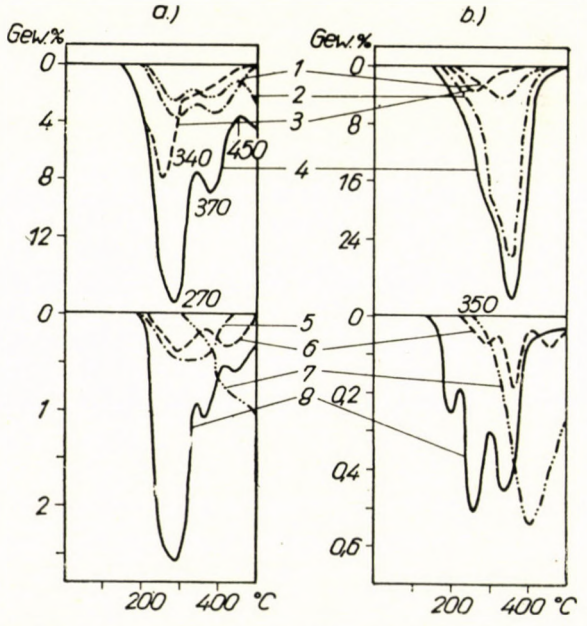


Abb 6. (IVANOV.) a) Pflanzlicher Rückstand, b) Bitumen. 1. Gas, 2. Teer, 3. Wasser, 4. gesamter Gewichtsverlust, 5. Phenol, 6. Kohlenoxyd, 7. Kohlenwasserstoff + Wasserstoff, 8. Kohlendioxyd

produkte von kleinerem Molekulargewicht (wasserlöslicher Teil: Zucker und verwandte Stoffe) verursacht. Diese Annahme wird auch durch den Umstand bestätigt, daß die aus dem Torf erhaltene Huminsäure (Abb. 3), das reine

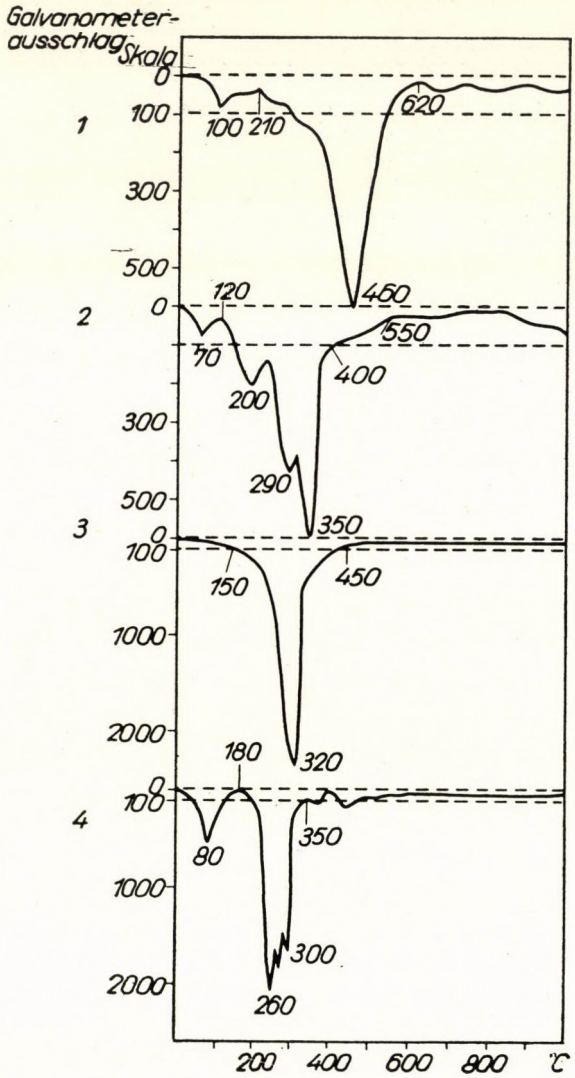


Abb. 7. 1. Torfbitumen, 2. Roggenstroh-Lignin, 3. Fichtenharz, 4. Tannin

Lignin und das Bitumen (Abb. 7) in diesem Temperaturbereich nur mäßig zersetzt werden, während der pflanzliche Rückstand (Abb. 4), der untersuchte Zucker, die Stärke und die Cellulose (Abb. 8) eben in diesem Temperaturintervall ein Zersetzungsmaximum aufweisen.

Verständlicherweise besitzen Kohlenhydrate eine niedrige Zersetzungstemperatur. Sie enthalten relativ viel Sauerstoff, und wie bekannt, liegt die Zersetzungstemperatur einer organischen Verbindung um so niedriger, je reicher sie an Sauerstoff ist. Zu Beginn bilden sich in erster Linie sauerstoffreiche

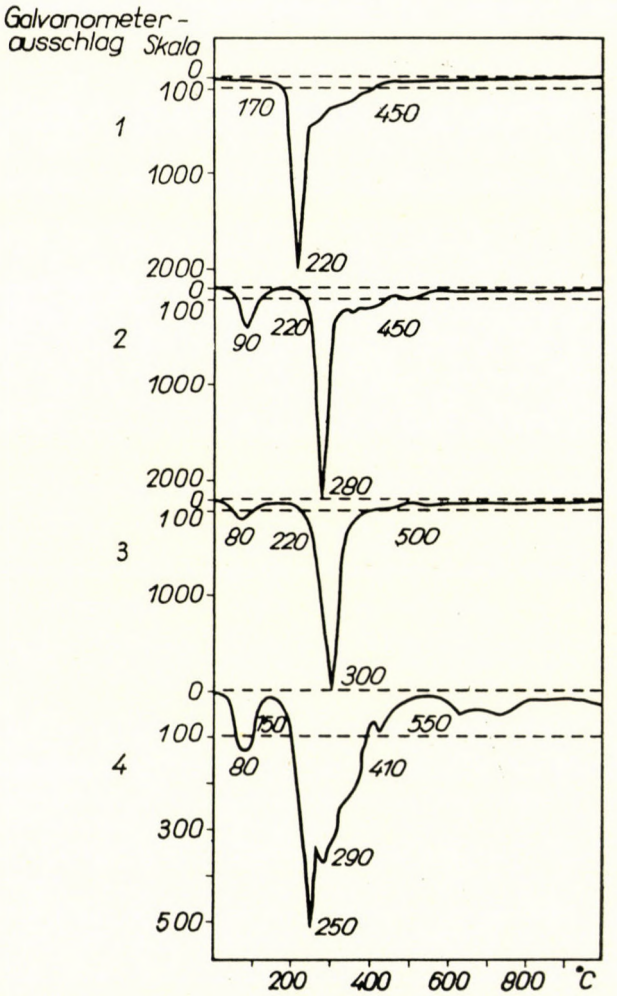


Abb. 8. 1. Zucker, 2 Stärke, 3. Cellulose, 4. Weizenglutenin

Destillationsprodukte (Kohlendioxyd, Wasser). Dieser Befund wurde von mehreren Forschern [3, 30] für Mineralkohle auch durch Versuche bestätigt. Die bei der Alkoholbildung vorhandenen Hydroxyl-Radikale besitzen eine besonders schwache Thermostabilität, und neigen dazu, unter Austritt von Wasser, Äther- und Anhydridbindungen zu bilden [35]. Dies ist der Grund, weshalb zuerst Wasser bei der thermischen Zersetzung von Kohlenhydraten als De-

stillat erscheint (Abb. 5*a* und 6*a*). Auf Einwirkung des Wassers wird wahrscheinlich ein Teil der Cellulosemolekeln hydrolysiert. Zunächst tritt Kohlendioxydentwickelung auf (Abb. 6*a*), was zu weiterem Sauerstoffverlust führt. Die Cellulose bewahrt aber merkwürdigerweise selbst bei 250° ihre orientierte Struktur. Dies wurde von BRUSSETT [4] gelegentlich seiner röntgenographischen Untersuchungen von auf höhere Temperaturen erhitzte Cellulose beobachtet. Er fand, daß die orientierte, mizellare Struktur der Cellulose über 280° zusammenbricht. Diese Temperatur fällt mit jenen der großen Zersetzungshöchstwerte der Polysaccharide zusammen (laut unseren Beobachtungen 300°, laut Bestimmung anderer Forscher mittels trockener Destillation 280—300° [8, 21, 23]), und die Zersetzung wird auch ebenda exotherm, ein Umstand, den wir für sehr bemerkenswert finden.

Laut unseren Versuchen verläuft die oben beschriebene Zersetzung der Kohlenhydrate bei um so niedrigerer Temperatur, je niedriger der Polymerisationsgrad der Polysaccharide ist. Für Zucker liegt der Höchstwert des Gewichtsverlustes bei 220° (Abb. 8). Dies steht mit der Beobachtung von IVANOV im Einklang, daß die Zersetzungstemperatur der vom Torf isolierten wasserlöslichen Fraktion (überwiegend Zucker) bei 200° liegt. Ähnliche Daten finden sich auch in der Literatur [26].

Auf Grund des Gesagten und der aufgenommenen DTG-Kurven kann mit großer Wahrscheinlichkeit über den pflanzlichen Rückstand unserer Torfe ausgesagt werden, daß dieser hautpsächlich aus Cellulose besteht und nur das Thermogramm des Kalocsaer Torfes (Abb. 7) läßt auf einen größeren Ligningehalt schließen. Der Verlauf der IVANOVschen Kurve (Abb. 6*a*) ist von ähnlicher Art, und weist fast dieselben Spitzentemperaturen auf. Die größte Ähnlichkeit liegt im Falle der DTG-Kurven des pflanzlichen Rückstandes des Kalocsaer und des Nádasdladányer Torfes vor. Da nach dem Befund von IVANOV der von ihm isolierte pflanzliche Rückstand zur Hälfte aus Cellulose und zur Hälfte aus Lignin besteht, enthält unserer Ansicht nach der pflanzliche Rückstand des Hanságer und Feketebézsényer Torfes in größerer Menge Cellulose.

Der zweite Abschnitt der thermischen Zersetzung der Torfe wird der Reihenfolge nach von den Temperaturabschnitten 320—450, 330—450, 330—460 und 300—440° der DTG-Kurven (Abb. 2), mit Höchstwerten bei 340 bzw. 350° wiedergegeben. Nach unseren Erfahrungen wird in diesem Temperaturbereich von den Torfbestandteilen das Lignin (Abb. 7) und die Huminsäure (Abb. 3) mit maximaler Geschwindigkeit zersetzt, u. zw. das erstere bei 350°, die letztere bei 350 bzw. bei 400°. Da der Torf stets in beträchtlichen Mengen Huminsäuren und auch Lignin enthält, kann an dem Thermogramm des Torfes der charakteristische Höchstwert bei 350° stets wiedergefunden werden. In ihren Trockendestillationsversuchen fanden DUPONT [8], HEUSER und SKIÖLDEBRAND [16] für das Lignin, weiterhin JONES und WHEELER [20] für die Huminstoffe der Kohle ebenfalls bei 350° Höchstwerte der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Laut unserer Untersuchungen wird Huminsäure und Lignin bei um etwa 50—100° höherer Temperatur zersetzt, als die Cellulose. Der Grund für die größere Thermostabilität ist in ihrer chemischen Struktur zu suchen. Huminsäure und Lignin haben einen sehr ähnlichen strukturellen Aufbau [19, 37, 38], was auf den Ligninursprung der Huminsäuren hinweist [12, 34], weshalb natürlich auch ihr thermisches Verhalten eine größe Ähnlichkeit aufweist. Sie enthalten verhältnismäßig viel Kohlenstoff und viele cyklische Verbindungsgruppen. Dies erklärt, im Gegensatz zu den Kohlenhydraten, ihre Thermostabilität.

Ihre langsame Zersetzung beginnt bereits bei niedrigeren Temperaturen (180°). Die Umwandlung wird wahrscheinlich durch Anhydridbildung und Decarboxylierung eingeleitet ; dieser Vorgang spielt sich z. B zwischen den zahlreichen Carboxylgruppen der Huminsäure ab (Abb. 5). Die Abspaltung der Seitenketten vom cyklischen Kohlengerüst beginnt ebenfalls bereits bei niedriger Temperatur. So bildet sich z. B. durch die Abspaltung der Acetylgruppen Essigsäure (Abb. 5), durch die der Methoxygruppen Methylalkohol oder Methan. Es ist anzunehmen, daß IVANOV deshalb keine beträchtlichen Mengen von Essigsäure in den Destillaten der isolierten Huminsäure und des pflanzlichen Rückstandes nachweisen konnte, weil sich die Acetylgruppen im Laufe der Isolierung abspalteten. Demnach beginnt der Zerfall der makromolekularen Struktur, und es erscheinen das Phenol und seine Homologen in Begleitung von neueren größeren Mengen Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (Abb. 5*b* und 6*a*).

Die thermische Zersetzung des Torfes verläuft im Sinne der Abb. 8 tatsächlich stufenweise. Versuche mit aus anderen Pflanzen erhaltenen Ligninpräparaten führten zu ähnlichen Resultaten [5]. An der DTG-Kurve des Roggenstrohlignins ist eine kleine Spitze bei 200° und eine größere bei 290° wahrzunehmen, während der charakteristische, große Höchstwert bei 350° erscheint. Es konnte von mehreren Forschern gelegentlich der trockenen Destillation des Lignins beobachtet werden [10, 15, 16], daß die Zersetzung, die zu Beginn endotherm ist, in der Umgebung des Höchstwertes, der Cellulose ähnlich, exotherm wird. Wir sind der Ansicht, daß das Freiwerden von Wärme, neben der endothermen Zersetzung, welche letzten Endes zum Zusammenbruch der makromolekularen Struktur führt, auf die Bildung von neuen, thermostabileren Verbindungen, vermutlich von kondensierter, aromatischer Struktur, hinweist.

Bei der Analyse der DTG-Kurven der Huminsäure (Abb. 3) können zwei Spitzen von charakteristischer Temperatur beobachtet werden, die erste zwischen 340 und 370°, die zweite zwischen 400 und 420°. Mit Ausnahme der Huminsäure des Hanságer Torfes erwiesen sich die isolierten Produkte noch thermostabiler, als das Lignin (Abb. 7). Dies weist auf einen hohen Kondensationsgrad, beziehungsweise auf eine ausgeglichene chemische Struktur, und gleichzeitig auf einen höheren Humifikationsgrad (Inkohlungsgrad) des ursprünglichen

Torfes hin. In diesem Sinne war die von IVANOV untersuchte Huminsäure entweder von niedrigerem Inkohlungsgrad, als unsere sämtlichen Präparate, oder sie wurde deshalb auch bei 220° heftig zersetzt, weil sie von ganz abweichender chemischer Zusammensetzung war. Dies kann mit Recht angenommen werden, da der von uns untersuchte Moostorf aus Sumpfpflanzen anderer Art und unter anderen Humifikationsumständen [31, 37] entstand. Die an den IVANOVschen Kurven bei 220° befindliche Spitze erscheint übrigens auch auf unseren Kurven zwischen 250 und 270° mit dem Unterschied, daß sie viel niedriger ist, als der nächste oder übernächste Höchstwert. Nach den hohen Zersetzungstemperaturen zu urteilen, sind die von uns isolierten Huminsäuren, die erste ausgenommen, bereits mit der Huminsäure und dem Huminstoff der Braunkohle verwandt. Die Verwandtschaft zwischen der Huminsäure der Torfe und der der Braunkohlen wird übrigens von den meisten Forschern anerkannt [3, 10, 17, 31, 34, 37].

Wie bereits erwähnt, besteht das Torfbitumen überwiegend aus langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren und Ester der letzteren. Dementsprechend ist auch ihre thermische Spaltung ein einfacher Vorgang. Auf die Einwirkung von Wärme werden die Esterbindungen aufgespaltet und aus den freigewordenen Carboxylgruppen und alkoholischen Hydroxylgruppen spalten sich Wasser und Kohlendioxyd ab. Bei höheren Temperaturen können die längeren Kohlenstoffketten in Stücke zerfallen, und man erhält gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Krackprodukte, welche bereits leicht abdestillieren. Diese Annahme wird durch den hohen Teerertrag (Abb. 6*a*) bestätigt. Auch nach IVANOV ist die trockene Destillation der Bitumenstoffe nicht als eine thermische Zersetzung, sondern eher als eine Destillation zu betrachten. Die auf Grund seiner Versuche konstruierte Kurve und die DTG-Kurve zeigen einen ähnlichen Verlauf, und es sind bloß in Bezug auf Höchstwerte der Temperatur größere Abweichungen zu finden, was auf die verschiedene Zusammensetzung der beiden Stoffe hinweist. Da im allgemeinen der Torf nur wenig Bitumen enthält, wird der Verlauf der DTG-Kurven nur wenig durch das Bitumen beeinträchtigt. Der letzte, dritte Abschnitt der thermischen Zersetzung des Torfes fiel in unseren Thermogrammen (Abb. 2) in den Temperaturbereich von 450 bis 680°. Hier wurden nur jene Übergangsprodukte zersetzt, die aus dem Torf bei tieferen Temperaturen durch Kondensation oder Polymerisation übergangsweise entstanden sind. Diese Stoffe haben wahrscheinlich eine kondensierte Ringstruktur, und besitzen einen geringen Sauerstoffgehalt bei verhältnismäßig hohem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. In Verbindung mit der Elementarzusammensetzung der bei 400° thermisch behandelten Cellulose fanden z. B. SMITH und HOWARD [32] einen Kohlenstoffgehalt von 85,5% und einen Wasserstoffgehalt von 4,5%, wogegen die unbehandelte Cellulose 44,4% C und 6,2% H enthielt. Im Laufe ihrer Zersetzung werden in ansteigenden Mengen Wasserstoff, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe und wenig Kohlenoxyd freigesetzt, Wasser, Kohlendioxyd, Phenol

und Essigsäure bildet sich hier nur mehr in unbedeutenden Mengen (Abb. 5 und 6). Diese Umwandlung liefert aber noch immer keinen elementaren Kohlenstoff, wie dies aus jedem unserer Thermogramme ersichtlich ist. An den DTG-Kurven sowohl des Torfes, wie auch seiner Bestandteile kann in der Nachperiode der Zersetzung bis 1000° noch ein gewaltiger Gewichtsverlust beobachtet werden.

Die in der Nachperiode der Zersetzung beobachtete Gewichtsänderung kann nicht allein durch die Zersetzung der Aschebestandteile der Substanz erklärt werden, obzwar die an den Kurven der größere Aschenmengen enthaltenden pflanzlichen Rückstände (Abb. 4) bei 800° beobachtete Gewichtsabnahme wahrscheinlich von der thermischen Zersetzung der Mineralstoffe (Carbonate) herrührt. Die eventuell vorhandene Sauerstoff-Verunreinigung wurde mit größter Sorgfalt aus dem Stickstoffgas entfernt. Es wurde auch dafür gesorgt, daß die Luft selbst durch Diffusion nicht in das Innere des Ofens gelangen soll. Trotz dieser Schutzmaßnahmen wurde auch weiterhin, selbst in der Nähe von 1000° eine langsame Gewichtsänderung wahrgenommen. Aus dieser Beobachtung mußte darauf geschlossen werden, daß zwar bei der Pyrolyse des Torfes der größte Teil des Kohlenstoffgehaltes in Form von elementarem Kohlenstoff freigesetzt wird, doch bilden sich immerhin solche organischen Verbindungstypen, in denen die Kohlenstoffatome untereinander und mit den Wasserstoffatomen viel stärker gebunden werden, als die Bindungsstärke von so manchen anorganischen Verbindungen, und welche sich auch noch bei 800—1000° als ausgeglichene, thermostabile Systeme erwiesen. Ihre Struktur steht wahrscheinlich der des Graphits nahe. Die Analogie der Struktur von Koks und Ruß [2] legt wenigstens diesen Gedanken nahe.

Die bei höherer Temperatur beobachtete Gewichtsabnahme steht übrigens auch mit den Versuchresultaten von KOROBKIN [24] im Einklang. Es konnte durch ihn gezeigt werden, daß die bei verschiedenen Temperaturen hergestellte Holzkohle meist noch in nicht zu vernachläßbarer Menge Wasserstoff und Sauerstoff bzw. Stickstoff enthält.

Tabelle VII

°C	C %	H %	O + N %	C Atom%	H Atom%	O + N Atom%
500	89,0	2,8	8,2		38	8
700	95,5	1,6	2,9	100	20	3
900	97,3	1,0	1,7		12	1
1100	98,1	0,3	1,6		4	0,5

Andere Forscher berichteten wieder in Verbindung mit der Zusammensetzung des aus Braunkohle oder Steinkohle erzeugten Kokses über ähnliche

Beobachtungen. Auf Grund der mitgeteilten Daten berechneten wir die Zahl der auf 100 Kohlenstoffatome fallenden Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome und es ergab sich ein überraschend hohes Kohlenstoff : Wasserstoff Verhältnis (Tabelle VII).

Das Geschilderte kann noch durch einige Beobachtungen von allgemeiner Gültigkeit ergänzt werden. Es kann zum Beispiel festgestellt werden, daß eine Verbindung innerhalb eines um so engeren Temperaturbereiches zersetzt wird, je einheitlicher und einfacher ihre Zusammensetzung in Bezug auf ihre intramolekularen Bindungstypen, Atomgruppen und Radikale ist. So wurden zum Beispiel Zucker, Stärke, Cellulose und in gewissem Maße der pflanzliche Rückstand der Torfe und auch das Fichtenholz (Abb. 4, 6, 8, 9, Tab. IV, V) innerhalb enger Temperaturgrenzen und schneller zersetzt, im Unterschied zum Lignin, Huminsäure, Glutein, und teils Tannin (Abb. 3, 5, 7, Tab. IV, V). Die thermische Zersetzung einer nicht einheitlichen Substanz hängt von der Zusammensetzung bzw. von der relativen Menge der Bestandteile ab. Dies berechtigt uns dazu, aus dem Verlauf der DTG-Kurven der Torfe behutsame Schlüsse über die relative Menge der Bestandteile und den Humifikationsgrad zu ziehen. So kann, abgesehen von den übrigen Versuchergebnissen (Tab. II, III, V), allein in Kenntnis der DTG-Kurve gefolgert werden, daß der Hanságer und Feketebézsényer Torf nur wenig, der Nádasdladányer und Kalocsaer hingegen stark vertorft war. An den Kurven der ersten beiden können die für Cellulose, Lignin und Huminsäure charakteristischen Höchstwerte klar beobachtet werden, hingegen verlief die thermische Zersetzung der beiden letzteren bereits bei kaum schwankender Geschwindigkeit. Dies ist ein Zeichen dafür, daß Lignin und Huminsäure bereits eine verwickeltere Zusammensetzung besitzen, bzw. die die Atome zusammenhaltenden Bindungstypen und die Variationszahl der verschiedenen Radikale und Atomgruppen angewachsen ist. Die sich überdeckenden einzelnen Zersetzungsvorgänge sind deshalb in die Länge gezogen. Im Falle der untersuchten Huminsäure können ähnliche Schlüsse gezogen werden.

Um unsere Untersuchungen zu ergänzen, wurden auch mit aus Fichtenholz hergestelltem Holzmehl und Feketebézsényer Torf einige derivatographische Untersuchungen unternommen. Die Untersuchungen erwiesen, daß sowohl bei der thermischen Zersetzung des Holzes wie auch des Torfes neben den endothermen Reaktionen exotherme Vorgänge stattfinden.

Das Fichtenholz (Abb. 9) enthält laut Literaturangaben außer 30% Hemicellulose und Pentosan, etwa 40% Cellulose und 30% Lignin. Dementsprechend liegt der Höchstwert seiner Gewichtsänderung bei 340°, zwischen den Höchsttemperaturen der Cellulose und des Lignins (300—350°). Dieser Zersetzungsvorgang verläuft zuerst endotherm (DTA : 280—340°, 360—380°), doch finden später auch exotherme Reaktionen statt (DTA : 340—360°, 380—440°), und das von der DTA-Kurve gezeigte thermische Gleichgewicht stellt sich als Resultante der beiden thermischen Effekte als Endresultat ein. Wie

bereits in Verbindung mit der Cellulose und dem Lignin erwähnt wurde, fällt diese exotherme Umwandlung mit dem Zusammenbruch der makromolekularen Struktur zusammen, und zeigt wahrscheinlich auch hier, im Falle des Torfes, die Bildung von neuen, wärmebeständigeren Verbindungen an.

Aus der großen endothermen Spitze, welche an der DTA-Kurve des Torfes

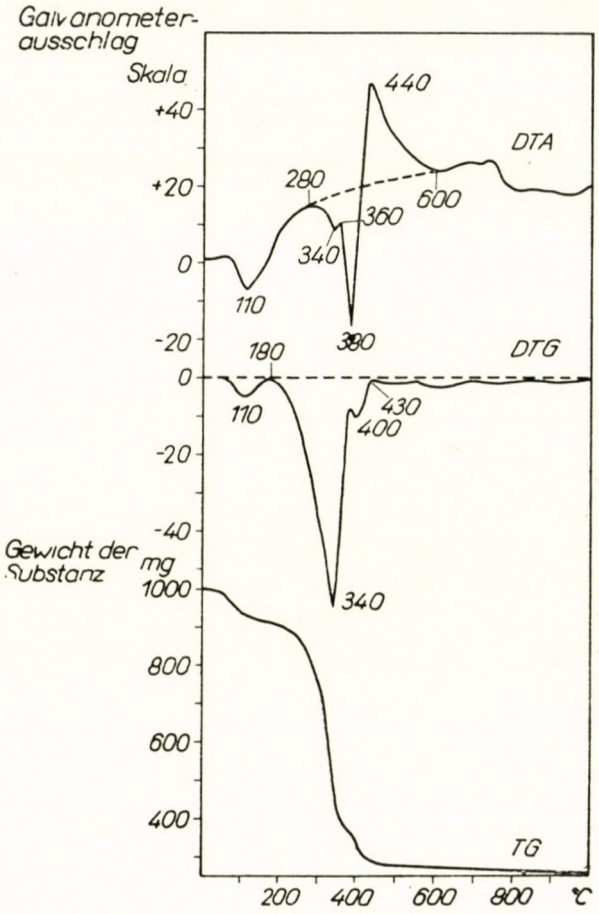


Abb. 9. Fichtenholz

von Feketebézsény bei 160° wahrzunehmen ist (Abb. 10), kann gefolgert werden, daß der Torf sein meist durch kolloidale Kräfte gebundenes Wasser nur gegen einen relativ hohen Energieaufwand abzugeben vermag. Es soll aber bemerkt werden, daß der erwähnte große Höchstwert teils bereits eine Folge der thermischen Zersetzung des Torfes ist. Mittlerweile beginnen auch die exothermen Umwandlungen, weshalb in der Nähe von 260° die Wärmetönung der Zersetzung positiv wird. Die Wärmeentbindung erreicht bei 320—360° ein Maximum, und ist bei etwa 500° beendet. Die gestrichelte Linie gibt die wahrscheinliche Lage

der Messungsgrundlinie an der DTA-Kurve an. Es soll bemerkt werden, daß sich die Lage der Grundlinie der Wärmeleitfähigkeitsänderung der Substanz entsprechend im Laufe der Messungen ständig ändert.

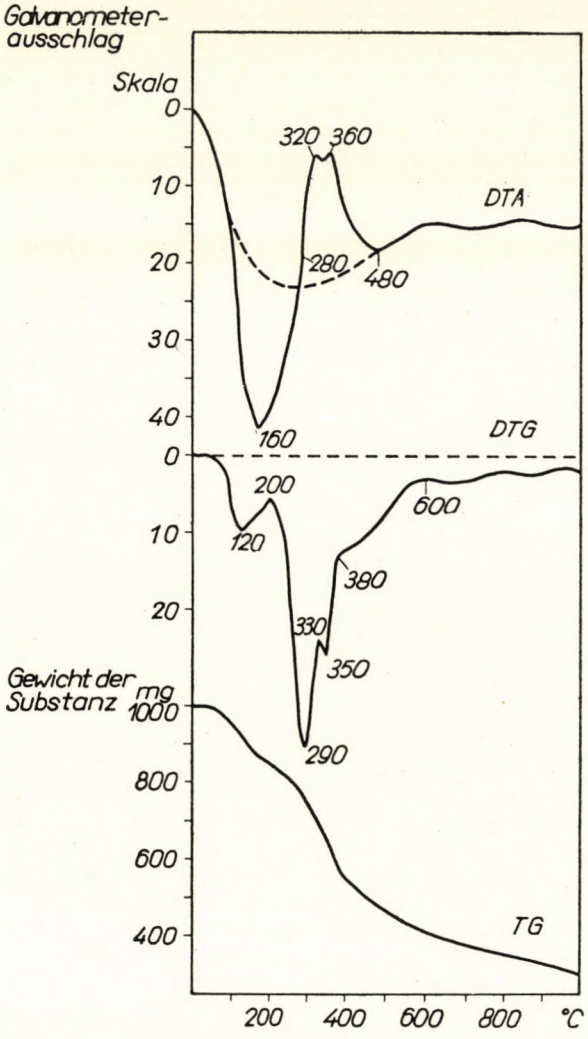


Abb. 10. Torf von Feketebézsény

Im Vorangehenden wurde versucht, auf Grund unserer Forschungsresultate ein Schema zu geben, das wenigstens in großen Zügen den äußerst verwickelten Vorgang der thermischen Zersetzung des Torfes beschreibt. Wir hoffen in unserer nächsten Arbeit, in der wir uns der derivatographischen Methode bedienen werden, dem Problem noch näher zu kommen, als es mit der derivativen thermogravimetrischen Methode möglich war, da die Derivatographie eine

Erweiterung der Analysemöglichkeiten bedeutet, und es ermöglichen wird, die thermische Zersetzung der Kohlen gleichzeitig von zwei Gesichtspunkten, aus der Gewichtsänderung und der Änderung des Wärmeinhaltes zu beobachten.

Wir sind Professor L. ERDEY, ord. Mitglied der Ung. Akademie der Wissenschaften, Leiter des Institutes für Allgemeine Chemie an der Technischen Universität in Budapest, und G. MARKÓCZY, Leiter der Kohlenaufarbeitungsabteilung II des Forschungsinstitutes für Chemische Schwerindustrie für ihre Hilfe, die unsere Arbeit ermöglichte und förderte, zum Dank verpflichtet. Wir danken ferner Fräulein I. TAR für das uns zur Verfügung gestellte Roggenstrohlignin-Präparat.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen eines größeren Forschungsprogrammes über die thermische Analyse der Kohle wurden derivativthermogravimetrische Untersuchungen von Torfen und deren Bestandteilen sowie akzessorischen pflanzlichen Begleitstoffen (Huminsäure, Cellulose, Lignin, Bitumen usw.) vorgenommen. Es konnte festgestellt werden, daß die Immediatanalyse mit Hilfe der derivierenden Thermowaage schnell und genau auszuführen ist. Aus der derivierten Kurve, die den vollen Verlauf der trockenen Destillation treu verfolgt, kann oft auf den Inkohlungsgrad, auf die Menge der Bestandteile, gegebenenfalls auch auf die chemische Struktur, auf die relative Menge des durch absorptive und kolloidchemische Kräfte gebundenen Wassers usw. gefolgert werden. Es wurde ferner gezeigt, in welcher Reihenfolge, im Laufe der thermischen Zersetzung der Torfe, die verschiedenen Torfbestandteile ihrer Thermostabilität entsprechend zersetzt werden, und wie weit diese den Verlauf der Derivativkurve der Torfe beeinflussen.

LITERATUR

1. L. LYNCKER, G. AGDE : Brennstoffchemie **10,** 89 (1929).
2. A. E. AUSTIN, W. A. HEDDEN : Ind. Eng. Chem. **46,** 1520 (1954).
3. N. BÖRNSTEIN : J. Gasbeleuchtung **1906,** 627, 648, 652.
4. H. BRUSSETT : Compt. rend. **224,** 1356 (1947).
5. A. BUZÁGH, I. TAR : Kolloid-Z. **144,** 1 (1955).
6. J. CHÉREAU : Compt. rend. **234,** 1368 (1952).
7. H. DULHUNTY : Fuel **32,** 441 (1953).
8. N. DUPONT : Bull. Inst. Pin. **2,** 13 (1931).
9. L. ERDEY, F. PAULIK, J. PAULIK : Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **7,** 55 (1955).
10. F. FISCHER, E. SCHRÄER : Brennstoffchem. **12,** 217 (1921).
11. K. FREUDENBERG, M. MEISTER, E. FLICKINGER : Ber. **70,** 500 (1937).
12. W. FUCHS : Brennstoffchem. **32,** 12 (1951).
13. C. M. GAMEL, W. J. SMOTHERS : Anal. Chim. Acta **6,** 442 (1952).
14. H. D. GLASS : Fuel **34,** 253 (1955).
15. E. HÄGGLUND : Ark. Kemi Min. Geol. **7,** 1 (1918).
16. E. HEUSER, N. SKIÖLDEBRAND : Z. angew. Chem. **32,** 141 (1919).
17. N. HÖRING : Moornutzung u. Torfverwertung 265 (1915).
18. B. I. IVANOV : Fuel **14,** 43, 86 (1935).
19. N. JODL : Brennstoffchem. **22,** 78 (1934).
20. N. JONES, R. V. WHEELER : J. Chem. Soc. **107,** 1358 (1915).
21. E. JUON : Stahl u. Eisen **1907,** 733.
22. D. W. VAN KREVELEN, C. HEERDEN, F. J. HUNTJENS : Fuel **30,** 253 (1951).
23. P. KLASON, G. HEIDENSTAM, E. NORLIN : Z. angew. Chem. **22,** 1206 (1909); **23,** 1252 (1910)
24. V. A. KOROBKIN : Uralsk. Techn. **5,** (1925).
25. P. LÁSZLÓ : Bányászati Kut. Int. Közl. Nr. **26,** 1 (1953).
26. N. I. NIKITIN : „A fa kémiája" (Die Chemie des Holzes) Akadémiai Kiadó, 1955.
27. F. PAULIK, J. PAULIK, L. ERDEY : Z. anal. Chem. **160,** 241 (1958).
28. H. A. I. PIETERS, B. HOFMEISTER : Glückauf **1932,** 405
29. E. W. RAKOWSKY, N. G. EDELSTEIN : Brennstoffchem. **13,** 46 (1932).
30. RAN, G. LAMBRIS : Gas World **59,** 253 (1913).
31. H. ROMWALTER : Bány. Kohómérn. Oszt. Közl. **16,** 77 (1944); **17,** 44 (1948).
32. R. SMITH, H. HOWARD : J. Amer. Chem. Soc. **50,** 234 (1937).

33. W. J. SMOTHERS, Y. CHIANG : Economic Geology **47,** 384 (1952).
34. H. STACK : Brennstoffchem **22,** 78 (1934); **29,** 170 (1941).
35. A. STAMM, L. HANSEN : Ind. Eng. Chem. **29,** 831 (1937).
36. J. B. STOTT, O. J. BAKER : Fuel **32,** 415 (1953).
37. E. SZÁDECZKY : Bánya-Kohómérn. Oszt. Közl. **17,** 176 (1948); „Szénkőzettan" (Kohlenpetrographie), Budapest, 1952, Akad. Kiadó.
38. L. TEÖREÖK : M. Kém. Lapja **2,** 413 (1947).
39. N. TITOW : Brennstoffchem. **13,** 266 (1932).
40. W. L. WHITEHEAD, L. H. KING : Econ. Geol. **50/1,** 22 (1955).
41. M. WELTNER : A Nehézvegyipari Kutató Intézet jelentése, **No. 10** u. **65.**
42. F. PAULIK, J. PAULIK, L. ERDEY : Ungarische Patentanmeldung 2251/PA—417 (1954).
43. F. PAULIK, J. PAULIK, L. ERDEY : Ungarische Patentanmeldung 2251/PA—451 (1955).

INVESTIGATION OF PEATS AND PEAT CONSTITUENTS BY DERIVATIVE THERMOGRAVIMETRY

F. PAULIK and M. WELTNER

(Institute of General Chemistry, Technical University, Budapest, and Research Institute for the Heavy Chemical Industry, Veszprém)

Received August 1, 1957

Summary

Within the limits of a broad thermic coal research program, the authors examined various peats and accessory constituents of plants and peats (as humic acid, cellulose, lignine, bitumen, etc.) by derivative thermogravimetry. It was proved that immediate analysis can quickly and precisely be carried out by the derivative thermobalance. The derived curve quite reliably indicates the course of the process of dry distillation, and besides, serves as a basis for drawing conclusions as regards to the degree of carbonification, the quantity or even the chemical structure of constituents, the relative amount of water bound by adsorption and, respectively, by colloid chemical forces, etc. In addition, the consecutive order was established, according to which the different peat constituents decompose in the course of heat treatment, corresponding to their degree of resistance to heat, and the degree determined to which they affect the shape of the derivative curves of peats.

ИЗУЧЕНИЕ ТОРФА И КОМПОНЕНТОВ ТОРФА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Ф. ПАУЛИК и М. ВЕЛТНЕР

(Институт общей химии Технического Университета, г. Будапешт и Исследовательский институт тяжелой химической промытленности г. Веспрем)

Поступило 1 августа 1957 г.

Резюме

В рамках большой программы по термическому изучению угля авторы провели исследование нескольких сортов торфа, а также растительных и торфяных компонентов (гуминовые кислоты, целлюлеза, лигнин, битум, и т. п.) методом дифференциальной термогравиметрии. Они установили, что с помощью дифференцирующих термовесов можно быстро и точно провести анализ в процессе. Из производной кривой, которая обычно дает верную картину о всем прохождении сухой перегонки, часто можно судить о степени обугливания, о количестве компонентов и их химическом строении, об относительном количестве воды, связанной адсорпционными и коллоидно-химическими силами. Далее авторы показали, в какой последовательности в процессе термического разложения торфа происходит разложение различных компонентов, согласно свойственной им теплоустойчивости, и в какой мере это влияет на форму производной кривой торфов.

Ferenc PAULIK, Budapest, XI. Gellért tér 4
Frl. Margit WELTNER, Budapest, III. Homokosdűlő, Gázgyár

CHELATES AND CONFORMATION OF CINCHONA BASES*

Z. FÖLDI and (in part) T. FÖLDI and A. FÖLDI

(Authors' Laboratory, Budapest)

Received August 24, 1957

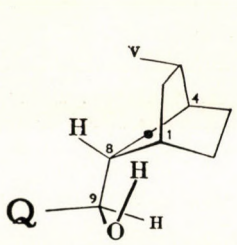
Mainly on account of their greater basicity, epi-bases of the Cinchona alkaloids are assigned the threo configuration, whereas their C (9) epimers the erythro configuration [1]. Comparative measurements of basicity and studies in this respect were first made by RABE [2] and, more precisely, by PRELOG and HÄFLIGER* [3].

We recently [4] reported on the readiness of sterically favoured diastereomers of vicinal amino alcohols to form cupric chelates. Thus, for instance, the sterically favoured ψ-ephedrine readily gives a characteristic, stable chelate. However, in contradiction to our preliminary assumption, the sterically not favoured ephedrine proved likewise capable of yielding chelates. We could show, however, that the cupric chelate of ephedrine readily lends its chelated metal to other ligands, for instance, to aqueous ammonia, whereas the ψ-ephedrine does not do so. At any rate, the ability of ephedrine to take the role of a bidentate ligand is indicative of a practically unrestricted rotation around the bond between the hydroxyl and nitrogen bearing carbon atoms.

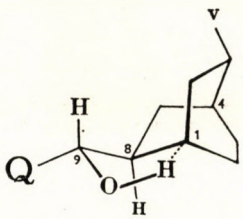
As the Cinchona alkaloids, likewise, contain vicinal alcohol and amino groups which are built, moreover, in a rather rigid molecule, our afore-mentioned findings with the Ephedra alkaloids suggested a reexamination, in this new chemical way, of the Cinchona bases. This new way provided, indeed, and, we feel, more conclusive evidence for the steric correlation of epi-quinine, epi-quinidine, epi-cinchonine and epi-cinchonidine with ψ-ephedrine and of quinine, quinidine, cinchonine and cinchonidine with ephedrine. We have found, namely, that both epi-quinine and epi-quinidine readily afford, under very mild conditions, typical cupric chelates in nearly quantitative yields, as pale lilac microcrystals ; they are insoluble in water, but are readily soluble in most organic solvents ; they show stability towards aqueous ammonia. In marked distinction, quinine, quinidine, cinchonine and cinchonidine afforded, on similar treatment, only mixtures of the free base and copper hydroxide. All attempts to obtain chelates with a variety of conditions from these bases have so far failed.

* Cf. Preliminary communication : Chem. and Ind. **1957**, 465.

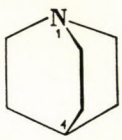
The very limited possibility of rotation about the C (8)—C (9) bond, and the readiness to form a chelate, suggest that in the epi-bases the alcoholic hydrogen is chelated by oxygen and N (1) — see formulas I and II —, thus giving rise to a five-membered ring and to an additional asymmetry, absent in the C (9) epimers. Accepting this concept, the optical superposition rule which was not obeyed quantitatively, will regain its validity if an increment due to this new asymmetry is taken into consideration (22,5° for epiquinine and epiquinidine, 35,5° for epi-cinchonine and epi-cinchonidine, 5° for epi-hydroquinine and epi-hydroquinidine, and 15,8° for epi-hydrocinchonine and epi-hydrocinchonidine). These angles represent the partial rotation contributions of the N (1) atom, becoming asymmetric by partaking in the formation of the hydrogen bridge. These angles have been calculated from the specific rotations of the epi and normal Cinchona bases, shown at 20°, at the D line, in alcoholic solutions.



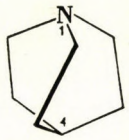
I.



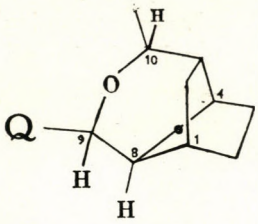
II.



III.



IV.



V.

The ability of the epi-bases to form chelates requires that the hydroxylic H atom should be brought into the extended N (1)—C (4) axis. Molecular models and calculations show that this is not possible if the quinuclidine system has an ecliptic arrangement, as depicted in formula III. However, if the half system with C (4) as centre is twisted about the N (1)—C (4) axis by about 20°, as depicted in formula IV, an energetically more favourable arrangement results and an adequate approach of the OH to N (1) occurs. Photo 1 is a top view and photo 3 a side view of the quinuclidine molecule in the ecliptic arrangement, built up

by STUART—BRIEGLEB atom models and N (1) being arbitrarily chosen as the top. These photos clearly show the ecliptic position of the carbon atoms, as well as of the corresponding hydrogen atoms. Photos 2 and 4 show the twisted

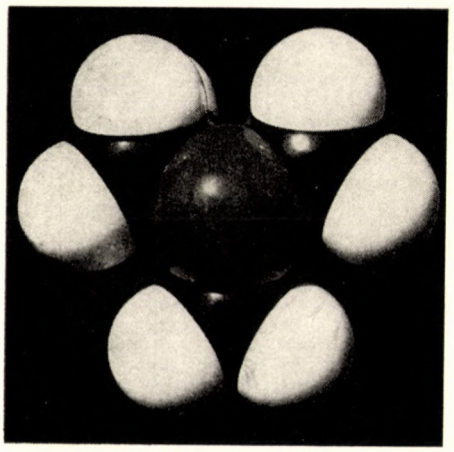


Photo 1

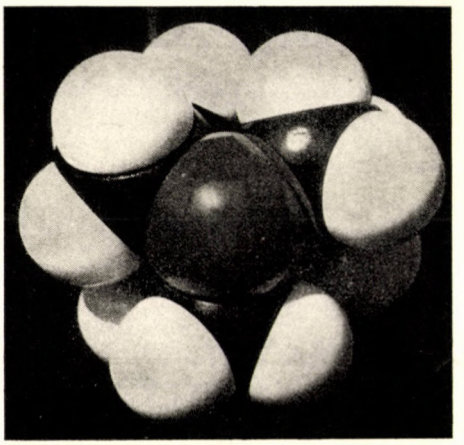


Photo 2

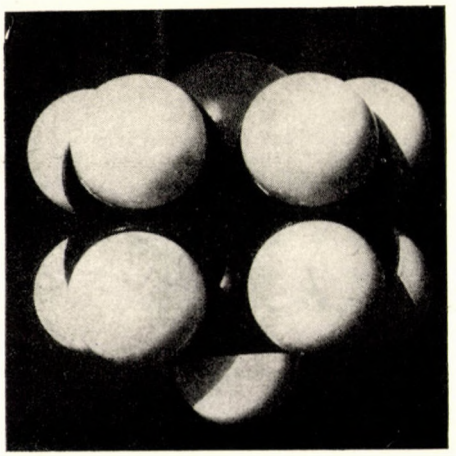


Photo 3

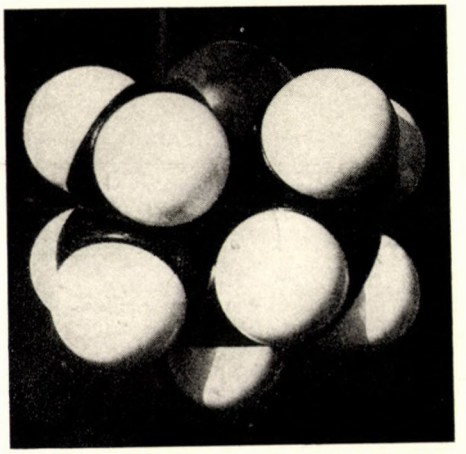


Photo 4

form of the quinuclidine molecule. One can see that the peripheral hydrogen atoms are in the space more evenly, more regularly distributed in the twisted form, than in the ecliptic form. Thus, the PITZER forces between these hydrogen atoms would suffice, alone, to bring about a twist around the axis N (1)—C (4). Calculations, as well as measurements on molecular models, show that the bond

lengths and bond angles do not undergo, by the 20° twist of the axis, a change exceeding more than 1 to 2% of the original values. The lack of significant deviations from these values and consequently a lack of strain in the twisted form finds its explanation, in that the 20° twist around the axis is accompanied by corresponding twists about all the nine bonds present in the skeleton of the quinuclidine molecule.

Now, the twist in the epi-Cinchona bases results by concerted action of repulsive forces between the peripheral H atoms of the quinclidine system, on one hand, and of repulsive forces caused by interference between the bulky quinoline ring and the whole of the quinuclidine system, on the other hand, and of attractive forces exerted by the chelating atoms. With this in mind, it is reasonable to assume that in epi-quinidine the quinuclidine system is actually twisted clockwise (see formula II), while in epiquinine the twisting is counter-clockwise (see formula I). Similar considerations suggest that in quinidine and cinchonine a counter-clockwise twist of C (4) makes possible the mutual approach of O on C (9) and of C (10) to an extent necessary to bring about, by the action of acidic reagents, the seven membered ring occurring in the isoquinidines and isocinchonines (see formula V). In our discussions assigning "clockwise" and "counter-clockwise" twists and relating to the particular space formulae I, II and V where such twists are illustrated we have taken as basis the reference substance (—)-methyl-ethyl-hexane, which has been obtained by PRELOG and ZALÁN [5] from cincholoipon ethyl ester by chemical means, leaving C (3) in its original configuration. Since the absolute configuration of (+)-tartaric acid has meanwhile been established on hand of X-ray examinations of its sodium-rubidium salt [6], the absolute configuration of the optically active methyl-ethyl-hexane of PRELOG and ZALÁN can be regarded, likewise, as established ; hence our space formulae I, II and V can be regarded with reasonable confidence to answer to reality, *i. e.* to represent absolute configurations.

In the course of our experiments we made some observations worthy of mentioning ; thus, the free bases of epiquinine, epiquinidine and quinidine could afford with copper sulphate bright green addition compounds, while quinine, cinchonine and cinchonidine could not. Further, the ability of the epi-bases to form cupric chelates soluble in butanol with violet colouration could be utilized to develop a rapid colour test for the cinchona alkaloids. By such a test, *e. g.* in some commercial specimens of quinidine, epi-bases as impurities could be detected.

Finally, we extended our experiments in investigating the possibility to obtain silver chelates. We have found that the free bases of quinine and epiquinidine can give with silver nitrate rather insoluble molecular compounds, while with silver hydroxide they yielded rather sensitive complexes. We could not collect so far, however, evidence sufficient to establish the nature of these complexes.

Experimental

Copper chelate of epi-quinidine (II)

Epi-quinidine (648 mg, 2 millimoles) was ground in a mortar together with 0,2 *M* copper sulphate (5 ml) to yield a bright green pulp of a crystalline addition compound. On adding 1,0 *N* sodium hydroxide (2 ml), a lilac pulp of the microgranular chelate resulted which, after occasional stirring for about 2 hours, was filtered by suction, washed free of sulphate ion and dried over phosphoric oxide. Yield 700 mg.

$(C_{20}H_{23}O_2N_2)_2Cu \cdot 1{,}5\ H_2O$.

Calcd. C 65,15; H 6,68; N 7,58; CuO 10,77. Found C 65,17; H 6,85; N 7,44; CuO 10,50%. The compound decomposes between 150—190° without showing a characteristic melting point. It has triboelectric properties. It is readily soluble in methyl, ethyl, butyl and amyl alcohols, in acetone, ethyl acetate, chloroform, benzene; insoluble in ether, petroleum ether. Triturated in the cold with 3 *N* or 6 *N* ammonium hydroxide, the ammonium hydroxide remains uncoloured or exhibits only a faintly bluish colouration. Attempts to recrystallize the chelate were unsuccessful; solutions of the chelate left after slow evaporation a glassy, lilac coloured, amorphous solid.

Copper chelate of epi-quinine (I)

a) Amorphous epi-quinine (324 mg, 1 millimole) was dissolved in some ether and mixed in a mortar with 0,2 *M* copper sulphate (2,5 ml). A bright green, transparent gel resulted; on addition of 1,0 *N* sodium hydroxide (1 ml) and on thorough stirring this gel turned to a pale lilac pulp of the microcrystalline chelate. Allowing to stand overnight, the microgranular chelate was put on a suction filter, washed free of sulphate ion and dried at room temperature over phosphoric oxide. Yield 364 mg.

$(C_{20}H_{23}O_2N_2)_2Cu \cdot H_2O$. Calcd. CuO 10,92. Found CuO 10,70%.

This chelate decomposes between 160—180°; its solubilities and behavior were greatly similar to those of the epi-quinidine chelate.

b) Neutral dibenzoyl-d-tartarate of epi-quinine (m. p. 156—158°) (503 mg) and $CuSO_4.5H_2O$ (125 mg) were thoroughly ground in a mortar, then stirred with water (1 ml) and mixed with 1,0 *N* NaOH (2 ml). A pale lilac pulp resulted which, after allowing to stand overnight, was put on a filter, washed with water (6 × 1 ml) and dried. Yield 361,1 mg. M. p. unsharp: brisk decomposition at about 180°.

Mixed chelate of epi-quinine and epi-quinidine

The sparingly soluble dihydrochloride double salt* of epi-quinine and epi-quinidine (400 mg) was dissolved in 0,5 *M* copper sulphate (1 ml) and mixed with 1,0 *N* sodium hydroxide (1 ml). The resulting green granular precipitate changed, on addition of further amounts of 1,0 *N* sodium hydroxide (2 ml), to a dove-coloured one; after left standing this was collected, thoroughly washed with water and dried. Yield 350,6 mg. M. p. unsharp between 125—160° (decomp.). It readily dissolves in butyl alcohol giving a violet solution.

Colour tests of the principal Cinchona alkaloids

An ammoniacal copper sulphate solution was prepared and 0,5 ml of this solution was used to each test; some milligrammes of the compound to be examined were admixed, butyl alcohol (0,2 ml) added, thouroughly shaken and allowed to separate. The results were as follows:

*This salt results on racemisation of quinine and in the separation method developed by RABE: Ann. **492**, 258 (1931).

Compound	*Colour of the butyl alcohol layer*
Quinine	colourless
Quinine d-tartarate	colourless
Quinidine	colourless
Quinidine acid d-tartarate	colourless
Epi-quinine dibenzoyl-d-tartarate	violet
Epi-quinidine dibenzoyl-d-tartarate	violet
Epi-quinidine	violet
Cinchonine	colourless
Cinchonidine	colourless

Some of the numerous unsuccessful attempts to prepare copper chelates starting from Cinchona alkaloids not epimerised at C(9) are described below (1 to 3).

1. Quinidine (324 mg, 1 millimole) was ground with water (2,5 ml) to a fine powder; on adding 0,2 *M* copper sulphate (2,5 ml) a pulp of a bright green addition compound resulted, which turned on addition of 1,0 *N* NaOH (1 ml) to a dove-coloured precipitate which was collected, washed and dried *in vacuo* over $CaCl_2$. Yield : 357 mg of a grayish powder (decomp. between 130—150°). A sample suspended in 4 *N* NH_3 yielded a cobalt-blue solution of tetrammino copper hydroxide and a white crystalline sediment of quinidine. A further sample yielded with butanol a greenish blue, slightly turbid solution the colour of which was completely discharged by addition of a small drop of 1,0 *N* NaOH.

2. Quinine on the same treatment as described above with copper sulphate did not give a green addition compound, but a chalky, blue mixture of quinine sulphate and copper hydroxide. This mixture gave with 1,0 *N* NaOH a turquoise-blue pulp. Filtered, washed and dried, the product proved to be a mixture of quinine and copper hydroxide.

Cinchonine and cinchonidine behaved similarly.

3. To quinine (324 mg) dissolved in butanol (5 ml) 0,4 *M* copper sulphate (1,25 ml) was added and shaken for 10 minutes ; to the resulting blue emulsion 1,0 *N* NaOH (1 ml) was added, again shaken and the mixture separated by centrifuging in a tube. The upper (butanolic) layer was colourless with a pale lilac tint, the lower (aqueous) layer was completely colourless, on the bottom were large amounts of copper hydroxide.

Quinine-silver nitrate compound

Quinine (648 mg ; 2 millimoles) was thouroughly ground in a mortar with 0,1 *N* $AgNO_3$ (20 ml) for about 40 minutes. The resulting white precipitate was then stirred for 10 minutes at 60°, collected, washed with water (4 × 1,5 ml) and dried over phosphoric oxide at 0,4 mm Hg. Yield : 940 mg of a faintly pink powder which decomposes at 202—205° to a deep brown melt.

$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot AgNO_3 \cdot 2\,H_2O$. Calcd. Ag 20,38. Found Ag 20,50%.

Slightly soluble in ethanol in the cold, more so in warmth ; this solution, when allowed to cool, gradually sets to a gel which deposits, on further standing, fine white needles.

Epi-quinidine-silver nitrate compound

Epi-quinidine (648 mg) and 0,1 *N* $AgNO_3$ (20 ml) were triturated for a while at 50°. A paste resulted which gradually hardened at room temperature and could be ground to fine granules. Allowing to stand for some days, these were collected, washed and dried. Yield : 770 mg of a faintly tan powder, m. p. about 180° (decomp.). Slightly soluble in cold ethanol or butanol, rather insoluble in acetone or benzene.

Silver complex of quinine

Quinine (648 mg) was triturated with 0,1 *N* $AgNO_3$ (20 ml) for a while at room temperature, then for 10 minutes at about 70°, then cooled and set aside for an hour. Under vigorous stirring 1,0 *N* NaOH (2,1 ml) was added. The slightly brown precipitate which resulted was set aside for 5 hours with occasional stirring, then collected, washed with water (5 × 3 ml) and cautiously dried (over P_2O_5 at 0,3 mm Hg). Yield : 882 mg of a gray powder melting at about 165° (deep brown melt).

$C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot Ag.H_2O$. Calcd. Ag 23,95. Found Ag 24,2%.

The complex is insoluble in butanol ; when warmed, the butanolic suspension becomes more and more brown and gives a bright bluish silver mirror.

Silver complex of epi-quinidine

Epi-quinidine (32,4 mg) was ground with 0,1 *N* $AgNO_3$ (1 ml) for some hours, then 1,0 *N* NaOH (100 mm^3) added and stirred for about 2 hours. The resulting fine granular precipitate was collected, washed with water (4 × 0,15 ml) and dried over NaOH pellets for 48 hours at 0,1 mm Hg. A pale beige coloured microgranular powder (45 mg) was obtained. It decomposes between 170—180° to a black tar.

$C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot Ag \cdot H_2O$. Calcd. Ag 23,95. Found Ag 23,6%.

It is insoluble in butanol. In diluted aqueous ammonia it becomes sticky, then gradually turns, on rubbing, to a granular powder.

Authors thank L. GUCZOGHY and Dr. ÉVA SZINNYEI for their help in the preparation of the epi-bases.

SUMMARY

The configurative correlation of Cinchona bases with ephedrine and ψ-ephedrine, respectively, discussed by earlier authors [1, 2, 3,], was studied in the present investigations on the basis of the recently discovered [4] ability of vicinal aminoalcohols to form chelates. While epi-bases proved to be capable of forming typical chelates with copper(II) ion, this property was absent in normal bases (as *e. g.* quinine, quinidines, cinchonines, cinchonidines). Thus, epi-bases are configuratively correlated with ψ-ephedrine. The facts that epi-bases form extremely readily chelates and that there is but a limited possibility of rotation around the bond $C_8—C_9$, necessitate the assumption of a stable hydrogen bridge and of a five-membered ring in epi-bases (see space formulae I and II). Accordingly, epi-bases should have an additional asymmetry absent in the socalled normal bases. The partial rotational contribution due to this asymmetry is 22,5° for epiquinine and epi-quinidine.

Owing to the capability of epi-bases to readily form chelates, it must be presumed that in epi-bases the skeleton of the quinuclidine system is not ecliptic (as in space formula III) but of an arrangement twisted by about 20° (space formula 1—4); see further photographs 1—4 of the quinuclidine molecule prepared on the basis of STUART—BRIEGLEB atomic calotte models. This rotation of about 20° is due to intramolecular forces, in this way leading to an arrangement of a more favourable energetic state, more free of stresses. Twisting takes place in epi-quinidine in a clockwise direction (see formula II) whereas in epi-quinine in an opposite direction (see formula I). The counter-clockwise twisting in isoquinidines and isocinchonines facilitates, under the action of acidic agents, the formation of a seven-membered ring (see V).

LITERATURE

1. R. B. TURNER, R. B. WOODWARD : The Alkaloids (Manske and Holmes) 1953. Vol. III. p. 32.
2. P. RABE : Ber. **76,** 254 (1943).
3. V. PRELOG, O. HÄFLIGER : Helv. Chim. Acta **33,** 2021 (1950).
4. Z. FÖLDI, T. FÖLDI, A. FÖLDI : Chem. and Ind. **1955,** 1297.
5. V. PRELOG, E. ZALÁN : Helv. Chim. Acta **27,** 535 (1944).
6. J. M. BIJVOET, A. F. PEERDEMAN, A. J. VAN BOMMEL : Nature, **1951,** 271.

CHELATE UND KONFIGURATION DER CINCHONA-BASEN [1]

Z. FÖLDI (mit teilweiser Mitarbeit von T. FÖLDI und A. FÖLDI)

(Privatlaboratorium des Verfassers, Budapest)

Eingegangen am 24. August 1957

Zusammenfassung

Der früher [1, 2, 3,] festgestellte konfigurative Zusammenhang der Cinchona-Basen mit Ephedrin bzw. ψ-Ephedrin wurde an Hand der neulich [4] entdeckten Fähigkeit von vic. Aminoalkoholen zur Chelat-Bildung überprüft. Es wurde gefunden, daß die Epi-basen typische Kupfer(II)-Chelate zu bilden im Stande sind, wogegen die Normalbasen (wie Chinin, Chinidine,

Cinchonine, Cinchonidine) hierzu unfähig sind. Die Epi-basen stehen daher mit ψ-Ephedrin in konfigurativer Verwandtschaft. Die äußerst leichte Bildung der Chelaten von Epi-basen und die sehr eingeschränkte Möglichkeit einer Drehung um die C(8)—C(9) Bindung zwingt zur Annahme einer festen Wasserstoff-Brücke — und, folglich, eines Fünfrings (siehe Raumformeln I und II) — in den Epi-basen; demzufolge ist dem Molekül der Epi-basen eine additionelle Asymmetrie (abwesend in den sogenannten Normalbasen) zuzuschreiben. Eine solche additionelle Asymmetrie bedingt die Partialdrehung von 22,5° des Epi-chinins und Epi-chinidins.

Die Fähigkeit der Epi-basen zur Chelatbildung zwingt weiter zur Annahme, daß das Skelett des Chinuclidin-Systems in den Epi-basen nicht eine ekliptische (wie in Raumformel III), sondern eine, mit etwa 20° verdrehte Anordnung (Raumformel IV) einnimmt. (Siehe weiters die photographischen Aufnahmen 1—4 des Chinuclidin-Moleküls, gebaut aus STUART—BRIEGLEB Atom-Kalotten). Diese etwa 20° Verdrehung wird durch intramolekulare Kräfte verursacht und führt zu einer energetisch bevorzugten, mehr spannungsfreien Anordnung; die Verdrehung im Epi-chinidin entspricht dem Uhrzeigersinn (siehe II); im Epi-chinin ist sie entgegengesetzt (siehe I). Eine Verdrehung, entgegengesetzt dem Uhrzeiger, ermöglicht weiters die Ausbildung — in den Iso-chinidinen und Iso-cinchoninen — des Siebenrings (siehe V), bewirkt durch saure Agenzien.

ХЕЛАТЫ ОСНОВАНИЙ ХИННОГО ДЕРЕВА И ИХ КОНФОРМАЦИЯ

З. ФЁЛЬДИ, Т. ФЁЛЬДИ и А. ФЁЛЬДИ

(Частная лаборатория авторов, г. Будапешт.)

Поступило 24 августа 1957 г.

Резюме

Установленную ранее конфигуративную зависимость оснований хинного дерева с эфедрином и ψ-эфедрином авторы изучали теперь на основании установленного в последнее время свойства смежных аминоспиртов. Обнаружили, что эпи-основания способны образовать типичные медные(II) хелаты, в то время как нормальные основания (как например хинин, хинидины, цинхонины, цинхонидины) к этому неспособны. Согласно этому эпи-основания находятся с ψ-эфедрином в конфигуративной зависимости. Способность эпи-оснований легко образовать хелаты, а также то обстоятельство, что возможность вращения вокруг связи C_8—C_9 очень незначительна, вызывает необходимость предположения в эпиоснованиях твердого водородного мостика и вследствие этого также и наличие пятичленного кольца (смотри пространственные формулы I и II). Следовательно, в эпи-основаниях необходимо предполагать аддитивную асимметрию, которая отсутствует в так называемых нормальных основаниях. На аддитивную асимметрию указывает 22,5°-ое частичное вращение эпихинина и эпихинидина.

Склонность эпи-оснований к образованию хелатов приводит к предположению, что в эпи-основаниях скелет хинуклидинной системы не является эклиптическим (как в пространственной формуле № III), а обнаруживает вращение примерно в 20° (пространственная формула № IV), что впрочем видно и из картин молекулы хинуклидина (1—4), изготовленной на основании атомных моделей Стюарта—Бриглеба. Это примерно 20°-ое вращение вызывают внутримолекулярные силы, в результате чего возникает конфигурация более благоприятная с энергетической точки зрения, обладающая меньшим напряжением. В эпихинидине вращение идет по ходу часовой стрелки (смотри II), а в эпихинине — против хода часовой стрелки (смотри I). Вращение против хода часовой стрелки делает возможным в изохинидинах и изоцинхонинах создание семичленного кольца под влиянием кислых агентов (смотри V).

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

CATALYTIC HYDROGENATION OF CRACKED PETROLEUM DISTILLATES OF HUNGARIAN ORIGIN

J. VARGA and I. SZEBÉNYI

(Department of Chemical Engineering, Technical University, Budapest)

Received August 24, 1957*

The crude oil obtained by the exploitation of the Nagylengyel field involved rather adverse fuel production conditions for the Hungarian industry. Only 20—22% motor fuel can be obtained by atmospheric distillation from this crude of high asphalt and sulphur content. Thermal cracking of the crude containing approximately 75% residuum was therefore attempted by the leaders of the Hungarian petroleum industry in order to increase the amount of lighter fractions, *i. e.* of white products. For this purpose, joint experiments were carried out in Pétfürdő by the Research Laboratory of the Petroleum Directorate, at Szőny, by the Hungarian Petroleum and Gas Research Institute, and the Mineral Oil Company of Pét, in a Dubbs-type selective cracking equipment to investigate the cracking features of the crude, as well as to determine the yield and the quality of the products [4, 6, 18]. As it was expected, the cracking of the high sulphur-bearing crude resulted in distillates which contained several times as much sulphur compounds as it was allowed in service. Attempts to obtain better motor fuels from these high sulphur-bearing cracked distillates by hydrogenation are reported in this paper.

The possibilities of producing motor fuels from asphaltic crudes and heavy fuel oils of high viscosity have been investigated also abroad. Recently, the increase of white products from the heavy crude imported from Kuwait has been solved, on a commercial scale, by simultaneous cracking and hydrogenation in the German Federal Republic [22]. Whereas the production of good quality motor fuel amounted to 47% by distillation, 93,4% yield was achieved by means of the combined cracking and hydrogenation process. By distillation 17,8% gasoline of 56,5 octane number was obtained from the crude, as against 63,3% gasoline of 72,4 octane number, when applying the combined process. Production could, however, be directed in such a way that a larger part of the yield should also be represented by Diesel fuels.

Refining of cracked distillates, especially their desulphurization, is more difficult than sulphur removal from straight-run distillates. Although part of the sulphur compounds is decomposed during thermal cracking, and hydrogen sulphide escapes from the distillate, a considerable amount is converted into more

resistant cyclic sulphur compounds [14]. More than half of the sulphur compounds in cracked gasolines are hardly decomposable thiophenes (residual sulphur compounds) [9], and this ratio is still higher with heavy distillates. Apart from the distribution of sulphur compounds, cracked distillates have also a higher percentage of sulphur content than the products obtained by distillation [12]. According to BARRON, VANDERPLOEG and MCREYNOLDS [1], in the course of commercial cracking of California crude having a sulphur content of 1,26%, thermal cracking of Venezuela crude (2,45% sulphur), and laboratory thermal cracking of Wyoming crude containing 3,53% sulphur, gasolines of 0,55, 0,36, and 0,70% sulphur content, respectively, were obtained. STERBA [16] describes the catalytic cracking of a California feed stock having 1,16% sulphur where a product containing 0,45% sulphur was produced, the latter value also representing several times the amount allowed. Owing to the above facts, prior to the cracking of sulphur-bearing feed-stocks, hydrogenation is sometimes applied whereby cracked distillates of low sulphur content are produced [21]. An alternative for the production of valuable motor fuels is cracking of the crude with subsequent refining of the sulphur-bearing cracked distillates [10]. By means of the hydrogen pretreatment technique, a product of 0,03% sulphur content was obtained by VOORHIES and SMITH when cracking a West Texas gas oil having 1,3% sulphur content [21], whereas this value has been 0,27% sulphur without pretreatment. A gas oil of 0,98% sulphur content was first hydrodesulphurized by LORNE and PORTER [11], employing the Autofining process. Thus a cut boiling above 220° C and of 0,2% sulphur content could be produced by cracking in the presence of a silica-alumina catalyst, as against 1,10% sulphur content of the gas oil above 220° C which had not previously undergone hydrodesulphurization.

To achieve the decomposition of sulphur compounds present in cracked gasolines of mostly complex cyclic structure the hydrogenation technique seems to be the most promising method. With higher boiling cracked distillates, however, even hydrogenation is only effective at adequate pressure. Only 32% desulphurization was achieved by CASAGRANDE, MEERBOOT, SARTOR and TRAINER [2], on hydrogenating a Texas gasoline of 0,22% sulphur content obtained by catalytic cracking, when processing at 316° C under 5,2 atm. pressure in the presence of tungsten-nickel sulphide. COLE and DAWISON [3], in turn, succeeded in desulphurizing to 74% a blend of cracked and straight run Los Angeles gasoline of 0,25% sulphur content, consisting up to 80% of cyclic sulphur compounds at a temperature of 340° C and 48 atm. pressure. Similarly, a cracked gas oil of 1,42% sulphur content was desulphurized at 52 atm. pressure to 89% by VOORHIES and SMITH. Middle East cracked gas oil containing 3,1% sulphur was hydrodesulphurized by HOOG, KLINKERT and SHAAFSMA [8], employing the Shell (Trickle) process, at 51 atm. pressure with an efficiency of 86%, and even with 94%, when applying more vigorous gas circulation. By means of the Unifining

hydrodesulphurization process, the refined product obtained by GROTE, WATKINS, POLL and HENDRICKE [5] from a catalytically cracked gas oil of 1,15% sulphur content and that obtained by POLL [13] from cracked petroleum of 1,90% sulphur content, contained 0,18 and 0,01% sulphur, respectively. Hydrogen refining serves, however, not only the purpose of decomposing sulphur compounds but care must also be taken, lest the feed stock should be converted to an extremely light fraction by drastic hydrogenation, and a decrease in octane number with the gasolines should take place. In order to avoid the latter, cracked gasoline fractions were selectively hydrogenated in individual cuts by HEINEMANN, KIRSCH and BURTIS [7], under the most favourable conditions as for the boiling points and sulphur contents of the cuts.

Experimental

Investigations were carried out on a cracked gas oil distillate and gasoline, obtained from Nagylengyel mineral oil by thermal cracking. A high pressure, stainless steel rotating autoclave of 4,5 litres capacity was used for the purpose of the experiments. Heating was provided by a gas burner device. The temperature of the autoclave was measured by a thermocouple, reaching into the inside of the reactor. For each run, 300 ml gas oil was introduced into the autoclave which has been then filled up with hydrogen and pressurized to the pressure desired. Heating time was chosen to be 120 minutes, and the reaction time 60 minutes. The equipment was allowed to cool still being in rotation. After careful withdrawal of the gas the reactor was opened and the liquid product analysed.

Desulphurization of cracked gas oil distillate

Characteristic data of the distillate in question are shown in Table I. Density was measured with a Mohr-Westphal balance, the aniline point determined according to MSz 11 735 (Hung. Standard method), Engler distillation was carried out, and the Diesel index was calculated on the basis of MSz 11 738 (Hungarian Standard). The method of sulphur type analysis was described in a previous paper [20].

As can be seen from the data of Table I, the difficulties presented by the desulphurization are on the one hand due to the fact that the sulphur content of the distillate is so high that 90% of the sulphur compounds must be removed in order to obtain a gas oil in conformity with standard specifications, and on the other hand, 90% of the sulphur compounds contained in the distillate are residual sulphur compounds which cannot readily be decomposed. Only more drastic hydrogenation methods are therefore suitable for refining.

The desulphurization experiments were started at an initial hydrogen pressure of 25 atm. in the presence of cobalt molybdate catalyst to establish optimum temperature. Experimental results compiled in Table II were obtained at 380, 400, 420, and 440° C. The results show that 420° C proved to be the optimum temperature for the desulphurization of the cracked gas oil distillate, as has already been mentioned in a previous paper in connection with a Diesel oil distillate obtained by vacuum distillation [17]. At this temperature, 90,4%

Table I

Characteristic data of cracked gas oil distillates

$d_{15,5}$	0,8784
Aniline point, °C	57,3
Diesel index	40
Total sulphur, %	2,39
Mercaptans, %	0,03
Aliphatic sulphides, %	0,22
Aromatic sulphides and residual sulphur, %	2,14

Distillation Test

Initial b. p. °C	183
5%	213
10%	224
15%	231
25%	245
35%	262
45%	275
55%	287
65%	300
75%	310
85%	329
90%	345
95%	354
End b. p.	363
Ostwald number	281

Table II

Desulphurization of cracked gas oil with cobalt molybdate catalyst at 25 atm.

Temperature °C	S content of product, %	Percentage of desulphurization	Gaseous decomposition, %
380	0,63	73,6	—
400	0,34	85,8	—
420	0,23	90,4	3
440	0,25	89,5	12

of sulphur compounds can be removed, and a product of 0,23% sulphur content was obtained from the distillate containing 2,39% sulphur. During the experiments, 3% of the feed-stock decomposed, and gas evolved. The data also show that the results are better than they could be expected, as compared with hydrodesulphurization experiments on gas oil from vacuum distillation [17]. This is explained by the fact that although the percentage of residual sulphur compounds of the Diesel oil from vacuum distillation is closely identical with that of cracked distillate, the molecular weight of the residual sulphur compounds is smaller in the cracked gas oil distillate. The Ostwald number of the gas oil from vacuum distillation is 347, as against 281 of the cracked gas oil. The end b. p. of vacuum distilled gas oil was 418° C, whereas that of cracked gas oil

only amounted to 363° C. Cracked gas oil thus contains more cyclic sulphur compounds than the vacuum Diesel oil with only a view to its boiling temperature. Therefore, sulphur compounds could be removed also with good efficiency from the cracked distillate.

Thereupon the possibility of sulphur removal was investigated in the presence of cobalt molybdate catalyst at 420° C at various initial hydrogen pressures. The results are given in Tables III and IV. As can be seen from the tables, the sulphur content of the product decreases with increasing pressure, especially

Table III

Desulphurization of cracked gas oil distillates with cobalt molybdate catalyst

Pressure, atm.	S content of product, %	Percentage of desulphurization	$d_{15,5}$	Aniline point	Diesel index
			of product		
5	2,26	5,4	0,8782	48,1	35
15	0,40	83,3	0,8538	55,6	45
25	0,23	90,4	0,8534	56,0	45
35	0,20	91,6	0,8530	57,4	46
50	0,17	92,9	0,8476	57,7	48
70	0,11	95,4	0,8426	58,4	50
100	0,11	95,4	0,8393	58,7	51

Table IV

Results of Engler distillation of cracked gas oil desulphurized with cobalt molybdate catalyst

Pressure, atm.	Initial b. p.	5%	25%	55%	75%	95%	End point	Ostwald number
5	138	186	236	279	311	352	360	273
15	129	179	232	278	308	351	359	269
25	148	180	233	276	307	350	358	269
35	178	210	232	269	302	354	358	268
50	198	206	228	269	305	350	358	268
70	135	176	224	264	299	355	356	263
100	132	170	225	268	293	349	350	261

above 15 atm. Whereas the efficiency of desulphurization is only 5,4% at an initial pressure of 5 atm., it rises to 83,3% at 15 atm., and finally at an initial pressure of 25 atm. it becomes 90,4%. At the same time it is evident that desulphurization efficiency does not increase at pressures above 70 atm. within the pressure range

investigated. It can also be stated that at a pressure of 50 atm., products, meeting strict standard specifications as regards sulphur content can be obtained.

As for the Diesel index, considerable improvement can here also be experienced. Upon hydrogenation at 15 atm., the index of the feed stock with an initial Diesel index of 40 increased to 45, and at pressures of 35 and 50 atm. to 46 and 48, respectively. Although the sulphur content of the product amounted to 0,11% at both 70 and 100 atm. pressures, the Diesel index increased to 51 at 100 atm. pressure.

The effect of several catalyst on the hydrogenation of cracked gas oil was investigated at the very favourable initial pressure of 70 atm. The catalysts studied were molybdic and tungstic acids, molybdenum—tungsten sulphide, iron and nickel oxide, iron and nickel sulphides, as well as the oxides of aluminium, chromium and titan. For experimental results see Tables V and VI.

Comparison of the catalysts has shown that cobalt molybdate and the commercial tungsten sulphide—nickel sulphide—alumina (I. G. Farbenindustrie No. 8376) catalyst are rather more efficient than the other compounds investigated. In the presence of cobalt molybdate, and tungsten sulphide—nickel sulphide—alumina, the cracked distillate was desulphurized with efficiencies of 95,4 and 93,3%, respectively. Diesel index improvement was the highest with cobalt molybdate, *i. e.* 50, and almost the same effect was experienced with the catalyst tungsten disulphide—nickel sulphide—alumina (48). The effect of other catalysts proved to be slight, both as regards desulphurization and improvement of Diesel index.

In the experiments on cracked gas oil distillates, metal oxides were also more efficient than metal sulphides, as it had been already observed with hydrogenation of diesel oil from vacuum distillation [17]. While desulphurization efficiency was 72,0% with molybdic acid, it amounted only to 64,9% with molybdene sulphide, and the results achieved with tungstic acid and tungstene disulphide were 73,6 and 67,4%, respectively. The case is the same with nickel and iron, as proved by the results compiled in Table V.

Desulphurization of the distillate was also attempted at a pressure of 25 atm. in the presence of several catalysts. Beside cobalt molybdate (90% desulphurization) and the catalyst tungsten sulphide—nickel sulphide—alumina (87% desulphurization), the other compounds employed as catalysts promoted the hydrogenation and decomposition of sulphur compounds only to a small extent. In general, 33—35% desulphurization was achieved, *i. e.* the catalysts of lesser efficiency also decomposed part of the aromatic sulphides and residual sulphur compounds, yet the sulphur content of the products was 1,0—1,5% which means that from a practical viewpoint of desulphurization the experiments were unsuccessful.

The most noteworthy result of the experiments carried out on the cracked gas oil distillate is the fact that in the presence of cobalt molybdate catalyst

Table V

Desulphurization of cracked gas oil distillate at 70 atm.

Catalyst	S content of product %	Percentage of desulphurization	$d_{15,5}$	Aniline point	Diesel index
			of product		
H_2MoO_4	0,67	72,0	0,8586	56,0	44
MoS_2	0,84	64,9	0,8582	57,0	45
H_2WO_4	0,63	73,6	0,8594	57,7	45
WS_2	0,78	67,4	0,8597	57,2	45
$CoO + MoO_3 + Al_2O_3$	0,11	95,4	0,8426	58,4	50
NiO	1,03	56,9	0,8692	54,2	41
NiS	1,11	53,6	0,8703	53,6	40
$WS_2 + NiS + Al_2O_3$	0,16	93,3	0,8471	58,5	49
Fe_2O_3	1,04	56,5	0,8649	55,1	42
FeS	1,46	38,9	0,8765	54,2	38
Al_2O_3	2,03	15,1	0,8621	51,6	41
TiO_2	2,03	15,1	0,8635	52,1	41
Cr_2O_3	1,96	18,0	0,8725	51,6	38

Table VI

Data of Engler distillation of cracked gas oil distillate, hydrodesulphurized with various catalysts at 70 atm.

Catalyst	Initial b. p.	5%	25%	55%	75%	95%	End point	Ostwald number
H_2MoO_4	198	210	224	275	305	354	357	270
MoS_2	187	205	231	276	305	351	358	271
H_2WO_4	211	223	234	277	306	350	357	272
WS_2	198	207	235	278	308	348	357	272
$CoO + MoO_3 + Al_2O_3$	135	176	224	264	299	355	356	263
NiO	158	201	240	283	309	354	360	276
NiS	140	175	230	275	310	360	363	269
$WS_2 + NiS + Al_2O_3$	176	200	230	273	302	346	357	267
Fe_2O_3	169	196	234	277	304	342	344	270
FeS	215	230	240	279	311	358	360	279
Al_2O_3	142	189	236	281	308	357	361	273
TiO_2	130	177	235	281	313	354	357	273
Cr_2O_3	139	189	238	281	311	358	362	276

at 420° C and 35 atm. pressure, the distillate could be refined with 91,6% sulphur removal to yield a product with a sulphur content of 0,20% and a Diesel index of 46.

Desulphurization of cracked gasoline

Although the conditions in the reactor are less suitable for lighter fractions, due to the gaseous decomposition caused by the prevailing vapour phase and the long reaction time, a few experiments were also carried out on the gasoline obtained in the cracking experiments at Pét mentioned above, in order to investigate hydrodesulphurization. Characteristic features of the distillate are shown in Table VII.

Table VII

Characteristic data of cracked gasoline

d_{15}	0,7539
Total sulphur, %	0,63
Elementary sulphur, %	0,01
Hydrogen sulphide, %	0,05
Mercaptans, %	0,04
Aliphatic sulphides, %	0,13
Aromatic sulphides and residual sulphur, %	0,40
Distillation Test	
Initial b. p. °C	56
5%	62
25%	111
55%	169
75%	182
95%	212
End b. p.	213
Ostwald number	147

Desulphurization of cracked gasolines can also be carried out by processes other than hydrogenation, as proved by the experiments of the Hungarian Natural Oil and Gas Research Institute. Among others, catalytic processes in the absence of hydrogen may also be taken into consideration. Part of the sulphides and the mercaptans can thus be removed, as proved by the results given by SALUSINSZKY [15] on the desulphurization of cracked gasoline from Nagylengyel. However, upon studying the distribution of the sulphur compounds in the above distillate, it can be stated that although elementary sulphur, hydrogen sulphide and the mercaptans are completely eliminated, together with half of the aliphatic sulphur compounds, the catalytic process without hydrogen results in a product of 0,4—0,45% sulphur content. Such sulphur quantities remaining in the product may have detrimental effects, if not primarily, but upon combustion in the engine. It was therefore advisable to carry out a few preliminary experiments in the presence of cobalt molybdate and tungsten disulphide catalysts

at temperatures of 400 and 420° C, and at various pressures. Results of these experiments are shown in Table VIII.

It must be mentioned before the evaluation of the experiments that in the course of the runs in the reactor, loss of material of approximately 12—18% was experienced partly due to gaseous decomposition and partly to the formation

Table VIII

Desulphurization of cracked gasoline

Catalyst	Temperature °C	Pressure, atm.	S content of product, %	Percentage of desulphurization
Cobalt molybdate	400	5	0,49	22,2
Cobalt molybdate	400	15	0,35	44,4
Cobalt molybdate	400	25	0,15	76,2
Cobalt molybdate	400	35	0,11	82,5
Cobalt molybdate	420	5	0,34	46,0
Cobalt molybdate	420	15	0,31	50,8
Cobalt molybdate	420	25	0,14	77,7
Cobalt molybdate	420	35	0,01	98,4
Tungsten disulphide	400	25	0,11	82,5
Tungsten disulphide	420	25	0,01	98,4

of volatile gasoline hydrocarbons and their evaporation. The initial boiling point of the feed stock is 56° C, and 20% of it distilled up to 100° C. Part of both the sulphur compounds and hydrocarbons is converted by vigorous hydrodesulphurization into hydrocarbons of low carbon atom numbers, which is especially the case with the experiments in the reactor. These hydrocarbons leave together with the gaseous product when releasing the pressure to 1 atm., or evaporate upon opening the autoclave. Similar phenomena were experienced by one of the authors (J. V.) as far back as in 1931 [19]. In the course of desulphurizing cracked gasoline from brown coal tar boiling between 62—170° C, by hydrogenation at 420° C, he noted a gaseous decomposition of approximately 8%.

As proved by the data of Table VIII, 77,2% of sulphur compounds was removed from the cracked gasoline at 420° C and 25 atm. pressure to give a product of 0,14% sulphur content. At a higher pressure (35 atm.), 98,4% desulphurization was achieved by hydrogenation, and the sulphur content of the product was 0,01%. In the presence of tungsten disulphide catalyst, a product of 0,01% sulphur content was obtained, even at a pressure of 20 atm., meeting completely the specifications. With tungsten disulphide catalyst at 400° C and at 25 atm. pressure, the distillate was successfully hydrogenated to a product of the same sulphur content, as that obtained at 35 atm. pressure in the presence of cobalt molybdate.

On the basis of the preliminary reactor experiments on cracked gasoline it can be stated that the distillate containing up to two thirds aromatic sulphides and residual sulphide compounds can be refined at 420° C and 25 to 35 atm. pressures in the presence of cobalt molybdate catalyst to give a gasoline which is entirely in conformity with standard specifications. Presumably lower pressures will bring about similar effect in continuous process.

SUMMARY

It has been proved by experiments on cracked distillates obtained in the course of thermal cracking of the mineral oil from Nagylengyel that the optimum temperature of hydrodesulphurization for *cracked gas oil distillate* was 420° C, and at this temperature and a pressure of 25 atm., in the presence of cobalt molybdate catalyst, 90% of the sulphur compounds could be removed. It also follows from the experiments, that at least 15 atm. pressure is required for refining, and that pressures over 70 atm. are not necessary for the reaction. In the course of the refining hydrogenation of cracked gas oil distillate, cobalt molybdate and the combinations tungsten sulphide — nickel sulphide — alumina proved to be the most efficient among several catalysts. Even with cracked gas oil distillate, the catalytic effect of molybdene, tungsten, iron, and nickel sulphides proved to be stronger when they were formed by the reaction of metal oxides introduced into the reactor and the sulphur compounds of the distillates in the reaction chamber itself, than was the case with experiments conducted with catalysts present originally in form of metal sulphides. The initial (40) Diesel index of the feed stock increased upon hydrogenation at 15, 50, and 70 atm. in the presence of cobalt molybdate to 45, 48, and 50, respectively. Employing a tungsten sulphide — nickel sulphide — alumina catalyst, the index increased to 49 at a pressure of 70 atm.

In the course of the investigations, preliminary experiments were also carried out on a cracked gasoline. When using tungsten disulphide catalyst at 420° C even at a pressure of 25 atm., and in the presence of cobalt molybdate at 35 atm., the distillate was refined to give a product of 0,01% sulphur content.

LITERATURE

1. J. M. Barron, A. R. Vanderploeg, H. Mc Reynolds : Ind. Eng. Chem. **41,** 2687 (1949).
2. R. M. Casagrande, W. K. Meerboot, A. F. Sartor, R. P. Trainer : Ind Eng. Chem. **47,** 744 (1955).
3. R. M. Cole, D. D. Davidson : Ind. Eng. Chem. **41,** 2711 (1949).
4. G. Földiák : Hung. Research Institute for Mineral Oil and Natural Gas, Publ. No. 92 (1955). (in Hungarian).
5. H. W. Grote, C. H. Watkins, H. E. Poll, G. W. Hendricke : Oil and Gas J. **52,** No. 50, 11 (1954).
6. L. Hága : Problems of Cracking of the Mineral Oil of Nagylengyel (Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest) 1954. No. 2882. (in Hungarian).
7. H. Heinemann, F. W. Kirsch, T. A. Burtis : Erdöl u. Kohle **9,** 747 (1956).
8. H. Hoog, H. G. Klinkert, H. Schaafsma : Oil and Gas J. **52.** No. 5. 93 (1953).
9. E. T. Layng, L. C. Rubin : U. S Pat. 2 498 559 (1950).
10. E. H. Lewis : Oil and Gas J. **54,** No. 11. 95 (1955).
11. H. T., Lorne, F. W. B. Porter : U. S Pat. 2 574 449 (1951).
12. M. Marder : Motorkraftsoffe I. (Berlin) 1942.
13. H. F. Poll : Petr. Ref. **35,** No. 7. 193 (1956).
14. A. N. Sachanen : Conversion of Petroleum (New York) 1948. p. 216.
15. L. Salusinszky : Catalytic decomposition of sulphur compounds. Dissertation in fulfillment of the requirements of a candidate of chemistry (Veszprém) 1956.
16. M. J. Sterba : Ind. Eng. Chem. **41,** 2680 (1949).
17. I. Szebényi : Magyar Kém. Folyóirat **62,** 73 (1956).
18. L. Vajta : Paliva **35,** 82 (1955).
19. J. Varga : Ásványolaj **2,** No. 1. 4 (1932).
20. J. Varga, I. Szebényi, É. Kocsis : Acta Chim. Hung. **14,** 133 (1958).
21. A. Voorhies, W. M. Smith : Ind Eng. Chem. **41,** 2708 (1949).
22. K. Wissel : Erdöl u. Kohle **6,** 696 (1953).

KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON WÄRMEGESPALTENEN UNGARISCHEN MINERALÖLDESTILLATEN

J. VARGA, und I. SZEBÉNYI

(Lehrstuhl für Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 24. August 1957

Z u s a m m e n f a s s u n g

Viele Versuche, die mit den verschiedenen, bei der Wärmespaltung des Mineralöles von Nagylengyel erhaltenen Destillaten durchgeführt wurden, bestätigen daß die günstigste Temperatur für die Beseitigung des Schwefels durch Hydrierung bei 420° C liegt, und daß bei dieser Temperatur, in Anwesenheit von Kobaltmolybdat als Katalysator, bei 25 at Druck etwa 90% der Schwefelverbindungen entfernt werden können. Es folgt ferner aus den Versuchsergebnissen, daß ein Druck von mindestens 15 at zum Raffinieren des Destillates notwendig ist, und daß es unzweckmäßig erscheint, die Reaktion unter Drücken von über 70 at durchzuführen. Bei der raffinierenden Hydrierung des Crackdestillates bewährten sich unter den vielen untersuchten Katalysatoren Kobaltmolybdat und Wolframsulfid-Nickelsulfid-Aluminiumoxyd am besten. Die katalytische Wirkung der Sulfide von Molybdän, Wolfram, Eisen und Nickel auf die Crackdestillate des Mineralöls war wesentlich höher, wenn diese Sulfide im Reaktionsraum selbst, aus den Schwefelverbindungen der Öldestillate und den eingespeisten Metalloxyden entstanden, als wenn sie in Form von fertigen Metallsulfidkatalysatoren verwendet wurden. Der Dieselindex eines Rohmaterials von 40 erhöhte sich z. B. bei Hydrierung in Gegenwart von Kobaltmolybdat und 15 at Druck auf 45. Bei ähnlicher Hydrierung und 50 bzw. 70 at Druck auf 48 und 50, schließlich auf 49 bei der Hydrierung in Gegenwart von Wolframsulfid-Nickelsulfid-Aluminiumoxyd und einen Druck von 70 at.

Im Laufe der vorliegenden Untersuchungen wurden auch mit Crackbenzindestillaten informative Versuche durchgeführt, die zu den Ergebnissen führten, daß diese Destillate in Gegenwart eines Wolframsulfidkatalysators bei 420° C schon unter einem Druck von 25 at, bzw. in Gegenwart eines Kobaltmolybdatkatalysators unter einem Druck von 35 at zu einem Produkt umgewandelt werden können, das nur 0,01% Schwefel enthält.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ВЕНГЕРСКИХ КРЕКИРОВАННЫХ СОЛЯРОВЫХ ДЕСТИЛЛЯТОВ

Й. ВАРГА и И. СЕБЕНЬИ

(Кафедра химической технологии Технического Университета, г. Будапешт.)

Поступило 24 августа 1957 г.

Р е з ю м е

В результате изучения полученных в процессе термического разложения нефти (Надьленьдель) крекинг-дестиллятова вторы установили, что для удаления серных соединений водородом из крекинг-дестиллята газового масла оптимальной температурой является 420°С, и при этой температуре в присутствии катализатора молибдата кобальта при давлении 25 ат удаляется 90%-ов серных соединений. Из результатов исследований следует, что для очищения дестиллята требуется минимально 15 ат, при чем выяснилось, что выше 70 ат нецелесообразно проводить реакцию. В процессе очистного гидрирования крекинг-дестиллята газового масла из большого числа изучаемых катализаторов самыми эффективными оказались : молибдат кобальта и сульфид вольфрама — сульфид никеля — окись алюминия. Каталитическое действие сульфидов молибдена, вольфрама, железа и никеля у крекинг-дестиллята газового масла оказалось лучшим, если сульфиды образовались из загруженных в автоклав окислов металлов при действии соединений серы масляных дестиллятов непосредственно в реакционном пространстве, чем при их добавлении в виде металлосульфидных катализаторов. Показатель сырого продукта с дизельиндексом 40 повышается в результате гидрирования при 15 ат в присутствии молибдата кобальта до 45, при 50 ат — до 48, при 70 ат — до 50, а в присутствии сульфида вольфрама — сульфида никеля — окисла алюминия при 70 ат — до 49.

В процессе работы авторы проводили ориентировочные исследования также и с бензинным крекинг-дестиллятом. На основании полученных результатов можно установить, что очистка дестиллята до продукта, содержащего 0,01% серы, возможна в присутствии катализатора сульфида вольфрама при температуре в 420°C даже при давлении 25 ат, а в присутствии молибдата кобальта — при давлении 35 ат.

Imre SZEBÉNYI, Budapest, XI. Gellért tér 4

GEWINNUNG VON PYRIDIN UND PYRIDIN-HOMOLOGEN AUS NATRIUMPHENOLATLÖSUNGEN

M. NÁDASY, B. RÁSKAI und L. HERÉDY

(Forschungsinstitut für Chemische Schwerindustrie, Veszprém)

Eingegangen am 26. August 1957*

Einleitung

Die bei der Steinkohlenverarbeitung anfallenden Produkte enthalten — mit Ausnahme der festen Vergasungsrückstände, d. h. mit Ausnahme der Asche — durchwegs organische, stickstoffhältige Verbindungen. Unter diesen sind die monocyklischen Pyridine bzw. Pyridinhomologen, sowie die dicyklischen Chinoline und Isochinoline die beständigsten. Da sich diese Verbindungen auch bei hohen Destillations- bzw. Vergasungstemperaturen nicht zersetzen, sondern sich sogar auf thermische Einwirkung aus den weniger beständigen, stickstoffhaltigen Verbindungen bilden, kommen sie in den Produkten der Kohlenverarbeitung in verhältnismäßig bedeutenden Mengen vor und auch ihre Gewinnung gestaltet sich wirtschaftlich. Untersucht man die im Laufe der Kohlendestillation bzw. Kohlenvergasung entstehenden Produkte, so findet man, daß selbst das Gas bedeutende Mengen von Pyridinhomologen enthält, u. zw. die wertvollsten, relativ leichtflüchtigsten Verbindungen, wie das Pyridin und die Picolinisomeren (Methylpyridine). Das Gaswasser enthält verhältnismäßig kleinere Mengen von Pyridinhomologen, weshalb die Gewinnung der Pyridine aus demselben unwirtschaftlich ist. Wesentlich mehr Pyridinhomologen sind im Steinkohlenteer vorhanden, dessen Destillationsprodukte die verschiedenen Teeröle sind. Diese enthalten zwischen den entsprechenden Temperaturgrenzen überdestillierende organische Stickstoffverbindungen. Es wurde sogar gefunden, daß die im Laufe der Laugenbehandlung des Karbol- und Naphthalinöles der Steinkohlenteere anfallenden Natriumphenolat-Lösungen, bzw. die bei der Laugenbehandlung der Leichtöle und Kresylsäureöle des Braunkohlenteers gewonnenen sog. Natriumkresolat-Lösungen ebenfalls beträchtliche Mengen von Pyridinhomologen aus den Teerölen herauslösen. Bei der Untersuchung der verschiedenen Natriumphenolatlösungen erwies sich der Pyridinhomologgehalt auf Pyridin bezogen in den aus Steinkohlenteeren gewonnenen Phenolatlösungen zu 3 bis 15 g/l, in den aus der Braunkohlenvergasung bzw. der Braunkohlenschwelung anfallenden Teerölen gewonnenen Natriumkresolat-Laugen zu 1 bis 6 g/l. Diese Mengen betragen durchschnittlich etwa 10% der im Teeröl ursprünglich vorhandenen Pyridinhomologen.

*Vorgelegt von G. SCHAY am 22. November 1957.

Die Phenolatlösungen werden in der ersten Stufe der Aufarbeitungstechnologie mit Wasserdampf behandelt, um die flüchtigen Verunreinigungen, wie die Pyridinhomologen und die Neutralöle zu entfernen. Die Pyridine gelangen auf diese Weise mit dem Wasserdampf und den Neutralölen ins Destillat. Einzelne Betriebe verwenden einen kleineren Teil dieses Kondensates zum Auflösen der zur Laugenbehandlung der Teeröle erforderlichen festen Natronlauge, wodurch die darin gelösten Pyridine in das System zurückgelangen. Diese Pyridinmenge ist aber im Verhältnis zur Gesamtmenge, welche in den Kanal gelangt, verschwindend klein.

Die Gewinnung der Pyridine aus diesem Kondensat ist infolge ihrer kleinen Konzentration (durchschittlich 3,5%) nicht wirtschaftlich. Wir wollten jedoch die Möglichkeit untersuchen, aus den abgeblasenen Dämpfen — durch Einschaltung einer Fraktionierkolonne — ein Destillat abzusondern, das praktisch alle Pyridine in solcher Konzentration enthält, die eine wirtschaftliche Gewinnung gestattet.

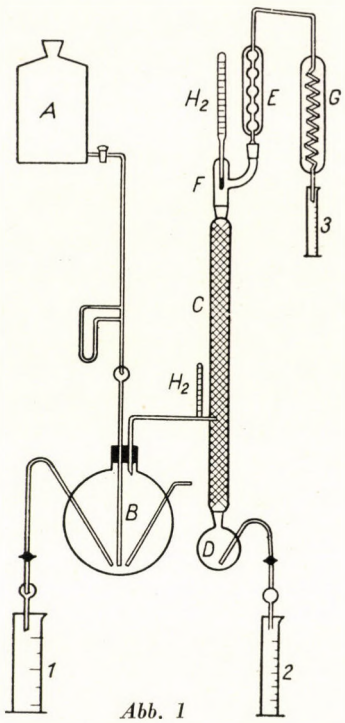


Abb. 1

Beschreibung der Versuchsapparatur

Die Laboratoriumsversuche wurden mit der aus Abb. 1 ersichtlichen Einrichtung ausgeführt. Die Einrichtung bestand aus einem Einspeisegefäß (*A*) von 20 Liter Inhalt, welches durch ein mit Hahn und Mengenmesser versehenes Flanschrohr mit einem gläsernen Dreihalskolben von 10 Liter Inhalt (*B*) verbunden war.

Der Kolben war mit Dampfeinleitungsstutzen und einem Absauger versehen, der in die Vorlage (1) mündete. Der Luftraum des Kolbens war durch ein Glasrohr mit dem unteren Drittel einer 1500 mm hohen, mit 4 mm Raschigringen gefüllten Fraktionierkolonne (*C*) von 25 mm Durchmesser verbunden. Zwecks Vermeidung großer Wärmeverluste war die Kolonne in ihrer ganzen Höhe mit einer zweifachen Asbestschnur-Isolierung versehen. Die Temperatur des einströmenden Dampfes konnte mit dem Thermometer (H_1) gemessen werden. Der untere Teil der Fraktionierkolonne endete in einen mit Saugvorrichtung versehenen Rundkolben (*D*) der in die Vorlage (2) mündete. An den oberen Teil der Fraktionierkolonne schloß sich ein als Dephlegmator wirkender, mit Rückflußkühler (*E*) und Thermometer (H_2) versehener, refluxkopfartig ausgebildeter Aufsatz (*F*) an. Das obere Ende des Rückflußkühlers war durch ein Glasrohr mit einem Schlangenkühler verbunden (*G*), der in die Vorlage (3) mündete.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Dephlegmator-Kühlflüssigkeit wurde mit einem Rotameter gemessen und mit dessen Hilfe das entsprechende Refluxverhältnis eingestellt.

Beschreibung der Laboratoriumsversuche

Das in den Natriumphenolatlösungen enthaltene Pyridin und dessen Homologen sind mit Wasserdampf flüchtig, bzw. bilden mit Wasserdampf azeotrope Gemische. Ähnlich verhalten sich die darin befindlichen Neutralöle, demzufolge enthält das beim Abblasen der Natriumphenolatlösung erhaltene Dampfgemisch Pyridin und seine Homologen, sowie Neutralöle und Wasser.

Um eine Destillierkolonne von geeignetem Wirkungsgrad und geeigneter Leistung für das Abscheiden und Anreichern der von Pyridin und seinen Homologen mit Wasser gebildeten Azeotropen aus dem Dampfgemisch konstruieren zu können, muß die zur geforderten Trennung benötigte theoretische Bodenzahl bekannt sein. Die Bestimmung der Bodenzahl ist bei solchen Mehrkomponentsystemen — besonders wenn man auch die azeotropen Gemische von Neutralölen und Wasser in Betracht zieht — eine recht schwere Aufgabe. Wir haben deshalb, um das System zu vereinfachen, nur die Zahl der zur Abtrennung des 4-Picolin—Wasser-Azeotropes vom Wasser erforderliche theoretische Bodenzahl bestimmt, weil diese die ungünstigste ist.

Die in der Literatur [1, 2, 3] enthaltenen azeotropen Daten sind in Tabelle I angeführt.

Tabelle I

Daten azeotroper Gemische des Pyridins und einiger Pyridinhomologen mit Wasser

A Komponente	*B* Komponente	Azeotrope Zusammensetzung		Gemische-Siedepunkt °C
		Wasser Gew.%	*B*-Komponente Gew.%	
Wasser	Pyridin	40,6	59,4	92,5
Wasser	2-Picolin	48,0	52,0	93,5
Wasser	3-Picolin	61,4	38,6	94,1
Wasser	4-Picolin	63,5	36,5	94,6
Wasser	2,6-Lutidin	51,5	48,5	93,3

Zur Berechnung der Dampf-Flüssigkeit Gleichgewichtsdaten des Systems 4-Picolin—Wasser wurde die VAN LAARsche [4] Gleichung verwendet. Hiernach ist

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A\,x_1}{B\,x_2}\right)^2} \tag{1a}$$

$$\log \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B\,x_2}{A\,x_1}\right)^2} \tag{1b}$$

wo γ_1 und γ_2 Aktivitätskoeffizienten,
x_1 und x_2 Konzentration der beiden Komponenten in der flüssigen Phase, in Molenbruch ausgedrückt, und
A und B die für das System charakteristischen Konstanten bedeuten.

Die Werte der Aktivitätskoeffizienten können aus den azeotropen Daten berechnet werden. Wie bekannt, ist :

$$\gamma_1 = \frac{P\,y_1}{p_1\,x_1} \tag{2a}$$

$$\gamma_2 = \frac{P\,y_2}{p_2\,x_2} \tag{2b}$$

wo y_1, y_2 die Konzentration der Dampfphasen, in Molenbruch ausgedrückt,
P der Gesamtdruck und p_1, p_2 der Dampfdruck der reinen Substanzen beim Siedepunkt ist.

Mit Rücksicht darauf, daß beim Siedepunkt des azeotropen Gemisches die Zusammensetzung der Flüssigkeitsphase und der Dampfphase vollkommen übereinstimmt, d. h. $x = y$, können die Gleichungen (2*a*) und (2*b*) einfacher ausgedrückt werden :

$$\gamma_1 = \frac{P}{p_1} \tag{3a}$$

$$\gamma_2 = \frac{P}{p_2} \tag{3b}$$

Auf diese Weise kann bei dem Siedepunkt des azeotropen Gemisches der Wert von γ_1 und γ_2 aus den azeotropen Daten berechnet werden, und wenn man diese Werte in die umgeordnete Form der Gleichungen (1*a*) und (1*b*) substituiert, können auch die für das System charakteristischen Konstanten bestimmt werden :

$$A = \log \gamma_1 \left[\frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1}\right]^2 \tag{4a}$$

$$B = \log \gamma_2 \left[\frac{x_1 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2}\right]^2 \tag{4b}$$

In Kenntnis der Konstanten A und B können die Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Konzentration mit Hilfe der Gleichungen (1*a*) und (1*b*) bestimmt werden. Die Dampf—Flüssigkeit-Gleichgewichtsdaten können aber in Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Gleichungen (2*a*) und (2*b*) derart bestimmt werden, daß man die Werte von y_1 und y_2 bei einem hypothetischen Siedepunkt berechnet. Falls die Summe von y_1 und y_2 mehr als 1 beträgt, so ist der angenommene Siedepunkt höher, als der tatsächliche. Wenn demgegenüber die Summe kleiner als 1 ist, so ist der angenommene Siedepunkt niedriger, und die Berechnung muß — bei Zuhilfenahme eines neuen Siedepunktes — so lange wiederholt werden, bis die Summe der beiden Komponenten genau 1 ausmacht.

Unter Verwendung der Dampf—Flüssigkeit-Gleichgewichtsdaten konnte auf graphischem Wege festgestellt werden, daß bei Einspeisung des durchschnittlich 3,5% Pyridin enthaltenden Dampfgemisches der Rektifizierabschnitt der zur Trennung des Pyridingemisch—Wasser-Azeotrops vom Wasser benötigten Kolonne 3—4 theoretische Böden, der Auskoch-Abschnitt 1—2 theoretische Böden betragen muß. Dementsprechend dimensionierten wir die bei unseren Laboratoriumsversuchen benutzte Kolonne für 6 theoretische Böden.

Im Laufe unserer Laboratoriumsversuche mußte vor allem bestimmt werden, mit welcher Dampfmenge man das Abblasen der Natriumphenolatlösungen vornehmen soll, um die gesamte Pyridinmenge zu gewinnen. Es wurde gefunden, daß die Dampfmenge von der Konzentration der Lösungen abhängt. Bei der Verarbeitung von dünneren, etwa 100—150 g/l Natriumphenolat enthaltenden Lösungen können — auf das Volumen der eingeführten Natriumphenolat-Lösung bezogen — bereits mit 20—25% Dampf gute Resultate erzielt werden, wogegen bei konzentrierteren Phenolatlösungen (200—250 g/l) das Abtreiben der Pyridine etwa 35—40% Dampf erfordert. Durchschnittlich kann also für das Abtreiben mit etwa 30% Dampf — auf das Volumen der zu verarbeitenden Lösung bezogen — gerechnet werden. Bei kontinuierlichem Abblasen konnten wir in der oben beschriebenen Einrichtung je Stunde bestenfalls 1,5—2 Liter Natriumphenolat-Lösung abblasen und hierbei 84—90% des Pyridingehaltes in das Dampfgemisch überführen.

Die angeführten Daten haben selbstverständlich nur für die gegebene Einrichtung Gültigkeit. In einer industriellen Abblaseeinrichtung ist der Wirkungsgrad der Pyridinabscheidung viel günstiger, da man wegen der Phenolgewinnung von geforderter Reinheit, mit entsprechender Technologie für die intensivere Berührung von Dampf und Flüssigkeit sorgt. Der Pyridingehalt der industriell abgeblasenen Phenolatlösungen beträgt im allgemeinen bloß 0,05—0,06%, weshalb auch der Wirkungsgrad der Pyridingewinnung anwächst.

Nach Feststellung obiger Daten führten wir die Laboratoriumsversuche wie folgt durch: Die Natriumphenolatlösung wurde aus dem Gefäß (*A*) durch einen Mengenmesser kontinuierlich in den Kolben (*B*) gespeist, wo die Reinigung der Lösung durch Einführung von Direktdampf erfolgte

Die aus dem Kolben (*B*) abziehenden Dämpfe wurden in das untere Drittel der Fraktionierkolonne (*C*) eingeleitet, worin dieselben nach oben ziehend sich stufenweise an Pyridin bereicherten. Mit entsprechendem Reflux-Verhältnis arbeitend, wurde die pyridinreiche Fraktion in der Vorlage (3) aufgefangen. Das Wasser sammelte sich im unterhalb der Kolonne befindlichen Kolben (*D*) an, von wo es kontinuierlich in die Vorlage (2) abgesaugt wurde. Die gereinigte Natriumphenolat-Lösung wurde mit Hilfe der Saugvorrichtung aus dem Kolben (*B*) in die Vorage (1) abgeleitet.

Die Anreicherung der in die Kolonne eingeführten Dämpfe an Pyridine hängt von dem Reflux-Verhältnis ab. Es ist erwünscht, die volle Pyridinmenge in möglichst kleinem Volumen zu erhalten, um die Weiterverarbeitung wirtschaftlich zu gestalten. Bei Anwendung eines Reflux-Verhältnisses von 5—8 wurden etwa 10—15% der in die Kolonne gelangenden Dämpfe in Form eines pyridinreichen Destillates abgenommen und 85—90% am Boden der Kolonne, in Form von Wasser. In diesem Falle betrug der Pyridingehalt des Wassers praktisch 0.

Der Kolben unterhalb der Kolonne wurde mit einer Gasflamme schwach erwärmt, um die Pyridinhomologen auszutreiben. Bei den Laboratoriumsversuchen war die Erwärmung deshalb notwendig, weil beim Arbeiten mit kleinen Dampfmengen die Wärmeverluste trotz guter Isolierung nicht zu umgehen waren. Beim Arbeiten mit großen Dampfmengen wird sich das wahrscheinlich erübrigen lassen und die Gewinnung des Pyridingehaltes der aus den Phenolatlösungen entweichenden Dampfgemische wird ohne weiteren Energieaufwand, bloß durch Einschaltung einer Fraktioniereinrichtung zu lösen sein.

Im Laufe zweier paralleler Versuche wurden je 50—50 Liter aus Steinkohlenteeröl stammende Natriumphenolat-Lösungen unter Anwendung der festgesetzten optimalen Parameter verarbeitet.

Kennzahlen der verarbeiteten Natriumphenolat-Lösungen:

Spezifisches Gewicht bei 15° C: 1,075
Gehalt an sauren Ölen: 120 g/l
Pyridinhomologengehalt: 9,10 g/l
Flüchtiges Ammoniakgehalt: 0,3 g/l
Einspeisegeschwindigkeit: 2 Liter/Stunde

Die in die Kolonne gelangende Dampfmenge betrug 30 Vol% der eingespeisten Phenolatlösung, also 0,60 lit/h, als pyridinreiches Kopfdestillat wurden stündlich 0,08 Lit, also 4 Vol% der Phenolatlösung abgenommen, während unten an der Kolonne 0,52 Lit Wasser entfernt wurde. Die Durchschnittswerte der aus der Natriumphenolatlösung abgetriebenen Substanzen bezüglich Pyridingehalt und Pyridinverteilung sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Angaben der aus der Natriumphenolat-Lösung abgetriebenen Substanzen

Substanz	Menge Liter	Pyridin-Gehalt %	Gesammtmenge der Pyridine	
			g	%
Eingeführte Phenolat-Lösung	50,0	0,91	450,0	100,0
Gereinigte Phenolat-Lösung	48,50	0,13	63,0	13,9
Vom Kolonnenende entferntes Wasser	13,00	0,02	2,6	0,6
Kopfdestillat	2,00	19,10	381,0	84,0
Verlust	—	—	7,4	1,5
Öliger Anteil im Kopfdestillat	0,65	36,40	237,0	52,2
Wäßriger Anteil im Kopfdestillat	1,35	10,65	144,0	31,8

Nach obigen Versuchen ist es uns gelungen, 84% des Pyridingehaltes der Natriumphenolatlösung in so wenig Destillat anzureichern, daß dessen Volumen

nur 4% der Originallösung und sein Pyridingehalt 19,1% betrug. Dies entspricht einer mehr als 20fachen Anreicherung.

Da die Betriebseinrichtungen mit einem viel besseren Wirkungsgrad arbeiten, als unser Laboratoriumsapparat, läßt sich die von uns erhaltene Ausbeute von 84% noch mit etwa 5—6% verbessern.

Verarbeitung des Kopfdestillates

Das Kopfdestillat scheidet sich nach dem Abkühlen in zwei Phasen. Die obere, ölige Schicht enthält die Verunreinigungen der Natriumphenolatlösung, die Neutralöle und etwa 65% der Pyridinhomologen, im unteren, wäßrigen Teil ist der Rest der Pyridinhomologen gelöst. Aus dem öligen Anteil des Destillats können die Pyridinhomologen mit Hilfe von Schwefelsäure extrahiert und aus der anfallenden Pyridinsulfatlösung die Pyridine nach dem bekannten Verfahren mittels Ammoniak freigesetzt werden. Der wäßrige Anteil kann unmittelbar den so erhaltenen Pyridinbasen zugefügt werden, oder auch zum Verdünnen der zur Verarbeitung der Pyridinhomologen benötigten Schwefelsäure Verwendung finden.

Zusammensetzung der Pyridinhomologen der Natriumphenolatlösung

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der in der Natriumphenolatlösung enthaltenen Pyridinhomologen wurden 100 Liter aus Steinkohlenteer gewonnene Phenolatlösung auf Pyridin verarbeitet und die entsprechenden Destillate einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Die Ergebnisse sind — der prozentuellen Zusammensetzung der aus Steinkohlenteerölen erhältlichen Pyridinhomologen gegenübergestellt — in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III

Zusammensetzung der aus der Phenolatlösung und aus dem Teeröl erhältlichen Pyridinhomologen

Produkt	Zusammensetzung des aus Phenolat-Lösung gewonnenen Produktes %	Zusammensetzung des aus Teerölen gewonnenen Produktes %
Pyridin	18,3	7,4
2-Picolin-Fraktion	19,4	14,8
3-Picolin-Fraktion	21,3	15,8
Destillat von 140—160° C	17,0	25,0
Schwere Pyridinhomologen	24,0	37,0

Aus den Daten der Tabelle III geht hervor, daß etwa 60% der in die Natriumphenolat-Lösung gelangenden Pyridinhomologen aus Pyridin- und Picolinisomeren besteht, welche die gesuchtesten Produkte sind. Die Gewinnung dieser wertvollen Produkte trägt also zur Wirtschaftlichkeit der Pyridingewinnung aus dem Steinkohlenteer bei.

Übertragung des Verfahrens in den Fabriksbetrieb

Unser Verfahren kann in jedem, nach dem Laugenverfahren arbeitenden Phenolbetrieb Verwendung finden. In erster Linie kommt die Gewinnung des Pyridins der aus Steinkohlenteer stammenden Natriumphenolatlösungen in Betracht, doch kann auch die Gewinnung aus den Kresolatlösungen der Braunkohlenteeröle wirtschaftlich sein, falls so große Mengen zur Verarbeitung gelangen, daß die Menge der gewinnbaren Pyridinhomologen — mit Rücksicht auf den niederen Pyridingehalt dieser Lösungen — groß genug ist.

Im Betrieb wird beim Abblasen der Natriumphenolatlösungen das anfallende Dampfgemisch durch einen Kühler in den Kanal geleitet. Falls unser Verfahren eingeführt werden sollte, muß an Stelle des Kühlers nur eine Fraktioniervorrichtung von entsprechendem Wirkungsgrad und entsprechender Kapazität eingeschaltet werden, deren Dimensionen durch die auf die Zeiteinheit entfallende Menge des entstehenden Dampfgemisches und dessen Pyridingehalt bestimmt werden.

Auf Grund des entwickelten Verfahrens kann die Gewinnung der in den Natriumphenolatlösungen vorhandenen und bisher in Verlust geratenen Pyridinhomologen ohne Erhöhung der Betriebskosten, mit kleiner Investition verwirklicht werden. Die betriebsmäßige Einführung erscheint umsomehr angebracht, als die aus anderen Produkten der Kohlenverarbeitung gewinnenbaren Pyridine, besonders in Bezug auf Pyridin und Picolinisomeren, den Bedarf der ungarischen Industrie nicht decken. Durch die Einführung des Verfahrens kann die bezügliche Produktion bedeutend gesteigert werden, da in den Natriumphenolat-Lösungen die leichtsiedenden Pyridinhomologen vorherrschen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein Verfahren zur Gewinnung der in den Natriumphenolatlösungen bisher in Verlust geratenen Pyridinhomologen ausgearbeitet, nach welchem das beim Abblasen dieser Lösungen mit Wasserdampf erhaltene Dampfgemisch in eine Fraktionierkolonne geleitet wird. Durch das Anreichern des Pyridingehaltes im Dampfgemisch wird ein Destillat von etwa 20% Pyridingehalt erhalten, welches nach dem Schwefelsäureverfahren verarbeitet werden kann. Die Ausbeute beträgt, auf Pyridin bezogen, 84—90% des in die Phenolatlösungen gelangenden Pyridingehaltes. Das gewonnene Rohprodukt enthält etwa 60% Pyridin und Picolinisomere.

LITERATUR

1. M. Evert : Bull. Soc. Chim. Belgique, **45**, 493 (1936).
2. U. S. Patent 1 290 124 (1919).
3. H. Maier, J. Altpeter : Das Pyridin und seine Derivate (Wilhelm Knapp, Halle a. d. Saale) 1934.
4. J. Van Laar : Z. phys. Chem. **83**, 599 (1933).

SEPARATION OF PYRIDINE AND PYRIDINE HOMOLOGUES FROM SOLUTIONS OF SODIUM PHENOLATE

M. NÁDASY, B. RÁSKAI and L. HERÉDY

(Institute for Research of the Heavy Chemical Industry, Veszprém)

Received August 26, 1957

Summary

A method was evolved by the authors for the separation of pyridin homologues which up to the present were lost in sodium phenolate solutions. When these latter solutions are blast off by steam, the formed vapour mixture is led into a fractionation column. Owing to the enrichment of pyridine in the vapour mixture, the distillate already shows a pyridine content of about 20%. On processing the distillate by the sulphuric acid method, the yield ranges from 84 to 90%, with respect to the pyridine quantity in the phenolate solution. The obtained crude product contains approximately 60% pyridine and picoline isomers.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПИРИДИНА И ГОМОЛОГОВ ПИРИДИНА ИЗ РАСТВОРОВ ФЕНОЛАТА НАТРИЯ

М. НАДАШИ, Б. РАШКАИ и Л. ХЕРЕДИ

(Химико-технологический исследовательский институт, г. Веспрем)

Поступило 26 августа 1957 г.

Резюме

Авторы разработали метод для извлечения гомологов пиридина, пропадающих в растворах фенолата натрия. Смесь паров, полученную при сдувке этих растворов водным паром, вводят в фракционирующую колонну. В результате обогащения содержания пиридина в газовой смеси получают содержащий примерно 20% пиридина погон, поддающийся обработке сернокислым методом. Выход равен 84—90% от содержания пиридина, попадающего в раствор фенолата. Полученный сырой продукт содержит примерно 60% пиридина и изомеры пиколина.

Miklós Nádasy
Béla Ráskai
László Herédy
Veszprém, Wartha Vince u. 1—3

UMWANDLUNG DER ASPARAGINSÄURE ZUR POLY-ASPARAGINSÄURE GEMISCHTEN BINDUNGSTYPS

T. VAJDA und V. BRUCKNER

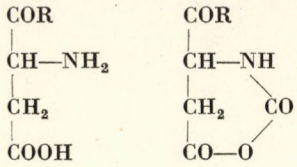
(Institut für Organische Chemie, L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 6. September 1957

Es wurde unlängst gezeigt [1], daß sich DL-Asparaginsäure-α-äthylester **(I)** in wasserfreiem Dioxan oder Tetrahydrofuran mittels Phosgen zum inneren Anhydrid **IV** des N-Carboxy-DL-asparaginsäure-α-äthylesters umsetzen läßt und daß dieses Anhydrid beim Erhitzen i. V. unter CO_2-Abspaltung den β-Poly-DL-asparaginsäure-α-äthylester **(VI)** liefert, der zur β-Poly-DL-asparaginsäure **(VII)** verseift werden kann. Die Synthese eines anderen Typs der Polyasparaginsäuren, nämlich die der α-Poly-L-asparaginsäure **(XIII)** wurde schon früher von FRANKEL und BERGER [2] verwirklicht und kurz darauf das Verfahren von BERGER und KATCHALSKI [3] verbessert. Die Schlüsselsubstanz dieser Synthese bildete das innere Anhydrid **XI** des N-Carboxy-L-asparaginsäure-β-benzylesters, das sich — als ein typisches LEUCHSsches Anhydrid — zum α-Poly-L-asparaginsäure-β-benzylester umsetzen ließ, der zur α-Poly-L-asparaginsäure **(XIII)** entbenzyliert werden konnte.

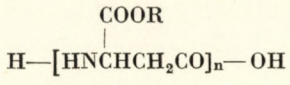
Aus diesen Ergebnissen war es zu erwarten, daß sich bei der Behandlung von Asparaginsäure **(II)** mit Phosgen nebeneinander zwei verschiedene Ringanhydride, nämlich das fünfgliedrige, einem typischen LEUCHSschen Anhydrid entsprechende 4-Carboxymethyl-1.3-oxazolidin-2.5-dion **(XII)** und das sechsgliedrige 2.3.5.6-Tetrahydro-4-carboxy-1.3-oxazin-2.6-dion **(V)** bilden würden, deren Gemisch beim Erhitzen i. V. unter CO_2-Abgabe Polyasparaginsäuren liefern könnte, in deren Peptidketten *α- und β*-Asparaginsäurereste vergesellschaftet vorkommen. Die Struktur einer derartigen Polyasparaginsäure gemischten Bindungstyps soll die Teilformel **XIV** veranschaulichen. Hierzu sei bemerkt, daß eine derartige Polyasparaginsäure von J. KOVÁCS und Mitarbeitern [4] bereits hergestellt und schlechthin als $\alpha \cdot \beta$-Polyasparaginsäure bezeichnet worden ist, und zwar durch partielle Hydrolyse der Anhydro-polyasparaginsäure **(XVIII)**, die aus DL-Asparaginsäure durch andauerndes Erhitzen oder auch durch innermolekulare Anhydratisierung der α-Poly-L-asparaginsäure **(XIII)** auf verschiedene Weise (z. B. Erhitzen bei 200°) gewonnen werden konnte.

Unsere Versuchsergebnisse stimmten mit der oben erörterten Erwartung überein. Läßt man durch eine Aufschlämmung von L-Asparaginsäure in wasser-

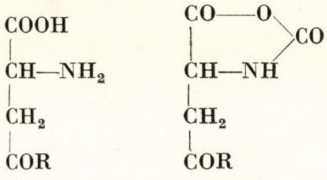


I: R=C_2H_5O
II: R=OH
III: R=NH_2

IV: R=C_2H_5O
V: R=OH

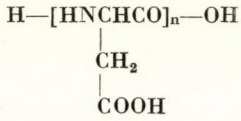


VI: R=C_2H_5
VII: R=H

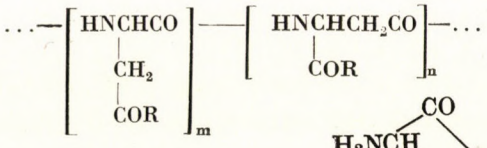


VIII: R=$C_6H_5CH_2O$
IX: R=OH
X: R=NH_2

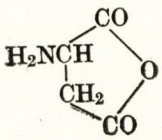
XI: R=$C_6H_5CH_2O$
XII: R=OH



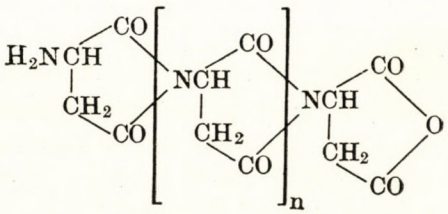
XIII



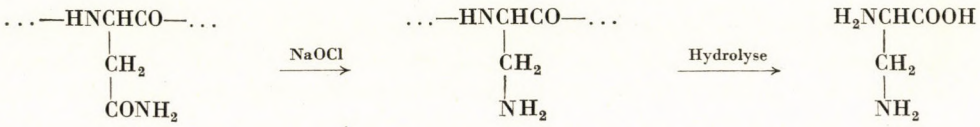
XIV: R=OH
XV: R=OCH_3
XVI: R=NH_2
XVII: R=$C_6H_5CH_2O$



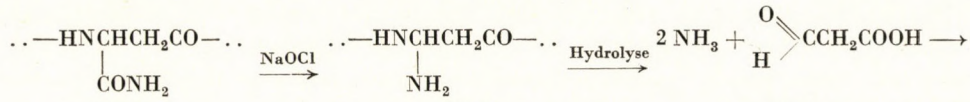
XIX



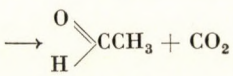
XVIII



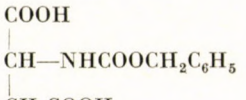
XX **XX$_I$** **XXII**



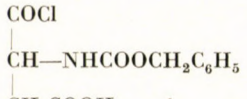
XXIII **XXIV** **XXV**



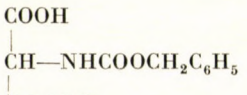
XXVI



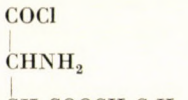
XXVII



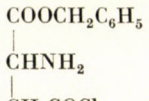
XXVIII



XXIX



XXX



XXXI

freiem Dioxan bei etwa 70° einen Phosgenstrom streichen, so geht die Asparaginsäure allmählich in Lösung. Beim Einengen der Lösung bei Unterdruck bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, aus dem sich eine farblose, feste Substanz herausgewinnen läßt, die hygroskopisch und sehr zersetzlich ist. Sie dürfte nach ihren Eigenschaften beurteilt uneinheitlich sein und ein Gemisch der beiden Ringanhydride (**V** und **XII**) darstellen. Hierfür sprechen folgende Versuchsbefunde : *a*) die Substanz zeigt keine Biuretreaktion, wird sie jedoch im Exsikkator (es sei denn über Phosphorpentoxyd) aufbewahrt, so verwandelt sie sich binnen 2 Wochen in ein gelbliches, glasartiges Produkt, das eine starke Biuretreaktion zeigt ; *b)* durch Einwirkung von konz. Ammoniak wird aus der Substanz Isoasparagin (**III**) und verhältnismäßig weniger Asparagin (**X**) und Asparaginsäure (**II**) gebildet. — Das unter *a)* und *b)* beschriebene Verhalten wäre auch vom Asparaginsäureanhydrid (**XIX**) zu erwarten, doch sprachen die Ergebnisse der (wegen der Hygroskopität und Zersetzlichkeit der Substanz allerdings erschwerten) Elementaranalyse des Produktes gegen die Richtigkeit dieser Annahme.

Erhitzt man nun das Gemisch der isolierten, festen Anhydride (**V** und **XII**) im Hochvakuum, so setzt bei etwa 130° die Entwicklung von CO_2 ein, wobei die Substanz allmählich zu einem amorphen, gut pulverisierbaren Produkt umgewandelt wird. Dies ist auch der Fall, wenn das ölige, rohe Umsetzungsprodukt im Hochvakuum erhitzt wird, doch setzt die CO_2-Entwicklung hier schon bei etwa 100° ein. — Das so gewonnene, pulverisierte Produkt ist in Wasser mäßig, in Eisessig etwas besser löslich und läßt sich aus der letzteren Lösung mit Äther ausfällen. Übrigens läßt sich die rohe Polysäure in eine in Wasser leichter und eine schwerer lösliche Fraktion aufteilen. Dies dürfte nicht nur mit ihrer Polydispersität zusammenhängen, sondern auch damit, daß das Produkt vermutlich ein Gemisch von Polyasparaginsäuren darstellt, die sich nicht nur in ihrem Molekulargewicht, sondern auch im Mengenverhältnis der ihre Peptidketten aufbauenden α- und β-Asparagylreste voneinander unterscheiden. — Dabei sei darauf hingewiesen, daß die α-Poly-L-asparaginsäure (**XIII**) in Wasser sehr schlecht, die β-Poly-DL-asparaginsäure (**VII**) hingegen gut löslich ist.

Am zweckmäßigsten konnte die rohe Polyasparaginsäure so gereinigt werden, daß ihre wäßrige Lösung zuerst gegen Wasser dialysiert, dann in gefrorenem Zustand eingetrocknet wurde. Die so gewonnenen Präparate zeigten eine starke Biuretreaktion und eine — im Vergleich zur Asparaginsäure — schwache Ninhydrinreaktion. Sie binden Wasser sehr stark, ebenso wie dies bei der wasserlöslichen γ-Polyglutaminsäure [5] und $\alpha \cdot \gamma$-Polyglutaminsäure [6] der Fall war. Stark werden auch Aschebestandteile gebunden.

Das durchschnittliche Molekulargewicht der Endprodukte wurde auf exakte Weise einstweilen noch nicht bestimmt, sondern statt dessen nur aus den nach VAN SLYKE bestimmten Aminostickstoffwerten berechnet. Das so ermittelte Molekulargewicht betrug maximal 6380 (Gliederzahl rund 51). Dieser Wert ist nur mit Vorbehalt anzunehmen, da es nach Untersuchungen von SELA und BERGER [7] bekannt ist, daß eine terminale Aminogruppe eines bereits entstandenen Polypeptids im Reaktionsgemisch mit einem Mol noch unveränderten LEUCHSschen Anhydrids zu einem Harnstoffderivat weiterreagieren kann.

Die aus L-Asparaginsäure nach dem neuen Verfahren gewonnenen Polyasparaginsäuren sind optisch aktiv (linksdrehend), ihr spezifisches Drehungsvermögen scheint aber nicht nur vom durchschnittlichen Molekulargewicht abzuhängen (wie dies bei der synthetischen α-Poly-L-glutaminsäure [8] beobachtet wurde), sondern — wie dies zu erwarten ist — noch eher von strukturellen Unterschieden, die auch auf das Maß der Wasserlöslichkeit auswirken. So zeigte z. B. ein Präparat, das aus der in Wasser leichter löslichen Fraktion der rohen Polyasparaginsäure isoliert wurde, die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -65°$, während das aus der in Wasser schwerer löslichen Fraktion isolierte Produkt den Wert $[\alpha]_D^{20} = -32°$ aufwies. Daß übrigens auch das Produkt höheren Drehungswertes keine optisch reine Polyasparaginsäure darstellte, zeigte das Ergebnis der vollständigen Hydrolyse, die mit Salzsäure durchgeführt wurde: die entstandene Asparaginsäure war bis zu etwa 25% racemisiert.

Um die Konstitution der Polyasparaginsäure neuer Herstellungsart zu beweisen, wurde ein spezielles Abbauverfahren angewandt, das zum erstenmal J. KOVÁCS und Mitarbeiter [4] bei der Strukturermittlung ihrer »$\alpha.\beta$-Polyasparaginsäure« erprobt haben. Demgemäß wurde das Kalium- bzw. Natriumsalz der Polysäure zuerst mit Methanol nach der Methode von FRAENKEL-CONRAT [9] verestert, dann der gewonnene Polyester **(XV)** mit flüssigem Ammoniak zum Polyamid **(XVI)** umgesetzt. Leider ließ sich auf diese Weise keine vollständige Amidierung der Carboxylgruppen verwirklichen, so daß die Abbauergebnisse (s. unten) eher nur qualitativ zu werten sind umsomehr, da wegen Materialmangels nur kleine Substanzmengen (11—12 mg Polyamid) eingesetzt werden konnten und nur die Menge des einen Abbauproduktes bestimmt wurde. Das Polyamid wurde zuerst mit alkalischem Natriumhypochlorit einem HOFMANNschen Abbau unterworfen, dann das so gewonnene (nicht isolierte) Produkt gleich in Lösung mit Salzsäure hydrolysiert. Es ist offensichtlich, daß bei diesem

Abbau amidierte α-Asparagylreste, d. h. Asparaginylreste **(XX)** im Sinne der Reaktionen **XX** → **XXI** → **XXII** $\alpha \cdot \beta$-Diaminopropionsäure **(XXII)**, hingegen amidierte β-Asparagylreste, d. h. Isoasparaginylreste **(XXIII)** der Reaktionsfolge **XXIII** → **XXIV** → **XXV** → **XXVI** gemäß Acetaldehyd **(XXVI)** liefern. In der Tat ließ sich aus dem flüchtigen Anteil des salzsauren Hydrolysats Acetaldehyd in Form seines 2.4-Dinitrophenylhydrazons fassen, während im unflüchtigen Anteil die Anwesenheit von $\alpha \cdot \beta$-Diaminopropionsäure **(XXII)** und Asparaginsäure chromatographisch nachgewiesen werden konnte. Die Anwesenheit der Asparaginsäure ist darauf zurückzuführen, daß die Amidierung der Carboxylgruppen unvollständig war. Aus der kleinen Menge des isolierten Acetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazons kann man darauf schließen, daß das dem Abbau unterworfene Polyamid bedeutend mehr Asparaginylreste **(XX)** als Isoasparaginylreste **(XXIII)** enthielt, es ist somit nicht ausgeschlossen, daß in der Polysäure selbst α-Asparagylreste vorwiegen. Die Ausbeute an Acetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon schwankte auch mit der Reinigungsart der rohen Polysäure.

FRANKEL und BERGER haben in ihrer ersten (noch vorläufigen) Mitteilung [2*a*] über die Synthese der α-Poly-L-asparaginsäure **(XIII)** bemerkt, daß beim Erhitzen des Umsetzungsproduktes, das aus N-Carbobenzoxy-L-asparaginsäure **(XXVII)** und Thionylchlorid gewonnen werden kann, eine biuretpositive, amorphe Substanz entsteht, deren Eigenschaften auf eine Peptidstruktur hinweisen. In den späteren ausführlichen Mitteilungen [2*b*, 3] wird dieser Befund nicht mehr erwähnt. Man kann nun annehmen, daß auf Einwirkung von Thionylchlorid aus N-Carbobenzoxy-L-asparaginsäure **(XXVII)** u. a. die Säurechloride **XXVIII** und **XXIX** entstehen, deren Gemisch beim Erhitzen im Vakuum unter Abspaltung von Benzylchlorid die isomeren Ringanhydride **V** und **XII** liefern würden, die sich dann gleich unter CO_2-Abgabe zur Polyasparaginsäure gemischten Bindungstyps umwandeln. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu überprüfen, haben wir N-Carbobenzoxy-L-asparaginsäure **(XXVII)**, weiterhin N-Carbobenzoxy-DL-asparaginsäure in absol. ätherischer Lösung mit der äquimolaren Menge Phosphorpentachlorids zu einem Gemisch der isomeren N-Carbobenzoxy-asparaginsäurehalbchloride **(XXVIII** und **XXIX)** umgesetzt. (Daß die Bildung der Säurehalbchloride in der Tat stattfand, ließ sich durch Umsetzung einer Probe des kristallinen Rohproduktes mit Anilin zeigen: aus dem Umsetzungsprodukt konnte das eine Halbanilid der N-Carbobenzoxy-asparaginsäure analysenrein isoliert werden). Wir haben das kristalline Rohprodukt, das ein Gemisch von **XXVIII** und **XXIX** darstellen dürfte, der Hitzebehandlung (110—130°) im Hochvakuum unterworfen, wobei unter lebhafter Gasentwicklung ein glasartiges, gut pulverisierbares Produkt entstand. Nun zeigte sich unerwarteter Weise, daß dieses Produkt nicht die *freie* Polyasparaginsäure gemischten Bindungstyps **(XIV)**, sondern ihren Benzylester **(XVII)** darstellte, der schließlich zur freien Polysäure **(XIV)** verseift werden konnte. Der spezielle Abbau (s. oben) des aus dem Benzylester **(XVII)** hergestellten Polyamids,

das wegen der unvollständigen Umsetzung noch einen erheblichen Anteil von Benzylestergruppen enthielt, lieferte neben Asparaginsäure Acetaldehyd und $\alpha.\beta$-Diaminopropionsäure, ein Zeichen dessen, daß der Benzylester **(XVII)** und somit auch die aus ihm hergestellte Polyasparaginsäure α- und β-Asparagylreste enthält. Übrigens zeigte die so hergestellte Polyasparaginsäure im großen und ganzen dieselben Eigenschaften wie die aus dem Gemisch der isomeren Ringanhydride **(V** und **XII)** gewonnene.

Zur theoretischen Deutung der merkwürdigen Umsetzung der N-Carbobenzoxy-asparaginsäure zum Benzylester der Polyasparaginsäure gemischten Bindungstyps sind noch weitere Untersuchungen nötig, die bereits in Gang gesetzt wurden. Dabei ließe sich eine (betreffs ihrer Richtigkeit bisher noch unbewiesene) Reaktionsmöglichkeit erwägen, die von ALBERTSON und MCKAY [10] aufgeworfen wurde, und die sich darauf bezieht, daß bei der thermischen Zersetzung von N-Carbobenzoxy-α-aminosäuren unter CO_2-Abspaltung als primäre Produkte die Benzylester der entsprechenden Aminosäuren entstehen könnten. Sollte dies der Fall sein, so würde man annehmen können, daß bei der Hitzebehandlung der isomeren N-Carbobenzoxy-asparaginsäurehalbchloride **(XXVIII** und **XXIX)** unter CO_2-Abspaltung zuerst die isomeren Chloride der Asparaginsäuremonobenzylester **(XXX** und **XXXI)** entstehen, die dann unter HCl-Abspaltung eine zur Bildung des Poly-asparaginsäurebenzylesters vom gemischten Bindungstyp **(XVII)** führende intermolekulare Polyacylierung erleiden. FRANKEL, LIWSCHITZ und ZILKHA [11] konnten nämlich zeigen, daß beim Erhitzen von Aminosäurechloriden Polypeptide entstehen. Auch haben wir feststellen können, daß bei der Hitzebehandlung des Gemisches von **XXVIII** und **XXIX** nebst CO_2 auch reichlich Chlorwasserstoff entweicht.

Beschreibung der Versuche

2.3.5.6-Tetrahydro-4-carboxy-1.3-oxazin-2.6-dion (V) und 4-Carboxymethyl-1.3-oxazolidin-2.5-dion (XII)

Durch eine Aufschlämmung von 1,8 g L-Asparaginsäure in 200 ml absol. Dioxan wurde unter Rühren und strengem Feuchtigkeitsausschluß ein schneller Gasstrom von trockenem Phosgen geleitet, wobei der Kolben in ein 70°-iges Bad tauchte. Binnen 3 Stdn. entstand eine klare, gelbstichige Lösung. Nachdem durch die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Std. ein trockener Luftstrom geleitet worden war, wurde sie bei Unterdruck (20 mm, Bad 70°) zuerst bis auf etwa 30 ml eingeengt, dann im Hochvakuum (Bad 40°) ganz eingedampft. Es blieb ein rötlichbraunes, zähflüssiges Öl zurück, das nach zweitägigem Aufbewahren im Vakuumexsikkator (P_2O_5, Ätznatron, Paraffin) 2,5 g wog ; (ber. Menge 2,15 g). — Auf analoge Weise wurden durch Umsatz von 4,5 g L-Asparaginsäure in 600 ml Dioxan 6,1 g des öligen Produktes gewonnen.

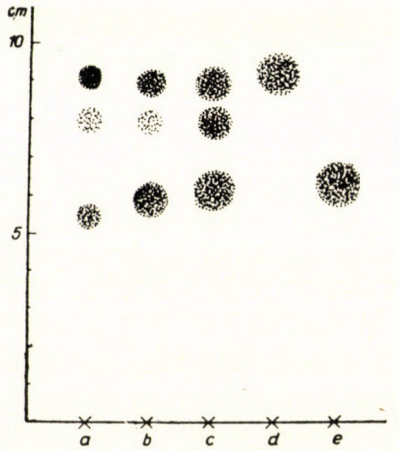
Zwecks Reinigung löste man 2,5 g des oben gewonnenen Rohrproduktes in der eben nötigen Menge absol. Äthylacetats auf, versetzte die Lösung unter Rühren zuerst mit 500 ml absol. Äther, dann mit 300 ml absol. Petroläther, wobei das Umsetzungsprodukt in Form weißer Flocken ausfiel. Nach 12stündigem Stehen unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0° wurde die Substanz rasch abfiltriert, mit einem Gemisch von Äther und Petroläther gewaschen und nachher im Vakuumexsikkator (P_2O_5, Ätznatron, Paraffin) getrocknet. Ausbeute 0,8 g (37,2% d. Th. auf 1,8 g angesetzte L-Asparaginsäure berechnet). Kristallisationsversuche waren erfolglos. Schmp. unbestimmt : die Substanz bläht sich bei 70° stark auf und schmilzt u. Zers. zwischen 170° und 180°. Zur Analyse wurde eine Probe der frisch isolierten Substanz 2 Tage in der Pistole über P_2O_5 und Paraffin bei 56° getrocknet.

Anhydrid **V** bzw. **XII**: $C_5H_5O_5N$ (159,1). Ber. C 37,7, H 3,2, N 8,8

Asparaginsäureanhydrid (**XIX**): $C_4H_5O_3N$ (115,0). Ber. C 41,7, H 4,4, N 12,2 Gef. C 37,3, H 5,0, N 7,9%.

Die Substanz zeigt keine Biuretreaktion, wird sie jedoch im Exsikkator (P_2O_5) aufbewahrt, so verwandelt sie sich binnen etwa 2 Wochen in ein gelbes, halbfestes Produkt, das eine ausgeprägte Biuretreaktion zeigt.

Eine kleine Probe (100 mg) des frisch isolierten, festen Produktes wurde in konz. Ammoniak (1 ml) gelöst, die Lösung bei Unterdruck trocken gedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung abermals abgedampft. Nach Wiederholung der letzteren Operation wurde der Rückstand in 4 ml Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt, danach mit Wasser auf 5 ml ergänzt und 0,01 ml der Papierchromatographie unterworfen. Das Chromatogramm (Abb.) wies drei Flecke auf, von denen der oberste, am stärksten angefärbte dem *Isoasparagin*, der unterste, etwas weniger intensive dem *Asparagin* und der mittlere, eben nur sichtbare der *Asparaginsäure* entsprach.



Papierchromatographische Untersuchung des Umsetzungsproduktes der Anhydride **V** + **XII** mit Ammoniak. — *a*: Umsetzungsprodukt. — *b*: Lösung des Umsetzungsproduktes + Asparagin + Isoasparagin. — *c*: Lösung des Umsetzungsproduktes + Asparagin + Isoasparagin + L-Asparaginsäure. — *d*: Isoasparagin. — *e*: Asparagin. — Lösungsmittel nach CLAYTON und STRONG [12]: Methyl-äthylketon/Propionsäure/Wasser 15 : 5 : 6. — Aufsteigende Chromatographie auf Macherey-Nagel Papier. — 28 Stdn. — Entwicklung mit Ninhydrin. — Auftragstelle: ×.

Polyasparaginsäure gemischten Bindungstyps (Teilformel **XIV**)

a) Man erhitzte mittels eines Bades 510 mg des durch Ausfällen isolierten, festen Gemisches der isomeren Ringanhydride **V** und **XII** 2 Stdn. im Hochvakuum auf 130—140°, wobei sich die Substanz nebst allmählich abflauender Gasentwicklung in ein schmutziggelbes, glasartiges Produkt (410 mg) umwandelte. Die so gewonnene rohe Polyasparaginsäure wurde in 20 ml Wasser aufgenommen, der sehr geringe unlösliche Anteil abgeschleudert, dann die Lösung gegen 4 l Wasser (in 4 Ansätzen) 26 Stdn. dialysiert (Cellophan). Nun wurde die Lösung filtriert, das Filtrat bei Unterdruck (Bad 50°) auf etwa 5 ml eingeengt, dann der Gefriertrocknung unterworfen, wobei die Polysäure in Form gelbstichiger Flocken anfiel. Ausbeute 98 mg (26,6% d.Th.). — $[\alpha]_D^{20} = -65° \pm 1°$ ($c = 1{,}0$; Wasser). — Zur Analyse wurde eine Probe im PREGLschen Mikrotrockenapparat 1 Std. bei 100° getrocknet.

$[C_4H_5O_3N]_n$ ($[115{,}1]_n$). Ber. C 41,7, H 4,4.

$[C_4H_5O_3N \cdot \frac{1}{2} H_2O]_n$ ($[124{,}1]_n$). Ber. C 38,7, H 4,9. Gef. C 39,8, H 5,0, Amino N 0,22% (ber. Molgew. 6380; Gliederzahl 51).

Die (und die weiter unten angeführten) Analysendaten lassen darauf schließen, daß die Polyasparaginsäure pro Asparaginsäurerest etwa ½ Mol Wasser stark bindet. — Stark werden auch Aschebestandteile gebunden; das analysierte Produkt ergab eine Sulfatasche von 4,8%.

Die so gewonnene Polyasparaginsäure (Polysäure A) zeigt eine positive Biuretreaktion. Ihre Ninhydrinreaktion ist bedeutend schwächer als die der L-Asparaginsäure: auf Papier getestet zeigten 25 γ der Polysäure einen etwas schwächer angefärbten Fleck als 0,5 γ L-Asparaginsäure. — Weitere Eigenschaften s. unter *b)*.

b) Man erhitzte das ölige Rohrprodukt (6,1 g) des Gemisches der Ringanhydride **V** und **XII**, das durch Umsetzung von 4,5 g L-Asparaginsäure mit Phosgen gewonnen wurde, im Hochvakuum mittels eines Heizbades 2 Stdn. auf 100°, wobei eine allmählich abflauende Gasentwicklung stattfand. Der glasartige, schmutziggelbe Rückstand wog 4,1 g. Das pulverisierte Produkt ist in Wasser mäßig löslich, die Lösung ist sauer (pH 2—3). Es löst sich leicht in Eisessig und verd. Natron- oder Kalilauge; aus seiner Eisessiglösung kann es mit Äther wiederum ausgefällt werden.

Die oben gewonnene rohe Polyasparaginsäure (Polysäure B) wurde in eine in Wasser besser und schlechter lösliche Fraktion auf unten beschriebene Weise zerlegt.

Eine Aufschlämmung von 4,0 g der nach *b)* gewonnenen, fein pulverisierten Polyasparaginsäure (Polysäure B) in 20 ml Wasser wurde einige Stdn. gerührt, danach der ungelöst gebliebene Anteil abgeschleudert und die Lösung gegen 5 l Wasser (in 5 Ansätzen) 26 Stdn. dialysiert (Cellophan). Man engte die gelbstichtige, etwas trübe Lösung bei Unterdruck (Bad 60°) auf etwa 8 ml ein und unterwarf sie dann der Gefriertrocknung, wobei die Polyasparaginsäure (Polysäure C) in Form schneeweißer Flocken zurückblieb. Ausbeute 175 mg. Zur Analyse wurde eine Probe einige Stdn. in der Pistole über P_2O_5 bei 100° getrocknet. — $[\alpha]_D^{15} = -64°$ ($c = 0{,}34$; Wasser).

$[C_4H_5O_3N.\frac{1}{2}\,H_2O]_n$ ([124,1]$_n$). Ber. C 38,7, H 4,9, Äquivalentzahl 124,1.
Gef. C 38,9, H 4,8, Äquivalentzahl 118 (0,01 N Lauge)
Amino N 1,16 (ber. Mol gew. 1207; Gliederzahl 10)
Sulfatasche 2,0.

Das Produkt zeigt eine positive Biuret- und Ninhydrinreaktion; die Intensität der letzteren ist mit der Ninhydrinreaktion der Polysäure A gleich.

Prüfung auf optische Reinheit: 13 mg der Polysäure C wurden mit 6 N Salzsäure 4 Stdn. rückfließend gekocht, dann die Lösung 40 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen, hierauf bei Unterdruck trocken gedampft und der Rückstand der polarimetrischen Untersuchung unterworfen. $[\alpha]_D^{16} = +19{,}66° \pm 3{,}9°$ ($c = 0{,}2746$; 6 N Salzsäure), Literaturangabe [14] für L-Asparaginsäure $[\alpha]_D^{24} = +24{,}6°$ ($c = 2{,}02$; 6 N Salzsäure). Die wäßrige Lösung des abermals eingedampften und mit Wasser noch zweimal abgedampften Rückstandes zeigte am Papierchromatogramm (Butanol—Eisessig—Wasser 4:1:5, Entwicklung mit Ninhydrin) einen einzigen Fleck, der der Asparaginsäure entsprach.

Eine Aufschlämmung von 1,9 g der nach *b)* gewonnenen, fein pulverisierten Polyasparaginsäure (Polysäure B) in 10 ml Wasser wurde nach 2stündigem Rühren abgeschleudert, der Bodensatz im Vakuumexsikkator getrocknet (1,4 g), dann in 20 ml Eisessig gelöst, aus der Lösung mit 250 ml absol. Äther ausgefällt und abgeschleudert. Man löste den Niederschlag in 15 ml Eisessig, fällte ihn mit 25 ml absol. Äther wiederum aus und wusch ihn in der Zentrifuge zweimal mit je 100 ml absol. Äther. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur wurde das Produkt in 220 ml Wasser gelöst und die trübe Lösung gegen 3 l Wasser (in 3 Ansätzen) 24 Stdn. dialysiert (Cellophan). Nachdem eine flockige, braune Ausscheidung abfiltriert wurde, dampfte man die klare, gelbe Lösung bei Unterdruck (Bad 50°) ein, wobei die Polyasparaginsäure (Polysäure D) als fester Schaum zurückblieb. Ausbeute 257 mg. Zur Analyse wurde das Produkt in der Pistole über P_2O_5 einige Stdn. bei 100° getrocknet. — $[\alpha]_D^{20} = -32°$ ($c = 1{,}24$; Wasser). — Die Analysendaten nähern die ber. Werte eines Heptapeptids an.

$[C_4H_5O_3N.\frac{1}{2}\,H_2O]_7H_2O$ (886,7). Ber. N 11,0, Amino N 1,58, Äquivalentzahl 126,6.
Gef. N 10,2, Amino N 1,59, Äquivalentzahl 140
(0,01 N NaOH).

Die Substanz ist biuretpositiv; sie zeigt eine etwas stärkere Ninhydrinreaktion als Polysäure C: am Papier getestet ergaben 5 γ der Polysäure D einen ungefähr so intensiv angefärbten Fleck wie 0,5 γ L-Asparaginsäure.

Poly-asparaginsäurebenzylester gemischten Bindungstyps (Teilformel XVII) aus N-Carbobenzoxy-asparaginsäure

a) Eine stark gekühlte (Eis-Kochsalz) Lösung von 3,3 g N-Carbobenzoxy-DL-Asparaginsäure **(XXVII)** in 150 ml absol. Äther wurde mit der äquimolekularen Menge (2,6 g) Phosphorpentachlorids versetzt. Nach 45 Min. langem Stehen im Kühlbad wurde das Gemisch 2 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt, dann unter strengem Feuchtigkeitsausschluß filtriert und das Filtrat bei Unterdruck eingedampft. Man erhitzte den farblosen, kristallinen Rückstand mit Hilfe eines Heizbades bei Unterdruck (2 mm) solange auf 110—120°, bis die bei etwa 100° einsetzende Gasentwicklung zum Stillstand kam. Das entweichende Gas enthielt CO_2 und HCl. Der

schmutziggelbe, glasartige Rückstand (1,0 g) wurde pulverisiert, zweimal mit je 10 ml Wasser ausgekocht, dann in der Pistole über Ätznatron bei 100° getrocknet. Dieses Produkt wurde in heißem Eisessig gelöst, aus der abgekühlten Lösung mit Wasser ausgefällt, abgeschleudert, in Eisessig wiederum gelöst und die Lösung bei Unterdruck scharf abgedampft. Nach der Gefriertrocknung der wäßrigen Aufschlämmung des Rückstandes blieb der Benzylester in Form einer amorphen, gut pulverisierbaren, gelblichen Substanz (308 mg) zurück. Das Produkt (Benzylester A) ist in Wasser praktisch unlöslich; es löst sich leicht in Eisessig und Aceton. Seine Biuret- und Ninhydrinreaktion ist positiv.

$[C_{11}H_{11}O_3N]_n$ ([205,2]$_n$). Ber. C 64,4, H 5,4, N 6,8. Gef. C 64,3, H 5,2, N 7,1%.

Das durch Umsatz von 1,6 g N-Carbobenzoxy-DL-asparaginsäure mit 1,3 g Phosphorpentachlorid in 100 ml absol. Äther gewonnene kristalline Gemisch (0,78 g) der isomeren Säurehalbchloride (**XXVIII** und **XXIX**) wurde in 70 ml absol. Äther nebst Eiskühlung tropfenweise mit 0,74 ml Anilin versetzt, dann 2 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Man versetzte das mit Kristallen durchsetzte Gemisch mit 10 ml *N* Salzsäure und trennte danach die Ätherlösung ab. Letztere wurde mit je 10 ml 2 *N* Salzsäure und Wasser gewaschen, dann getrocknet (Na_2SO_4) und schließlich eingedampft, wobei ein zähflüssiges Öl (0,6 g) zurückblieb, das in 10 ml Essigester gelöst wurde. Diese Lösung wurde in 3 Ansätzen mit einer 0,1 *N* Sodalösung ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern der einzelnen Auszüge fielen Kristallprodukte an, deren Schmp. nahe zueinander zwischen 150° und 155° lagen; die Essigesterlösung ließ nach den Eindampfen einen halbfesten Rückstand (0,1 g) zurück, der nicht weiter untersucht wurde. Die oben gewonnenen Kristallprodukte wurden vereinigt (0,3 g), dann aus einem Gemisch von Essigester, Äther und Petroläther (4 : 1 : 5) umkristallisiert. Schmp. 153—155°. Die Analysenwerte stimmen mit den ber. Werten für ein N-Carbobenzoxy-asparaginsäurehalbanilid gut überein.

$C_{18}H_{18}O_5N_2$ (342,3). Ber. C 63,1, H 5,3, N 8,2, Gef. C 63,3, H 5,4, N 7,9%.

b) Eine Lösung von 1,6 g N-Carbobenzoxy-L-asparaginsäure in 100 ml absol. Äther wurde mit 1,3 g Phosphorpentachlorid auf oben angegebene Weise umgesetzt und das kristalline Umsetzungsprodukt der Hitzebehandlung in Hochvakuum (0,01 mm) unterworfen. Das schwachgelbe, glasartige Rohprodukt (1,2 g; Benzylester B) zeigte dieselben Eigenschaften wie das unter *a)* beschriebene Produkt.

$[C_{11}H_{11}O_3N]_n$ ([205,2]$_n$). Ber. C 64,4, H 5,4, N 6,8. Gef. C 64,3, H 5,4, N 6,5%.

Verseifung des Benzylesters (Teilformel XVII) zur Polyasparaginsäure gemischten Bindungstyps (Teilformel XIV)

Man schüttelte eine Aufschlämmung von 650 mg des fein zerriebenen, rohen Benzylesters B in 10 ml N Kalilauge 48 Stdn. bei Raumtemperatur, wodurch eine schwachgelbe, etwas trübe Lösung entstand. Diese wurde nach dem Abschleudern gegen 1,5 l Wasser (in 5 Ansätzen) 66 Stdn. dialysiert (Cellophan), dann bei Unterdruck (Bad 60°) eingedampft. Das so gewonnene Kaliumsalz wog nach dem Trocknen in der Pistole über P_2O_5 bei 100° 210 mg. Die Lösung des hygroskopen Kaliumsalzes in 20 ml Wasser wurde mit konz. Salzsäure stark angesäuert, dann die opalisierende Lösung gegen 7 l Wasser (in 7 Ansätzen) 65 Stdn. dialysiert (Cellophan). Nachdem die trübe Lösung bei Unterdruck (Bad 60°) auf 10 ml eingeengt worden war, wurde sie der Gefriertrocknung unterworfen, wobei die Polyasparaginsäure (Polysäure E) in Form farbloser Flocken zurückblieb (76 mg). Vor der Analyse wurde das Produkt 48 Stdn. im Vakuumexsikkator über P_2O_5 aufbewahrt.

$[C_4H_5O_3N.\frac{1}{2}\,H_2O]_n$ ([124,1]$_n$). Ber. C 38,7, H 4,9, N 12,2.
Gef. C 39,6, H 5,4, N 11,4%.
Amino N 0,29 (ber. Molgew. 4830; Gliederzahl rund 39).

Die Substanz zeigt eine positive Biuretreaktion. Am Papier getestet zeigen 50 γ der Substanz eine schwächere Ninhydrinreaktion als 0,5 γ L-Asparaginsäure.

Spezieller Abbau der Polyasparaginsäure gemischten Bindungstyps

Herstellung des Polymethylesters (Teilformel **XV**)

a) Eine Lösung von 3,4 g der rohen Polysäure B in 100 ml N Kalilauge wurde gegen 5 l Wasser (in 5 Ansätzen) 54 Stdn. dialysiert (Cellophan), dann die Lösung der Gefriertrocknung unterworfen, wobei das Kaliumsalz der Polyasparaginsäure als gelbstichiger, gut pulverisierbarer, fester Schaum zurückblieb (940 mg). Zur Analyse wurde eine kleine Probe im PREGLschen Mikrotrockenapparat bei 76° getrocknet.

$[C_4H_4O_3NK]_n$ ([153,2]$_n$). Ber. K 25,5. Gef. K 26,7% (als K_2SO_4 bestimmt).

700 mg des trockenen Kaliumsalzes wurden in einem frisch bereiteten Gemisch von 115 m

absol. Methanol und 0,65 ml Acetylchlorid aufgeschlämmt. In einigen Minuten entstand eine klare Lösung, die unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur 92 Stdn. sich selbst überlassen wurde. Man engte die Lösung bei Unterdruck auf 20 ml ein, filtrierte das ausgeschiedene Salz ab und unterwarf das mit der Waschflüssigkeit (Methanol) vereinigte Filtrat gegen 6 l Wasser (in 6 Ansätzen) 46 Stdn. der Dialyse (Cellophan). Nun wurde die opalisierende, gelbe Lösung, die keine Chlorid-Reaktion zeigte, bei Unterdruck (Bad 50°) trocken abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser verrührt, abgedampft, wiederum mit Wasser verrührt und in gefrorenem Zustand eingetrocknet. Der Polymethylester (Methylester A) blieb als gelblicher, gut pulverisierbarer, fester Schaum zurück (151 mg). Zur Analyse wurde das Produkt 48 Stdn. im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet.

$[C_5H_7O_3N]_n$ ([129,1]$_n$). Ber. CH_3O 24,0. Gef. CH_3O 23,6%.

Die Substanz enthält wenig Asche (Sulfatasche 2,3%).

b) 233 mg der Polysäure-D wurden in der berechneten Menge 0,1 N Natronlauge gelöst und die Lösung bei Unterdruck (Bad 50°) trocken gedampft. Aus dem so gewonnenen Natriumsalz wurde auf dieselbe Weise wie unter *a)* aus dem Kaliumsalz der Methylester hergestellt, der in Form schwachgelber Flocken (46 mg) anfiel (Methylester B).

$[C_5H_7O_3N]_n$ ([129,1]$_n$). Ber. CH_3O 24,0. Gef. CH_3O 19,5%.

Die Analyse zeigt, daß etwa 20% der Carboxylgruppen unverestert geblieben sind.

Herstellung des Polyamids (Teilformel **XVI**)

a) Der Methylester A (78 mg) wurde mit flüssigem, trockenem Ammoniak (etwa 2 ml) im Schießrohr 120 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei die Substanz fast ganz in Lösung ging. Nachdem das Schießrohr geöffnet und das Ammoniak verflüchtigt worden war, nahm man das Produkt in 3 ml Wasser auf und unterwarf die klarfiltrierte Lösung der Gefriertrocknung. Es blieben 59 mg einer gelbstichigen, flockigen Substanz zurück, deren Stickstoffgehalt 15,4% betrug. Da die Amidierung unvollständig war, wurde das Produkt auf oben angegebene Weise noch einmal der Behandlung mit flüssigem Ammoniak unterworfen. Ausbeute 39 mg (Polyamid A).

$[C_4H_6O_2N_2]_n$ ([114,1]$_n$). Ber. N 24,5. Gef. N 17,1, CH_3O 4,8%.

Die Analyse zeigt, daß trotz der zweiten Behandlung mit Ammoniak eine vollständige Amidierung nicht zu erreichen war.

b) Der Methylester B (33 mg) wurde auf oben angegebene Weise amidiert, wobei 20 mg eines nur unvollständig amidierten Umsetzungsproduktes (Polyamid B) gewonnen wurden

$[C_4H_6O_2N_2]_n$ ([114,1]$_n$). Ber. N 24,5. Gef. N 18,9, CH_3O 1,5%.

Das Produkt enthielt neben Carbomethoxygruppen auch freie Carboxylgruppen.

c) 257 mg des aus N-Carbobenzoxy-L-asparaginsäure gewonnenen Benzylesters (Benzylester B; Teilformel **XVII**) wurden mit 5 ml flüssigem Ammoniak im Schießrohr 12 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Ein Teil der Substanz blieb ungelöst. Im weiteren wurde wie unter *a)* verfahren. Ausbeute 110 mg (Polyamid C). Die Amidierung war unvollständig.

$[C_4H_6O_2N_2]_n$ ([114,1]$_n$). Ber. N 24,5. Gef. N 17,3%.

Abbau des Polyamids

a) Das Polyamid A (12 mg) wurde mit 0,36 ml einer alkalischen Natriumhypochloritlösung (1,15% NaOCl, überschüssige Alkalität: 1 N) 30 Min. bei Raumtemperatur unter öfterem Umschwenken stehengelassen, dann die entstandene Lösung mit wenig Wasser in einen Mikroammoniakbestimmungsapparat eingespült. Nach dem starken Ansäuern mit 20%iger Salzsäure wurde die Lösung zum gelinden Sieden erhitzt und der entweichende Acetaldehyd in einer Vorlage, die mit einer frisch bereiteten, kalt gesättigten Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 2 N Salzsäure beschickt war, aufgefangen. Der gelbe Niederschlag des entstandenen *Acetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazons* wurde abgeschleudert, dann in der Zentrifuge mit wenig kaltem Wasser gewaschen und schließlich in der Pistole über P_2O_5 bei 78° getrocknet. Das Produkt wog 2,1 mg und schmolz bei 135—137°. Es konnte wegen seiner kleinen Menge nicht weiter gereinigt werden. Eine Mischprobe mit einem autentischen Präparat [13] vom Schmp 147° schmolz bei 141—144°. — *b)* Beim genau auf die oben angegebene Weise durchgeführten Abbau wurden aus 11 mg des Polyamids B 0,7 mg des rohen Acetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazons gewonnen, das bei 134—135° schmolz und mit dem unter *a)* gewonnenen Produkt keine Schmelzpunktdepression zeigte. — *c)* 50 mg des aus dem Benzylester gewonnenen

Polyamids (Polyamid C) lieferten nach dem Abbau 1,3 mg des rohen Acetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazons, das bei 135—136° schmolz.

Die drei salzsauren Lösungen, die nach dem Abdestillieren des Acetaldehyd enthaltenden Anteils bei den oben angeführten Versuchen gewonnen wurden, ließen sich zum Nachweis des zweiten Abbauproduktes, der *α.β-Diaminopropionsäure* **(XXII)** auf folgende Weise heranziehen: Jede Lösung wurde bei Unterdruck trocken gedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure verrührt, das ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert und das Filtrat bei Unterdruck abgedampft. Die letztere Operation wurde noch einmal wiederholt, dann der Rückstand — zwecks Entfernung der Salzsäurespuren — in Wasser wiederholt gelöst und trocken gedampft. Die wäßrige Lösung (2—3 ml) des Rückstandes wurde schließlich der Papierchromatographie unterworfen. (Aufsteigende Chomatographie auf Macherey-Nagel Papier, Lösungsmittel Phenol—Wasser, Entwicklung mit Ninhydrin). Alle drei Chromatogramme wiesen 2 Flecke auf, von denen der eine als *α.β*-Diaminopropionsäure, der andere als Asparaginsäure identifiziert werden konnte.

Die Mikroanalysen wurden in diesem Institut von Fr. H. SCHWEIGER und Fr. S. KUTASSY durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Einwirkung von Phosgen entsteht aus L-Asparaginsäure ein uneinheitliches Produkt, das vermutlich die isomeren Ringanhydride **V** und **XII** der N-Carboxy-L-asparaginsäure enthält. Beim Erhitzen dieses Mischproduktes i. V. wird unter CO_2-Abgabe ein Gemisch von Polyasparaginsäuren gemischten Bindungstyps **(XIV)** gebildet, in denen durch Abbau α- und β-Asparagylreste nachgewiesen werden konnten.

Das Umsetzungsprodukt, das aus N-Carbobenzoxy-L-asparaginsäure, weiterhin aus N-Carbobenzoxy-DL-asparaginsäure und Phosphorpentachlorid entsteht, liefert beim Erhitzen i. V. Poly-asparaginsäurebenzylester gemischten Bindungstyps **(XVII)**, der sich zur freien Polysäure verseifen läßt.

LITERATUR

1. V. BRUCKNER, T. VAJDA und J. KOVÁCS: Naturwiss. **41,** 449 (1954); Acta Chim. Hung. **6,** 209 (1955).
2. M. FRANKEL und A. BERGER: *a)* Nature **163,** 213 (1949); *b)* J. Org. Chem. **16,** 1513 (1951).
3. A. BERGER und E. KATCHALSKI: J. Am. Chem. Soc. **73,** 4084 (1951).
4. J. KOVÁCS, I. KÖNYVES und Á. PUSZTAI: Experientia [Basel] **9,** 459 (1953).
   J. KOVÁCS, I. KÖNYVES und J. CSÁSZÁR: Naturwiss. **41,** 575 (1954).
   Vgl. auch J. KOVÁCS u. I. KÖNYVES: Naturwiss. **41,** 333 (1954).
5. V. BRUCKNER, M. KAJTÁR, J. KOVÁCS, H. NAGY und J. WEIN: Tetrahedron, im Druck.
6. V. BRUCKNER, M. Szekerke und J. KOVÁCS: Z. physiol. Chem., im Druck.
7. M. SELA und A. BERGER: J. Am. Chem. Soc. **75,** 6350 (1953).
8. V. BRUCKNER, K. KOVÁCS, J. KOVÁCS und A. KÓTAI: Acta Chim. Hung. **6,** 183 (1955).
9. H. FRAENKEL-CONRAT, M. COOPER und H. S. OLCOTT: J. Am. Chem. Soc. **67,** 950 (1945).
   H. FRAENKEL-CONRAT und H. S. OLCOTT: J. Biol. Chem. **161,** 259 (1945).
   Vgl. auch: V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und H. NAGY: J. Chem. Soc. **1953,** 148.
10. N. F. ALBERTSON und F. C. MCKAY: J. Am. Chem. Soc. **75,** 5323 (1953).
11. M. FRANKEL, J. LIWSCHITZ und A. ZILKHA: Experientia **9,** 179 (1953); J. Am. Chem. Soc. **76,** 2814 (1954).
12. R. A. CLAYTON und F. M. STRONG: Anal. Chem. **26,** 1362 (1954).
13. C. F. H. ALLEN: J. Am. Chem. Soc. **52,** 2955 (1930).
14. D. M. GREENBERG: Amino Acids and Proteins. (C. Thomas, Springfield, U.S.A.) 1951. S. 27.

CONVERSION OF ASPARTIC ACID INTO POLY-ASPARTIC ACID OF A MIXED BOND TYPE

T. VAJDA and V. BRUCKNER

(Institute of Organic Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received September 6, 1957

Summary

According to the investigations carried out by the authors, the treatment of L-aspartic acid with phosgen affords a non-uniform product which contains presumably the cyclic isomer anhydrides **V** and **XII** of N-carboxy-L-aspartic acid. On heating under reduced pressure, this mixed product yields during liberation of carbon dioxide a mixture of polyaspartic acids of a mixed bond type (**XIV**). In this mixture, the presence of α- and β-aspartyl residues could be established by decomposition experiments.

The product obtained from N-carbobenzoxy-L-aspartic acid or N-carbobenzoxy-DL-aspartic acid and phosphorus pentachloride yields by heating under reduced pressure polyaspartic benzylate of a mixed bond type. The saponification of this polyester gives the free polyacid.

ПРЕВРАЩЕНИЕ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПОЛИАСПАРАГИНОВУЮ КИСЛОТУ СМЕШАННОГО ТИПА СВЯЗИ

Т. ВАЙДА и В. БРУКНЕР

(Институт органической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт.)

Поступило 6 сентября 1957 г.

Резюме

Согласно исследованиям авторов из L-аспарагиновой кислоты при действии фосгена образуется неоднородный продукт, содержащий предположительно изомерные кольчатые ангидриды (**V** и **XII**) N-карбокси-L-аспарагиновой кислоты. При нагревании этой смеси в вакууме образуется с одновременным выделением CO_2 смесь полиаспарагиновых кислот смешанного типа, в которых путем разложения можно было обнаружить присутствие остатков α- и β-аспарагила.

При нагревании в вакууме продукта превращения, состоящего из N-карбобензокси-L-аспарагиновой кислоты, N-карбобензокси-DL-аспарагиновой кислоты и фосфорпентахлорида, получается бензиловый эфир полиаспарагиновой кислоты смешанного типа связи, омыление которого ведет к свободной поли-кислоте.

Tamás VAJDA
Prof. Dr. Viktor BRUCKNER } Budapest, VIII. Múzeum körút 4*b*.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE CAROTINOID-FARBSTOFFE, III.*

DIE FARBSTOFFE DES GELBEN TOMATENFÖRMIGEN PAPRIKAS

(Capsicum annuum varietas lycopersiciforme flavum)

L. Cholnoky, K. Györgyfy, E. Nagy und M. Pánczél

(Chemisches Institut der Universität, Pécs)

Eingegangen am 17. September 1957**

Beim Studium der Farbstoffe des roten tomatenförmigen Paprikas *(Capsicum annuum varietas lycopersiciforme rubrum)* [1] wurde festgestellt, daß dessen Blätter und unreife grüne Früchte dieselben Carotinoide enthalten und nur quantitative Unterschiede bestehen. Aus dieser Feststellung wurde gefolgert, daß die einzelnen Pigmente in den Blättern und chlorophyllhaltigen Früchten in derselben Weise entstehen und daß ihnen auch dieselbe physiologische Funktion zukommt. Beim Reifen der Frucht tritt parallel mit dem Verschwinden des Chlorophylls eine qualitative und quantitative Änderung in der Farbstoffbildung ein.

In der vorliegenden Abhandlung berichten wir über die Farbstoffe des gelben tomatenförmigen Paprikas *(Capsicum annuum varietas lycopersiciforme flavum)*. Die unreifen Früchte dieser Kulturrasse sind grün und röten sich nach vollständigem Verschwinden des Chlorophylls, also auch in der vollständigen Reife nicht, sondern bleiben orangegelb. Uns interessierte in erster Linie der Unterschied in den Farbstoffen der Blätter, sowie der unreifen und reifen Früchte des roten und gelben tomatenförmigen Paprikas, zweitens wollten wir feststellen, wo sich der Carotinoidstoffwechsel der beiden Rassen während des Reifens voneinander trennt. Um unser Ziel zu erreichen, wurden die Farbstoffe der unreifen, chlorophyllhaltigen und reifen, chlorophyllfreien Früchte der gelben Rasse ebenso untersucht, wie die des roten tomatenförmigen Paprikas. Die Farbstoffe der grünen Frucht (Tab. I) wurden vor Beginn der Reifperiode und die der Reifen gleich nach dem vollkommenen Verschwinden des Chlorophylls untersucht (Tab. II). Die Farbstoffe der Blätter wurden mit jenen der unreifen Früchte gleichzeitig untersucht (Tab. III). Die Reihenfolge der Farbstoffe in den Tabellen entspricht ihrer Lage im Chromatogramm (von oben nach unten), die quantitativen Angaben beziehen sich auf wasserhaltige, nicht getrocknete Organe.

* II. Teil: Ann. **606**, 194 (1957).

** Vorgelegt von Z. Csűrös am 8. November 1957.

Tabelle I

Farbstoffe der unreifen, grünen Paprikafrucht

No.	Epiphasische Farbstoffe	mg/100 g	No.	Hypophasische Farbstoffe	mg/100 g
E1	β-Kryptoxanthin-mono-epoxyd (?)	0,012	H1	Foliaxanthin	0,063
E2	α-Kryptoxanthin	0,007	H2	Foliachrom und Violaxanthin-Isomer	0,019
E3	Unbekannt I.*	0,005	H3	Violaxanthin-Isomer und Xanthophyll-Isomer	0,020
E4	Unbekannt II.*	0,006			
E5	β-Carotin-mono-epoxyd und Neo-β-Carotin U	0,013	H4	Violaxanthin-Isomer und Xanthophyll-Isomer	0,030
E6	β-Carotin	0,069	H5	Violaxanthin	0,040
E7	Unbekanntes β-Carotin Isomer	0,006	H6	Antheraxanthin (Spuren) und Xanthophyll	0,015
E8	Neo-β-Carotin B	0,004	H7	Xanthophyll (Lutein)	0,172
	Zusammen	0,122		Zusammen	0,359

* Die Konzentrationen der unbekannten Farbstoffe wurden mit den Extinktionswerten des β-Carotins berechnet.

Bemerkungen zur Tabelle I

Der Farbstoff E 1 konnte nicht sicher identifiziert werden; sein Spektrum (in Petroläther 479, 449 mμ) würde dem des β-Kryptoxanthin-mono-epoxyds entsprechen ; die ätherische Lösung gibt mit konzentrierter Salzsäure eine blaßblaue Farbreaktion, doch gelang nach der Säurebehandlung der Nachweis des Furanoidderivats, Kryptoflavin nicht.

Der Farbstoff E2 verhält sich bei der Verteilung in einem Gemisch von 90%igem Methanol und Benzin und von 95%igem Methanol + Benzin, wie Kryptoxanthin, sein Spektrum (im Petroläther 478, 448 mμ) entspricht aber nicht den in der Literatur angegebenen Daten (484, 452 mμ).

Die Farbstoffe E3 und E4 konnten wegen ihrer geringen Mengen nicht identifiziert werden.

Der Farbstoff E5 ist eine Mischung von wenig β-Carotin-mono-epoxyd und viel Neo-β-carotin U, die sich im Chromatogramm nicht trennten ; nach Säurebehandlung wurde im Chromatogramm neben wenig Mutatochrom und Neo-β-carotin U viel β-Carotin gefunden. In einem anderen Versuch konnte β-Carotin-mono-epoxyd nicht nachgewiesen werden.

Der Farbstoff E7 ist ein cis-Isomer des β-Carotins, konnte aber nicht genau identifiziert werden : während des Stehens bei Raumtemperatur in petrolätherischer Lösung ging es in β-Carotin über.

Der Farbstoff H1 ist Foliaxanthin (ein unbekanntes Phytoxanthin-epoxyd), welches wir schon in den Blättern und unreifen Früchten des roten tomatenförmigen Paprikas nachgewiesen haben.

Der Farbstoff H2 ist eine Mischung von Foliachrom (Furanoidderivat des Foliaxanthins) und von cis-Violaxanthin, welch letzteres auf Säureeinwirkung in Auroxanthin übergeht.

Aus den Farbstoffen H3 und H4 bilden sich auf Einwirkung von Säure Auroxanthin und Xanthophyll. Dies ist so zu erklären, daß die ursprünglichen Farbstoffe Mischungen von cis-Violaxanthin und cis-Xanthophyll waren, auf Einwirkung von Säure entstand aus dem ersteren Auroxanthin, letzteres übergeht in das trans-Isomer.

Der Farbstoff H5 verwandelt sich auf Einwirkung von Säure in Auroxanthin, der ursprüngliche Farbstoff ist daher mit Violaxanthin identisch.

Aus dem Farbstoff H6 bildet sich auf Einwirkung von Säure, neben wenig Mutatoxanthin, viel Xantophyll ; der ursprüngliche Farbstoff war daher eine Mischung von Antheraxanthin und Xanthophyll (ev. cis-Xantophyll).

Wir versuchten aus einer größeren Menge Paprika (20 kg) die einzelnen Farbstoffe kristallinisch zu isolieren, dies gelang aber nur im Falle des β-Carotins und Xanthophylls.

Tabelle II

Farbstoffe des reifen gelben tomatenförmigen Paprikas

No.	Epiphasische Farbstoffe	mg/100 g	No.	Hypophasische Farbstoffe	mg/100 g
E1	β-Kryptoxanthin	0,250	H1	Foliaxanthin	0,391
E2	α-Kryptoxanthin	0,339	H2	Violaxanthin-Isomer	0,329
E3	β-Kryptoxanthin-Isomer ...	0,034	H3	Foliachrom	0,145
E4	α-Kryptoxanthin-Isomer ..	0,055	H4	Foliachrom-Isomer (?)	0,280
E5	Aurochrom (?)	0,035	H5	Violaxanthin Isomer und Xanthophyll-Isomer	0,213
E6	β-Carotin-mono-epoxyd, Neo-β-Carotin U und Aurochrom-Isomer	0,068	H6	Violaxanthin	1,867
			H7	Antheraxanthin	0,502
E7	β-Carotin	0,260	H8	Xanthophyll	1,173
E8	Neo-β-Carotin A (?)	0,050			
E9	Neo-β-Carotin B	0,060			
E10	α-Carotin	0,184			
E11	α-Carotin-Isomer	0,028			
	Zusammen	1,363		Zusammen	4,900

Bemerkungen zur Tabelle II

Die Eigenschaften des Farbstoffes E1 entsprechen den aus der Literatur bekannten Eigenschaften des Kryptoxanthins ; wir beantragen diese Verbindung, als Hinweis auf die Verwandtschaft mit β-Carotin, β-Kryptoxanthin (3-Oxy-β-Carotin) zu nennen.

Der Farbstoff E2 verhielt sich beim Verteilen zwischen Lösungsmitteln wie β-Kryptoxanthin, die Absorptionsmaxima stimmen aber mit denen des α-Carotins überein es wäre daher logisch diesen Farbstoff α-Kryptoxanthin zu nennen. Die Spuren dieses Farbstoffes haben wir bereits schon früher in den unreifen Früchten und grünen Blättern des roten und gelben Paprikas nachgewiesen.

Der Farbstoff E3 verwandelte sich während des Stehens bei Raumtemperatur in petrolätherischer Lösung in β-Kryptoxanthin, er ist daher ein cis-Isomer dieser Verbindung (wahrscheinlich Neo-β-Kryptoxanthin B).

Der Farbstoff E4 hat sich unter gleichen Umständen (wie E3) zu α-Kryptoxanthin isomerisiert, er ist daher ein cis-Isomer dieser Verbindung.

Das Spektrum des Farbstoffes E5 entspricht dem des Aurochroms ; wegen Mangel an Material konnten wir diesen Farbstoff nicht eingehender untersuchen.

Der Farbstoff E6 besteht hauptsächlich aus Neo-β-Carotin U, das ein wenig β-Carotin-mono-epoxyd begleitet, da auf Säurewirkung sich Mutatochrom, Neo-β-Carotin U und β-Carotin bilden. Erstes bildete sich aus β-Carotin-mono-epoxyd, das letzte durch die partielle Isomerisation des Neo-β-Carotins U. Die E6 Schicht enthält in Spuren noch einen anderen Farbstoff, dessen Absorptionsmaxima mit denen des Aurochroms übereinstimmen ; diesen Farbstoff konnten wir aber wegen Materialmangel nicht identifizieren.

Auf den Farbstoff E8 bezieht sich dasselbe, wie auf E7 der unreifen Früchte.

Bezüglich der hypophasischen Farbstoffe gelten im allgemeinen dieselben Bemerkungen, wie bezüglich der entsprechenden Farbstoffe der unreifen Früchte.

Aus 50 kg reifen Früchten wurden folgende Farbstoffe auch kristallinisch isoliert: β-Kryptoxanthin (E1), α-Kryptoxanthin (E2), β-Carotin (E7), α-Carotin (E10), Foliaxanthin (H1), Violaxanthin (H6), Antheraxanthin (H7) und Xanthophyll (H8).

Tabelle III

Farbstoffe der Blätter des Paprikas mit gelber Frucht

No.	Epiphasische Farbstoffe	mg/100 g	No.	Hypophasische Farbstoffe	mg/100 g
E1	Unbekannt	0,64	H1	Foliaxanthin	1,15
E2	β-Kryptoxanthin	0,23	H2	Violaxanthin-Isomer	0,66
E3	α-Kryptoxanthin	0,08	H3	Violaxanthin-Isomer und Xanthophyll-Isomer	1,16
E4	β-Carotin-mono-epoxyd und Neo-β-Carotin U	0,57	H4	Violaxanthin und Xanthophyll-Isomer	2,60
E5	β-Carotin	6,30			
E6	Neo-β-Carotin A (?)	0,31	H5	Antheraxanthin (Spuren) und Xanthophyll-Isomer .	2,27
E7	Neo-β-Carotin B	0,17			
E8	α-Carotin	0,41	H6	Xanthophyll	4,90
	Zusammen	8,71		Zusammen	12,74

Bemerkungen zur Tabelle III

Die Farbstoffe der Blätter sind im allgemeinen identisch mit denen der unreifen Früchte und so beziehen sich auf diese dieselben Bemerkungen wie die zu Tabelle I.

*

Aus dem Vergleich unserer Versuchsergebnisse kann Folgendes festgestellt werden:

Im allgemeinen finden sich in den unreifen, chlorophyllhaltigen Früchten (Tabelle I) und den Blättern (Tabelle III) dieselben Farbstoffe, doch mit einem wesentlichen Unterschied: die unreifen Früchte enthalten kein α-Carotin. Wir betrachten es nicht für wesentlich, daß wir in den Blättern kein Foliachrom fanden, denn es ist möglich, daß dieser Farbstoff auch in den unreifen Früchten nicht vorhanden ist, sondern sich nur während des Verarbeitens durch Furanoidumwandlung aus Foliaxanthin bildet. Zwischen den Farbstoffmengen der beiden Organe besteht dagegen ein großer Unterschied, da die Blätter 40—50-mal mehr Farbstoff enthalten, als die unreifen Früchte.

Die unreifen, grünen (Tabelle I) und die reifen, gelben Früchte (Tabelle II) enthalten im allgemeinen ebenfalls die gleichen Farbstoffe, die letzteren enthalten aber schon α-Carotin, wogegen dieser Farbstoff in den unreifen Früchten nicht vorkommt. Im Farbstoffgehalt der Früchte besteht aber ein großer Unterschied: die reifen Früchte enthalten 13-mal mehr Farbstoff, als die

unreifen. Besonders auffallend ist in den reifen Früchten das Anwachsen der beiden Kryptoxanthine, sowie der Phytoxanthin-epoxyde (Antheraxanthin, Violaxanthin, Foliaxanthin).

*

Unsere auf die Farbstoffe des gelben Paprikas bezüglichen Versuchsergebnisse unterstützen vollkommen den beim Studium der Farbstoffe des roten Paprikas gezogenen Schluß, laut welchem die Carotinoide in den chlorophyllhaltigen Organen als Sauerstoffüberträger wirken und eben infolge dieser Funktion strukturelle Umwandlungen erleiden. In den chlorophyllhaltigen Zellen bilden sich aus farblosen Vorläufern primärerweise Farbstoffe der β-Jonon-Struktur (β-Carotin, Zeaxanthin), diese werden durch Sauerstoffaufnahme in ihre Epoxyde (β-Carotin-mono-epoxyd, Antheraxanthin) verwandelt ; bei der Sauerstoffabgabe entstehen entweder die ursprünglichen Verbindungen, oder es bilden sich α-Isomere (α-Carotin, Xanthophyll). Wir haben bereits beim Studium der Farbstoffe des roten tomatenförmigen Paprikas darauf hingewiesen, daß sich aus Kryptoxanthin durch sein Mono-epoxyd das α-Isomer bilden müßte. Wir fanden auch tatsächlich in den Blättern und unreifen Früchten der roten Rasse Farbstoffe [1], deren einer dem aus der Literatur bekannten Kryptoxanthin, der andere dagegen — auf Grund der Verteilung zwischen Lösungsmitteln, sowie der Absorptionsmaxima — dem α-Isomer des Kryptoxanthins (3-Oxy-α-Carotin) entsprach, doch konnte er wegen seiner geringen Menge aus dem roten Paprika nicht isoliert werden. Aus der gelben Rasse (reife Frucht) konnten wir den Farbstoff jedoch kristallin herstellen. Die Bruttoformel des in der Literatur unbekannten Farbstoffes entspricht dem Kryptoxanthin ($C_{40}H_{56}O$), die Absorptionsmaxima stimmen aber in jedem Lösungsmittel mit denen des α-Carotins überein. Wir beantragen in Analogie zum α- und β-Carotin den neuen Farbstoff α-Kryptoxanthin (3-Oxy-α-Carotin) und den bisher als Kryptoxanthin bekannten Farbstoff β-Kryptoxanthin zu nennen. Über die Eigenschaften und den Strukturbeweis des α-Kryptoxanthins werden wir bald berichten.

Die Auffindung des α-Kryptoxanthins spricht auch für die Richtigkeit unserer Theorie über die Funktion der Carotinoide. Unsere neuesten Versuchsergebnisse weisen jedoch darauf hin, daß der Sauerstofftransport nicht bloß über zwei Systeme erfolgt, sondern daß auch ein drittes zur Verfügung steht :

System I: Zeaxanthin → Antheraxanthin → Xanthophyll

System II: β-Carotin → β-Carotin-mono-epoxyd → α-Carotin

System III: β-Kryptoxanthin → β-Kryptoxanthin-mono-epoxyd → α-Kryptoxanthin

In den chlorophyllhaltigen Organen findet man System I und II, während System III höchstens in Spuren vorhanden ist ; in dem reifen Früchten kommt aber System III in verhältnismäßig größerer Menge vor ; gerade deshalb war es möglich, aus den reifen Früchten das α- und β-Kryptoxanthin kristallin zu isolieren. Auch für die Blätter des gelben Paprikas erwies sich unsere Auffassung, daß der größte Teil des Sauerstofftransportes über System I verläuft, als richtig. Bei dessen voller Funktion fehlt das erste Glied (Zeaxanthin) gänzlich, das zweite Glied (Antheraxanthin) kommt nur in Spuren vor, während von dem dritten Farbstoff (Xanthophyll) das Blatt eine große Menge enthält. System II und III dienen als Reserve für den Fall, wenn System I den Sauerstofftransport nicht abwickeln könnte. Die Reservesysteme sind jedoch nicht ganz ausgenützt und das grüne Blatt enthält von System II neben viel β-Carotin wenig α-Carotin. Das Zwischenprodukt des Systems II (β-Carotin-mono-epoxyd) konnten wir nur in Spuren nachweisen. In den Blättern beträgt System III nur einen $^1/_{30}$—$^1/_{40}$ Teil der Farbstoffe des II bzw. I Systems ; so ist es verständlich, daß von den Farbstoffen des Systems III nur der Nachweis des ersten und letzten Gliedes (β- und α-Kryptoxanthin) gelang.

In den unreifen Früchten versieht den Sauerstofftransport System I auch für sich selbst. System II steht außer Betrieb, die Bildung des α-Carotins bleibt daher aus. System III ist nur in Spuren vorhanden (wie in den Blättern), seine Funktion beweist jedoch die Anwesenheit von Spuren von α-Kryptoxanthin und das Fehlen von β-Kryptoxanthin. Das Zwischenprodukt (β-Kryptoxanthin-mono-epoxyd) konnte nicht mit vollkommener Sicherheit nachgewiesen werden.

Die Farbstoffe der unreifen Früchte, sowie der Blätter des gelben und roten tomatenförmigen Paprikas vergleichend kann festgestellt werden, daß die Farbstoffe in den chlorophyllhaltigen Organen beider Sorten qualitativ vollkommen übereinstimmen, quantitativ ist aber nur der Farbstoffgehalt der grünen Früchte von gleicher Größenordnung (in der unreifen Frucht der gelben Rasse 0,48 mg/100 g, in der roten Rasse 0,68 mg/100 g). Der Unterschied im Farbstoffgehalt der Blätter kann nicht als wesentlich betrachtet werden (bei der gelben Rasse 21,5, bei der roten 44,5 mg/100 g Gesamtfarbstoff), da der Farbstoffgehalt der Blätter der beiden Paprikasorten nicht in derselben Entwicklungsperiode bestimmt wurde, und es ist bekannt, daß der Farbstoffgehalt der grünen Blätter von dem Entwicklungsstadium der Pflanze abhängig ist. Die Menge der Farbstoffe wächst mit der Entwicklung, erreicht ein Maximum, sodann nimmt sie wieder ab. Dies bestätigen auch unsere Versuche an Blättern des Ahornbaumes. Der qualitativ gleiche Farbstoffgehalt der chlorophyllhaltigen Organe der roten und gelben Paprikarassen spricht für die Identität des Carotinoid-Stoffwechsels und der physiologischen Funktion der Carotinoide in den beiden Rassen.

Beim Reifen der Paprikafrucht, nach Verschwinden des Chlorophylls, tritt neben dem sprunghaften Anwachsen der Farbstoffe eine qualitative Ände-

rung nur bei der roten Rasse ein ; es bilden sich die rotfarbigen Polyen-oxyketone, und zwar aus Zeaxanthin über sein Mono-epoxyd (Antheraxanthin) das Capsanthin, über das Diepoxyd (Violaxanthin) das Capsorubin und aus β-Kryptoxanthin über sein Mono-epoxyd das Kryptocapsin. Beim Reifen der gelben Rasse wächst zwar der Farbstoffgehalt an, dies ist aber mit keiner qualitativen Änderung der Farbstoffzusammensetzung verbunden. Die gelbe Frucht enthält :

System I : kein Zeaxanthin, mehr Epoxyde des Zeaxanthins (Antheraxanthin, Violaxanthin) als Xanthophyll,

System II : viel β-Carotin, Spuren von β-Carotin-mono-epoxyd, wenig α-Carotin,

System III : es fällt das starke Anwachsen des ersten und letzten Gliedes (β- und α-Kryptoxanthin) auf.

Die Bildung der für die roten Früchte charakteristischen Polyen-oxyketone (Capsanthin, Capsorubin, Kryptocapsin) bleibt vollständig aus. Diese Ergebnisse können am besten mit der Annahme gedeutet werden, daß in den gelben Früchten nach Verschwinden des Chlorophylls alle drei Sauerstoffüberträger-Systeme in Betrieb sind. Mit dieser Annahme findet das Erscheinen bzw. Anwachsen der Endprodukte der Reserve-Systeme (aus System II α-Carotin, aus System III α-Kryptoxanthin) eine hinreichende Erklärung. Das Fehlen des Zeaxanthins deutet auf eine Überlastung des Systems I : das gebildete Zeaxanthin verwandelt sich sofort in seine Epoxyde (Antheraxanthin, Violaxanthin). Die Ansammlung des Antheraxanthins, besonders aber des Violaxanthins während des Reifens könnte mit einer Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffabgabe erklärt werden.

Die Unterschiede zwischen den reifenden Früchten der gelben und roten Paprikarassen zusammenfassend, kann festgestellt werden :

1. Die Menge der Farbstoffe vermehrt sich in der reifenden Frucht beider Rassen, jedoch steigert sich der Farbstoffgehalt in der gelben Rasse nur auf das 13-fache, während die Erhöhung bei der roten Rasse das 35-fache erreicht.

2. Im gelben Paprika läßt sich während des Reifens die Aktivität der Sauerstoff-Transportsysteme länger nachweisen als beim roten Paprika.

3. In der gelben Sorte deutet das Fehlen des Zeaxanthins auf eine völlige Inanspruchnahme von System I, System II und III sind auch in Funktion ; bei der roten Rasse ist Zeaxanthin reichlich vorhanden, und System II bleibt vollkommen, System III teilweise außer Betrieb.

4. Der gelben Rasse fehlt die Fähigkeit die entstandenen Epoxyde (Antheraxanthin, Violaxanthin) durch Ringöffnung in Polyen-oxy-ketone (Capsanthin, Capsorubin) umzuwandeln.

*

Der Kryptoxanthingehalt der einzelnen Organe ist charakteristisch. Der Kryptoxanthingehalt der reifen Paprikafrucht ist hoch (gelbe Rasse 11%,

rote Rasse 6% der Gesamtfarbstoffe), der der unreifen Frucht ist niedriger (4% bzw. 3% der Gesamtfarbstoffe). Die Blätter beider Paprikasorten enthalten noch weniger Kryptoxanthin (1%, bzw. 1,5% der Gesamtfarbstoffe). STRAIN [2] fand in Blättern anderer Pflanzen ebenfalls wenig Kryptoxanthin. Der niedrigere Kryptoxanthingehalt der Blätter scheint von der Pflanzenart unabhängig zu sein. Auch andere pflanzliche Organe (Beeren, Früchte) enthalten neben Kryptoxanthin immer mehr oder weniger β-Carotin, Zeaxanthin ev. auch Xanthophyll [3]. Hieraus kann gefolgert werden, daß zwischen der Bildung der drei Farbstoffe von β-Struktur (β-Carotin, β-Kryptoxanthin, Zeaxanthin) ein Zusammenhang besteht.

In Anbetracht dessen, daß in der Struktur sämtlicher Carotinoide die Anordnung der Isoprengruppen in der Mitte des Moleküls (zwischen den C-Atomen 15 und 15') umschlägt, wird seit langem angenommen, daß die C_{40}-Pigmente durch Koppeln von C_{20}-Einheiten entstehen [4]. Unserer Ansicht nach bilden sich die C_{20}-Einheiten in zweierlei Weise : in dem einen Falle enthält Kohlenstoffatom 3 eine Hydroxylgruppe, in dem anderen fehlt diese. Zur Koppelung der hydroxylfreien (A) und hydroxylhaltigen (B) C_{20}-Einheiten bestehen drei Möglichkeiten :

I. A + A = β-Carotin
II. B + B = Zeaxanthin (3,3'-Dioxy-β-Carotin)
III. A + B = β-Kryptoxanthin (3-Oxy-β-Carotin)

In den unreifen Früchten und grünen Blättern verläuft die Bildung de; Einheiten A und B, sowie deren Koppelung zu C_{40}-Molekülen räumlich getrennt r deshalb bildet sich in diesen Organen viel β-Carotin und Zeaxanthin und nur wenig β-Kryptoxanthin. Die Koppelung von je zwei A, bzw. je zwei B-Einheiten wäre demnach der Hauptprozeß, das Zusammentreffen von A- und B-Einheiten (Bildung von β-Kryptoxanthin) ein Nebenprozeß von geringer Wahrscheinlichkeit. Die teilweise oder gänzliche Umwandlung der Pigmente von β-Struktur (β-Carotin, β-Kryptoxanthin, Zeaxanthin) in α-Isomere (α-Carotin, α-Kryptoxanthin, Xanthophyll) folgt aus der physiologischen Funktion des Sauerstofftransportes der C_{40}-Moleküle.

Es kann kein Zufall sein, daß die Menge des Kryptoxanthins beim Reifen der Früchte beider Paprikarassen, wie auch anderer Pflanzen erheblich anwächst. Dies zeigt an, daß während des Reifens eine Veränderung eintritt, die ein mehr zufallmäßiges Zusammentreffen und Koppelung der C_{20}-Bausteine (A und B) ermöglicht.

Die Ansicht ist auch heute noch ziemlich verbreitet, daß die hydroxylhaltigen Phytoxanthine Oxydationsprodukte der C_{40}-Kohlenwasserstoffe sind [5]. Laut dieser Auffassung würde sich aus β-Carotin durch Oxydation β-Kryptoxanthin, aus diesem Zeaxanthin, aus α-Carotin das unserseits entdeckte α-Kryptoxanthin, bzw. aus diesem Xanthophyll bilden. Mit dieser Auffassung stehen

unsere früheren Erörterungen, sowie die Literaturangaben über das Vorkommen der Farbstoffe im Gegensatz. Es scheint unwahrscheinlich, daß die beiden räumlich entfernten hydroaromatischen Ringe des β-Carotins gleichzeitig Sauerstoff aufnehmen und so Zeaxanthin bilden würden.

Aus reaktionkinetischen Gründen scheint es wahrscheinlicher, daß das β-Carotin den Sauerstoff in zwei Schritten aufnimmt ; dann aber muß β-Kryptoxanthin entstehen, und dieses verwandelt sich in einem zweiten Schritt in Zeaxanthin. In diesem Falle müßte auch das grüne Blatt neben β-Carotin, β-Kryptoxanthin und Zeaxanthin enthalten. Hingegen enthält dieses überhaupt kein Zeaxanthin und auch β-Kryptoxanthin ist höchstens in Spuren vorhanden. Würde sich aus Zeaxanthin über Antheraxanthin Xanthophyll bilden, so müßte das grüne Blatt neben β-Carotin, β-Kryptoxanthin (oder ev. dessen α-Isomer) und Xanthophyll enthalten. Unsere Versuchsergebnisse widersprechen der Auffassung, daß sich aus den C_{40}-Kohlenwasserstoffen durch nachträgliche Oxydation Phytoxanthine bilden.

*

Die Farbstoffe der chlorophyllhaltigen Organe (grünes Blatt, unreife Frucht) und der reifen Frucht der gelben Rasse sind identisch ; dies weist darauf hin, daß der gelbe Paprika die phylogenetisch ältere Rasse ist. Die Fähigkeit zur Spaltung der Ringe der Polyen-epoxyde und so zur Bildung von Capsanthin, Capsorubin und Kryptocapsin, wurde später erworben.

Beschreibung der Versuche

Die Extraktion, Trennung, quantitative Bestimmung und Identifizierung der Farbstoffe wurde nach demselben Verfahren durchgeführt, wie bei der Untersuchung der Farbstoffe des roten, tomatenförmigen Paprikas [1]. Die epiphasischen Farbstoffe wurden an Calciumhydroxyd aus Petroläther, die hypophasischen an Calciumcarbonat aus Benzol-Petroläther chromatographiert. Die Schichten der Chromatogramme wurden beziffert (von oben nach unten), die Schichtdicken in mm angegeben. Die Absorptionsmaxima (AM) der einzelnen Farbstoffe wurden mittels eines *Löwe—Schumm* Gitterspektroskops bestimmt.

I. Unreife grüne Früchte

Zur quantitativen Bestimmung der Farbstoffe wurden 1 kg, während zur Identifizierung 20 kg Pericarpium (ohne Kerne und Samengehäuse) verarbeitet.

A) Epiphasische Farbstoffe

E1.	2	orangegelb	AM in Petroläther	479, 449 mμ
E2.	2	ockergelb	„ „ „	478, 448 „
E3.	10	blaß-orangegelb	„ „ „	479, 448 „
E4.	8	blaß-ockergelb	„ „ „	479, 449 „
E5.	20	blaß-orangegelb	„ „ „	479, 448 „
E6.	20	dunkel-orangegelb	„ „ „	484, 453 „
E7.	3	blaß-orangegelb	„ „ „	479, 448 „
E8.	3	blaß-ockergelb	„ „ „	477, 448 „

Zone E1. Bei wiederholtem Chromatographieren trennte sich diese Zone in drei Schichten:

11.	2	dunkel-ockergelb	AM in Petroläther	476, 447	mμ
12.	10	ockergelb	„ „ „	479, 449	„
13.	2	blaß-ockergelb	„ „ „	477, 447	„

Der Farbstoff 11 verhielt sich beim Entmischen (90%iges Methanol + Petroläther) hypophasich; dieser Farbstoff ist wahrscheinlich Xanthophyll, welches sich bei der vorletzten Entmischung von dem epiphasischen Farbstoffe unvollständig trennte.

Der Farbstoff 12 verteilte sich bei Entmischung zwischen 95%igem Methanol und Petroläther; seine ätherische Lösung gab mit konzentrierter Salzsäure eine grünlich-blaue Farbreaktion, nach Säurebehandlung konnte aber Kryptoflavin nicht nachgewiesen werden:

121.	5	dunkel-orangegelb	AM in Petroläther	484, 452	mμ
122.	1	ockergelb	„ „ „	479, 449	„
123.	1	blaß-orangegelb	„ „ „	479, 449	„

Der Farbstoff 121 verhielt sich bei Entmischung (90%iges Methanol + Petroläther) epiphasisch, verteilte sich jedoch zwischen 95%igem Methanol und Petroläther; von β-Kryptoxanthin trennte er sich im Mischchromatogramm nicht. Der Farbstoff 12 war also wahrscheinlich β-Kryptoxanthin-mono-epoxyd, welches auf Einwirkung von Salzsäure zu β-Kryptoxanthin (Zone 121) reduziert wurde. Die Farbstoffe 122 und 123 konnten wegen Materialmangel nicht identifiziert werden.

Der Farbstoff 13 erwies sich mit der Zone E2 identisch.

Die Zone E1 enthielt also neben Spuren von Xanthophyll wahrscheinlich β-Kryptoxanthin-mono-epoxyd.

*

Zone E2. Diese erwies sich bei erneutem Chromatographieren als uneinheitlich:

21.	1	ockergelb	AM in Petroläther	479, 449	mμ
22.	20	ockergelb	„ „ „	477, 448	„
23.	2	ockergelb	„ „ „	479, 448	„

Es konnte nur der Farbstoff 22 identifiziert werden; bei Entmischung in 90%igem Methanol und Petroläther verhielt er sich epiphasisch, zwischen 95%igem Methanol und Petroläther verteilte er sich; im Mischchromatogramm trennte er sich nicht von α-Kryptoxanthin, welches aus reifen Früchten kristallin isoliert wurde. Nach Jodkatalyse wurde folgendes Chromatogramm erhalten:

221.	10	dunkel-ockergelb	AM in Petroläther	477, 447	mμ
222.	1	ockergelb	„ „ „	468, 440	„
223.	1	ockergelb	„ „ „	468, 439	„

Zone E2 besteht also größtenteils aus α-Kryptoxanthin.

*

Die Farbstoffe *E3* und *E4* konnten nicht sicher identifiziert werden, sie sind wahrscheinlich cis-Isomere des β-Carotins oder vielleicht des β-Kryptoxanthins.

*

Zone E5. Der Farbstoff trennte sich bei erneutem Chromatographieren in zwei Schichten

51.	30	blaß-orangegelb	AM in Petroläther	479, 448	mμ
52.	3	dunkel-orangegelb	„ „ „	484, 452	„

Aus dem Farbstoff 51 trennte sich bei zweimal wiederholtem Chromatographieren noch immer ein wenig Farbstoff ab, welcher sich — wie auch der Farbstoff 52 — als β-Carotin erwies. Anstatt weiterer Fraktionierung wurde mit Salzsäure eine Furanoidumwandlung durchgeführt und das Farbstoffgemisch aufs neue chromatographiert:

511.	2	grünlich-gelb	AM in Petroläther	456, 428	mμ
512.	4	blaß-orangegelb	„ „ „	479, 448	„
513.	25	dunkel-orangegelb	„ „ „	484, 452	„
514.	3	blaß-ockergelb	„ „ „	477, 448	„

Der Farbstoff 511 trennte sich im Mischchromatogramm vom Mutatochrom nicht, ist daher mit diesem identisch.

Der Farbstoff 512 wurde im Mischchromatogramm mit Neo-β-Carotin U gemeinsam gebunden, gab bei erneuter Salzsäurebehandlung kein Mutatochrom, sondern isomerisierte teilweise zu β-Carotin.

Der Farbstoff 513 trennte sich im Mischchromatogramm von β-Carotin nicht, er ist daher mit diesem identisch.

Der Farbstoff 514 isomerisierte durch Jodkatalyse zu β-Carotin, er war also dessen cis-Isomer.

Die Farbstoffe der Zone E5 sind daher : neben wenig β-Carotin-mono-epoxyd viel Neo-β-Carotin U.

*

Zone E6 : β-Carotin. Dieser Farbstoff wurde kristallin isoliert, seine Identität läßt daher keinen Zweifel aufkommen.

*

Die Farbstoffe der Zone *E7* und *E8* isomerisierten durch Jodkatalyse teils zu β-Carotin, sie sind daher dessen cis-Isomere.

*

B) Hypophasische Farbstoffe

	2	bräunlich-gelb	(ohne bestimmtes AM)	
H1.	10	dunkel-zitronengelb	AM in Benzol	479, 449 mμ
H2.	10	blaß-grünlich-gelb	,, ,, ,,	461, 433 ,,
H3.	10	ockergelb	,, ,, ,,	488, 458 ,,
H4.	15	blaß-ockergelb	,, ,, ,,	485, 454 ,,
H5.	10	kanariengelb	,, ,, ,,	484, 453 ,,
H6.	3	ockergelb	,, ,, ,,	489, 457 ,,
H7.	30	blaß-ockergelb	,, ,, ,,	488, 456 ,,
	50	dunkel-ockergelb	,, ,, ,,	490, 459 ,,

Zone H1. Der Farbstoff wurde nochmals chromatographiert (an Calciumcarbonat aus Benzol) :

11.	2	bräunlich-gelb	(ohne bestimmtes AM)	
12.	30	dunkel-zitronengelb	AM in Benzol	478, 448 mμ
13.	2	ockergelb	,, ,, ,,	480, 451 ,,
14.	1	orangegelb	,, ,, ,,	482, 452 ,,

Die Farbstoffe 11, 13 und 14 konnten — wegen Mangel an Material — nicht weiter verarbeitet werden.

Der Farbstoff 12 ergab in ätherischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure eine dunkelblaue Farbreaktion (tagelang beständig). Im Mischchromatogramm wurde der Farbstoff von Xanthophyll-epoxyd oder Violaxanthin in scharf abgegrenzter Schicht über dem letzteren adsorbiert. In benzolischer Lösung erfolgte auf Säurewirkung binnen einigen Minuten eine quantitative Furanoidumwandlung ; nach Säurebehandlung lagen die AM, ohne weitere Reinigung, bei 460, 432 mμ (im Benzol) ; beim Chromatographieren (aus Benzol an $CaCO_3$) bildeten sich jedoch drei Schichten :

121.	5	blaß-grünlich-gelb	AM in Benzol	458, 430 mμ
122.	50	dunkel-grünlich-gelb	,, ,, ,,	460, 432 ,,
123.	2	ockergelb	,, ,, ,,	461, 434 ,,

Keiner der drei Farbstoffe kann mit Flavoxanthin identisch sein, dessen AM in Benzol (460, 431 mμ) mit diesen Farbstoffen übereinstimmen, da im Mischchromatogramm unsere Farbstoffe über Flavoxanthin adsorbieren.

Der Farbstoff H1 kann daher mit dem Xanthophyll-epoxyd nicht identisch sein ; er ist mit dem in den grünen Blättern und unreifen Früchten des roten tomatenförmigen Paprikas schon früher nachgewiesenen Foliaxanthin identisch. Der Farbstoff 122 kann kein Flavoxanthin sein, sondern ist das Furanoidderivat des Foliaxanthins (Foliachrom).

*

Zone H2. Bei erneutem Chromatographieren entstanden drei Schichten (aus Benzol an $CaCO_3$):

21.	2	grünlich-gelb	AM in Benzol	458, 430 mμ
22.	30	dunkel-grünlich-gelb	„ „ „	460, 432 „
23.	2	ockergelb	„ „ „	461, 433 „

Die drei Farbstoffe trennten sich im Mischchromatogramm vom Flavoxanthin scharf und wurden über diesem gebunden ; es konnte daher keiner von ihnen Flavoxanthin sein.

Der Farbstoff 21 war mit 121, der Farbstoff 22 mit 122 und der Farbstoff 23 mit 123 identisch (ihre Mischchromatogramme waren einheitlich).

Der Farbstoff H2 ist das Furanoidderivat des Foliaxanthins (Foliachrom).

*

Zone H3. Bei neuerem Chromatographieren entstanden drei Schichten :

31.	4	kanariengelb	AM in Benzol	483, 455 mμ
32.	5	ockergelb	„ „ „	486, 457 „
33.	20	ockergelb	„ „ „	490, 459 „

Der Farbstoff 31 wurde in Benzollösung mit Salzsäure behandelt, sodann chromatographiert :

311.	5	grünlich-gelb	AM in Benzol	437, 411 mμ
312.	3	ockergelb	„ „ „	487, 457 „
313.	15	dunkel-ockergelb	„ „ „	490, 458 „

Der Farbstoff 311 trennte sich im Mischchromatogramm von aus Violaxanthin isomerisiertem Auroxanthin scharf ab, kann daher mit diesem nicht identisch sein ; die in ätherischer Lösung mit Salzsäure erhaltene Farbreaktion stimmte mit der des Auroxanthins überein.

Die Farbstoffe 32 und 312 trennten sich im Mischchromatogramm nicht voneinander, auf Einwirkung von Salzsäure erlitten sie keine Furanoidumwandlung, sondern isomerisierten teils zu Xanthophyll. Diese Farbstoffe sind also wahrscheinlich die cis-Isomere des Xanthophylls.

Die Farbstoffe 33 und 313 trennten sich im Mischchromatogramm vom Xanthophyll nicht, sie sind daher mit ihm identisch.

Die Zone H3 bestand also aus wenig Violaxanthin-Isomer und viel Xanthophyll-Isomer.

*

Zone H4. Beim erneuten Chromatographieren entstanden drei Schichten :

41.	10	ockergelb	AM in Benzol	488, 457 mμ
42.	5	kanariengelb	„ „ „	482, 452 „
43.	5	ockergelb	„ „ „	490, 458 „

Der Farbstoff 41 konnte nicht sicher identifiziert werden.

Der Farbstoff 42 gab in ätherischer Lösung auf Einwirkung von Salzsäure eine blaue Farbreaktion. Nach der Säurebehandlung erhaltenes Chromatogramm :

421.	10	grünlich-gelb	AM in Benzol	437, 411 mμ
422.	10	ockergelb	„ „ „	490, 458 „

Der Farbstoff 421 ist irgendein cis-Isomer des Auroxanthins ; im Mischchromatogramm trennte er sich vom aus Violaxanthin umgewandelten Auroxanthin ab. Die Farbreaktion mit Salzsäure in ätherischer Lösung stimmte jedoch mit der des Auroxanthins überein.

Die Farbstoffe 43 und 422 trennten sich im Mischchromatogramm vom Xanthophyll nicht.

Die Zone H4 bestand aus einer Mischung eines Violaxanthin-Isomers und Xanthophyll-Isomers.

*

Zone H5. Beim erneuten Chromatographieren entstanden drei Schichten :

51.	3	ockergelb	AM in Benzol	486, 455 mμ
52.	30	kanariengelb	„ „ „	483, 453 „
53.	2	ockergelb	„ „ „	490, 459 „

Der Farbstoff 51 wandelt sich bei Einwirkung von Salzsäure in ätherischer Lösung teilweise in Xanthophyll um, er ist daher irgendein cis-Isomer dieser Verbindung.

Der Farbstoff 52 trennte sich im Mischchromatogramm nicht vom Violaxanthin; in ätherischer Lösung gab er mit 15%iger Salzsäure eine dunkelblaue Farbreaktion (tagelang beständig). Nach Furanoidumwandlung wurde folgendes Chromatogramm erhalten:

521.	20	grünlich-gelb	AM in Benzol	438, 410 mμ
522.	2	blaß-ockergelb	„ „ „	489, 459 „
523.	1	blaß-ockergelb	„ „ „	487, 457 „

Der Farbstoff 521 wurde auf Grund seines Spektrums, seiner Farbreaktion und des Mischchromatogramms (gegen aus Violaxanthin umgestaltetes Auroxanthin) als Auroxanthin identifiziert.

Die Farbstoffe 522 und 523 konnten — wegen Mangel an Material — nicht identifiziert werden.

Der Farbstoff 53 ist Xanthophyll (Mischchromatogramm).

Die Zone H5 besteht daher aus viel Violaxanthin in Begleitung von wenig Xanthophyll (oder ev. dessen cis-Isomer).

*

Zone H6. Wegen Materialmangel wurde keine weitere Fraktionierung durchgeführt, es wurde bloß untersucht, ob sich auf Säurewirkung irgendein Furanoidderivat bildet. Chromatogramm nach der Säurebehandlung:

61.	1	blaß-grünlich-gelb	AM in Benzol	(456), (432) mμ
62.	1	grünlich-gelb	„ „ „	461, 435 „
63.	2	grünlich-gelb	„ „ „	468, 438 „
64.	10	ockergelb	„ „ „	490, 459 „

Die Farbstoffe 61 und 62 konnten — wegen Mangel an Material — nicht sicher identifiziert werden, es ist aber wahrscheinlich, daß sie die cis-Isomere des Mutatoxanthins (63) sind.

Der Farbstoff 63 erwies sich auf Grund seines Spektrums und Mischchromatogramms (gegen aus Antheraxanthin umgewandeltes Mutatoxanthin) als Mutatoxanthin.

Der Farbstoff 64 ist Xanthophyll (Mischchromatogramm).

Zone H6 enthielt also wenig Antheraxanthin und viel Xanthophyll (oder ev. dessen cis-Isomer), von welch letzterem sich das Antheraxanthin im ersten Chromatogramm unvollständig trennte.

*

Zone H7. Der Farbstoff wurde kristallin isoliert, seine Eigenschaften entsprachen vollkommen den Literaturangaben des Xanthophylls.

II. Reife gelbe Früchte

Zur quantitativen Bestimmung und Identifizierung der Farbstoffe wurden 100 g, zur präparativen Arbeit 50 kg von Kernen und Samengehäuse befreites Pericarpium verwendet.

A) Epiphasische Farbstoffe

E1.	10	dunkel-orangegelb	AM in Petroläther	485, 452 mμ
E2.	10	dunkel ockergelb	„ „ „	478, 444 „
E3.	2	blaß-orangegelb	„ „ „	476, 446 „
E4.	3	blaß-ockergelb	„ „ „	475, 444 „
E5.	2	blaß grünlich-gelb	„ „ „	428, — „
E6.	20	blaß-orangegelb	„ „ „	478, 448, 424 mμ
E7.	30	dunkel-orangegelb	„ „ „	484, 452 mμ
E8.	10	blaß-ockergelb	„ „ „	478, 447 „
E9.	10	blaß-ockergelb	„ „ „	474, 443 „
E10.	15	dunkel-ockergelb	„ „ „	478, 447 „
E11.	10	blaß-ockergelb	„ „ „	471, 439 „

Zone E1. Der Farbstoff wurde nach erneutem Chromatographieren kristallin isoliert; seine Eigenschaften entsprachen den Literaturangaben des β-Kryptoxanthins.

*

Zone E2. Der Farbstoff wurde nach erneutem Chromatographieren kristallin isoliert. Bruttoformel: $C_{40}H_{56}O$. Schmp. 184° (im Koflerschen Mikro-Heiztisch). Absorptionsmaxima:

in Schwefelkohlenstoff	509, 477, (446) mμ
in Benzol	491, 458, (429) „
in Petroläther	478, 447, (417) „

Er verhält sich bei Entmischung (in 90%igem Metanol und Petroläther) vollständig epiphasisch; verteilte sich jedoch in 95%igem Methanol und Petroläther. Ein Farbstoff von solchen Eigenschaften ist in der Literatur unbekannt; mit Rücksicht auf die strukturelle Verwandtschaft mit α-Carotin, möchten wir den neuentdeckten Farbstoff α-Kryptoxanthin nennen. Die Eigenschaften und Strukturbeweise des α-Kryptoxanthins werden nächstens veröffentlicht.

*

Zone E3 und E4. Der Farbstoff wandelt sich nach Kochen in petrolätherischer Lösung oder durch Jodkatalyse teils in β-Kryptoxanthin um; er ist daher ein cis-Isomer desselben. Unter denselben Umständen bildete sich aus dem Farbstoff E4 α-Kryptoxanthin; dieser ist daher irgendein cis-Isomer jenes.

*

Zone E5. Auf Grund des Spektrums dürfte dieser Farbstoff Aurochrom sein; wegen Materialmangel konnte die Identität dieses Farbstoffes nicht festgestellt werden.

*

Zone E6. Beim wiederholten Chromatographieren wurden vier Schichten erhalten:

61.	40	blaß-orangegelb	AM in Petroläther	479, 449 mμ
62.	2	grünlich-gelb	„ „ „	425, — „
63.	15	dunkel-orangegelb	„ „ „	484, 452 „
64.	2	blaß-ockergelb	„ „ „	478, 446 „

Der Farbstoff 61 gab nach Behandlung mit Salzsäure folgendes Chromatogramm:

611.	5	grünlich-gelb	AM in Petroläther	456, 428 mμ
612.	5	blaß-orangegelb	„ „ „	479, 448 „
613.	30	dunkel-orangegelb	„ „ „	484, 452 „
614.	2	blaß-ockergelb	„ „ „	477, 448 „

Der Farbstoff 611 wurde im Mischchromatogramm mit Mutatochrom gemeinsam gebunden, ist daher mit diesem identisch.

Der Farbstoff 612 wurde im Mischchromatogramm mit Neo-β-Carotin U gemeinsam adsorbiert; bei erneuter Behandlung mit Salzsäure entstand bereits kein Mutatochrom mehr, sondern der Farbstoff isomerisierte teilweise zu β-Carotin.

Der Farbstoff 613 trennte sich im Mischchromatogramm nicht von β-Carotin.

Der Farbstoff 62 könnte auf Grund seines Spektrums Aurochrom sein; die weitere Untersuchung war wegen Materialmangel nicht möglich.

Der Farbstoff 63 ist mit β-Carotin identisch (Mischchromatogramm).

Die Farbstoffe 64 und 614 wandeln sich durch Jodkatalyse in β-Carotin um, sind daher dessen cis-Isomere.

Die Zone E6 besteht daher hauptsächlich aus Neo-β-Carotin U, welches von wenig β-Carotin-mono-epoxyd (und vielleicht von Aurochrom) begleitet wird.

Zone E7. β-Carotin (kristallin isoliert).

Zone E8 und E9. Beide Farbstoffe trennen sich im Mischchromatogramm vom α-Carotin scharf, beim Kochen (in Petroläther) oder durch Jodkatalyse wandeln sie sich teilweise in β-Carotin um, sie sind daher dessen cis-Isomere. In einigen Fällen wurde der Farbstoff E9 unter dem α-Carotin (E10) adsorbiert, die zwei Farbstoffe sind also umgekehrt wie in dem angeführten Chromatogramm gebunden worden.

Zone E10. α-Carotin (kristallin isoliert).

Zone E11. Der Farbstoff (in Petroläther) wandelt sich beim Kochen oder durch Jodkatalyse in α-Carotin um, er ist daher ein cis-Isomer desselben.

*

B) Hypophasische Farbstoffe

H1.	10	dunkel-zitronengelb	AM in Benzol	480, 450 mμ
H2.	10	blaß-ockergelb	„ „ „	485, 457 „
H3.	5	blaß-grünlich-gelb	„ „ „	461, 434 „
H4.	5	blaß-grünlich-gelb	„ „ „	462, 434 „
H5.	8	blaß-ockergelb	„ „ „	484, 455 „
H6.	15	kanariengelb	„ „ „	484, 453 „
H7.	10	ockergelb	„ „ „	489, 458 „
H8.	10	blaß-ockergelb	„ „ „	490, 459 „
	20	dunkel-ockergelb	„ „ „	491, 460 „

Zone H1. Der Farbstoff wurde kristallin isoliert. Seine Eigenschaften entsprechen denen des in der grünen Frucht auch vorkommenden Foliaxanthins. Seine Bruttoformel ist wahrscheinlich $C_{40}H_{56}O_5$. Schmp 128—9° (im Koflerschen Mikro-Heiztisch). Absorptionsmaxima :

in Schwefelkohlenstoff	495, 463, (433) mμ
in Benzol	479, 450, (424) „
in Petroläther	466, 438, — „
in Äthanol	467, 439, — „

Über die weiteren Eigenschaften des Foliaxanthins werden wir demnächst berichten.

*

Zone H2. Erneutes Chromatographieren liefert drei Schichten :

21.	20	kanariengelb	AM in Benzol	482, 453 mμ
22.	2	ockergelb	„ „ „	486, 456 „
23.	10	ockergelb	„ „ „	490, 459 „

Der Farbstoff 21 wandelte sich in benzolischer Lösung auf Einwirkung von Salzsäure vollständig in Auroxanthin (AM in Benzol 437, 412 mμ) um.

Die Identifizierung des Farbstoffes 22 konnte — wegen Mangel an Material — nicht durchgeführt werden.

Der Farbstoff 23 ist Xanthophyll, welches wahrscheinlich während des Aufarbeitens aus einem cis-Isomer entstand.

Die Zone H2 besteht aus einem cis-Isomer des Violaxanthins in Begleitung von wenig cis-Xanthophyll.

*

Zone H3. Foliachrom ; dieses bildet sich auch auf Einwirkung von Salzsäure aus Foliaxanthin (H1) ; es ist ein Furanoidderivat desselben.

*

Zone H4. Diese ist vermutlich ein cis-Isomer des Foliachroms.

*

Zone H5. Erneutes Chromatographieren liefert vier Schichten :

51.	3	ockergelb	AM in Benzol	486, 454 mμ
52.	10	kanariengelb	„ „ „	483, 452 „
53.	2	blaß-ockergelb	„ „ „	486, 455 „
54.	5	ockergelb	„ „ „	490, 459 „

Der Farbstoff 51 gab in ätherischer Lösung mit Salzsäure eine blaß-grünlich-blaue Farbreaktion. In dem nach Säurebehandlung erhaltenen Chromatogramm konnte kein Furanoidprodukt nachgewiesen, dagegen ein Farbstoff mit Xanthophyllspektrum (AM in Benzol 489,

459 mμ) festgestellt werden, welcher wegen Materialmangel nicht zweifellos identifiziert werden konnte.

In der ätherischen Lösung des Farbstoffes 52 tritt auf Einwirkung von Salzsäure eine dunkelblaue Farbreaktion auf (beständig); nach der Säurebehandlung erhaltenes Chromatogramm:

521.	15 grünlich-gelb	AM in Benzol	437, 410 mμ
522.	5 ockergelb	„ „ „	486, 455 „
523.	10 ockergelb	„ „ „	490, 459 „

Farbstoff 521 ist Auroxanthin oder dessen cis-Isomer; AM stimmen mit denen des Auroxanthins überein, von diesem trennt es sich aber im Mischchromatogramm ab.

Die Farbstoffe 53 und 522 trennen sich im Mischchromatogramm nicht; durch Jodkatalyse wandeln sie sich in Xanthophyll um, sind daher dessen cis-Isomere.

Die Farbstoffe 54 und 523 wurden im Mischchromatogramm mit Xanthophyll gemeinsam gebunden. Diese waren also ursprünglich cis-Isomere des Xanthophylls und isomerisierten während des Stehens oder auf Einwirkung von Säure in die trans-Verbindung um.

Die Farbstoffe der Zone H5 sind daher: Violaxanthin-Isomer und Xanthophyll-Isomer.

*

Der Farbstoff der *Zone H6* ist Violaxanthin, der der *Zone H7* Antheraxanthin und der der *Zone H8* Xanthophyll; diese Farbstoffe wurden kristallin isoliert, ihre Eigenschaften entsprechen in jeder Hinsicht den Literaturangaben und so unterliegt ihre Identität keinem Zweifel.

III. Grüne Blätter

Zur quantitativen Bestimmung der Farbstoffe wurden ohne vorheriges Trocknen 50 g, zur Identifizierung 200 g Blätter verarbeitet.

A) Epiphasische Farbstoffe

E1.	5 bräunlich-gelb	AM in Petroläther	479, 448 mμ
E2.	3 orangegelb	„ „ „	485, 453 „
E3.	2 ockergelb	„ „ „	478, 447 „
E4.	20 blaß-orangegelb	„ „ „	480, 449 „
E5.	40 dunkel-orangegelb	„ „ „	484, 452 „
E6.	10 blaß-orangegelb	„ „ „	476, 446 „
E7.	10 blaß-ockergelb	„ „ „	477, 447 „
E8.	10 dunkel-ockergelb	„ „ „	477, 447 „

B) Hypophasische Farbstoffe

	2 bräunlich-gelb	(keine bestimmte AM-Werte)	
H1.	20 dunkel-zitronengelb	AM in Benzol	479, 448 mμ
H2.	5 ockergelb	„ „ „	487, 457 „
H3.	10 ockergelb	„ „ „	485, 455 „
H4.	10 kanariengelb	„ „ „	489, 458 „
H5.	3 ockergelb	„ „ „	489, 458 „
H6.	20 blaß-ockergelb	„ „ „	489, 459 „
	30 dunkel-ockergelb	„ „ „	490, 459 „

Das Verarbeiten der einzelnen Zonen sowie die Identifizierung der Farbstoffe erfolgte in gleicher Weise, wie bei den unreifen und reifen Früchten; es werden daher weiterhin nur die Endergebnisse der Versuche angegeben.

Zone E1 trennte sich beim erneuten Chromatographieren in mehrere Schichten und wurde dadurch derart zerstückelt, daß eine Identifizierung der einzelnen Farbstoffe unmöglich war.

Zone E2. β-Kryptoxanthin (Mischchromatogramm mit aus reifer Frucht isoliertem β-Kryptoxanthin).

Zone E3. α-Kryptoxanthin (Mischchromatogramm mit aus reifer Frucht isoliertem α-Kryptoxanthin).

Zone E4. Wenig β-Carotin-mono-epoxyd und viel Neo-β-Carotin U (auf Säurewirkung wurden Mutatochrom, Neo-β-Carotin U und β-Carotin erhalten).

Zone E5. β-Carotin (wurde kristallin isoliert).

Zone E6 und *E7.* Cis-Isomere des β-Carotins (beim Kochen ihrer Lösungen, oder durch Jodkatalyse wandelten sie sich teilweise in β-Carotin um).

Zone E8. α-Carotin (wurde kristallin isoliert).

*

Zone H1. Foliaxanthin (auf Säurewirkung trat Furanoidumwandlung ein, es bildete sich Foliachrom).

Zone H2 ist ein Gemisch von cis-Violaxanthin und cis-Xanthophyll; auf Säurewirkung bildete sich aus dem ersteren Auroxanthin, aus dem letzteren Xanthophyll.

Zone H4 besteht aus viel Violaxanthin und wenig Xanthophyll (oder dessen cis-Isomer); auf Einwirkung von Salzsäure entstand neben wenig Xanthophyll viel Auroxanthin.

Zone H5 besteht aus Spuren von Antheraxanthin in Begleitung von viel Xanthophyll (oder dessen cis-Isomer); Einwirkung von Salzsäure führt zu wenig Mutatoxanthin und viel Xanthophyll.

Zone H6 ist Xanthophyll (wurde kristallin isoliert).

*

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

Frl. MÁRIA CSORDÁS und Frau HEDVIG Z. MONOSTORI halfen uns bei der technischen Durchführung der Versuche, es sei ihnen auch an dieser Stelle unser bester Dank ausgesprochen

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden in den unreifen grünen Früchten der gelben Paprika *(Capsicum annuum varietas lycopersiciforme flavum)* folgende Carotinoide identifiziert (Tabelle I): β-Carotin, Xanthophyll, Violaxanthin und deren cis-Isomere; Spuren von β-Carotin-mono-epoxyd, α-Kryptoxanthin und Antheraxanthin. Foliaxanthin (ein Epoxyd unbekannter Struktur) und Foliachrom (das Furanoidderivat des Foliaxanthins).

Die reifen gelben Früchte enthalten (Tabelle II): α- und β-Carotin, α- und β-Kryptoxanthin, sowie deren cis-Isomere; Xanthophyll, Violaxanthin, Antheraxanthin und die cis-Isomere der zwei ersteren; Foliaxanthin, Foliachrom, sowie Spuren von β-Carotin-mono-epoxyd.

Die Carotinoide der Blätter (Tabelle III) stimmen im allgemeinen mit denen der unreifen grünen Früchte überein, jedoch enthalten sie auch α-Carotin und ihr Farbstoffgehalt übersteigt den der Früchte um das fünfzigfache.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit jenen an der roten Varietät *(Capsicum annuum varietas lycopersiciforme rubrum)* gewonnenen [Acta Chim. Hung. **6**, 143 (1955)], so läßt sich feststellen:

1. Die Chlorophyll enthaltenden Organe beider Rassen (grüne Blätter und unreife Früchte) enthalten dieselben Farbstoffe. Diese dienen dem Sauerstofftransport und erleiden strukturelle Veränderungen im Laufe dieser Funktion. Der Sauerstofftransport verläuft über drei Systeme:

I: Zeaxanthin → Antheraxanthin → Xanthophyll

II: β-Carotin → β-Carotin-mono-epoxyd → α-Carotin

III: β-Kryptoxanthin → β-Kryptoxanthin-mono-epoxyd → α-Kryptoxanthin

Der größte Teil des Sauerstofftransportes wird durch System I bewältigt, die beiden anderen dienen zur Reserve für den Fall, daß System I dem erhöhten Sauerstoff-Bedarf nicht nachkommen kann. System III ist in den Blättern und grünen Früchten beider Rassen bloß in Spuren vorhanden, in den reifen Früchten dagegen häufen sich einzelne Glieder dieses Systems an, und zwar in der gelben Frucht α- und β-Kryptoxanthin, in der roten β-Kryptoxanthin.

2. Die reife Frucht der roten Rasse enthält nur Farbstoffe von β-Struktur (β-Carotin, β-Kryptoxanthin, Zeaxanthin), daneben in kleinen Mengen Epoxyde des Zeaxanthins (Antheraxanthin, Violaxanthin), sowie Polyen-oxy-ketone (Capsanthin, Capsorubin, Kryptocapsin); Farbstoffe von α-Struktur (α-Carotin, α-Kryptoxanthin, Xanthophyll) fehlen gänzlich. Nimmt man an, daß die Carotinoide der reifenden roten Frucht wohl Sauerstoff aufnehmen, jedoch keinen abgeben, so wäre das Fehlen der Farbstoffe von α-Struktur sinngemäß erklärt. Während des

Reifens ist System II außer Betrieb, System III wird auch nur wenig beansprucht ; das reichlich vorhandene Zeaxanthin zeigt an, daß auch System I nicht voll belastet ist. Bei Rötung der Frucht bilden sich durch Ringspaltung aus den Epoxyden des Zeaxanthins (Antheraxanthin, Violaxanthin) Polyen-oxy-ketone (Capsanthin, Capsorubin), ebenso bildet sich aus β-Kryptoxanthin über das Epoxyd Kryptocapsin.

3. Die reifen Früchte der gelben Rasse enthalten Farbstoffe von α- und β-Struktur (α- und β-Carotin, α- und β-Kryptoxanthin, Xanthophyll), sowie die Epoxyde der letzteren (β-Carotin-mono-epoxyd, Antheraxanthin, Violaxanthin), jedoch fehlen die Polyen-oxy-ketone (Capsanthin, Capsorubin, Kryptocapsin). Dieser Befund könnte seine Erklärung darin finden, daß einerseits alle drei Systeme des Sauerstofftransportes während des Reifens in Funktion sind und daß andererseits diese Rasse die Fähigkeit zur Spaltung der hydroaromatischen Ringe der Epoxyde nicht besitzt.

4. Es erscheint wahrscheinlich, daß phylogenetisch die gelbe Rasse als die ursprünglichere zu betrachten ist, und die Fähigkeit zur Bildung der Polyen-oxy-ketone später erworben wurde.

LITERATUR

1. L. CHOLNOKY, K. GYÖRGYFY, E. NAGY und M. PÁNCZÉL : Acta Chim. Hung. **6,** 143 (1955); Nature (London) **178,** 410 (1956).
2. H. H. STRAIN : Leaf Xanthophylls (Carnegie Inst., Washington), 1938.
3. P. KARRER und E. JUCKER : Carotinoide (Birkhäuser, Basel), 1948. 176.
4. P. KARRER, A. HELFENSTEIN, H. WEHRLI und A. WETTSTEIN : Helv. Chim. Acta **13,** 1084 (1930).
5. T. W. GOODWIN : The Comparative Biochemistry of the Carotenoids (Chapman and Hall London), 1952. 84.

INVESTIGATIONS OF CAROTENOID PIGMENTS, III.

Pigments of the yellow paprika

L. CHOLNOKY, K. GYÖRGYFY, E. NAGY and M. PÁNCZÉL

(Institute of Chemistry, University, Pécs)

Received September 17, 1957

Summary

In unripe green fruits of yellow paprika *(Capsicum annuum var. lycopersiciforme flavum)* the following carotenoids were identified (Table I) : β-carotene, xanthophyll, violaxanthin and certain cis-isomers of these compounds ; traces of β-carotene mono-epoxide, α-cryptoxanthin and anteraxanthin ; foliaxanthin (epoxide of unknown structure) and foliachrome (furanoid derivative of foliaxanthin). The ripe yellow fruits in turn, contain the following pigments (Table II) : α- and β-carotene, α- and β-cryptoxanthin and cis-isomers of these compounds ; xanthophyll, violaxanthin, antheraxanthin and cis-isomers of both the former pigments ; foliaxanthin, violaxanthin and traces of β-carotene mono-epoxide. The nature of carotenoids in paprika leaves (Table III) proved to be identical to those in unripe fruits, with the difference, however, that also α-carotene is present and the total content of pigments is 50-times as much as that in green fruits.

Comparing the present experimental results with the data of earlier investigations referring to red paprika *(Capsicum annuum var. lycopersiciforme rubrum)*, the following statements can be made.

1. Chlorophyll-containing organs (green leaves, unripe fruits) of yellow and red paprika show the same pigment components. Carotenoids act in these organs as oxygen transporters, suffering certain structural changes during this function. Oxygen transport is conducted by three systems :

System I : zeaxanthin → antheraxanthin → xanthophyll
System II : β-carotene → β-carotene-mono-epoxide → α-carotene
System III : β-cryptoxanthin → β-cryptoxanthin-mono-epoxide → α-cryptoxanthin

Oxygen is mainly transported by system I, systems II and III serve as reserves for cases when an increased oxygen transport could not adequately be carried out by system I. Although

only traces of system III occur in leaves and unripe fruits of both types of the examined paprika, appreciably increased in the ripened fruits. In yellow fruits α- and β-cryptoxanthin, whilst in red fruits β-cryptoxanthin play a dominant role.

2. Ripe fruits of the red type of paprika contain pigments of β-structure (β-carotene, β-cryptoxanthin, zeaxanthin) further, in smaller amounts, epoxides of zeaxanthin (as antheraxanthin, violaxanthin) and polyene-oxyketones (capsanthin, capsorubin, cryptocapsin) whilst pigments of α-structure (α-carotene, α-cryptoxanthin and xanthophyll) are absent. The authors ascribe this absence to the fact that whereas oxygen is taken up during the ripening of red paprika, no oxygen is delivered and therefore no pigments of α-structure are formed. During ripening, due to overproduction of zeaxanthin, system II does not work, and system III operates only partially. When fruits turn red, polyene-oxyketones (capsanthin, capsorubin) form from epoxides of zeaxanthin) antheraxanthin, violaxanthin (by ring cleavage whereas β-cryptoxanthin is also converted by ring cleavage, through its epoxide into cryptocapsin.

3. Ripe fruits of yellow paprika contain pigments of α- and β-structure (α- and β-carotene, α- and β-cryptoxanthin, xantophyll) and epoxides of β-structure (β-carotene-mono-epoxide, antheraxanthin, violaxanthin), whereas polyene-oxyketones (capsanthin, capsorubin, cryptocapsin) are absent. This is interpreted by presuming that all three systems operate, due to the increased oxygen metabolism during ripening. The system converting epoxydes by ring cleavage into polyene-ketones is absent in fruits of the yellow type of paprika.

4. From a phylogenetical point of view, yellow paprika represents the ancient strain. The formation of polyene-oxyketones during the ripening of fruits in red paprika is a property developed in the course of its evolution from the ancient strain of yellow paprika.

ИЗУЧЕНИЕ КАРОТИНОИДНЫХ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ. III.

Красящие вещества желтого томатообразного перца *(Capsicum annuum var. lycopersiciforme flavum)*

Л. ЧОЛЬНОКИ, К. ДЬЁРДЬФИ, Э. НАДЬ и М. ПАНЦЕЛЬ

(Химический институт Университета, г. Печ)

Поступило 17 сентября 1957 г.

Резюме

В незрелых, зеленых плодах желтого томатообразного перца *(Capsicum annuum varietas lycopersiciforme flavum)* авторам удалось идентифицировать следующие каротиноиды (таблица I): β-каротин, ксантофилл, виолаксантин и некоторые их цис-изомеры; следы β-каротин-моно-эпоксида, α-криптоксантина и антераксантина; фолиаксантин (эпоксид неизвестной структуры) и фолиахром (фураноидное производное фолиаксантина). Зрелые, желтые плоды содержат следующие красящие вещества (таблица II): α- и β-каротин, α- и β-криптоксантин, а также их цис-изомеры; ксантофилл, виолаксантин, антераксантин и цис-изомеры первых двух; фолиаксантин, фолиахром и следы β-каротин-моно-эпоксида. Каротиноиды листьев (таблица III) качественно тождественны каротиноидам незрелых плодов, но содержат и α-каротин, а общее содержание красящих веществ в них 50-раз превышает количество каротиноидов зеленых плодов.

Из сравнения настоящих наших экспериментальных данных, и полученных нами ранее данных, касающихся красного томатообразного перца *(Capsicum annuum varietas lycopersiciforme rubrum)* можно установить следующее:

1. В содержащих хлорофилл органах (в зеленых листьях, в незрелых плодах) желтого и красного томатообразного перца имеются те же самые красящие вещества. В этих органах роль каротиноидов сводится к транспорту кислорода, и в процессе этой функции они претерпевают структурные изменения. Транспорт кислорода осуществляется в трех системах:

I. система: зеаксантин → антераксантин → ксантофилл
II. система: β-каротин → β-каротин-моно-эпоксид → α-каротин
III. система: β-криптоксантин → β-криптоксантин моно-эпоксид → α-криптоксантин

Подавляющая часть транспорта кислорода осуществляется путем I системы, в то время как II и III системы служат только запасом для случая, если в результате перегрузки I система не в силе осуществить увеличившийся транспорт кислорода. В листьях

и незрелых плодах обоих сортов перца III система встречается только следами, но при созревании плодов количество отдельных членов данной системы резко увеличивается, а именно : в желтых плодах α- и β-криптоксантин, в красных-же плодах — β-криптоксантин.

2. Зрелые плоды красного сорта содержат красящие вещества структуры β(β-каротин, β-криптоксантин, зеаксантин), в небольшом количестве эпоксиды зеаксантина (антераксантин, виолаксантин) и полиены окси-кетоны (капсантин, капсорубин, криптоксантин), но не содержат красящих веществ структуры α(α-каротин, α-криптоксантин, ксантофилл). Отсутствие последних авторы объясняют тем, что при созревании красного перца имеется только поглощение кислорода, но выделение кислорода уже не имеет места, и поэтому образование красящих веществ типа α отсутствует. В процессе созревания II система работает только частично, так как в результате перепроизводства зеаксантина деятельность запасных систем оказывается частично или полностью лишней. При покраснении плодов из эпоксидов зеаксантина (антераксантин, виолаксантин) образуются — в результате расщепления кольца — полиены окси-кетоны (капсантин, капсорубин), в то время как из β-криптоксантина — тоже путем расщепления кольца — через моно-эпоксид образуется криптокапсин.

3. Зрелые плоды желтого сорта содержат красящие вещества структуры α- и β-α- и β-каротин, α- и β-криптоксантин, ксантофилл), а также эпоксиды пигментов структуры β-(β-каротин-моно-эпоксид, антераксантин, виолаксантин), но не содержат полиенов окси-кетонов (капсантин, капсорубин, криптокапсин). Эти факты авторы объясняют таким образом, что в процессе созревания вследствие увеличившегося транспорта кислорода все три системы работают. В плодах желтого сорта отсутствует система, превращающая эпоксиды путем расщепления кольца в полиены кетоны.

4. Филогенетически сорт с желтыми плодами является более древней семьей. Наблюдавшееся в процессе созревания плодов у красного сорта образование полиенов окси-кетонов является свойством, приобретенным им позже, в процессе развития из желтоплодной семьи.

Prof. László Cholnoky
Katalin Györgyfy
Erzsébet Nagy
Márta Pánczél

Pécs, Rákóczi út 80

ÜBER DIE REAKTION AROMATISCHER THIOL-SULFINSÄUREESTER MIT DEM GRIGNARDREAGENS

ÜBER DIE DARSTELLUNG EINIGER SALZE AROMATISCHER SULFENSÄUREN

(Vorläufige Mitteilung)

E. VINKLER, F. KLIVÉNYI und É. KLIVÉNYI

(Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Medizinischen Universität, Szeged)

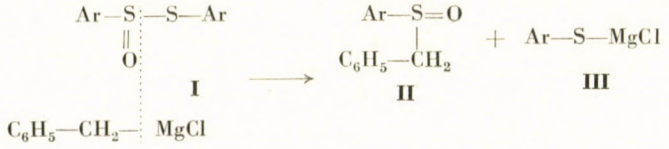
Eingegangen am 16. November 1957*

In unserer früheren Mitteilung [1] befaßten wir uns schon kurz mit der Grignardreaktion der angeblichen »Sulfensäure-Anhydride«. Diese Versuche waren aber nur auf einige Fälle beschränkt. Laut unserer neueren Versuche sind die »Sulfensäure-Anhydride« mit den Thiolsulfinsäureestern identische Verbindungen [2]. Diese Erkenntnis erlaubt die genauere Deutung des Ablaufs der Grignardreaktion. Es schien von Interesse, diese Frage unter Berücksichtigung der genannten Gesichtspunkte näher zu untersuchen.

I. Reaktion der Thiosulfinsäureester mit Grignardreagens

Unsere Versuche führten zu dem Ergebnis, daß das Grignardreagens,** gemäß der Natur seines Kohlenwasserstoffradikals, mit Thiolsulfinsäureestern (**I**) verschiedenartig reagiert.

Hiernach greift das Benzylmagnesiumchlorid als Benzylanion die Sulfoxydgruppe des Thiolsulfinats nucleophil an. Es werden während der Reaktion Sulfoxyd (**II**) und Thiophenolat (**III**) gebildet.



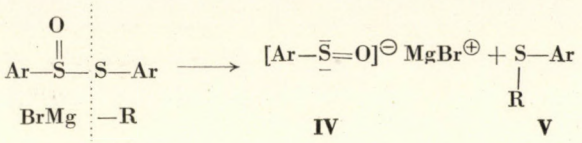
a) Ar=p—CH_3—C_6H_4 *b)* Ar=*α*—$C_{10}H_7$

Demgegenüber greifen die Kohlenwasserstoffanionen des n-Propyl- und Phenylmagnesiumbromids die Sulfoxydgruppe des Thiolsulfinats elektrophil in der Weise an, daß sich sulfensaures Salz*** (**IV**) und Sulfid (**V**) bilden.

* Vorgelegt von L. VARGHA am 30. Mai 1938.

** Bekanntlich [3] tritt die Grignardverbindung als Anion in Reaktion.

*** Die andere tautomere Form des Sulfenations wurde bei der Formulierung außer acht gelassen.



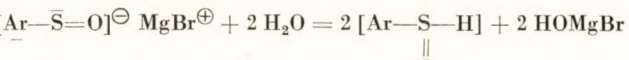
IV V

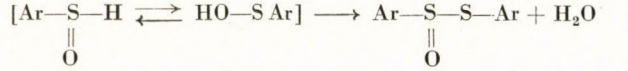
a) Ar = C_6H_5; R = n—C_3H_7
b) Ar = p—CH_3—C_6H_4; R = n—C_3H_7
c) Ar = R = C_6H_5
d) Ar = p—CH_3—C_6H_4; R = C_6H_5

Es sei erwähnt, daß die analoge Reaktion des p-Chlorbenzol-thiolsulfinsäure-p-chlorphenylesters anders verlief. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches — in Gegenwart von Salzsäure — führte nur zur Isolierung von bis-p-Chlorphenylsulfon und p-Chlorthiophenol.

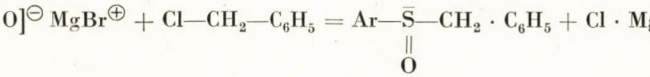
II. Eigenschaften der sulfensauren Salze

Laut der uns zur Verfügung stehenden Literaturangaben [4] gelang es bisher nur in zwei Fällen ein sulfensaures Salz zu isolieren. In anderen Fällen schloß man aus einigen Farbreaktionen auf deren Gegenwart [5, 6]. Die oben erörterten, bei den Grignardreaktionen gebildeten Sulfensäure-magnesium-bromide schieden bei ihrer Entstehung als äußerst hygroskopische, weiße, flockige Niederschläge aus. Obgleich die Reinigungsversuche dieser Verbindungen fehl schlugen, erwies sich doch ihr Magnesiumgehalt als ein charakteristischer, analytischer Wert. Die chemischen Eigenschaften dieser Magnesiumsalze rechtfertigen ihre chemische Struktur **IV**. Die Salze-**IV** hydrolysieren äußerst leicht mit Wasser unter Bildung von Thiolsulfinat.

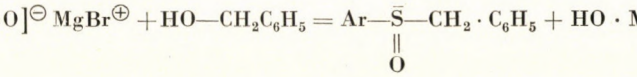




Die sulfensauren Salze liefern bei der Reaktion mit Benzylchlorid ein entsprechendes Sulfoxyd.



Die gleiche Verbindung kommt auch mit Benzylalkohol zustande.



Weitere Versuche sind im Gange.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser stellten fest, daß die aromatischen Thiolsulfinsäureester (Ar = p—Tolyl bzw. α-Naphthyl-) mit Benzyl-magnesiumchlorid Sulfoxyde und Mercaptide bilden. Die gleichen Verbindungen (Ar = Phenyl- bzw. p-Tolyl-) reagieren mit n-Propyl- bzw. Phenylmagnesiumbromid unter Bildung des entsprechenden Sulfids und Sulfensäure-magnesiumbromid. Laut der den Verfassern zur Verfügung stehenden Literaturangaben konnten sulfensaure Salze bis jetzt nur in zwei Fällen isoliert werden. Die letztgenannten Verbindungen liefern mit Wasser Thiolsulfinsäureester, mit Benzylchlorid oder Benzylalkohol aber Sulfoxyde.

LITERATUR

1. E. Vinkler, F. Klivényi: Vegyipari Kut. Int. Közleményei **4**, 265 (1951).
2. E. Vinkler, F. Klivényi: Acta Chim. Hung. **11**, 15 (1957).
3. Vgl. z. B. C. Naegeli: Grundriß d. org. Chemie. 17. Aufl. (Leipzig) 1948. S. 77.
4. K. Fries: Ber. **45**, 2965 (1912); Th. Bruice, R.T. Morkiw: J. Amer. Chem Soc. **79**, 3150 (1957).
5. Th. Zincke, F. Farr: Ann. **391**, 55 (1912).
6. A. Burawoy, A. Chaudhuri: J. Chem. Soc. **1956**, 653.

Elemér Vinkler, Ferenc Klivényi Szeged, Beloiannisz tér 9.

Frau Éva Klivényi Szeged, Táncsics M. u. 2.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1958. II. 20. — Terjedelem: 12 (A/5) ív, 30 ábra

Akadémiai Nyomda, Budapest, Gerlóczy u. 2. — 45001/58 — Felelős vezető: Bernát György

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

I. Sajó: Der Komplex des fünfwertigen Vanadiums mit Äthylendiamin-Tetraessigsäure 115

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

C. V. Suryanarayana and V. K. Venkatesan: A New Viscosity Relationship in Highly Concentrated Aqueous Solutions of Silver Nitrate and Sodium Nitrate 149

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

J. Nyilasi: Über den Kupferkomplex der Äthylendiamin-tetraessigsäure 131

J. Kovács und A. Karczag (Wilhelms): Über die trans-trans-Raumstruktur der Dimerisierungsprodukte einiger Propenylphenoläther 141

F. Paulik und M. Weltner: Über die derivative thermogravimetrische Analyse von Torfen und Torfbestandteilen 159

Z. Földi, T. Földi and A. Földi: Chelates and Conformation of Cinchona Bases 185

T. Vajda und V. Bruckner: Umwandlung der Asparaginsäure zur Poly-asparaginsäure gemischten Bindungstyps 215

L. Cholnoky, K. Györgyfy, E. Nagy und M. Pánczél: Untersuchungen über die Carotinoid-Farbstoffe, III. Die Farbstoffe des gelben tomatenförmigen Paprikas *(Capsicumannuum var. lycopersiciforme flavum)* 227

E. Vinkler, F. Klivényi und É. Klivényi: Über die Reaktion aromatischer Thiolsulfinsäureester mit dem Grignardreagens. Über die Darstellung einiger Salze aromatischer Sulfensäuren (Vorläufige Mitteilung) 247

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING

J. Varga and I. Szebényi: Catalytic Hydrogenation of Cracked Petroleum Distillates of Hungarian Origin 193

M. Nádasy, B. Ráskai und L. Herédy: Gewinnung von Pyridin und Pyridinhomologen aus Natriumphenolatlösungen 205

СОДЕРЖАНИЕ

ИЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

И. Шайо: Комплекс пятивалентного ванадия с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТУ) 115

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ц. В. Сурианарайана и *В. К. Венкатесан:* Новые зависимости вязкости в водных растворах нитрата серебра и натрия высокой концентрации 149

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. Нилаши: О медном комплексе этилендиаминтетрауксусной кислоты 131

Й. Ковач и *А. Карцаг:* О транс-транс строении продуктов димеризации нескольких пропениловых эфиров фенола 141

Ф. Паулик и *М. Велтнер:* Изучение торфа и компонентов торфа методом дифференциальной термогравиметрии 159

З. Фёльди, Т. Фёльди и *А. Фёльди:* Хелаты оснований хинного дерева и их конформация 185

Т. Вайда и *В. Брукнер:* Превращение аспарагиновой кислоты в полиаспарагиновую кислоту смешанного типа связи 215

Л. Чольноки, К. Дьёрдьфи, Э. Надь и *М. Панцел:* Изучение каротиноидный красящих веществ, III. Красящие вещества желтого томатообразного перца *(Capsicum annuum var. lycopersiciforme flavum)* 227

Э. Винклер, Ф. Кливени и *Э. Кливени:* Реакция ароматической эфиров тиолсульфиной кислоты с реактиве гриньяра. Приготовление нескольной соль ароматической сульфеновой кислот (предварительное сообщение) 247

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. Варга и *И. Себени:* Каталитическое гиарирование венгерских крекированних соляровых дестиллятов 193

М. Надаши, Б. Рашкаи и *Л. Хереди:* Извлечение пиридина и гомологов пиридина из растворов фенолата натрия 205

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

The Acta Chimica appear in parts of varying size, making up volumes.

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 to the Acta Chimica is 110 forints a volume. Orders may be placed with "Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI. Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe, et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en volumes.

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.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura» (Budapest, VI., Népköztársaság 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, немецком, английском и французском 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., Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

35,— Ft

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

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

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 16. FASCICULUS 3

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1958

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.

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., Népköztársaság útja 21. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy annak külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

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

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. 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., Népköztársaság útja 21. Bankkonto Nr.: 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

INVESTIGATIONS ON THE APPARENT VOLUME OF THE SOLID PHASE OF CENTRIFUGED PRECIPITATES, III.*

RAPID ANALYSIS OF SULPHATES BY MEASURING THE VOLUME OF CENTRIFUGED PRECIPITATES OF BARIUM SULPHATE

A. Tóth and B. Lakatos

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received August 27, 1955**

Methods for the determination of sulphate by measuring the apparent volume of centrifuged barium sulphate so far described in literature [1—11] proved unsatisfactory or not reproducible, due to the inadequate descriptions of the procedure. Considering the essential importance of a rapid method for the determination of sulphate in analytical practice, it seemed advisable, as a model substance, to subject barium sulphate to systematic investigations. The results of studies of this nature were expected to be also suitable for the rapid analysis of other constituents by measuring the apparent volume of other centrifuged precipitates. To begin with, experiments were carried out to establish the correlation between the apparent volume of precipitate of the centrifuged model substance (barium sulphate precipitate), and the various conditions of precipitation, when the quantity of sulphate was identical, namely 0,0100 g of SO_4^{2-}-ions and 0,01814 g of K_2SO_4, respectively [12]. One ml of 5% and, respectively, 5 ml of 1% barium sulphate solution served as precipitating agent. Precipitates were centrifuged in capillaries of 2,0 and 1,2—1,4 mm in diameter, with millimeter scales, for 5 minutes at 3000 r. p. m. The height of the precipitate column was read by a reading glass.

It was found that in the intervals of velocity examined and in isothermal cases, under conditions where the effect of adhesion on the apparent volume of precipitate is negligibly small, the apparent volume and the dispersion degree, respectively, of the formed barium sulphate precipitate are proportional to the rate of addition of the precipitant. This effect of the rate of addition of the precipitant was observed in a series of experiments carried out at precipitation temperatures varying from 0° to boiling point, and also in experiments made in weak acidic solutions, in the presence of various additions (as ammonium chloride, sodium chloride) up to certain limits of concentration.

At a constant rate of addition of the precipitant, the apparent volume and, respectively, the dispersion degree of precipitate diminished by decreasing

* Part. II: Acta Chim. Hung. **7**, 259 (1955).
** Presented April 27, 1956 by Z. G. Szabó.

temperatures to a certain minimum value (at 60° C) to rise again with a further decrease of temperature.

The apparent volume of the sediment increased when the system was shaken or mechanically stirred during addition of precipitant.

The way of addition of precipitant, namely, „direct" or „reversed" precipitation, did not cause appreciable differences in results, whilst reacting equivalent quantities of substances by the ANDREASEN method substantially increased the apparent volumes of the precipitate, due to an appreciable rise in adhesion.

The increase of the hydrogen ion concentration of the solution greatly reduced the apparent volume and the dispersion degree, respectively, of the precipitate obtained.

Depending on the concentration of the solution, the apparent volume and the dispersion degree of the precipitate, respectively, follow a minimum curve. Also the nature of the medium has an appreciable action on the apparent volume of the precipitate. The use of substances reducing solubility (as alcohol, acetone), in general, result in a significant increase of values.

The effect of additions proved to be different. Certain substances as sodium chloride, ammonium chloride, dissolved nuclei and in this way reduced the apparent volume of the precipitate, while others, such as iron(III)chloride and saponine, showed an increasing effect, due to co-precipitation and adsorption, respectively. All these correlations were interpreted by colloid chemical considerations.

It is of interest to compare these results with those obtained by GREENE [4] who in detail studied the determination of sulphate and barium ions, respectively, as barium sulphate. In tests with amounts of barium sulphate ranging from 6 to 66 mg, the analytical error was 5% in the case of smaller, whereas 1% in the case of larger amounts. The correlation of the precipitate volume with the conditions of precipitation was examined in detail by GREENE. However, his results were appreciably affected by the fact that the tested precipitate of barium sulphate was prepared by treating barium chloride solutions with 1/20 *N* sulphuric acid. Namely, in this way, on the one hand, consecutively varying amounts of acid were introduced, and, on the other hand, the activity of hydrogen ions in the solution always increased, under formation of hydrochloric acid and precipitated barium sulphate. This may explain why in his experiments the apparent density always rose with temperature, similarly to its rise with the increase of quantities of barium sulphate, and why temperature proved to be the strongest factor affecting the apparent volume of the precipitate. The accuracy given by the mentioned author was obtained on centrifuging, after allowing the precipitate to stand for an hour. This condition alone renders the method unsuitable for practical purposes.

Experiments were carried out by the GREENE method, in that 60 ml of a barium chloride solution corresponding to 0,0612 g of barium sulphate was precipitated at 90°, by adding 1/20 *N* sulphuric acid at a rate of 30 drops/minute. On allowing it to stand for an hour, 1 ml ethylacetate was added, and the precipitate was centrifuged for 4 minutes, at 2000 r. p. m., by a centrifuge of dimensions identical to those applied by GREENE. The results are shown in Table I, where n is the number of the centrifuge tube, h the height of precipitate, h' the average value of the lowest and highest points of precipitate and h'' the mean values of duplicate tests.

Table I

n	h millimetres	h'	h''	Deviation, %
7	23,7—23,9	23,8	22,3	6,7
	20,1—20,5	20,3		8,9
	22,4—23,2	22,8		2,2
5	20,0—20,2	20,1	20,9	4,0
	19,0—19,7	19,3		8,0
	23,2—23,6	23,4		12,0

As the values indicate, determinations are reproducible to about 10%, whereas GREENE stated with identical amounts an error of only 1%.

1. Reproducibility of rate of dropping within 1% of error

Since previous experiments proved that the rate of addition of precipitant affects the precipitate volume to a great extent and that precipitates of the most adequate and best reproducible dispersion degree and morphology are obtained by the slow dropwise addition of precipitant, the first task was to secure the best possible reproducibility of dropping rates.

a) Already in our earlier experiments a more dilute precipitant (1% barium chloride instead of 5%) proved to be more adequate. The constant rate of dropping was, in this way, less affected by the small differences in the size of consecutive drops.

Reproduction tests were conducted throughout with 10 ml of a solution containing 0,03 g of sulphate ion as, in contrast to literature data, reproducibility was found to be poorer when applying greater amounts of sulphate. Subsequent to the addition of 1,2 ml of 25% ammonium chloride and 1,5 ml of 0,1 *N* hydrochloric acid (explanation later on), 8 ml of 1% barium chloride as precipitant was added dropwise in 2,5 minutes to the solution heated to boiling point. After cooling and rinsing, centrifuging for 5 minutes at 3000

r. p. m. followed. The mean deviation ranged over 5%, the maximum being 30%. Use of a more dilute precipitant would greatly increase the volume of the solution to be centrifuged.

b) Precipitation was carried out with the generally used boiling burette. Since the rate of addition of the precipitant is affected not only by the size of the outlet cross section of the burette, but also by the height of the liquid column in the burette (the hydrostatic pressure), it appeared practical to

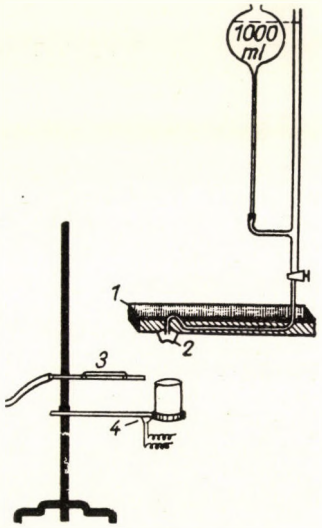


Fig. 1. Precipitating device.
1 : insulating trough, 2 : reflecting surface (aluminium),
3 : air pipe, 4 : electric hotplate

use a levelling flask (Fig. 1). Thus, the height of the column of the precipitant in the burette, even when 5—10 ml solution was taken away, remained practically constant. After each precipitation, the liquid in the levelling flask was refilled to the starting line (scale 0 of the burette). The proper choice of the volume of the levelling flask is of essential importance, because only an adequately large flask (of 1000 ml in the case of dosing 5—10 ml portions of precipitant) can secure the height of the liquid column (the hydrostatic pressure) to be practically constant. A levelling flask of a too large volume (1 liter), in turn, provokes with a liquid column of the conventional 50 ml burette, hydrostatic pressures of such an order that the dropwise addition of the precipitant becomes impossible, the liquid as a jet pouring off. As drops of a properly defined rate were required, a capillary tube of about 0,5 mm in diameter and 10 cm in length was welded to the lower portion of the boiling burette. The dropping capillary of a curved shape ended in a truncated cone cut to the size of drop forming on the surface of this cone and

was determined by the surface area of the cone. This was adjusted so as to attain a slow rate of dropping at the full opening of the burette tap. Under a constant hydrostatic pressure drops formed at identical intervals and in an identical size, and they left the end of the capillary in a uniform manner. Thus, the rate of addition of precipitant could be reliably measured by counting the number of drops falling in unit time. At 18 °C, 8 ml of precipitant was added in the form of 151 drops in 2 minutes 40 seconds. By this technique, we succeeded in producing a stability of rate of dropping reproducible with an error of 0,2%.

Outflow periods of 151 drops (8 ml of 1% solution of barium chloride) ranged at 18° C

2 mins. 40,8 sec.	2 mins. 40,9 sec.	2 mins. 40,0 sec.
2 mins. 39,9 sec.	2 mins. 41,0 sec.	2 mins. 40,4 sec.
2 mins. 41,3 sec.	2 mins. 41,6 sec.	2 mins. 40,2 sec.
2 mins. 41,5 sec.	2 mins. 40,5 sec.	2 mins. 40,5 sec.

On conducting the same precipitations at boiling temperature, outflow periods changed and the results were irreproducible :

2 mins. 41,5 sec.	2 mins. 32,8 sec.	2 mins. 38,8 sec.
2 mins. 37,7 sec.	2 mins. 31,8 sec.	2 mins. 37,5 sec.
2 mins. 34,5 sec.	2 mins. 29,7 sec.	2 mins. 18,3 sec.
2 mins. 33,3 sec.	2 mins. 15,4 sec.	2 mins. 13,2 sec.

This can be interpreted as follows : The solution kept in boiling by a Bunsen lamp was very near to the end of the burette, either when a watch glass with a hole was applied at the precipitation or when it was not used (in the latter case the danger of splashing occurred). Thus, the capillary of the burette was exposed to hot vapours, hot air and radiation heat and, on the other hand, vapours of the solution condensed on the surface of drops formed just at the capillary. The length of the interval between the dripping off of two consecutive drops depended on the heating degree of the capillary, and the rate of condensation of vapours. In this way, in unit time, irreproducibly varying quantities of precipitant dropped into the sulphate solution. The constant fluctuation of the quantity of precipitant and of the rate of its addition caused irreproducible variations in the rates of nucleation and growth of nuclei, conclusively affecting the dispersion degree. To maintain a constant dropping rate at boiling temperature reproducible with an error not exceeding 1%, the heating of the capillary should be avoided. This was partly achieved by removing vapours, partly by applying an electric hotplate of adequate size and a proper heat insulator.

c) In order to remove vapours, a constant air current was secured above the beaker, by leading compressed air through a glass tube placed near to the Jena glass beaker containing the solution to be precipitated. This technique on the one hand avoided the condensation of formed vapours, and, on the other hand, their heating effect as the rate of air flow was satisfactory to blow the vapours off.

d) The asbestos wire net heated by a Bunsen lamp was replaced by an electric hotplate of adequate size, to eliminate the heating of the capillary. The heating surface of the hotplate was completely identical to the base surface of the 50 ml Jena glass beaker applied. The hotplate was equipped with an asbestos collar (Fig. 2) avoiding all losses of heat. The temperature of the hotplate was adjusted by a variable rheostat once for all to the desirable temperature of precipitation.

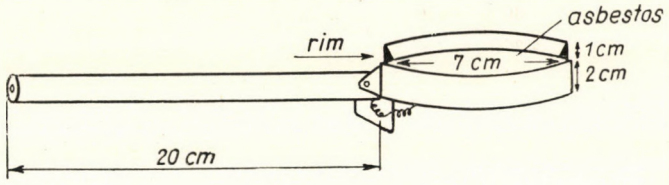


Fig. 2

e) Finally, the capillary part of the burette was protected by a wooden cover, its end was surrounded by an aluminium cone with an asbestos lining (Fig. 1). The wooden cover prevented any heating of the capillary.

The rate of dropping was kept constant at boiling temperature by the aforementioned technique, reproducible with an error of only 1%, indicated by the decrease of the scatter of values.

Outflow periods

at 18° C	at 100° C	
2 mins. 40,0 sec.	2 mins. 40,0 sec.	2 mins. 39,7 sec.
2 mins. 40,5 sec.	2 mins. 39,9 sec.	2 mins. 40,0 sec.
2 mins. 40,9 sec.	2 mins. 39,8 sec.	2 mins. 39,9 sec.

Determinations were carried out by the described method in the boiling solution, the results showing a mean deviation of 5%, the maximum ranging 15%.

2. Temperature of precipitation

The relatively high scatter of values may be mainly attributed to the conditions of precipitation at boiling temperature. Presumably the degree of stirring may strongly affect the apparent volume of the precipitate obtained. Namely, vapour bubbles forming in a boiling solution at various points of the solution at different moments keep the liquid in continuous stirring, a movement of quite irreproducible nature. In addition, the solution to be precipitated may splash to the walls of the beaker or may be splashed off. Therefore, further determinations were conducted below the boiling point, at 85° C. In this case, convection caused by heat movement in the solution secured a steady, reproducible stirring. Results of measurements carried out at 85° C are disclosed in Table II.

Table II

n	h	h'	h''	Deviation %
5	31,6—32,0	31,8	31,2	1,9
	30,0— 30,0	30,0		3,8
	31,7—31,8	31,7		1,6
9	33,7—34,0	33,9	32,5	4,0
	30,5—31,0	30,7		6,0
	32,8—33,6	33,2		2,0
7	29,2—29,3	29,2	29,1	0,3
	28,5—29,0	28,8		1,0
	29,3—29,8	29,5		2,0
3	32,5—33,2	32,8	32,6	0,6
	32,8—33,4	33,1		1,5
	31,9—32,4	32,1		1,5

3. The washing of tubes

Although we succeeded in adjusting the conditions of precipitation to the complete fulfilment of requirements, the percentage of error could not be reduced to the expected margin of $\pm$ 2%. This is attributed to the fact that between the solution transferred into the centrifuge tube and the glass surface in contact with it, furthermore also often on the surface of the liquid, a thin film of barium sulphate formed which did not settle by lengthening the period or by increasing the r. p. m. of centrifuging, either.

It is known that GREENE applied 1 ml of ethylacetate in order to eliminate this phenomenon and centrifuged the suspension of barium sulphate containing ethylacetate at 2000 r. p. m.

To study this problem, centrifuge tubes were filled up with chromo-sulphuric acid of 60—70° C, allowed to stand for 24 hours and washed three times with common distilled water, subsequently three times with redistilled water. However, neither this treatment nor washing with alkaline permanganate or carbon tetrachloride, respectively, could eliminate the surface adherence of particles of barium sulphate. On applying a treatment with an aqueous solution of trisodium phosphate, films of barium sulphate floating on the surface of the liquid or adhering to the walls of the tubes sedimented readily during centrifuging.

This may presumably be interpreted as follows. Particles of barium sulphate below pH 7 possess a positive charge due to the adsorption of hydrogen ions. Trivalent PO_4^{3-} ions are strongly and to a large extent adsorbed

by the glass surface. On washing with trisodium phosphate solution, however, phosphate ions bound by the glass surface neutralize the positive charge of barium sulphate particles. Thus the barium sulphate film attains the isoelectric point, the particles coagulate and, when centrifuged, readily settle.

This explanation is also supported by the tests that a tube previously washed by trisodium phosphate, and used for centrifuging a portion of barium sulphate, could be twice consecutively applied, without the formation of films of barium sulphate, although instead of trisodium phosphate, only redistilled water was used as a washing liquid.

Table III

n	h	h'	h''	Deviation, %
	33,0—33,2	33,1	32,5	1,8
	31,8—32,4	32,1		1,2
7	32,0—32,5	32,3		0,8
	32,5—33,0	32,7		0,4
	32,4—33,1	32,7		0,4
	32,0—32,8	32,4		0,3
	29,2—29,6	29,4	29,6	1,0
	29,8—30,3	30,0		2,0
	29,5—29,8	29,6		0
9	30,0—30,2	30,1		2,1
	29,5—29,8	29,7		0,3
	29,2—29,5	29,3		1
	31,4—32,0	31,7	31,7	0
	31,9—32,5	32,2		1,6
5	31,6—32,0	31,8		0,3
	31,7—31,8	31,7		0
	30,9—31,3	31,2		1,6
	31,4—32,0	31,7		0
	34,5—35,4	34,9	34,9	0
	34,5—35,0	34,7		0,6
3	35,0—35,4	35,3		1,0
	34,5—34,5	34,5		1,0
	34,5—35,2	34,8		0,3
	35,0—35,0	35,0		0,3

It appears from the data of Table III that the error in reproduction does not exceed $\pm 2\%$, as was expected.

Choice of solution's composition

Previous tests showed that barium sulphate precipitated at pH 2 possesses the most adequate dispersity. Therefore, pH values were adjusted, in contrast to the prescription by WINKLER, so that the quantity of 0,1 *N* acid to be added was calculated at the total volume of the solution to be treated and at the half volume of the equivalent precipitant. In this way, at the beginning of the precipitation, the pH value exceeded 2 to attain precisely pH 2 at a moment when half of the amount of equivalent precipitant was added, and diminished below pH 2 during the consecutive period of precipitation. Practically, 1,5 ml of 0,1 *N* hydrochloric acid was given to 10 ml of solution, considering that also 1,2 ml of ammonium chloride and 2,54 ml of barium chloride equivalent to half of the mean quantity of sulphate will be added as well, in addition to the own volume of solution.

Addition of 1,2 ml of 25% ammonium chloride solution diminished, on the one hand, the dispersion degree of the precipitate and reduced, on the other hand, the effect of various alkali metals and other cations as side ions, on the dispersion degree and morphology of precipitated barium sulphate.

Determination of the volume of centrifuge tubes by calibration with mercury

Since the suitability of tubes is to a great extent limited by the inequality of the capillary part, the selection of faultless ones is necessary. Small differences in diameters and inequalities at the welding of capillaries appreciably affected the volume of the tubes. Therefore, capillaries were filled with mercury to various levels, and the volumes pertaining to these levels were calculated by weighing the tubes filled with mercury. On plotting the obtained values against the height of mercury levels, straight lines indicated tubes without inequalities (Fig. 3).

As calibration values show, the internal diameters of the capillaries of tubes 5, 7, 9 are quite regular, whereas the data of tube 3 indicate some irregularities.

Tubes selected by this method were subsequently calibrated with raising amounts of precipitated barium sulphate, in the interval 0,01—0,03 g SO_4^{2-} in 10 ml. (Obviously, concentrations below and above these values may be measured, from about 1 to 50 mg/10 ml of sulphate, by reducing the diameter of capillary to 1 mm and by increasing its length to about 6 cm, respectively).

Calibration tests were conducted under the aforementioned conditions, with increasing quantities of barium sulphate, as shown in Table IV.

In precipitation tests, 10 ml of solution containing 0,05442 g of potassium sulphate and, respectively, 0,0300 g of sulphate ions, were pipetted into a 50 ml Jena glass beaker. To this 1,2 ml of 25% ammonium chloride

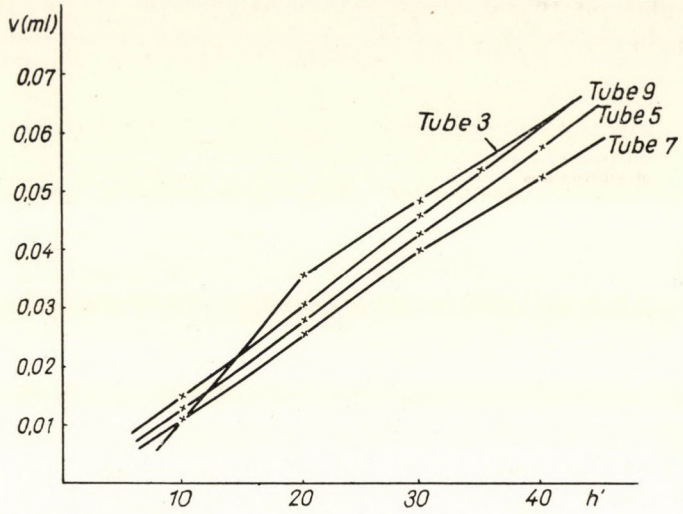


Fig. 3

Table IV

Concentration of SO_4^{2-} g	$BaSO_4$ g	K_2SO_4 g	Equivalent $BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$
0,01	0,0243	0,01814	0,0254
0,02	0,0486	0,03628	0,0508
0,03	0,0729	0,05442	0,0762

solution, 1,5 ml of 0,1 *N* hydrochloric acid was added, the beaker was placed on the previously pre-heated hotplate for two minutes until it warmed to about 85° C. In the meantime, when about 1,75 minutes had elapsed, the tap of compressed air was opened in order to remove vapours, then the hotplate with the beaker was shifted below the precipitating burette (Fig. 1). The beaker was located so as to secure those drops that fell just at the point where the liquid surface contacts the beaker wall (to avoid splashing by reducing the waves caused by falling drops).

The period for the addition of 8 ml of barium chloride solution was measured by a stop-watch, from the moment of the first drop falling (151 drops falling in a period of 2 minutes 40 seconds). Subsequently, the solution was placed in cold (ice) water and when cooled (during which interval duplicate tests could be precipitated) rinsed quantitatively into centrifuge tubes, equilibred and centrifuged for 5 minutes. The same tests were carried out with 0,03628 and 0,01814 g samples of potassium sulphate as well.

Mean values of 10 duplicates (h'') are shown in Table V, the average deviation ranging $\pm$ 2% between duplicate values.

Table V

Quantity of sulphate ions n	0,03 g h''	0,02 g h''	0,01 g h''
9	29,8	16,7	7,9
7	32,7	18,4	8,4
5	31,2	17,3	7,6
3	33,3	18,7	8,9

Within these intervals of concentration, calibration tests were also conducted at two other points, and the quantity of barium sulphate plotted against volumes pertaining to the mean values of heights obtained in these tests (cf. Figs. 4, 5, 6). Also the apparent density data, independent of the inequalities of the tubes, were established [12] as they are of interest from a theoretical point of view (Fig. 7). It can be seen that under the aforementioned experimental conditions the values of apparent density diminished with increasing quantities of barium sulphate. Rising quantities of precipitate exert a consecutively increasing pressure on the layers below them, which should lead to an increase in the values apparent density. However, the oversaturation percentage rises with increasing values of concentration and thus, according to the WEIMARN equation, precipitates of higher dispersion degree, *i. e.* of lower apparent density form. The mechanical effect is overcompensated by the latter action of concentration. The fact that the values of apparent density are independent of the inequalities of the tubes is of great significance from a theoretical point of view. Namely, it makes possible a rapid investigation of changes in dispersion degree and also, in this connection, of conditions of nucleation and growth of nuclei, in circumstances when other factors (as adhesion, morphology) are constant or change but to a negligible extent. (It must be noted, however, that the breaking of crystals during centrifuging may here act as an interfering process).

Ions of interfering action

The apparent volume of barium sulphate precipitate may appreciably be affected by higher concentrations of foreign ions [13]. Ions of interfering effect on the classical and WINKLER methods of sulphate determination may interfere to a great extent. They can be eliminated by precipitation with the known techniques or by cation exchangers [14—18].

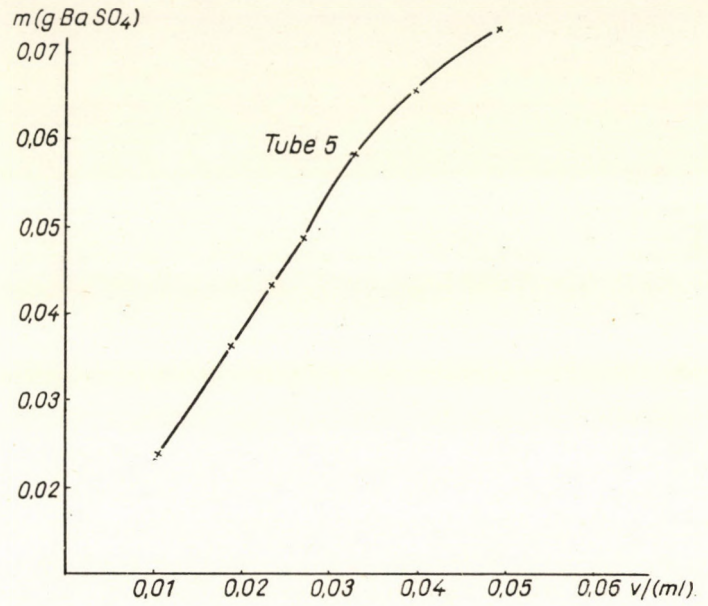

m (g Ba SO4)
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
Tube 5
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06 v/(ml)

Fig. 4

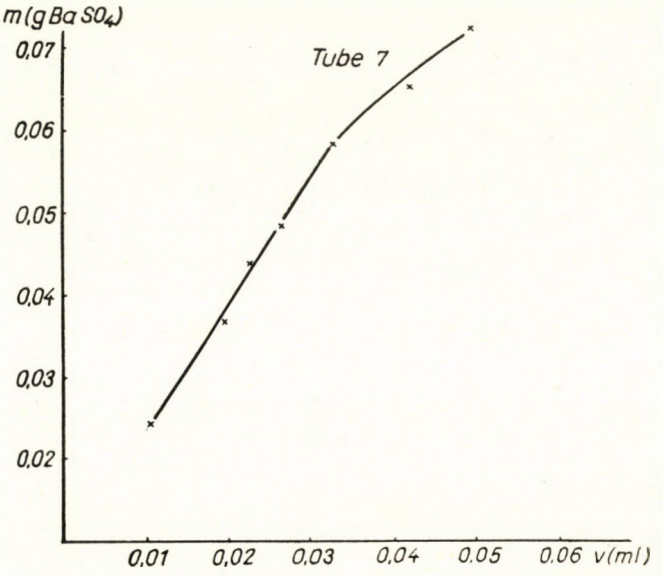

m (g Ba SO4)
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
Tube 7
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06 v(ml)

Fig. 5

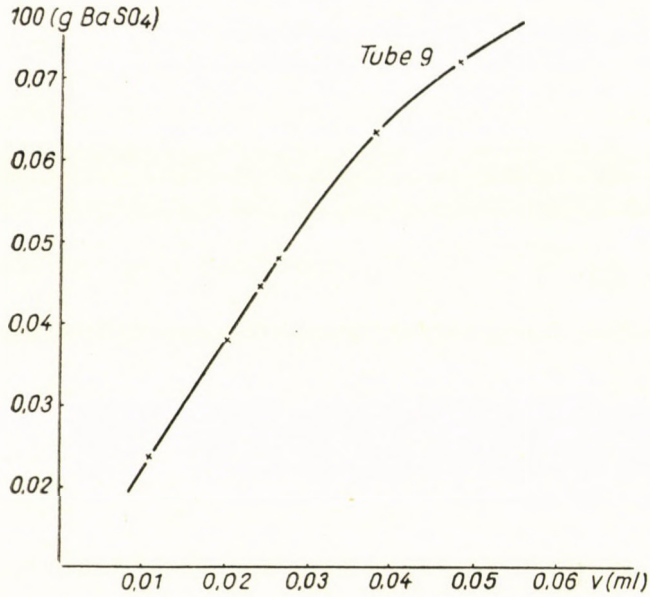

100 (g BaSO4)
Tube 9
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
v(ml)

Fig. 6

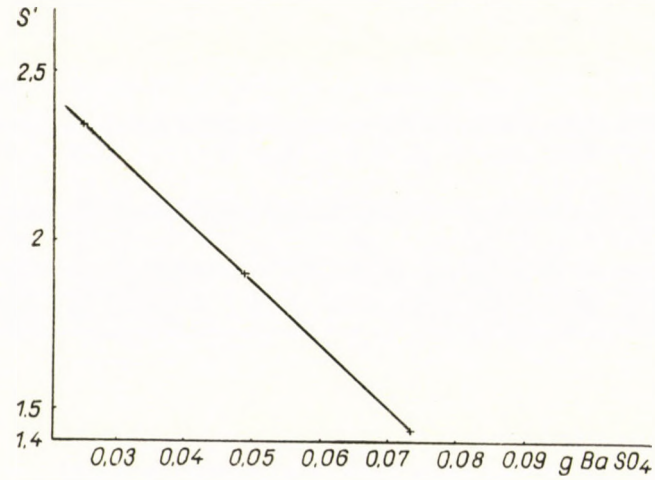

S'
2,5
2
1,5
1,4
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
g BaSO4

Fig. 7

Technique of determination

A stock solution containing 5 to 35 mg of sulphate ions in 10 ml is prepared from the substance to be tested. In the case of solid substances, also the given amounts of sulphate are weighed and completed to 10 ml (it is practical to use 50 ml beakers). After addition of 1,5 ml of 0,1 *N* hydrochloric acid and 1,2 ml of a 25% solution of ammonium chloride, the hotplate (the surface of which is identical to that of the beaker) is heated to glowing point by using a variable rheostat, adjusting the rheostat so as to secure that the beaker with the solution placed on the hotplate should be heated to about 85° C in two minutes. During heating, when 1,75 minutes have elapsed, compressed air is allowed to flow, in order to remove vapours. When heating for 2 minutes is completed, the beaker is placed below the precipitating burette equipped with a levelling flask and heat insulator. The distance between beaker and burette end should be 15 cm. When the first drop falls, the stop watch is switched on, to control the rate of addition (151 drops of 1% barium chloride solution, a volume of 8 ml, should fall in 2 minutes and 40 seconds). On cooling the solution with ice water, the liquid is transferred into the centrifuge tubes previously washed with trisodium phosphate and with redistilled water (capillaries of centrifuge tubes should possess a length of 50 mm, diameter 1,2 mm, volume 25—30 ml). On equilibration by using a counterbalance, centrifuging for 5 minutes at 3000 r. p. m. follows (1 minute allowed to attain this r. p. m. and another minute for switching off). A reading glass serves for reading the height of the precipitate in the capillary. In inequal surfaces of precipitate, an adequate mean value should be chosen. The error of determinations ranges $\pm$ 2%. A determination comprising 8 duplicates requires 48 minutes, thus a test with only one duplicate is ready in 6 minutes.

Table VI

Determination of sulphate in solutions of unknown sulphate concentration

Quantity of solution of unknown concentration, SO_4, g	Tube n	Values found h	h'	SO_4^{2-} g	Deviation, %
0,0156	5	13,1—13,5	13,3	0,0159	2,0
0,0156	7	13,8—13,8	13,8	0,0154	1,4
0,0120	5	10,0—10,7	10,3	0,0120	0,0
0,0246	7	23,5—23,2	23,4	0,0246	0,0
0,0237	7	21,2—22,3	21,7	0,0234	1,3
0,0132	5	10,6—11,0	10,8	0,0132	0,0
0,0246	7	22,6—22,6	22,6	0,0242	1,7
0,0105	5	8,2— 8,4	8,3	0,0106	1,0

The method has a great number of industrial applications. In addition, also the determination of the sulphate content of soil waters, irrigation waters and other natural waters is possible with errors not exceeding 2%. An extremely rapid method for the determination of the sulphate content in natural waters was evolved by WINKLER [19]. This method essentially consists of the addition of a solution of barium chloride of adequate concentration to a 10 ml sample of

Table VII

n	h	h''	SO_4	$BaSO_4$
5	19,7—20,1	19,9	0,031	0,0560
5	19,7—19,9	19,8	0,0308	0,0559
5	20,0—20,1	20,0	0,0311	0,0561

Mean content of $BaSO_4$ by the classical and by the WINKLER method 0,0560

natural water of adjusted pH value, and in measuring, by a stop-watch, the time elapsed, until turbidity caused by the formed barium sulphate appears. Since the error of the WINKLER method is 10% and in the case of great amounts of sulphate 5%, it can be used only for informative tests.

The sulphate content of soil waters was determined by our method, the obtained results being shown by Table VII.

Thanks are due to Prof. Dr. Z. G. SZABÓ, for presenting us this subject for investigation and for his theoretical and practical advices during our work.

SUMMARY

Studying the conditions which determine the apparent volume of centrifuged precipitates of barium sulphate (chosen as a model substance), the authors established the conditions under which 5—35 mg of sulphate ions can be determined rapidly (in 6 minutes) with an error of ± 2%. The short course of determination is as follows :

To 10 ml of a solution, containing 5 to 35 mg of sulphate ions, 1,5 ml of 0,1 N hydrochloric acid and 1,2 ml of a 25% solution of ammonium chloride were added. The 50 ml beaker containing the solution was placed on a little hotplate, where it was heated in two minutes to about 85° (not to boiling!).

During heating, compressed air was used to remove vapours interfering with the measurements and after 2 minutes the beaker was placed below the precipitating burette equipped with a levelling flask and heat insulator. After the first drop, the rate of addition of 8 ml of a 1% solution of barium chloride was measured by a stop-watch (for example 151 drops, a volume of 8 ml in 2 minutes and 40 seconds). After cooling the solution with ice-water, the liquid was transferred into the centrifuge tubes previously washed with trisodium phosphate and with redistilled water. After balancing the solution by a counterbalance it was centrifuged for 5 minutes at 3000 r. p. m. The height of precipitate was read with a reading glass.

Many forms of this method can be applied in industry and in the analysis of waters.

LITERATURE

1. H. J. HAMBURGER : Biochem. Z. **77**, 168 (1916); Z. physiol. Chem. **100**, 221 (1917).
2. C. RIEBELING : Z. physiol. Chem. **251**, 41 (1938).
3. O. ARRHENIUS : J. Am. Chem. Soc. **44**, 132 (1922).

4. H. S. GREENE: J. Am. Chem. Soc. **53**, 3275 (1931).
5. R. F. LE GUYON: Ann. Chim. **10**, 50 (1928); Bull. soc. chim. France **41**, 1387 (1927).
6. N. GIRMAN, N. CHIVINA: Sborn, Vas. Nauk. Inst. Shirow, **1939**, 127.
7. R. VLADOSCO: Compt. rend. **1940**, 211.
8. W. PHANHAUSER: Galvano Technik **7**, 8 (1941).
9. H. A. J. PIETERS: Chem. Weekblad **39**, 20 (1943).
10. L. ZOMBORY, A. SOMOGYI, T. PINTÉR: Aluminium (Budapest), **5**, 127 (1953).
11. S. OKA and G. MUTO: Japan Analyst **1**, 136 (1952).
12. B. LAKATOS: Magyar Kém. Foly. **60**, 353 (1954); Acta Chim. Hung. **7**, 259 (1955).
13. I. PAIS: Ph. D. Dissertation, Budapest, 1948.
14. O. Z. SAMUELSON: Z. anal. Chem. **116**, 328 (1939); Svensk Kem. Tidskr. **54**, 124 (1942); C. A. **38**, 2896 (1944).
15. M. GOEHRING, I. Z. DARGE: Z. anal. Chem. **125**, 180 (1943).
16. A. BAHRDT: Z. anal. Chem. **70**, 109 (1927).
17. M. KEHREN, H. STOMMEL: Chem. Ztg. **51**, 913 (1927).
18. W. G. HUNG: J. Am. Water Works Assoc. **45**, 535 (1953).
19. L. W. WINKLER: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium (Stuttgart), 1936. II. 61.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS VOLUMEN DES DURCH ZENTRIFUGIEREN DES NIEDERSCHLAGES ERHALTENEN BODENSATZES, III.

Eine rasche Sulfatbestimmungsmethode auf Grund der Messung des Sedimentvolums des zentrifugierten Bariumsulfatniederschlages

A. TÓTH und B. LAKATOS

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 27. August 1955

Zusammenfassung

Es wurde die Wirkung der Faktoren untersucht, die das Volumen eines durch Fällen und Zentrifugieren erhaltenen Niederschlages beeinflussen. Es wurde als Modellsubstanz Bariumsulfat gewählt. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurden die Fällungs- bzw. Zentrifugierverhältnisse festgestellt, bei welchen eine Sulfationmenge von 5 bis 35 mg mit einem Durchschnittsfehler von $\pm 2\%$ bestimmt werden kann. Die Zeitdauer einer Parallelbestimmung beträgt im Durchschnitt 6 Minuten.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБЪЕМУ ОСАДКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ. III.

Скоростный анализ сульфатов на основе измерения объема осадка, полученного путем центрифугирования преципитата сульфата барии

А. ТОТ и Б. ЛАКАТОШ

(Институт неорганической и аналитической химии, Университета, г. Сегед)

Поступило 27 августа 1955 г.

Резюме

Авторами выбран преципитат сульфата бария в качестве модельного вещества Были исследованы влияние центрифугирования и влияние условия осаждения на объем осадок сульфата бария. На основе результатов определены такие условия осаждения и центрифугирования, при которых можно определить 5—35 мг иона сульфата с точностью $\pm$ 2%. Для определения параллельной пробы требуется в среднем 6 минут.

Aladár Tóth
Béla Lakatos
Szeged, Beloiannisz tér 7.

ANALYTICAL APPLICATIONS OF THE REACTION BETWEEN SODIUM ARSENITE AND IRON(III) CYANIDE CATALYZED BY OSMIUM TETROXIDE

F. SOLYMOSI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged)

Received February 18, 1956*

Iron(III) cyanide is known to behave, in an alkaline medium, as an extremely strong oxidizing agent. Although it possesses a redox potential ranging below that of hypohalogenites, it appears to be more suitable than these latter, for the determination of reducing substances in an alkaline medium, due to its stability and easy treatability.

However, since, on the one hand, the reaction between the test substance and iron(III) cyanide does not take place immediately, and, on the other hand, no adequate technique was available for the indication of the end point, so far measurements of this type had been indirectly carried out. Even the indirect measurement was not an easy task because at back titration, in addition to iron(III) cyanide and iron(II) cyanide, the higher oxidation state of the test substance was also present and could react with the reducing agent applied for measuring excess iron(III) cyanide.

In order to eliminate this interfering action, *e.g.* PALMER [1] precipitated the arsenate formed at the determination of arsenite, removing the precipitate by filtering, and determining excess iron(III) cyanide by iodometry in the filtrate free of arsenate. Obviously, this method was rather cumbersome and inaccurate.

Therefore, later the back titration of iron(III) cyanide was in general replaced by the measurement of iron(II) cyanide formed during oxidation by iron(III) cyanide, applying, after the necessary acidification, a cerimetric or permanganometric technique. Whilst this method proved to be successful in several cases, the measurement of iron(II) cyanide, as observed by DERNBACH [2], was inaccurate in the presence of large amounts of iron(III) cyanide, due to inadequate indication.

Other authors also suggested back titration by rarely used standard solutions. Thus, determinations by HAHN [3], and DICKENS and MAASSEN [4] with the use of iron(III) cyanide (applying a chromic salt in a concentrated solution of sodium hydroxide, and a cobalt(II) salt in a buffer mixture of

* Presented May 24, 1957 by Z. G. SZABÓ.

ammonia-ammonium chloride, respectively, as reducing agents) were less acceptable for practical purposes.

On securing certain experimental conditions (exclusion of atmospheric oxygen) reliable results could be obtained by vigorous reducing agents such as vanadyl sulphate [5] and stannous chloride [6]. However, the use of vanadyl sulphate proved to be difficult as the reaction between iron(III) cyanide and vanadyl sulphate only takes place at high temperature and in the presence of an alkali concentration of about 10 *N*. Besides, difficulties are encountered in the exclusion of atmospheric oxygen from the alkaline solution.

WILLARD and MANALO [7] and recently ERDEY and BÚZÁS [8] measured iron(III)cyanide by hydrogen peroxide in an alkaline medium, at 70—80 °C. Extremely good results were obtained by these latter authors when lucigenine as a luminescent indicator was used for end point indication. The application of a standard solution of hydrazine sulphate was recently extended by ZYKA and VULTERIN [9] for the determination of iron(III) cyanide.

The mercurometric measurement suggested by BURIEL—MARTI [10], where the reducing power of the mercurous salt is increased by developing the complex $(HgI_4)^{2-}$ through addition of large amounts (6—7 g) of potassium iodide, proved to be suitable in certain cases, although the application of appreciable quantities of potassium iodide by no means appears favourable.

The majority of the afore-mentioned methods mainly lend themselves to testing pure substances, due partly to the sensitivity of the standard solution, being less suitable for the back titration of excess iron(III) cyanide which remains after oxidizing the substance with iron(III) cyanide. The solution of this problem would also mean the more accurate determination of substances which can be oxidized by excess iron(III) cyanide. The known methods are hardly suitable, without appreciable modifications, for the determination of the iron(III) cyanide content in iron(III) cyanide precipitates.

In view to these above-mentioned reasons, it was attempted to evolve a method for the determination of iron(III) cyanide which requires a standard solution already in general use and less sensitive to various substances. First and foremost arsenious acid came into consideration since its reactivity is extremely affected by variations in temperature, by catalysts and by changes in pH values.

I. Investigation of the reaction between arsenious acid and iron(III) cyanide

Data of literature referring to the reaction between arsenious acid and iron(III) cyanide unequivocally state that it proceeds extremely slowly and is completed even in an alkaline medium only during long period (5 to 20 minutes). However, FRESNO [5] and recently DESHMUKH [11] successfully accelerated the reaction by applying higher concentrations of alkali and higher

temperatures. This modification may also encourage side reactions of an interfering effect, between arsenious acid and iron(III) cyanide on the one hand, and between other ions present, on the other. Therefore, it appeared necessary to carry out the determination under more adequate conditions. The RADHAKRISHNA method [12] published when the experimental part of this present paper had already been completed proved to be unsuited for this purpose. RADHAKRISHNA found that the use of high concentrations of alkali yields inaccurate results. Thus, an alkali concentration of about 20% is suggested, although its application, as observed by this author, retarded to a great extent the reaction.

We are of the opinion that the problem can only be solved by the use of an adequate catalyst.

To begin with, the variation of the rate of the reaction between arsenious acid and iron(III) cyanide as a function of pH values and temperature was studied.

a) *Investigation of the effect of alkali concentration*

Measurements were carried out as follows. Sodium hydroxide solutions of various concentration were added to known amounts of iron(III) cyanide adjusted by iodometry then excess arsenious acid was added from a burette. The progress of the reaction could be followed by measuring the amount of consumed or residual iron(III) cyanide in samples taken at various intervals. However, this technique appeared to be rather cumbersome and difficult from an analytical point of view, due to the fact that the solution contained, besides arsenite and arsenate, iron(II) cyanide as well.

Since in the first place it was our intention to establish the conditions under which the reaction between arsenious acid and iron(III) cyanide immediately takes place, solely the completion of the reaction was observed. Accordingly, an adequate indication of the end point of the reaction was necessary. Attempts to utilize various colour reactions of iron(III) cyanide for indication failed. The application of indicators is limited by the concentration of alkali and by higher temperatures, thus it seemed practical to use an electrometric indication of end point. Of the various techniques, the dead-stop method proved to be the most simple in that two platinum electrodes were immersed in the solution which were polarized at a potential of 150—200 mv. The system iron(III) cyanide / iron(II) cyanide depolarized the electrodes, and the developing current was observed by the use of a microampere-meter of 10^{-7} amp./scales sensitivity. When the last traces of iron(III) cyanide reacted, the current stops and only the residual current is indicated by the instrument. According to the afore-mentioned, the time elapsing from the addition of arsenious acid to the solution till stopping of the current was measured. The continuous stirring of the solution was carried out by a

magnetic stirrer. The time of the reaction between iron(III) cyanide and arsenious acid as a function of the concentration of sodium hydroxide is shown in Table I.

Table I

No.	0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ applied, ml	0,1 *N* As_2O_3 applied, ml	Concentration of NaOH in the solution, *N*	Time of reaction	Temperature °C	Initial volume ml
1	4,00	4,50	1,0	60 mins.	25	40
2	4,00	4,50	1,5	420 sec.	25	40
3	4,00	4,50	2,0	250 sec.	25	40
4	4,00	4,50	2,5	180 sec.	25	40
5	4,00	4,50	3,0	124 sec.	25	40
6	4,00	4,50	3,5	78 sec.	25	40
7	4,00	4,50	4,0	50 sec.	25	40
8	4,00	4,50	5,0	15 sec.	25	40

It appears from the data of Table I that the reaction arsenite-iron(III) cyanide is rather slow and that, although it may be promoted appreciably by increasing the concentration of alkali, an adequate swift rate requires the addition of a great quantity of alkali.

b) *Investigation of the effect of temperature*

The effect of temperature has also been investigated, by the technique of measurement previously described, in that the alkaline solution of iron(III) cyanide was heated to defined temperatures and treated with adequate amounts of arsenious acid (the reduction of temperature by 1—2°, due to the addition of arsenious acid was as well considered). The data obtained are disclosed in Table II.

It can be observed that reaction rates are much affected by temperature, and appreciable rates of reaction exist at adequate temperatures and on applying higher concentrations of alkali. However, the reaction becomes immediate only at extremely high concentrations of alkali and high temperatures.

c) *Effect of osmium tetroxide as catalyst*

With the knowledge of the effect of alkali concentration and temperature, possibilities of catalysts of the reaction were studied. Attempts with various ions failed. However, osmium tetroxide as a catalyst is known to promote a great number of oxidation-reduction processes. We recently found [13] that reaction between hydroperoxides and arsenious acid proceeds

Table II

No.	0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ applied, ml	0,1 *N* As_2O_3 applied, ml	Concentration of NaOH in the solution, *N*	Time of reaction	Temperature, °C	Initial volume, ml
1	4,00	4,50	1	60 mins.	25	40
2	4,00	4,50	1	48 mins.	35	40
3	4,00	4,50	1	15 mins.	50	40
4	4,00	4,50	1	390 sec.	60	40
5	4,00	4,50	1	135 sec.	75	40
6	4,00	4,50	1	100 sec.	93	40
7	4,00	4,50	2	240 sec.	25	40
8	4,00	4,50	2	110 sec.	73	40
9	4,00	4,50	2	60 sec.	84	40
10	4,00	4,50	3	115 sec.	25	40
11	4,00	4,50	3	26 sec.	73	40
12	4.00	4,50	5	4 sec.	78	40

immediately when they are catalyzed by osmium tetroxide. GLEU in an earlier paper mentions [14] that the reaction between iron(III) cyanide and arsenious acid is catalyzed by osmium tetroxide. Thus, we expected that osmium tetroxide when combined with the actions of alkali concentration and temperature may accelerate the reaction to an extent satisfactory for direct titration, under conditions at which no interfering side reactions occur. As the data of Table III disclose, the rates of reaction increase with the raising amounts of osmium tetroxide.

Table III

No.	0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ applied, ml	0,1 *N* As_2O_3 applied, ml	Concentration of NaOH in the solution, *N*	Time of reaction, seconds	Temperature, °C	0,01 *M* OsO_4 catalyst, drops	Initial volume, ml
1	4,00	4,50	1	290	25	1	40
2	4,00	4,50	1	75	25	2	40
3	4,00	4,50	1	40	25	3	40
4	4,00	4,50	1	25	25	5	40
5	4,00	4,50	1	55	55	1	40
6	4,00	4,50	1	15	76	1	40
7	4,00	4,50	1	10	80	1	40
8	4,00	4,50	2	9	66	1	40
9	4,00	4,50	2	6	68	2	40
10	4,00	4,50	2	2	60	3	40

II. Procedure

Knowing the optimum conditions of the reaction between arsenious acid and iron(III) cyanide, iron(III) cyanide can be determined as follows.

Reagents required: 0,1 *N* standard solution of arsenious acid, prepared according to WINKLER,
4—5 *N* sodium hydroxide,
0,01 *N* solution of osmic acid, prepared by dissolving 0,255 g of osmium tetroxide in 100 ml of 0,1 *N* sulphuric acid.

To the test solution containing iron(III) cyanide 20 ml of 4 *N* sodium hydroxide was added, and if required, it was diluted with water to adjust the sodium hydroxide concentration to about 2—3 *N*. Heating the solution on an asbestos net to 50—55 °C, the beaker was removed from the net, 2—3 drops of 0,01 *N* osmium tetroxide solution added and titrated with arsenious acid. The end point can be indicated by potentiometry or by the dead-stop technique. In the latter case, titration should be carefully performed, as the approach of end point is only shown by the fading of the colour of iron(III) cyanide. At the end point, only the residual current remains, the value of which depends on the polarization potential and temperature. After the end point addition of excess arsenious acid does not cause further decreases in current strength, even slight rises being observable. The determination can be completed in some minutes. However, care should be taken not to allow the temperature of the solution to sink below 50° until the titration is completed. The error of determination ranges 0,1—0,2%. 1 ml of 0,1 *N* arsenite corresponds to 32,924 mg of potassium iron(III) cyanide. The accuracy of values is shown in Table IV.

Table IV

No.	0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ applied, ml	0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ found, ml	ml	Concentration of NaOH *N*	0,01 *M* OsO_4 catalyst drops	Initial volume ml
1	3,47	3,47	—	3,0	2	30
2	3,47	3,46	— 0,01	3,0	2	30
3	6,94	6,96	+ 0,02	2,5	2	30
4	6,94	6,94	—	2,5	2	30
5	8,65	8,67	+ 0,02	2,0	2	40
6	8,65	8,66	+ 0,01	2,0	2	40
7	13,30	13,29	— 0,01	2,5	3	50
8	13,30	13,27	— 0,03	3,0	3	50
9	19,59	19,57	— 0,02	2,5	3	50
10	19,59	19,55	— 0,04	2,5	3	50

III. Applications of the method

Now the suitability of this method for measuring iron(III) cyanide will be disclosed, in the case when iron(III) cyanide is previously applied as an oxidizing agent and its excess should be determined, as the basis for calculating the amount of oxidized substance. So far, iron(III) cyanide was applied for the determination of antimon(III), vanadium(IV), arsenic(III), tin(II), peroxide, sulphur, saccharose, hydrazine, chromium(III), cobalt(II), mercury(I), uranium(IV), iron(II), cerium(III), thiocyanate, thallium(I) and hydroxylamine. As the oxidation of these substances in an alkaline medium by iron(III) cyanide has already been described in detail, it seems superfluous to repeat the conditions. It appears satisfactory to indicate how iron(III) cyanide can be measured by arsenite in the presence of products formed, when iron(III) cyanide is applied as an oxidizing agent. The corresponding data shown in Table V disclose that iron(III) cyanide is reliably measurable, without any alterations to the conditions, in the presence of products formed during oxidation. The end point is only prolonged in the presence of mercury(II), a sharp end point being attainable, however, when the concentration of alkali is doubled, and titration is carried out at 25—30 °C.

Determination of the content of iron(III) cyanide in precipitates of iron(III)cyanide

The method has been extended for the determination of the content of iron(III) cyanide in precipitates of iron(III) cyanide as well. KOHN in several papers reported [15] the iodometric determination of iron(III) cyanide content in precipitates of iron(III) cyanide. In principle, his method consists of converting the ions combined with iron(III) cyanide into a precipitate of a poorer solubility, in this way liberating iron(III) cyanide. On coagulation, the precipitate was filtered and the content of iron(III) cyanide of the filtrate determined by iodometry. On the basis of measurements it was expected that our method would be suitable in most cases, without any essential modifications, for the determination of the content of iron(III) cyanide in precipitates of iron(III) cyanide.

a) Nickel iron (III) cyanide

A 0,1 *M* solution of iron(III) cyanide, the concentration of which was previously determined by the afore-mentioned method, was mixed with 0,1 *N* nickel sulphate at various ratios. On adding the prescribed quantities of alkali

Table V

No.	0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ applied, ml	0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ found, ml	ml	0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ applied, ml	0,2 *N* alien ions, added, ml	Concentration of NaOH *N*	Notes
1	3,91	3,90	— 0,01	5	5 $FeCl_3$	2,5	Reddish solution with precipitate, sharp end point
2	9,71	9,71	0,00	10	5 $FeCl_3$	3,0	
3	3,91	3,91	0,00	10	5 $NaVO_3$	3,0	Sharp end point
4	9,71	9,69	— 0,02	5	5 $NaVO_3$	2,5	Yellowish solution with precipitate, sharp end point
5	3,91	3,89	— 0,02	5	5 $UO_2(ac)_2$	2,5	
6	13,62	13,60	— 0,02	10	5 $UO_2(ac)_2$	2,0	
7	7,82	7,83	0,01	5	5 $SbCl_5$	2,5	Yellow solution with precipitate, turns white at end point
8	7,82	7,82	0,00	10	5 $SbCl_5$	2,5	
9	7,82	7,80	— 0,02	5	5 $SnCl_4$	2,5	Titrate cautiously at end point
10	9,71	9,73	0,02	10	5 $SnCl_4$	2,5	
11	3,91	3,89	— 0,02	5	5 $Ce(SO_4)_2$	3,0	Cerium(III) oxidized to cerium (IV). Titrate at end point with caution
12	9,71	9,68	— 0,03	5	5 $Ce(SO_4)_2$	3,0	
13	9,71	9,71	0,00	5	5 Na_3AsO_4	2,5	Sharp end point
14	9,71	9,71	0,00	10	5 Na_3AsO_4	2,5	
15	9,71	9,74	0,03	5	5 $Tl(NO_3)_3$	2,5	Current reduction at end point smaller than usual, therefore titrate with caution when end point approaches
16	9,71	9,73	0,02	10	5 $Tl(NO_3)_3$	2,5	
17	7,82	7,82	— 0,01	5	5 $K_2Cr_2O_7$	2,5	Sharp end point
18	9,71	9,73	0,02	5	5 $HgCl_2$	5,0	Precise results when titrated at room temperature
19	7,82	7,81	—0,01	5	5 $HgCl_2$	4,5	
20	9,71	5,70	4,01	—	2 H_2O_2	2,0	Known amounts of H_2O_2 and hydrazine were being oxidized
21	9,71	6,68	3,03	—	1,5 H_4N_2	2,5	

to the formed yellowish-brown precipitate, it turned brownish black. The liquid was heated to 60—65°, removed from the asbestos net, 2—3 drops of osmium tetroxide catalyst added and titrated with arsenite, applying the dead-stop technique for end point indication. Since the liquid also contains a precipitate, the approach of end point is not shown by the fading of colour of iron(III) cyanide, therefore the titration should be conducted very carefully. The transition is extremely sharp, current strength being quickly reduced to the value of residual current under the effect of 1 drop of excess arsenite. The solution with precipitate slightly clarifies in the end point. Tests were also carried out with the addition of iron(II) cyanide, the obtained values being in accordance with the calculated ones. Data are shown in Table VI.

b) Zinc iron (III) cyanide

Similarly to previous tests, known amounts of iron(III) cyanide were treated with zinc sulphate at various ratios, the appearing reddish brown precipitate dissolved by adding alkali, showing no change on heating. The decrease of current was extremely sharp at the end point. Similar values were obtained in the presence of iron(II) cyanide as well.

c) Cadmium iron (III) cyanide

On addition of alkali, the yellowish brown precipitate of cadmium iron(III) cyanide turned light with a greenish brown tint which gradually faded during the progress of titration, facilitating the approach of end point. At the end point, under the effect of 1 drop of arsenite, the precipitate turned completely white and current was reduced to residual value.

d) Bismut iron (III) cyanide

On addition of alkali, the light brown precipitate turned yellow, on heating converted to dark grey. At the end of the titration the solution almost completely clarified, only on the bottom of beaker some brown powder-like precipitate remained. Titration should be conducted with extreme care, and, approaching the end point, in order to avoid overtitration arsenite solution should be dropwise added.

e) Copper iron (III) cyanide

On addition of alkali, the brownish precipitate of copper(II) iron(III)-cyanide, dissolved. When heated, black copper oxide precipitated. Similar results were obtained in the presence of iron(II) cyanide as well. End point indication was reliable in the solution with precipitate.

f) Silver iron (III) cyanide

In this case it is necessary to remove silver from the solution as at the concentration of alkali applied, silver ions may be reduced by arsenite into metallic silver. Precipitation by chloride or iron(II) cyanide proved to be the best methods for removing silver. When using chloride, heating of the precipitated solution readily yields filterable precipitates of silver chloride, whereas on the application of iron(II) cyanide, coagulation may be promoted by adding concentrated sodium sulphate solution already suggested by KOHN. On removing silver, the content of iron(III) cyanide in the fil-

trate can be determined as earlier described. Obviously, care must be taken to avoid excess dilution of the solution and to maintain an adequate concentration of alkali during titration with arsenite.

g) Cobalt iron (III) cyanide

As cobalt(II) ions are readily oxidized in an alkaline medium by iron(III) cyanide, prior to titration, the cobalt(II) ions should be removed. This can be carried out by the KOHN method, applying excess iron(II) cyanide, coagulating the precipitated iron(II)cyanide by potassium chloride to facilitate filtration. Data referring to the determination of the content of iron(III) cyanide of precipitates are disclosed in Table VI.

Table VI

No.	0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$		ml	$K_4Fe(CN)_6$ 0,1 *M* added, ml	0,2 *N* alien ions, added, ml	Concentration of NaOH *N*	Initial volume, ml
	applied, ml	found, ml					
1	3,91	3,91	0,00	—	2,5 $NiSO_4$	2,5	40
2	9,71	9,70	0,01	5	5,0 $NiSO_4$	2,5	45
3	9,71	9,72	0,01	5	5,0 $NiSO_4$	3,0	50
4	3,91	3,91	0,00	5	5,0 $ZnSO_4$	2,5	50
5	9,71	9,69	0,02	5	2,5 $ZnSO_4$	2,5	50
6	9,71	9,72	0,01	—	5,0 $ZnSO_4$	3,0	45
7	3,91	3,90	0,01	—	2,5 $CdSO_4$	3,0	50
8	9,71	9,70	0,01	5	5,0 $CdSO_4$	2,5	50
9	9,71	9,71	0,00	—	5,0 $CdSO_4$	2,0	40
10	3,91	3,90	0,01	5	2,5 $Bi(NO_3)_3$	2,5	40
11	7,82	7,79	0,03	5	2,5 $Bi(NO_3)_3$	2,5	40
12	9,71	9,69	0,02	—	5,0 $Bi(NO_3)_3$	3,0	40
13	9,71	9,70	0,01	5	5,0 $Bi(NO_3)_3$	3,0	40
14	3,91	3,91	0,00	5	5,0 $CuSO_4$	2,5	40
15	7,82	7,83	0,01	5	5,0 $CuSO_4$	3,0	50
16	9,71	9,73	0,02	—	2,5 $CuSO_4$	2,5	50
17	9,71	9,67	0,04	5	5,0 $AgNO_3$	2,0	60
18	13,62	13,58	0,04	—	5,0 $AgNO_3$	2,0	70
19	9,71	9,68	0,03	—	5,0 $Co(NO_3)_2$	2,5	65
20	13,62	13,56	0,06	—	5,0 $Co(NO_3)_2$	2,0	70

The afore-mentioned data prove that the method suggested is suitable for utilization, without any essential modifications, also in the presence of nickel, zinc, cadmium, bismut and copper. In the solution containing precipi-

tate, end point indication was found to be satisfactory when applying the dead-stop technique. However, in the presence of silver or cobalt ions, these must be removed, prior to titrating iron(III) cyanide with arsenious acid.

Thanks are expressed to Prof. Dr. Z. G. SZABÓ and Dr. L. J. CSÁNYI for their interest and valuable advices.

SUMMARY

By using osmium tetroxide as catalyst, the reaction between iron(III) cyanide and arsenite was accelerated to such an extent which makes the direct determination of iron(III) cyanide with arsenious acid at relatively low concentrations of alkali possible as well. The suggested method appears to be more convenient and of wider utilization than those so far proposed for the back titration of iron(III) cyanide unreacted in oxidizing reactions, in the presence of various reaction products. The method also readily lends itself to the determination of the content of iron(III) cyanide in precipitates of iron(III) cyanide.

LITERATURE

1. H. E. PALMER: Z. anorg. Chem. **67**, 317 (1910).
2. C. J. DERNBACH, J. P. MEHLING: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **14**, 58 (1942).
3. F. L. HAHN: Z. angew. Chem. **40**, 349 (1927).
4. P. DICKENS, G. MAASSEN: Arch. Eisenhüttenw. **9**, 44 (1935).
5. C. DEL FRESNO, L. VALDES: Anales real soc. españ. fis. y chim. **27**, 368 (1929); Z. anorg. allg. Chem. **183**, 251 (1929).
6. Z. G. SZABÓ, E. SUGÁR: Magyar Kém. Foly. **58**, 1 (1952).
7. H. WILLARD, G. MANALO: Anal. Chem. **19**, 167 (1947).
8. L. ERDEY, L. BUZÁS: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5**, 279 (1954).
9. P. ZYKA, J. VULTERIN: Chem. Listy **48**, 1745 (1954).
10. F. BURIEL—MARTI, F. LUCENA—CONDE, S. ARRIBAS—JIMENO: Anal. Chem. **A. 10**, 301 (1954).
11. G. S. DESHMUKH: Anal. Chim. Acta **12**, 586 (1955).
12. M. N. RADHAKRISHNA: Naturwiss. **42**, 625 (1955).
13. L. J. CSÁNYI, F. SOLYMOSI: Z. anal. Chem. **142**, 423 (1954); Acta Chim. Hung. **13**, 257 (1958).
14. K. GLEU: Z. anal. Chem. **95**, 305 (1933).
15. M. KOHN: Anal. Chim. Acta **10**, 401, 405, 501 (1954).

ANALYTISCHE ANWENDUNG DER DURCH OSMIUMTETROXYD KATALYSIERTEN REAKTION ZWISCHEN NATRIUMARSENIT UND EISEN(III)CYANID

F. SOLYMOSI

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 18. Februar 1956

Zusammenfassung

Der Verlauf der Reaktion zwischen Eisen(III)cyanid und Natriumarsenit konnte durch Anwendung von Osmiumtetroxyd als Katalysator in solchem Maße beschleunigt werden, daß diese Reaktion auch schon bei niedrigeren Alkalikonzentrationen zur unmittelbaren Bestimmung des Eisen(III)cyanids durch Arsenigesäure verwendet werden kann. Die vom Verfasser entwickelte Methode ist bequemer und von allgemeinerer Anwendbarkeit, als die bisher zu diesem Zwecke empfohlenen Verfahren zur Rücktitration derbei den Oxydations reaktionen unverbrauchten Eisen(III)cyanidmenge in Anwesenheit von verschiedenen Reaktionsprodukten. Das neue Verfahren kann auch erfolgreich bei der Bestimmung des Eisen(III)cyanidgehaltes von Eisen-(III)cyanidniederschlägen angewendet werden.

ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИКЕ КАТАЛИЗИРОВАННОЙ ОСМИЕВЫМ АНГИДРИДОМ РЕАКЦИИ АРЗЕНИТА НАТРИЯ С ФЕРРИЦИАНИДОМ

Ф. ШОЛЬМОШИ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 18 февраля 1956 г.

Р е з ю м е

Применением катализатора осмиевого ангидрида удалось настолько ускорить реакцию феррицианида с арзенитом, что уже при относительно небольшой концентрации щелочи она стала подходящей для прямого определения феррицианида мышьяковистой кислотой. Разработанный метод — по сравнению с известными до сих пор методами — является более общим и удобным для обратного титрования феррицианида, не вступившего в процессе феррицианидных окислений в реакцию, причем, присутствующие различные продукты не мешают. Разработанный метод с успехом может применяться и для определения содержания феррицианида в феррицианидном осадке.

Frigyes Solymosi, Szeged, Beloiannisz tér 7.

ROLE OF HALOGEN ALUMINIUM ALCOHOLATES IN THE MEERWEIN–PONNDORF–VERLEY REDUCTION, V.*

REDUCTION OF α-OXIMINOKETONES

GY. GÁL, I. FÖLDESI and E. KRASZNAI

(Research Laboratory, United Pharmaceutical and Nutrition Factory, Budapest)

Received May 22, 1956**

The selective reduction of dioxo compounds according to MEERWEIN succeeds when one of the carbonyl groups is protected by conversion into the enol-etheric or acetalic form. On reducing phenylglyoxal dimethylacetal by aluminium isopropylate, mandelic aldehyde dimethylacetal is obtained in a 55% yield [1]. This method proved to be successfully applicable to the partial reduction of dioxo compounds pertaining to the series of sterane-skeleton compounds [2, 3].

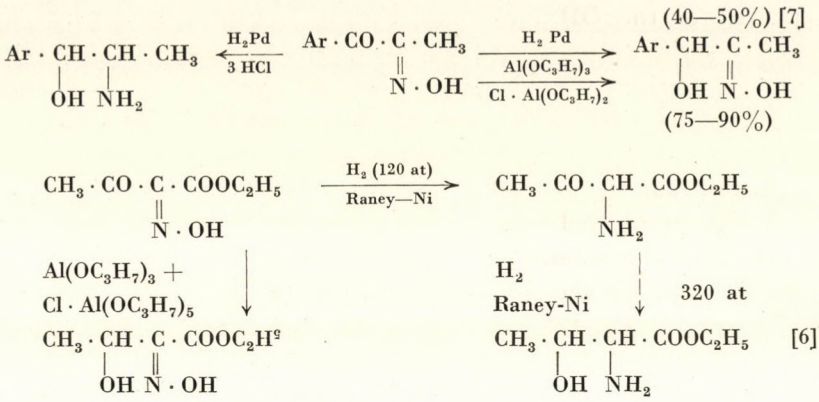
At the 2nd Congress of Hungarian Chemists (Budapest, November 1955) a short report had been presented on the investigations carried out in connection with the selective reduction of dioxo compounds. The reaction of aluminium alcoholate with the α-oximinoketones prepared readily and mostly in fair yields by isonitrosation of ketones, has so far not been studied. Subsequent to some successful tests conducted with a few model substances it appeared promising to evolve a method for the MEERWEIN reduction of α-oximino-ketones. This reduction makes possible the simple preparation of aliphatic, alicyclic and aromatic α-hydroxyketones, α, γ-dihydroxy-β-oxocompounds of their derivatives.

The catalytic reduction of α-oximinoketones affords, depending on the experimental conditions, α-aminoketones, α-amino alcohols, α-hydroxy-aldoximes and, respectively, α-hydroxy-ketoximes or heterocyclic compounds [4, 5].

It seems practical to classify α-oximinoketones in two groups on the basis of their behaviour when reduced by aluminium alkoxide. The first group comprises α-oximinoketones at which the solution of both stereo-isometric oximes proved to be impossible. Namely, one of the isomers of these compounds is unstable and thus cannot exist durably. Besides, isomers of this type convert into one another at extremely high rates, being in this way not separable in the course of our experiments. The α-oximinoketones of the aliphatic series (isonitroso methylethyl ketone, isonitroso methylpropyl

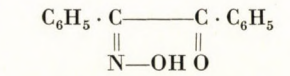
* Part IV: Acta Chim. Hung. **15**, 211 (1958).

** Presented June 14, 1957 by Z. CSŰRÖS.

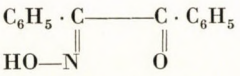


ketone, etc.) belong to this group. When treated with aluminium isopropylate and, respectively, with an adequate mixture of aluminium isopropylate and halogen aluminium isopropylate, these compounds can be reduced to the appropriate α-ketol oximes in fair yields.

At other oximinoketones, of which the *syn* and *anti* isomers can be isolated, appreciable differences were found in the reaction rates of isomers. As a model experiment, the reduction of isomers of benzil monoxime has been subjected to a thorough study.



β-benzil monoxime
(Configuration: *syn* benzoyl)
m. p. 113°



α-benzil monoxime
(Configuration: *anti*-benzoyl)
m. p. 140°

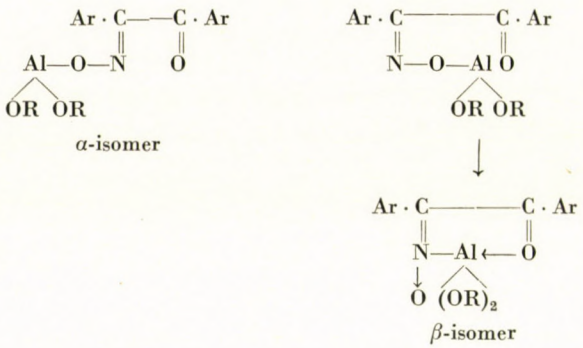
In reductions carried out at low temperatures (0—20°), depending on the nature of the solvent applied, the reaction rate of the α-isomer (of *anti* benzoyl configuration) was nearly the double of that of the β-isomer. The difference between reaction rates was the highest in reductions conducted in a carbon tetrachloride medium, whereas its minimum appeared in an isopropanolic solution. On converting isomeric oximes into O-acyl derivatives or practically into O-methylether and subsequently reducing these derivatives, differences between reaction rates decreased and it was possible to complete reduction, whilst in the case of oximes containing free OH-group, the reduction of β-isomers stopped at a conversion rate of 50—55%.

Researches into establishing the configuration of isomers of benzil monoxime, mainly results of determinations of the solubility curves in benzene of both stereoisomeric oximes and the quantitative correlations derived from these data, led TAYLOR and MARKS [8] to the conclusion that, owing to the appreciably better solubility of the β-isomer, physical properties

characteristic of the OH group disappeared since under favourable steric conditions (configuration : *syn* benzoyl) a coordinative bond (hydrogen bridge) forms between the H atom of the OH group and the donor atom.

Infrared absorption measurements carried out by HILBERT and co-workers [9] in solutions of benzil monoximes in carbon tetrachloride unequivocally proved that, at least in carbon tetrachloride solutions, a chelate structure cannot be attributed to the β-isomer, either, since this latter shows the absorption band characteristic of the OH group, as well.

The decreased reactivity of the carbonyl group of β-benzil monoxime observed at the MEERWEIN reduction may be ascribed to the capability of oxime, as a weak acid, of decomposing aluminium isopropylate. The interaction of oxime and aluminium isopropylate always applied in excess probably yields the diisopropoxy aluminate of the oxime which latter forms a stable five-membered chelate ring, due to the favourable steric position (*syn* benzoyl). The steric structure and electron distribution of the aluminium chelate produced are responsible for the reduced reactivity of the carbonyl group. In contrast to that, α-benzil monoxime, owing to its different structure, does not form an inner metal complex [10]. Therefore, its "free" carbonyl group may be readily reduced by aluminium isopropylate.



To demonstrate that metal chelates of α-oximinoketones of *syn*-acyl configuration cannot be actually reduced according to MEERWEIN, the cobalt chelate of β-benzil monoxime, a compound readily soluble in benzene, has been prepared and subjected to reduction by aluminium isopropylate. It was found that the carbonyl group built into the chelate ring is not reducible.

The experience that β-benzil monoxime is still reducible to a degree of 40—50% can be interpreted by understanding that two processes take place parallel to one another at measurable rates, namely : *a)* decomposition of aluminium isopropylate by the oxime to be reduced, and the formation of aluminium chelate, respectively, and *b)* the actual reduction of the carbonyl group. The nature of the solvent, the temperature and the concentration

applied at the reduction can more or less decide, which of the two processes will dominate.

At diketo oximines of the type $\begin{array}{l} R{-}CO{-}C{-}CO{-}R \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N{-}OH \end{array}$ the OH group is located, due to structural conditions, in a *syn* position to one of the carboxyl groups, whereas being *anti*-positioned to the oher carboxyl group. Subjecting compounds of this type to the conventional MEERWEIN reduction, the reaction proceeds to 60—70%, estimated on the basis of the quantity of acetone formed. It seems probable that the carbonyl group to which the OH group is *anti*-positioned is completely, the other carbonyl group, in turn, only partially reduced, due to the causes afore-mentioned.

Indeed, when the cobalt chelates of two model compounds : isonitroso acetylacetone and isonitroso dibenzoylmethane prepared by us were subjected to MEERWEIN reduction, only one of the carbonyl groups proved to be reducible, quite in accordance with expectations (quantities of acetone calculated for one carbonyl group being actually approximated to 97—100%).

Both carbonyl groups could be reduced by the modified MEERWEIN reduction when the solution of triketo monoxime to be reduced was slowly added to the hot solution of aluminium isopropylate and chloro-aluminium isopropylate in dry benzene. Chloro-aluminium isopropylate, by shifting the pH value of the reducing medium to acid regions [11], suppresses in the oxime the capability of decomposing aluminium isopropylate and thus, indirectly the formation of aluminium chelate. In this way, also the rate of reduction was raised. The slow addition of oxo-compound secured the stable low concentration of the latter. This method afforded 2,4-dihydroxypentanone-3-oxime and 1,3-dihydroxy-1,3-diphenyl-propanone-2-oxime, respectively, in fair yields, being also suitable for the conversion of diketo butyric ethylester α-oxime into β-hydroxy-α-oximino butyric ethylester in excellent yields.

On examining the reactions of the prepared α-hydroxy-oximino compounds it was found that compounds of the type $\begin{array}{l} R{-}CH{-}C{-}R' \\ \quad\;\; | \qquad\;\; \| \\ \quad\;\; OH \;\; N{-}OH \end{array}$, where R and R′ may be aromatic radicals, and R′, respectively, also a hydrogen atom, can be converted into phenylosazones by heating for several hours with 3 moles of phenylhydrazine in an acetic acid medium.

In the first step of the reaction, under cleavage of hydroxylamine, the phenylhydrazone of the α-hydroxy-oxocompound forms, converting later with two further moles of phenylhydrazine into osazone in the known manner :

$$\begin{array}{l} R{-}CH{-}C{-}R \\ \quad\;\; | \qquad\;\; \| \\ \quad\;\; OH \;\; N{-}OH \end{array} + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \longrightarrow \begin{array}{l} R{-}CH{-}C{-}R \\ \quad\;\; | \qquad\;\; \| \\ \quad\;\; OH \;\; N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array} + NH_2OH$$

β-Hydroxy-α-ketobutyric ethylester oxime showed a similar reaction with 3 moles of phenylhydrazine. However, attempts to isolate α, β-diketobutyric

ethylester diphenylhydrazone formed in the reaction failed, since under the experimental conditions applied, it immediately converted into 1-phenyl-3-methyl-4-phenylazo-pyrazolone-(5), under liberation of alcohol. The obtained product proved to be identical with the compound described by BOUVEAULT [12].

Experimental

Preparation of 1 *M* solutions of chloro- and, respectively, of bromo-aluminium isopropylate*

The solution of 204 g (1 mole) of distilled aluminium isopropylate in 1200 ml of dry benzene was measured into a three-necked, round-bottomed 2000 ml flask equipped with stirrer, gas introducing tube and $CaCl_2$-tube, then at +10°, under stirring, 36,5 g (1 mole) of dry

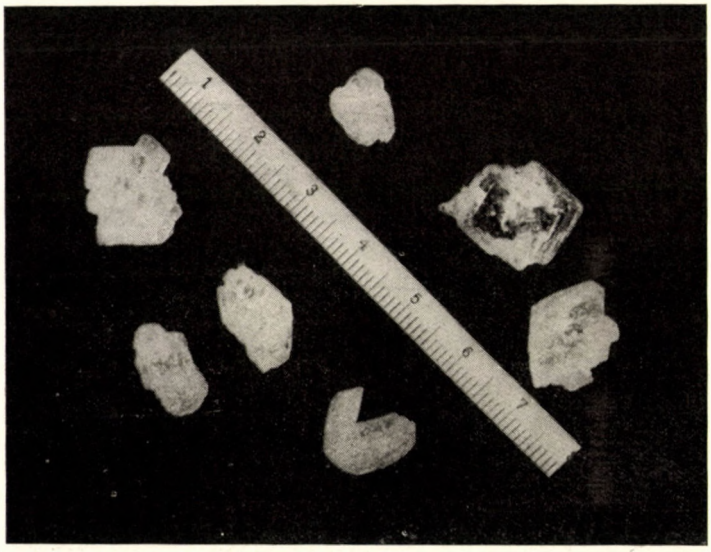


Fig. 1. Crystals of chloro-aluminium isopropylate, crystallized from a 1 *M* benzene solution, at 20° in 2 months. Scale: centimetres

gaseous HCl or 81 g (1 mole) of dry gaseous HBr introduced. Subsequently, about 350—400 ml of solvent was distilled off the colourless solution, in order to remove isopropylalcohol developed during the formation of chloro- and, respectively, of bromo-aluminium isopropylate. Initial b. p. of the benzene solution: 72° (benzene + isopropylalcohol azeotrop). B. p. after removing isopropylalcohol: 80°. Initial b. p. of the toluene solution 82°, end b. p. 110°. On cooling the residual solution to room temperature, it was completed with dry benzene and dry toluene, respectively, to 1000 ml. This quantity of liquid contained 180,5 g (1 mole) of chloro-aluminium isopropylate and 225 g (1 mole) of bromo-aluminium isopropylate, respectively.**

* It has been already earlier (at a lecture delivered at the 2nd Congress of Hungarian Chemists, Budapest, 1955) reported that halogen aluminium alcoholates can quantitavely be prepared by leading the calculated amount of the appropriate haloidohydrogen acid into a solution of aluminium alkoxide in a dry organic solvent.

** On leading dry gaseous haloid hydrogen acids into a solution of aluminium isopropylate in carbon tetrachloride or isopropylalcohol, the corresponding halogen aluminium isopropylates can be isolated in a crystalline form, in an excellent purity, in yields of 60 to 80%, due to their poorer solubility on the mentioned solvents.

Reduction of α- and β-benzil monoximes and their derivatives by aluminium isopropylate

Reduction methods

"*A*". The benzil monoxime (0,1 mole) or its derivative was added to the solution of 0,2 mole of aluminium isopropylate in a given amount of solvent (isopropylalcohol, benzene, carbon tetrachloride) in a flask equipped with a reflux condenser closed off with a $CaCl_2$-tube. On keeping the reaction mixture at a constant temperature, the quantity of acetone developed during reduction was determined in samples taken at regular intervals. During the investigations with smaller quantities of substances magnetic stirring was applied.

"*B*". The compound to be reduced was added to the solution of 0,15 mole of aluminium sopropylate and 0,05 mole of chloro-aluminium isopropylate, then processed as under "*A*".

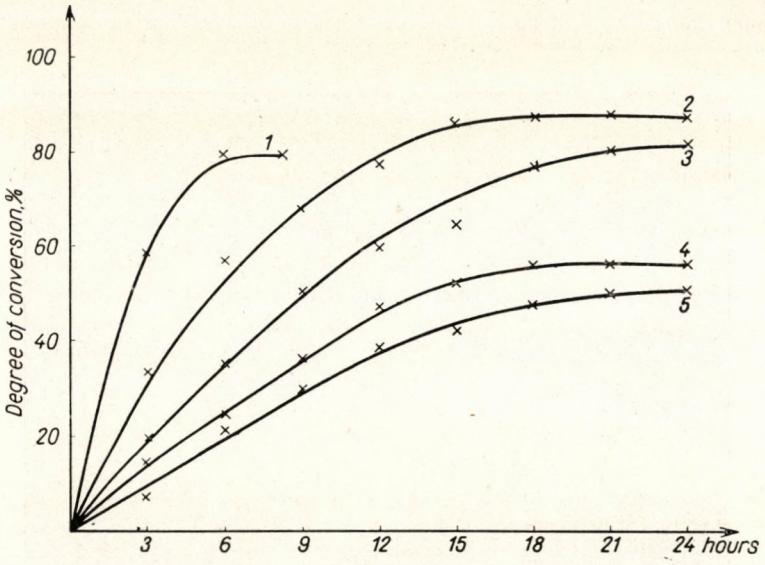


Fig. 2. Reaction rates of the reduction of benzil monoxime in a benzene solution at 25°C
1 : β-oxime (C), 2 : α-oxime (B), 3 : β-oxime (A), 4 : β-oxime (B) 5 : β-oxime (A)

"*C*". The solution of 0,5 mole of aluminium isopropylate in 1000 ml of benzene was mixed with 150 ml of a 1,0 *M* benzene solution of chloro-aluminium isopropylate, the mixture poured into a three-necked 2000 ml round-bottomed flask equipped with a calibrated dropping funnel and with a 40 cm Widmer-attachment, this latter being connected by a vapour tube, with a descending condenser leading to a calibrated receiver (using standard ground joints). The 1 *M* benzene solution of the compound to be reduced (0,3—0,5 mole) was slowly added at a steady rate for a period of 1—5 hours to the boiling benzene solution. The rate of distillation was adjusted so as to precisely distil the same quantity of liquid as dosed to the reaction mixture. The quantity of acetone distilled in the amount of solvent in unit time was determined.

Processing the reaction mixture

When the reaction was completed, the solvent was removed by distillation under reduced pressure, the viscous or semi-solid residue allowed to stand in air for 24 hours. During this period, unreacted aluminium isopropylate and freshly formed aluminium complex decomposed into a powderlike substance under the action of air moisture. On boiling the product with a fivefold amount of 96% ethanol for 4 × 30 minutes, evaporating the combined filtered ethanolic solutions under reduced pressure and removing the solvent by distillation the residue was refined by recrystallization or vacuum distillation, and identified.

Table I

Compound reduced	Technique	Solvent	Maximum conversion on basis of amount of acetone %	Isolated product and yield, %
α-Benzil monoxime	*A*	Benzene	80	α-Benzoinoxime, 68
α-Benzil monoxime	*B*	Benzene	86	α-Benzoinoxime, 74
β-Benzil monoxime	*A*	Benzene	50	β-Benzoinoxime, 35
β-Benzil monoxime	*B*	Benzene	55	β-Benzoinoxime, 38
β-Benzil monoxime	*A*	Isopropyl-alcohol	58	β-Benzoinoxime, 42
β-Benzil monoxime	*B*	Isopropyl-alcohol	66	β-Benzoinoxime, 45
β-Benzil monoxime	*A*	Carbon tetra-chloride	42	β-Benzoinoxime, 28
β-Benzil monoxime	*B*	Carbon tetra-chloride	50	β-Benzoinoxime, 33
α-Benzil monoxime-O-methylether	*A*	Benzene	75	(*)
	B	Benzene	83	
β-Benzil monoxime O-methylether	*A*	Benzene	70	
	B	Benzene	78	

* Reduction of α- and β-benzil monoxime-O-methylethers afforded a viscous oil not isolable in crystalline form, whereas the reaction of the α-isomer in a pyridine solution with benzoyl chloride yielded α-benzoinoxime-O-methylether benzoate which could be readily isolated and gave, on recrystallization from ethanol, white prisms of m. p. 89°.

$C_{22}H_{19}O_3N$ (345,4) Calcd. C 76,50 ; H 5,54 ; N 4,05. Found C 76,89 ; H 5,46 ; N 3,92%.

On reducing α- and β-benzil monoxime acetates and benzoates, respectively, a cleavage of the acyl group took place during the reaction conditions and in each case the appropriate benzoinoxime was isolated.

Reduction of diacetyl monoxime (I), technique *C*

The solution of 67 g (0,66 mole) of **I** (prepared according to 13, m. p. 76°) in 600 ml of benzene was slowly added in a period of 4 hours to the boiling mixture of a solution of 204 g (1 mole) aluminium isopropylate in 1000 ml of benzene and 300 ml of a 1 *M* benzene solution of chloro-aluminium isopropylate. The quantity of acetone distilling from the solvent ranged 24,6 g (65% of the calculated amount). The reaction mixture was processed as previously described. Yield 39 g (58%) of acetoinoxime (**II**) of b. p. 6 mm 102°.

Reaction of **II** with an aqueous solution of copper acetate afforded a dark green copper compound insoluble in water, decomposing under the action of acids and yielding with ammonia a dark blue solution [14].

Reaction of acetoinoxime with phenylhydrazine

On dissolving 5,15 g (0,05 mole) of **II** in 50 ml of acetic acid, adding 19,5 g (0,18 mole) of phenylhydrazine (freshly distilled, m. p. 23°), refluxing the mixture for 5 hours, distilling about 30 ml of acetic acid under reduced pressure, the phenylosazone precipitated when cooled was filtered and recrystallized from glacial acetic acid. Needle crystals, m. p. 244° (under decomposition), in accordance with the value given by BALCOM [15].

Reduction of α-oximino acetophenone (III), technique *B*

A solution of 81,6 g (0,4 mole) of aluminium isopropylate in 500 ml of isopropylalcohol was treated with 100 ml of a 1 *M* benzene solution of chloro-aluminium isopropylate and 29,8 g (0,2 mole) of **III** (m. p. 128°, according to 16). On heating the mixture to 50°, the quantity of acetone found after 5 hours ranged 10,2 g (88%). The solvent was removed by distilling the light green reaction mixture under reduced pressure, the residue being processed as under a previous heading, to yield 25 g (84%) of mandelic aldehyde oxime (**IV**). On recrystallization from a mixture of ethylacetate and petroleum ether, then from benzene, long white needles of m. p. 89° were obtained.

$C_8H_9O_2N$ (151,2). Calcd. C 63,54; H 6,00; N 9,26. Found C 63,74; H 6,47; N 9,20%.

RINKES [17], on preparing mandelic aldehyde by the decomposition of dihydroxy dihydrostyryl urethane by sulphuric acid, found the m. p. of **IV** to be 158°.

Hydrolysis of mandelic aldehyde oxime

The solution of 7,55 g (0,05 mole) of **IV** in a mixture of 80 ml of 1,0 *N* sulphuric acid and 10 ml of a 30% solution of formaldehyde was subjected to steam distillation, the distillate extracted with ether, the combined ethereal solutions washed with water, dried over sodium sulphate and distilled. The residue quickly crystallizes to yield 3,8 g of benzoyl carbinol. On recrystallizing from a mixture of dry ethanol and petroleum ether, m. p. 86°. EVANS and PARKINSON [18] also obtained benzoyl carbinol when hydrolysing mandelic aldehyde diethyl acetal.

Reaction of mandelic aldehyde oxime with phenylhydrazine

The mixture of a solution of 7,55 g (0,55 mole) of **IV** in 50 ml of acetic acid and 19,5 g (0,18 mole) of phenolhydrazine were refluxed for 5 hours, acetic acid distilled under reduced pressure, the residue mixed with water, the precipitating oily substance allowed to stand in an ice box, overnight, the solidified mass filtered and recrystallized from ethanol to yield 3,8 g of phenylglyoxal phenylosazone, m. p. 152°, in accordance with the value given by WEYGAND [19].

Some other α-oximino aralkyl ketones were similarly subjected to reduction. The results are presented in Table II.

Table II

Compound reduced	Technique, duration, temperature	Product obtained,and m. p., °C	Yield, %
α-Oximino propiophenone [16]	*B*, 3 hrs., 50°	Phenyl accetyl carbinol oxime, 112	90 [7]
α-Oximino butyrophenone [7]	*B*, 5 hrs., 50°	Phenyl propionyl carbinol oxime, 97	76
α-Oximino valerophenone [7]	*B*, 5 hrs., 50°	Phenyl valeryl carbinol oxime, 96	82

Preparation of phenylacetyl carbinol without isolating the oxime

On reducing α-oximino propiopherone in a benzene solution by technique *B*, the end of reduction was determined on the basis of the quantity of acetone formed, then the reaction mixture, without removing the solvent by distillation, decomposed by 20% sulphuric acid under ice cooling and the liquid subjected to steam distillation. Separating the benzene phase of the distillate, the aqueous phase was shaken with 3 × 100 ml of benzene, the combined benzen. solutions dried, benzene removed by distillation and the residue subjected, under reduced pressure, to fractionation to afford phenylacetyl carbinol in 87% yield, b. p. 10 mm 142—143°

Reduction of 3-oximino-2,4-pentane-dione (V), technique *C*

The solution of 32,4 g (0,25 mole) of **V** (m. p. 75° [20]) in 150 ml of benzene was slowly added during a period of 2 hours to the boiling mixture of 124 g of aluminium isopropylate in 800 ml of dry benzene and 200 ml of a 1 *M* benzene solution of chloro-aluminium isopropylate. The reduction was completed in 4 hours. On processing the reaction mixture as previously described, yield 26,0 g (80%) of 2,4-dihydroxy pentanone-3-oxime. Recrystallization from ethyl acetate afforded white needles, m. p. 129°.

$C_5H_{11}O_3N$ (133,15). Calcd. C 45,10 ; H 8,33 ; N 10,52. Found C 45,26 ; H 8,53 ; N 10,72%.

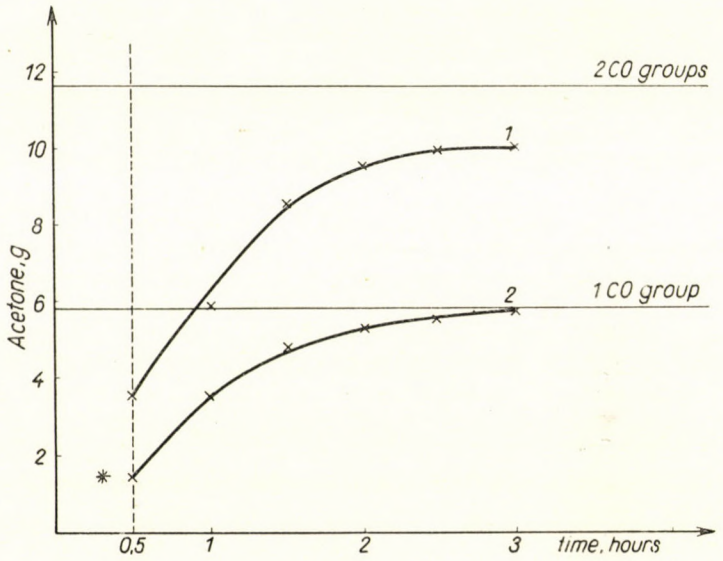


Fig. 3. Reaction rates of the reduction of **V** and **VI**
* Moment of addition ; curve 1 : compound **V** ; curve 2 : compound **VI**

Preparation of the cobalt chelate of V (VI)

The mixture of a solution of 32,4 g (0,25 mole) of **V** in 100 ml of distilled water, and 64,7 g of the filtered solution of $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ in 100 ml of water was treated, under stirring, with a solution of 70 g of $CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$ in 150 ml of water, the mixture allowed to stand for a few hours, the reddish brown precipitate filtered, washed with water, dried in desiccator to yield 27,3 g of product readily soluble in benzene.

$C_{10}H_{12}O_6N_2Co$ (315,15) Calcd. Co 18,70. Found Co 18,25%. m. p. 160° [21].

Reaction rates of the reduction of V and VI, technique *C*

Measured : 0,1 mole of **V** and 0,05 mole of **VI**, respectively, and dissolved in 150 ml of dry benzene.

0,3 mole of aluminium isopropylate in 500 ml of benzene and 180 ml of a 1 *M* benzene solution of chloro-aluminium isopropylate.

Period for addition of solutions of **V** and **VI**, respectively : 30 minutes.

Rate of distillation 50 ml/30 minutes.

Quantities of acetone calculated :

0,1 mole of **V**, 5,8 g to one CO group

0,05 mole of **VI**, 5,8 g to two CO groups

(One Co atom linking two molecules of 3-oximino-2,4-pentane-dione)

Reduction of 2-oximino-1,3-diphenyl-1,3-propane dione (VII)

a) *Preparation of VII*

The solution of 67,2 g (0,3 mole) of dibenzoyl methane [22] in 350 ml of acetic acid was mixed, during stirring, in about 30 minutes with the solution of 21,5 g (0,31 mole) of sodium nitrite in 35 ml of water. Cooling by ice water was applied to keep the temperature of the reaction mixture below +15°. After adding the nitrite solution, stirring was continued for 2 hours, then the reaction mixture diluted with 700 ml of water, the precipitating **VII** filtered, washed with water until perfectly free of acid, dried in air and recrystallized from a mixture of chloroform and petroleum ether to yield 72 g (95%) of pure **VII**, m. p. 146°.

On isonitrozation of dibenzoyl methane by amyl nitrite in a chloroform medium, DE NEUFVILLE [23] stated a yield of 80%.

b) *Reduction of VII*

Reduction of **VII** was carried out quite analogously to that of **V** by technique *C*. Yield 67% of 2-oximino-1,3-diphenyl-1,3-propane-diol. Recrystallization from a mixture of ethyl-acetate and petroleum ether afforded white crystal needles of m. p. 151°.

$C_{15}H_{15}O_3N$ (257,27). Calcd. C 70,02; H 5,88; N 5,44. Found C 70,23; H 5,82; N 5,61%.

Reduction of α-oximino acetoacetic ester (VIII)

VIII was reduced by technique *C* as described in the reduction of **V**. The duration of reduction ranged 5,5 hours. Processing 1 mole (159 g) of **VIII** of m. p. 57° [24] gave 130 g of reddish brown viscous oil which when subjected to fractionation under reduced pressure yielded 108 g (67,5%) of α-oximino-β-hydroxybutyric ethylester (**IX**), b. p. 2,5 mm 128—132° (at first distillation), b. p. 1 mm 122° (at second distillation, a light yellowish oil).

$C_6H_{11}O_4N$ (161,16). Calcd. C 44,71; H 6,88; N 8,69. Found C 45,87; H 7,63; N 7,92%.*

Reaction of α-oximino-β-hydroxybutyric ethylester with phenylhydrazine

The mixture of a solution of 16,1 g (0,1 mole) of **IX** in 100 ml of acetic acid and 34,5 g (0,32 mole) of phenylhydrazine was boiled for 6 hours, acetic acid removed by distillation under reduced pressure, the reddish brown residue treated with 50 ml of a 2 : 1 mixture of ethanol : petroleum ether, allowed to stand overnight, the red crystals filtered and recrystallized from a mixture of ethanol and acetic acid. Yield 11,2 g of flame-red crystals of 1-phenyl-3-methyl-4-phenylazopyrazolone-(5), m. p. 155° [12].

The authors express their thanks to Mrs. ÉVA FODOR for carrying out microanalyses (Institute of Organic Chemistry, University, Szeged).

SUMMARY

Reactions of α-oximinoketones with aluminium isopropylate has been subjected to a thorough study. It was found that oximinoketones, the *syn* and *anti* isomers of which cannot separately be isolated, are homogeneously reducible to α-hydroxy-aldoximes and α-hydroxy-ketoximes, respectively. Compounds, in turn, the isomers of which are readily isolated, behave differently during reduction. Oximes are capable of decomposing aluminium alcoholate, the isomers of *syn*-acyl configuration forming an inner metal chelate. The carbonyl group participating in building up the chelate network proved to be not reducible by aluminium isopropylate. On applying the modified MEERWEIN reduction, chelate formation could be suppressed to a minimum degree, thus facilitating the reduction of α-oximino ketones of *syn*-acyl configuration. By this method, two new dihydroxy-acetone derivatives were produced : 2-oximino-1,3-dimethyl-1,3- propane-diol and 2-oximino-1,3-diphenyl-1,3-propane-diol, further, by reducing α-oximino acetoacetic ester, also α-hydroximino-β-hydroxybutyric ethylester.

α-Hydroxy-oximino compounds could be converted into the corresponding phenyl osazones by treatment with 3 moles of phenylhydrazine.

* Treatment with an aqueous solution of copper acetate yielded a copper compound showing properties characteristic of α-oximinoketones [14].

LITERATURE

1. R. ADAMS : Org. Reactions, Vol. II. (John Wiley & Sons, New York) 1944 pp. 183.
2. SCHINDLER, FREY, REICHSTEIN : Helv. Chim. Acta **24**, 260 (1941).
3. STODOLA, KENDELL : J. Org. Chem. **6**, 839 (1941).
4. ADKINS, SHRIMER : Gilman, Org. Chemistry, Vol. I. (John Wiley & Sons, New York) 1943 pp. 807.
5. MCELVAIN, RICHARDSON : Biochem. J. **33**, 45 (1939).
6. ADKINS, REEVE : J. Am. Chem. Soc. **60**, 1328 (1938).
7. HARTUNG : J. Am. Chem. Soc. **50**, 3370 (1931).
   HARTUNG, MUNCH : ibid. **51**, 2262 (1929).
   HARTUNG, MUNCH, DECKERT, CROSSLEY : ibid. **52**, 3317 (1930).
8. T. W. TAYLOR, M. S. MARKS : J. Chem. Soc. **1930**, 2302.
9. G. E. HILBERT, O. R. WULF, S. HENDRICKS, U. LIDDEL : J. Am. Chem. Soc. **58**, 548 (1936).
10. MEISENHEIMER, THEILACKER in FREUDENBERG : Stereochemie. (Deuticke, Leipzig, Wien) 1933, pp. 1039.
11. GY. GÁL, G. TOKÁR, I. SIMONYI : Magy. Kém. Folyóirat **61**, 268 (1955).
12. BOUVEAULT, WAHL : Bull. soc. chim. France [3], **33**, 481 and 490 (1905).
13. KALISCHER : Ber. **28**, 1513 (1895).
14. FEIGL, SICHER, SINGER : Ber. **58**, 2296, 2299 (1925).
15. BALCOM : J. Am. Chem. Soc. **39**, 315 (1917).
16. CLAISEN, MANASSE : Ber. **20**, 2194 (1887).
17. A. DORNOW, H. THEIDEL : Ber. **88**, 1267 (1955).

17a RINKES : Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**, 709 (1920).

18. EVANS, PARKINSON : J. Am. Chem. Soc. **35**, 1773 (1913).
19. WEYGAND : Ann., **459**, 121 (1927).
20. WULF, BOCK, LORENTZ, TRAPPE : Ann. **325**, 134 (1902).
21. TAYLOR, ENBANKS : J. Chem. Soc. **1926**, 2823.
22. Org. Synth., Coll. Vol. I. 205 (1951).
23. R. DE NEUFVILLE, H. PECHMANN : **23**, 3378 (1890).

23a M. C. REBSTOCK : J. Am. Chem. Soc. **73**, 3671 (1951).

24. BOUVEAULT, WAHL : Bull. soc. chim. France [3] **31**, 675 (1904).

ÜBER DIE ROLLE DER HALOGENALUMINIUMALKOHOLATE BEI DER MEERWEIN—PONNDORF—VERLEYSCHEN REDUKTION, V.

Über die Reduktion von β-Oximinoketonen

GY. GÁL, I. FÖLDESI und E. KRASZNAI

(Forschungslaboratorium der Vereinigten Arzneimittel- und Nahrungsmittelfabrik, Budapest)

Eingegangen am 22. Mai 1956

Zusammenfassung

Verfasser untersuchten die Reaktionen der α-Oximinoketone, die unter Einwirkung von Aluminiumalkoxyd vor sich gehen. Sie stellten fest, daß jene Oximinoketone, bei welchen die syn- und anti-Isomere nicht gesondert isolierbar sind, eintheitlich in α-Oxy-aldoxime, bzw. α-Oxy-ketoxime reduzierbar sind. Bei jenen Verbindungen jedoch, bei denen die beiden Stereoisomere isoliert werden können, sind die einzelnen Isomere nicht gleichartig reduzierbar. Die Oxime sind imstande das Aluminiumalkoholat zu spalten und die über syn-Acyl Konfiguration verfügenden Isomere bilden innere Metallkomplexe. Die am Aufbau der Chelatstruktur teilnehmende CO-Gruppe kann mit Aluminiumalkoholat nicht reduziert werden. Die Chelatbildung konnte mit der modifizierten MEERWEIN-Reduktion auf das Minimum herabgesetzt werden und so wurde die Reduktion der über syn-Acyl Konfiguration verfügenden α-Oximinoketone ermöglicht. Mit diesem Verfahren stellten Verfasser als neue Verbindung zwei Dioxyaceton-Derivate dar, u. zw. das 2-Oximino-1,3-dimetil-1,3-propandiol und das 2-Oximino-1 3-diphenyl-1,3-propandiol sowie mit der Reduktion des α-Oximinoacetoessigesters den α-Oximino-β-oxybuttersäureäthylester.

Die α-Oxy-oximinoverbindungen konnten mit 3 Molekülen Phenylhydrazin in Phenylosazone verwandelt werden.

РОЛЬ ГАЛОИДОАЛКОГОЛЯТОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕТОДОМ МЕРВЕЙНА—ПОНДОРФА—ВЕРЛИ, V.

Восстановление α-оксиминокетонов

ДЬ. ГАЛ, И. ФЁЛЬДЕШИ и Э. КРАСНАИ

(Исследовательская лаборатория объединенного завода фармацевтических препаратов и питательных концентратов, г. Будапешт)

Поступило 22 мая 1956 г.

Р е з ю м е

Авторы изучали реакции α-оксиминокетонов, происходящие под действием изопропилата алюминия. Установили, что оксиминокетоны, син- и анти-изомеры которых не изолируемы друг от друга, восстанавливаются ровным образом в α-окси-альдоксимы или α-окси-кетоксимы. Изомеры же тех соединений, у которых два изомера отделимы, в процессе восстановления обнаруживают различное поведение. Оксимы способны разлагать алкоголят алюминия, при чем изомеры, обладающие конфигурацией син-ацил, образуют внутренние комплексы с металлом. Участвующая в построении структуры келата группировка CO не восстанавливается изопропилатом алюминия. Образование келата удалось понизить на минимум применением видоизмененного метода восстановления Мервейна, и таким образом стало возможным восстановление α-оксиминокетонов конфигурации син-ацил. С помощью данного приема авторам удалось получить два новых производных диоксиацетона: 2-оксимино-1,3-диметил-1,3-пропандиол и 2-оксимино-1,3-дифенил-1,3-пропандиол, а путем восстановления α-оксиминоацетуксусного эфира — этиловый эфир α-оксимино-β-оксимасляной кислоты.

Соединения α-окси-оксимино при действии 3 молей фенилгидразина превращаются в соответствующие фенилосасоны.

György Gál, 134 MorrisAve., Summit, N. J., USA.
István Földesi, Budapest, XI. Budafoki út 38.
Mrs. Edit Krasznai, Budapest, X. Keresztúri út 30.

INHIBITION OF THE FADING OF DYES, II.*

Z. HAJÓS and J. FODOR

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received November 5, 1954. Amended text received June 30, 1956**

In an earlier communication [1], results of our studies on the inhibition of the fading of "benzopurpurin 4B" in a medium of distilled water at an alkaline pH value in ultraviolet light carried out by using a Pulfrich photometer were disclosed. It was found that a great number of chemicals known as inhibitors of autoxidation processes reduced the rate of fading whereas other substances definitely used for the inhibition of fading, proved to act as inhibitors in the autoxidation of benzaldehyde. Accordingly, the presumption appeared to be justified that certain correlations may exist between autoxidation processes and the fading of dyes, and that, whilst the latter is not supposed to be in every case an autoxidation (or exclusively an autoxidation process) the mechanism of inhibition can be identical or at least similar.

In the discussed processes the existence of reaction chains should be presumed, according to CHRISTIANSEN [2], as the principal reaction is often inhibited by traces of alien substances which breakdown reaction chains or inhibit their formation. The presumption of CHRISTIANSEN was confirmed by BÄCKSTRÖM [2], further by BÄCKSTRÖM and ALYEA [2]. In the presumed chain reactions the inhibitor has, according to RIECHE [3], a double role,

1. displacing the excess energy of the reacting substance (chain carrier) without any chemical conversion of the inhibitor,

2. transferring the excitation energy of chain carrier to the inhibitor, combined with a chemical conversion of the latter.

The various types of "naphthol AS" dyes applied as inhibitors for the fading of "benzopurpurin 4B" showed various degrees of fluorescence in a medium of distilled water at an alkaline pH value in an ultraviolet light. An attempt was made to combine this observation with the afore-mentioned statements by RIECHE. Therefore, measurements of fluorescence were conducted with 11 types of "naphthol AS" dyes applied as inhibitors of fading.

Solutions were prepared as described in our earlier communication [1] (by dissolving 0,001 g of "naphthol AS" in 200 ml of 0,01 *N* sodium hydroxide) and applying a solution of 0,001 g of fluoresceine in 500 ml of distilled water as a reference liquid. Measurements were carried out in a Pulfrich photometer adapted to fluorometry, using an analytical quartz lamp, applying colour filter S_{12}. The reference liquid was placed in the right cuvette, the test solution

*Part I.: Acta Chim. Hung. 7, 117 (1955).

**Presented June 28, 1957 by Z. CSŰRÖS.

in the left one. On adjusting the left-side measuring disk to 100, the right disk was turned until both fields showed the same lucidity. Table I shows values read on the right hand disk (F), indicating the relative intensity of fluorescence of the examined samples, with respect to the standard solution of fluoresceine. Values of inhibition effect (i) were calculated from mean fading data given in our earlier paper [1], on the basis of the formula "$i = 100 - a$, where a is the mean value of fading". In the case of higher values, the inhibition effect is stronger. With two types of dyes, namely ("naphthol AS—SR" and "naphthol AS—LB") no measurements could be conducted as, in contrast to the other dyes, fluorescences appeared in the blue region which could not be compensated by available colour filters.

It appears from the data of measurements that a definite correlation exists between fluorescence and inhibitor action of compounds, in that stronger fluorescence generally combines with an increased inhibitor action. In the case of "naphthol AS" dyes applied in our experiments, this means that inhibition activity appears at fluorescence values about 80. In our tests compounds with fluorescence values below 65 were rather inefficient in the inhibition of fading.

Accordingly, fluorescence should be one of the factors considered when selecting inhibitors of fading. Presumably in substances of stronger fluorescence there exists a greater possibility of accepting the excess energy belonging to the excited molecule of the substrate.

In further studies on the inhibitor action of types of "naphthol AS" dyes, their absorption spectra were established, with the exception of "naphthol AS—SG", which could not be investigated, due to its poor solubility. Fading was examined in ultraviolet light, therefore spectra were established in the domain of 2400—3900 Å. This interval of wavelengths was chosen as, according to the investigations of VAVILOV and GALANIN [4], lightfastness is in the first place affected by the shorter wavelengths, up to 3200 Å.

Similarly to inhibition tests and fluorescence measurements, naphthol dyes were dissolved in 0,01 N sodium hydroxide, and absorptiometric measurements carried out immediately after preparing the solutions. Results are disclosed in Figs. 1 and 2, further in Table I. Subsequently, areas surrounded by absorption curves were measured in the domain of 2400—3900 A, making use of a planimeter (Coradi make, Zürich). From the obtained data, considering the concentration values, the relative light absorptions (A) of the single "naphthol AS" dyes were calculated.

Table I

Name of compound	Inhibitor action i	Fluorescence, F	Light absorption at 2400—3900 Å A	$F.\ A$
1. Naphthol AS—OL	95,4	80	7291,6	583300
2. Naphthol AS—RL	91,4	81	7200,0	583200
3. Naphthol AS—LB	87,4	—	4571,4	—
4. Naphthol AS—ITR	87,0	78	6739,0	524300
5. Naphthol AS—LT	84,0	84	6600,0	554400
6. Naphthol AS	77,7	64	7872,5	503800
7. Naphthol AS—SR	77,4	—	5686,2	—
8. Naphthol AS—SG	76,9	14	—	—
9. Naphthol AS—SW	73,7	38	7291,6	274650
10. Naphthol AS—BO	71,0	34	5950,4	207000
11. Naphthol AS—TR	62,4	65	6361,8	369600

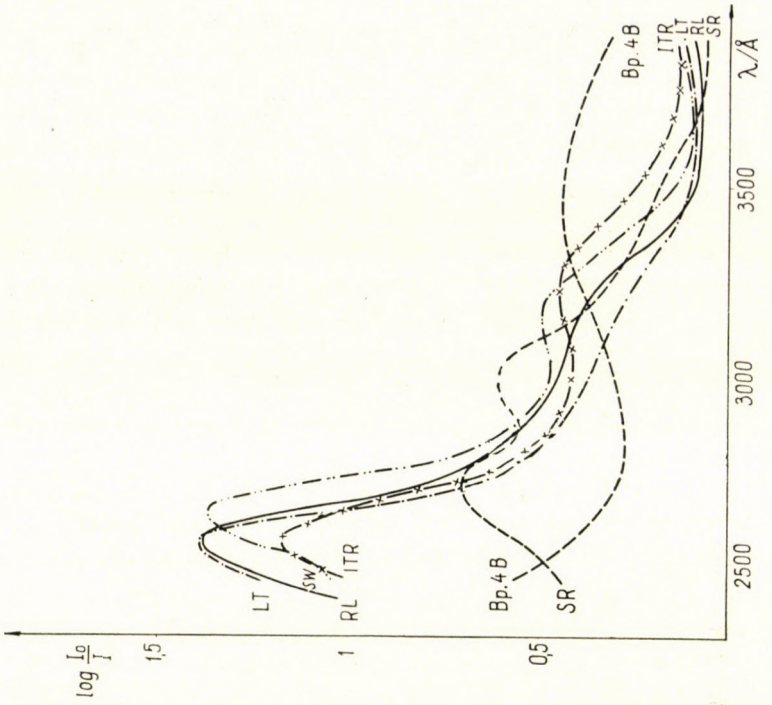

log I0/I
1,5
1
0,5
LT
SW
ITR
RL
Bp.4B
SR
Bp.4B
ITR
LT
RL
SR
2500
3000
3500
λ/Å

Fig. 2

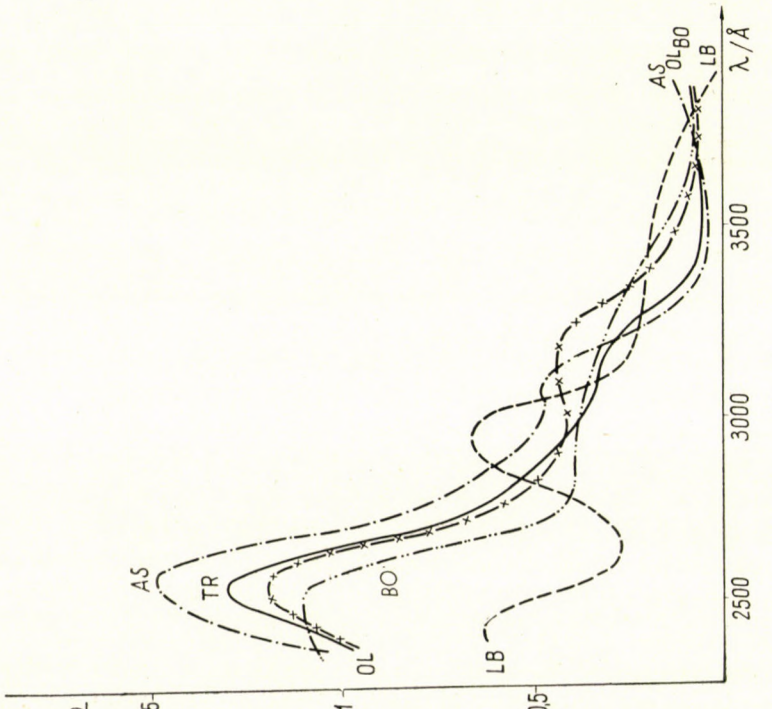

log I0/I
1,5
1
0,5
AS
TR
BO
OL
LB
AS
OL
BO
LB
2500
3000
3500
λ/Å

Fig. 1

When testing it was found that inhibitors of good quality yield greater areas. Accordingly, the correlation of light absorption with the capability of inhibition of fading may be interpreted by presuming that inhibitors as optical filters protect dyes. Thus, derivatives possessing stronger absorption power (showing greater areas in the test curves) have increased inhibitor effects, with the exception of "naphthol AS", "naphthol AS—SW" and "naphthol AS—LB". Both former compounds as inhibitors were less active, although showing an appreciable light absorption. The explanation of this phenomenon will be later discussed, in connection with correlations of light absorption, fluorescence and inhibitor action. On the contrary "naphthol AS—LB", whilst showing a relatively low light absorption, proved to be a potent inhibitor, possibly due to some other factor as *e. g.* fluorescence. As previously mentioned, attempts to measure fluorescence failed in this compound.

On the basis of the afore-mentioned measurements, the correlation of light absorption, fluorescence and inhibitor action was examined in detail. It was presumed that absorption in the ultraviolet more or less eliminates radiations harmful to dyes, and a secondary radiation manifesting itself as fluorescence falls, according to the STOKES law [5], to a spectral region of a lower frequency where no fading effect exists. On comparing values of light absorption and fluorescence it appeared that, in general, higher light absorption results in a stronger fluorescence, although in certain cases ("naphthol AS", "naphthol AS—SW") high light absorptions and relatively poor fluorescences were observed. However, at the same time these latter compounds proved to be weaker inhibitors. The presumption seemed to be justified that in these compounds the surplus of fluorescence expected on the basis of absorption values mostly appears in the ultraviolet region of fading action. However, we were unable to measure this secondary radiation by our method. Establishing a fluorescence spectrum would be necessary to clear up this problem.

Accordingly, a correlation of a more complex nature should be presumed between inhibitor action and fluorescence, and light absorption, respectively. On the basis of the present experiments it appears that

$$i = \mathrm{f}(x), \text{ and}$$

$$x = F \,.\, A$$

where i is the rate of inhibitor action, F the fluorescence value and A the light absorption data.

It can be seen from Fig. 3 and Table I that the inhibitor action of "naphthol AS" dyes of $F \,.\, A$ values up to about 500 000 range rather near

to one another. With increasing $F.A$ values a slow rise of inhibitor effect is observable in this region. From here on, however, the curve sharply bends upwards, indicating that, at higher values of $F.A$, a relatively smaller rise in fluorescence or absorption may result in an appreciable increase of inhibitor effect. The shape of the curve refers to a nearly logarithmic correlation,

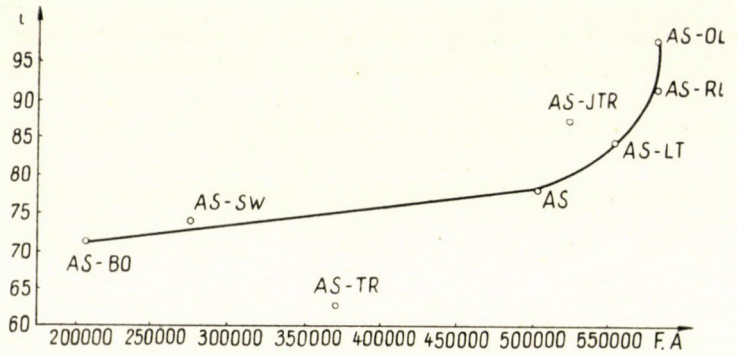


Fig. 3

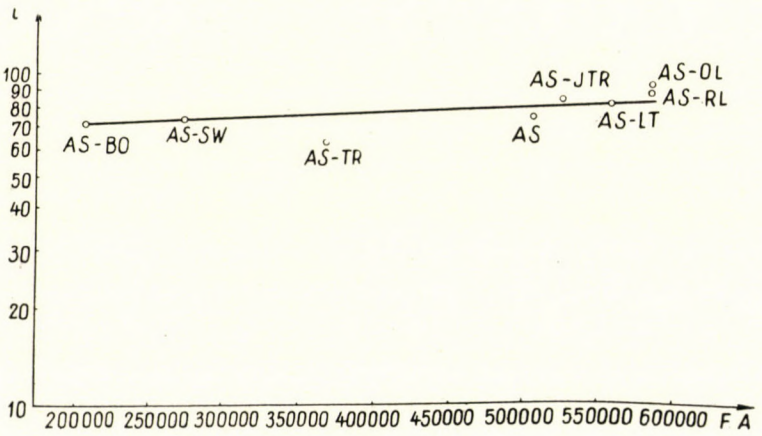
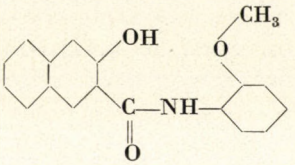


Fig. 4

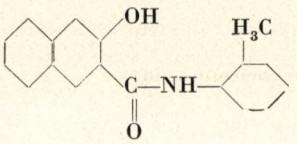
as disclosed in Fig. 4 (the value of "naphthol AS—TR" representing a deviating point). Good inhibitors appear in the domain above 500 000, whereas the poor ones, in the $F.A$ domain below the former.

In connection with the inhibitor effect of "naphthol AS" dyes, the essential role of the substituent of ortho position with respect to the carbon imide group in the anilide portion has already been emphasized in our earlier communication [1]. Namely, the maximum inhibition was observed with

"naphthol AS—OL" of structure **I**, the poorest inhibition being shown, in turn, of "naphthol AS—TR" of structure **II**.

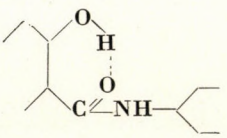


I

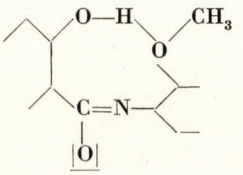


II

The results are in fair accordance with the observations of LÖWENFELD [6] who found on investigating the stability of "naphthol AS" dyes, that derivatives where the enolisation of the carbon imide group is impeded are sensitive against the action of air or atmospheric carbon dioxide, respectively. Namely, structure **III** forms in these cases. When, however, in the anilide portion, a group is in an ortho position with respect to the carbon imide group capable of an interaction with the phenolic hydroxyl, no hindrance of the development of an enolic structure exists, and a stable derivative forms (compound of structure **IV**).



III



IV

In the case of "naphthol AS—OL" structure **IV**, whereas with "naphthol AS—TR" structure **III** forms, since no interaction is possible. A correlation of this nature was observed, in addition to the extreme cases mentioned, also with other types of "naphthol AS" dyes. Accordingly, the activity of "naphthol AS" dyes used for the inhibition of fading is determined in the first place by their sensitivity to air and atmospheric carbon dioxide, respectively. Derivatives sensitive to carbon dioxide, with a steric hindrance to the enolisation of their carbon imide group, are obviously less efficient as inhibitors.

However, not only "naphthol AS" dyes but also a number of other compounds were applied as inhibitors of the fading of "benzopurpurin 4B" in the present experiments. It has been attempted to interpret the differences observed in their inhibitor action. Therefore, the dipole moments of some inhibitors applied in our tests were considered in such cases when compounds structurally closely related were examined. Correlations between inhibitor action and dipole moment of compounds are disclosed in Table II.

Table II

Name of compound	Inhibitor action i	Dipole moment μ
a) o-Oxybenzoic acid	91,9	2,36 (calcd.)
m-Oxybenzoic acid	89,1	1,48 (calcd.)
p-Oxybenzoic acid	79,4	0,70 (calcd.)
b) β-Naphthol	88,6	1,3 ; 1,5
α-Naphthol	87,3	1,0 ; 1,4
c) p-Anisidine	79,0	1,8 ; 1,87
o-Anisidine	73,9	1,46 ; 1,5
d) Pyrocatechol	88,0	2,94 (calcd.)
Resorcinol	78,5	1,70 (calcd.)
Hydroquinone	(deviating value) 81,4	> 0

Values of dipole moment were taken from "Physikalisch-Chemische Tabellen" by LANDOLT—BÖRNSTEIN, calculations being carried out by the vectorial summation of the moments of substitution groups with the use of the formula [7]

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\,\mu_1\,\mu_2 \cos\Theta}$$

where μ_1 and μ_2 are the moments of substitution groups and Θ the angle between the sides of dipole moments.

It appeared that higher dipole moments, *i. e.* higher ionic activation of inhibitors result in increased inhibitor actions. However, this only holds from a structural point of view in series of compounds closely related, different groups of compounds being incomparable.

Thanks are due to Dr. GYÖRGY VARSÁNYI (Institute of Physical Chemistry, Technical University, Budapest) for establishing absorption spectra.

SUMMARY

1. With the purpose of interpreting the inhibitor action of various types of "naphthol AS" dyes applied in our earlier tests [1] as inhibitors of the fading of "benzopurpurin 4B", the fluorescences were measured and the ultraviolet absorption spectra established. The results in general proved that higher fluorescences and higher light absorptions, respectively, are connected with stronger inhibitor effects, provided that the secondary radiation appearing as fluorescence does not belong to a wave-length region detrimental to dyes.

2. On the basis of experimental results, the nearly logarithmic equation

$$i = \mathrm{f}\,(F.\,A)$$

was evolved for "naphthol AS" dyes, where i is the rate of inhibitor action, F the fluorescence and A the light absorption. Good inhibitors appear in the domain above 500 000, poor ones in the $F \cdot A$ domain below the former one.

3. It was found that one of the essential factors of the inhibitor action of "naphthol AS" dyes is their sensitivity to the effect of air and atmospheric carbon dioxide, respectively. Derivatives sensitive to carbon dioxide, in which there exists a steric hindrance to the enolisation of the carbon imide group, are obviously less efficient as inhibitors.

4. Within groups of compounds closely related to one another structurally, a correlation was found between dipole moments and inhibitor effects of compounds. Higher dipole moments, *i. e.* higher ionic activation of inhibitors are connected with increased inhibitor action.

LITERATURE

1. Z. HAJÓS, J. FODOR : Acta Chim. Hung. **7**, 117 (1955).
2. S. GLASSTONE : Recent Advances in Physical Chemistry (Philadelphia) 1936. 315.
3. A. RIECHE cf. G. M. SCHWAB : Handbuch d. Katalyse (Wien), 1943. Vol. VII, Part 1, p. 170.
4. S. I. VAVILOV, M. D. GALANIN : Докл. Акад. Наук СССР (Commun. Acad. Sci. USSR) **67**, 811 (1949); C. A. **44**, 441 (1950).
5. T. ERDEY-GRÚZ, G. SCHAY : Theoretic Physical Chemistry (Budapest), 1955. I. 56 (in Hungarian).
6. R. LÖWENFELD : Melliand Textilber. **34**, 324 (1953).
7. H. GILMAN : Organic Chemistry (New York) 1948. 1756.

VERHINDERUNG DES VERBLEICHENS VON FARBSTOFFEN, II.

Z. HAJÓS und J. FODOR

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 5. November 1954, umgearbeiteter Text eingegangen am 30. Juni 1956

Zusammenfassung

1. Zwecks Erklärung der Inhibitorwirkung der in unseren früheren Versuchen zur Verhinderung des Verbleichens von »Benzopurpurin 4B« angewandten Typen von »Naphthol AS«-Farbstoffen wurde die Fluoreszenz dieser Verbindungen untersucht und ihre ultravioletten Absorptionsspektren aufgenommen. Es wurde gefunden, daß eine stärkere Fluoreszenz bzw. eine höhere Lichtabsorption im allgemeinen zu besseren Inhibitorwirkungen führt, wenn die als Fluoreszenz erscheinende sekundäre Strahlung nicht in das, für Farbstoffe besonders schädlichen Gebiet fällt.

2. Auf Grund der Versuchsdaten wurde bei den »Naphthol AS«-Farbstoffen die beinahe logarithmische Gleichung

$$i = f(F.\ A)$$

entwickelt, wo i den Grad der Inhibitorwirkung, F die Fluoreszenz und A die Lichtabsorption bedeuten. Gute Inhibitoren befinden sich im $F.\ A$-Gebiet über 500 000, während die schwachen unter diesem Gebiet liegen.

3. Einen wichtigen Faktor der Inhibitorwirkung der »Naphthol AS"-Farbstoffe stellt ihre Empfindlichkeit gegen Luft bzw. atmosphärisches Kohlendioxyd dar. Gegen Kohlendioxyd empfindliche Derivate, bei denen eine sterische Verhinderung der Enolisierung der Carbonimidgruppe vorliegt, besitzen natürlich eine schwächere Inhibitorwirkung.

4. Bei Gruppen von strukturell nahestehenden Verbindungen wurde zwischen dem Dipolmoment und der Inhibitorwirkung ein Zusammenhang gefunden. Ein größeres Dipolmoment, d. h. die stärkere ionische Aktiwierung des Inhibitors ist mit einer gesteigerten Hellenwirkung verbunden.

ТОРМОЖЕНИЕ ЛИНЬКИ КРАСИТЕЛЕЙ. II.

З. ХАЙОШ и Й. ФОДОР

(Кафедра органической химии Технического университета, Будапешт)

Поступило 30 июня 1956 г.

Р е з ю м е

1. Чтобы объяснить тормозящее действие веществ типа «нафтол AS», использованных авторами ранее [1] для торможения линьки «Бензопурпурина 4В», измерена флуоресценция этих соединений и ультрафиолетовый спектр поглощения. На основе измерений выяснилось, что более интенсивная флуоресценция или более интенсивное поглощение света имеет повышенное тормозящее действие, если вторичное излучение, появляющееся в виде флуоресценции, попадет в область длины волн, не повреждающую красителей.

2. На основе опытов для веществ типа «Нафтол AS» можно было написать почти логарифическое соотношение $i = f(AF)$, где i — мера тормозящего действия, F — флуоресценция и A — поглощение света. Хорошие ингибиторы находятся в области «FA» с значением 500 000 или выше, а худшие — в области «FA» с меньшим значением.

3. Одним из важных факторов тормозящего действия веществ типа «нафтол AS» является их чувствительность к воздуху или CO_2 воздуха. Дериваты, чувствительные к CO_2, где энолизация группы карбонимида торможена, являются, естественно, менее действующими и в ингибиции.

4. Внутри групп соединений, близких по структуре, найдена зависимость между дипольным моментом и тормозящим действием соединений. Повышенный дипольный момент, т. е. усиленная ионная активация ингибитора внесет за собой повышение тормозящего действия.

József Fodor, Budapest, I. Naphegy tér 5/b.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XIX.*

CHANGES IN THE SORPTION OF HYDROGEN AS A FUNCTION OF THE QUANTITY OF CATALYST AND CARRIER

Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY and J. MORGÓS

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received March 29, 1957

I. Theoretical Part

Conditions of sorption in two-phase heterogeneous catalytical reactions were already studied by a number of investigators whereas the gas sorption of solid catalysts suspended in liquids was only examined by a few authors. The effect of the quantity of catalyst in reactions of this type has not yet been cleared to a satisfactory degree.

Investigations were carried out earlier by CSŰRÖS, ZECH and GÉCZY [1] to establish how the change in the quantity of catalyst affect the course of these reactions. Tests conducted on various substrates with various catalysts (as colloidal Pt and Pd, further Pt and Pd on carbon black and on barium sulphate, respectively) showed that on raising the quantity of the catalyst, the time of hydrogenation passes over a local maximum and minimum, respectively, instead of a steady decrease. The correlation of maximum-minimum type proved to be of a general validity.

On examining the role of hydrogen in catalytic hydrogenations, CSŰRÖS and GERGELY [2] measured the sorption of hydrogen by catalysts of varying quantity, suspended in a solvent by stirring. Gas quantities absorbed by palladium and platinum catalysts on carbon black, calculated to unit weight of catalyst values (of the so-called "specific sorption") also yielded, on increasing the amounts of catalyst, a correlation of a maximum-minimum type. Of experiments carried out with pairs of cis-trans isomers, the conclusion has been drawn that the rate of hydrogenation is predetermined by the specific hydrogen sorption of the catalyst.

During experiments with a platinum catalyst PERMITINA and SCHLYGIN [3] and in tests with a nickel catalyst SSOKOLSKI and BESWERCHOVA [4] came also to the conclusion that in the presence of a liquid phase the course of hydrogenation is determined by the quantity of hydrogen sorbed by the surface of the catalyst.

Studying the rate of autoxidation of benzaldehyde in a carbon tetrachloride solution, in the presence of palladium catalyst on barium sulphate,

* Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY and T. KERESZTÉLY: Investigations on Catalysts, XVIII. Acta Chim. Hung. **16,** 91 (1958).

CSŰRÖS, GÉCZY and LENGYEL [5] found also a correlation of a maximum-minimum type between the rate of autoxidation in the presence of a solvent and the rise of the quantity of catalyst. Applying always identical quantities of catalyst with carrier but adding consecutively increasing amounts of carrier, similarly a maximum-minimum curve was obtained, the extreme values of which were shifted, however, slightly to those of the former curve.

It was proved by CSŰRÖS and MORGÓS [6] that in the catalytic oxidation of benzaldehyde as a model substance, using palladium on barium sulphate as catalyst, a part of active catalyst may be replaced by carrier, not only in a solvent but also *in substantia* without changing the rate of reaction. This effect was observed both *in substantia* and in solutions when noble metals or various metal oxides on different carriers were applied as catalysts.

On varying the ratios catalyst to carrier in catalytic processes (decomposition of hydrogen peroxide, and conversion of sodium pyrophosphate, respectively) the effect of different quantities of carrier (silicagel) was investigated by BUZÁGH and co-workers [8—10].

YOUNG and HARTUNG studied [11] the effect of the ratio of metal to carrier on hydrogenation reactions, applying quinone and nitrobenzene as substrates. In their hydrogenation experiments, pure palladium and, respectively, palladium with varying amounts of carrier were used. The hydrogenation curves were conspicuously affected by the ratio metal : carrier, the optimum ratios depending on the nature of the used substrate. To interpret the experimental results, YOUNG and HARTUNG presume that by changing the quantity of carrier also the following properties alter :

a) the value of the agglomerization number (n) in the single layers (films) of $(Pd)_n$ catalyst,

b) the space between the catalyst layers,

c) the network structure of palladium atoms.

The gas sorption of solid adsorbent suspended in a liquid was studied by MUNEMORI [12] who tested the sorption of carbon dioxide gas on various carbon blacks in the presence or absence of water.

NAGY [13] dealt with the sorption of ethylene by an aqueous suspension of carbon and found that the specific sorption power of a solid adsorbent depends

a) on the nature of the sorbent, sorbate and liquid,

b) on the quantity of sorbent and liquid, and on the ratio of these quantities to one another,

c) on the composition of the liquid,

d) on the pressure of gas and on the temperature,

e) on the rotations per minute of stirring,

f) on the shape and dimensions of the reaction vessel.

Considering the mentioned factors, such a system of sorbent, sorbate and liquid should be chosen where only physical adsorption can take place.

The sorption of gas (H_2) on various quantities of metallic palladium catalyst, in the presence of hydrogen sulphide as catalyst poison, but without any solvent was examined by MAXTED [14] as well but his results are far from the phenomenon investigated by us.

Accordingly, we intended to study the effect in increasing quantities of catalyst and of various quantities of catalyst and carrier combined to maintain the same total weight, as a function of the course of hydrogenation, and of the specific sorptions of hydrogen and oxygen, respectively.

II. Own experiments

In the course of the present experiments, it was first examined whether in a hydrogenation reaction a part of active catalyst could be replaced by inactive carrier, without an appreciable decrease of the rate of hydrogenation.

The first series of experiments were carried out with aqueous solutions of sodium cinnamate (Fig. 1, Table I and Series I) and sodium maleate (Fig. 2, Table II and Series II), in the presence of palladium catalyst on barium sulphate. Reducing the quantity of catalyst and completing it by inactive carrier to the same total weight, the hydrogen uptake decreased monotonously.

Table I

(see Series I and Fig. 1)

Hydrogen uptake of a 0,1 M aqueous solution of sodium cinnamate in 150 minutes, with various amounts of catalyst

No.	Quantity of		Quantity of H_2, taken up in 150 minutes, ml
	palladium on barium sulphate g	barium sulphate g	
1	0,8	—	25,4
2	0,6	0,2	22,2
3	0,4	0,4	20,2
4	0,2	0,6	18,8
5	—	0,8	—

Similarly to the experiments with palladium catalyst on barium sulphate, the mentioned substrates were also hydrogenated in the presence of palladium catalyst on carbon black (Table III, Series III and Table IV, Series IV). The shape of hydrogenation curves was analogous to that of the curves obtained in the tests with palladium catalyst on barium sulphate.

Table II

(see Series II and Fig. 2)

Hydrogen uptake of a 0,1 M *aqueous solution of sodium maleate in 190 minutes, with various amounts of catalyst*

No.	Quant ty of		Quantity of H_2, taken up in 190 minutes, ml
	palladium on barium sulphate g	barium sulphate g	
1	0,8	—	24,8
2	0,6	0,2	23,0
3	0,4	0,4	21,6
4	0,2	0,6	20,7
5	—	0,8	—

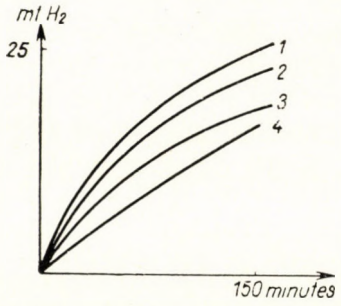


Fig. 1. (see Table I) Hydrogenation of sodium cinnamate in the presence of palladium catalyst on barium sulphate, on varying the ratios catalyst to carrier*

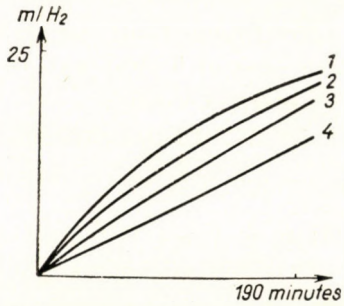


Fig. 2. (see Table II) Hydrogenation of sodium maleate in the presence of palladium catalyst on barium sulphate, on varying the ratios catalyst to carrier*

Table III

(see Series III)

Hydrogen uptake of a 0,1 M *aqueous solution of sodium cinnamate in 140 minutes, with various amounts of catalyst*

No.	Quantity of		Quantity of H_2, taken up in 140 minutes, ml
	palladium on carbon black g	carbon black g	
1	0,8	—	25,0
2	0,6	0,2	20,0
3	0,4	0,4	16,6
4	0,2	0,6	10,8
5	—	0,8	—

* Figures 1 and 2 were prepared by an adequate reduction of the curves plotted on the basis of the data of Series I and II. To obtain clearly visible curves experimental points are not marked in these figures.

Table IV

(see Series IV)

Hydrogen uptake of a 0,1 M aqueous solution of sodium maleate in 120 minutes, with various amounts of catalyst

No.	Quantity of		Quantity of H_2, taken up in 120 minutes, ml
	palladium on carbon black g	carbon black g	
1	0,8	—	25,2
2	0,6	0,2	18,2
3	0,4	0,4	14,2
4	0,2	0,6	11,2
5	—	0,8	—

We found in all our tests that the rate of catalyzed reactions (in the present case of hydrogenation) decreases by replacing a part of the catalyst by an inactive carrier.

The "carrier" (completing) effect occurs, according to our experimental results, only in the case of oxidations whereas in hydrogenations the replacement of a part of catalyst by "inactive" carrier leads to appreciable decrease of catalytic effect.

On the basis of the afore-mentioned, the O_2 and, respectively, H_2 sorption of catalysts (palladium on barium sulphate and on carbon black), and that of carriers were examined in an aqueous suspension. No oxygen uptake was observed in these tests, indicating that the mentioned substances come in equilibrium with atmospheric oxygen, when allowed to stand in air, after their preparation. It seems probable that an adsorption layer (of oxygen) forms on their surface.

This presumption appears to be supported by the observation [16] that carbon black, when previously kept in vacuum for at least 30 minutes, has a much weaker catalytic effect on the autoxidation of ascorbic acid than without this pretreatment.

In further experiments, the hydrogen sorption of catalysts and carriers was investigated. These experiments gave results strikingly differing from those obtained in our studies on oxygen sorption. First of all, the effect on hydrogen sorption was studied by increasing amounts of palladium catalyst on carbon black (Series V) in 10 ml of distilled water, varying the quantity of catalyst from 0,1 to 0,6 g.

Under quite identical conditions (temperature, pressure, rate of stirring) the quantities of H_2 sorbed in 200 minutes, plotted against quantities of catalyst gave a maximum-minimum correlation (Series VI, curves *a* of Figures 4 and 6). A series of experiments were also carried out with palla-

dium catalyst on barium sulphate (Series VII, curves *a* of Figures 3 and 5). Although this latter catalyst has a weaker H_2 sorption power, correlation between sorption, furthermore specific H_2 sorption and quantity of catalyst is quite similar. Moreover, the extreme values of the maximum-minimum correlation pertain approximately to the same amounts of catalyst as the extreme values of the curve obtained with palladium catalyst on carbon black (Series VIII).

Subsequently, the effect of the variation of the ratios catalyst to carrier on H_2 sorption was studied. It was found that, applying palladium on barium

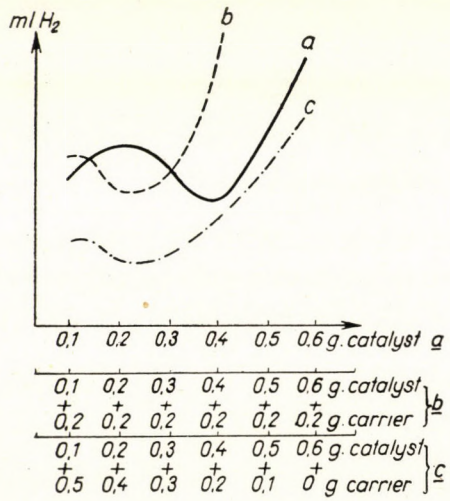


Fig. 3. H_2 sorption of palladium on barium sulphate in 200 minutes, plotted against quantities of catalyst (Series VII, IX, and XIII)

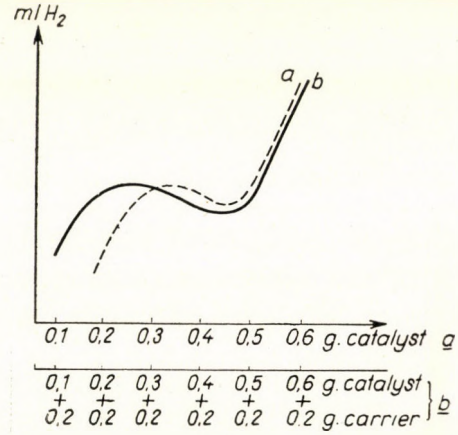


Fig. 4. H_2 sorption of palladium on carbon black in 200 minutes, plotted against quantities of catalyst (Series VI, and X).

sulphate (curve *b*, Fig. 3) and palladium on carbon black (curve *b*, Fig. 4), and adding increasing amounts of catalyst to identical quantities of carrier the uptake of hydrogen also follows a maximum-minimum curve (Series IX and X).

The extreme values of the curves obtained in this way are — in comparison to curves established by increasing quantities of catalyst — at smaller amounts of catalyst (the H_2 sorption increases with lowering catalyst concentrations).

When varying the amount of carrier, a constant level of palladium content is maintained, similarly a maximum-minimum correlation results (with palladium on barium sulphate : curve *b* of Fig. 5 and Series XI ; with palladium on carbon black : curve *b* of Fig. 6 and Series XII).

It can be seen from the experimental results that the specific hydrogen sorption of catalyst is suppressed by the carrier and, respectively, promoted by metallic palladium.

In a series of experiments carried out with palladium catalyst on barium sulphate, the amount of catalyst was increased, whilst that of carrier was reduced to maintain a constant total weight.

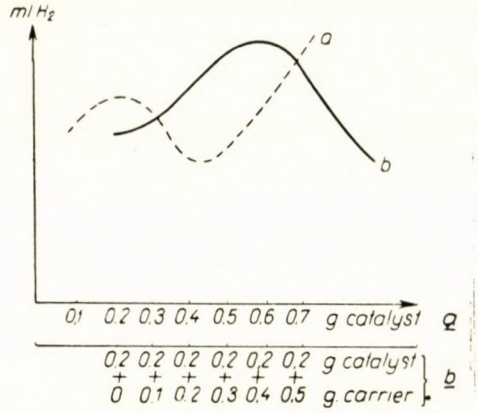


Fig. 5. H_2 sorption of palladium on barium sulphate in 200 minutes, plotted against quantities of catalyst (Test Series VII and XI)

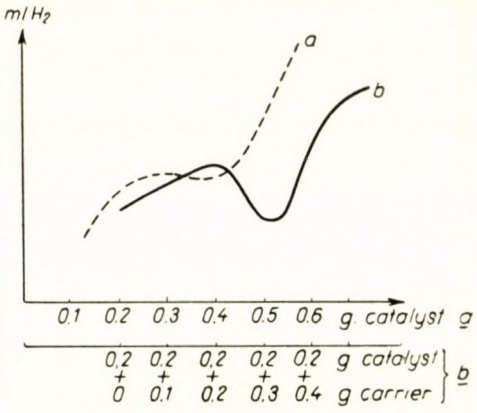


Fig. 6. H_2 sorption of palladium on carbon black in 200 minutes, plotted against quantities of catalyst (Series VI and XII)

The quantity of hydrogen sorbed in 60 minutes yielded a maximum-minimum curve by which the extreme values were at catalyst amounts lower than at those in which we increased the amounts of catalysts holding the carrier amount on constant level (cf. curve *c* in Fig. 3).

III. Experimental

1. Preparation of catalysts and carriers

The catalysts applied were prepared according to VOGEL [15]. All catalysts contained 5% palladium.

2. Experimental apparatus and technique

The present experiments were carried out in a semimicro apparatus applied by CSŰRÖS, ZECH and GÉCZY [1] with a modified jacketed flask [16], at room temperature. The apparatus was thermostated with water. Atmospheric pressure was maintained, the rise of gas level being continuously followed by raising the levelling flask.

Throughout the experiments a stirring rate of about 300 rpm was applied.

A 33% solution of sodium chloride served as sealing liquid.

Commercial electrolytical hydrogen was introduced in the apparatus from a Deville flask without any purification.

In all tests the total volume was 10 ml.

In a test series or in various particularly connected series, the same catalyst, the same carrier and the same hydrogenation flask were always used.

3. Results of the series of experiments

Series I

Hydrogenation of sodium cinnamate with palladium catalyst on barium sulphate, at various catalyst to carrier ratios. 0,001 mole dissolved in 5 ml of water + 5 ml of catalyst suspended in water (cf. Table I and Fig. 1)

Time, minutes	Barium sulphate				
	0,8	0,6	0,4	0,2	0 g
	Palladium on barium sulphate				
	0	0,2	0,4	0,6	0,8 g
	Hydrogen uptake, ml				
10		1,5	1,8	2,4	3,0
20		3,1	3,7	4,5	5,1
30	No hydrogen uptake	5,0	5,6	6,8	8,0
40	observed during test	6,4	7,5	8,9	10,4
50	period	8,0	9,1	11,0	12,4
60		9,5	10,8	13,1	14,3
70		10,7	12,4	14,7	16,2
80		12,1	14,0	16,2	17,7
90		13,4	15,2	17,7	19,1
100		14,5	16,4	18,8	20,7
110		15,6	17,6	19,9	21,9
120		16,5	18,4	20,8	23,1
130		17,2	19,2	21,6	24,2
140		17,9	19,7	22,0	24,8
150		18,7	20,3	22,2	25,8

Series II

Hydrogenation of sodium maleate with palladium catalyst on barium sulphate, at various catalysts to carrier ratios. 0,001 mole dissolved in 5 ml of water + catalyst suspended in 5 ml of water (cf. Table II)

Time, minutes	Barium sulphate				
	0,8	0,6	0,4	0,2	0 g
	Palladium on barium sulphate				
	0	0,2	0,4	0,6	0,8 g
	Hydrogen uptake, ml				
10		2,0	2,1	2,1	2,4
20		3,0	3,4	3,8	4,4
30	No hydrogen uptake	4,1	4,6	5,2	5,9
40	observed during test	5,5	5,8	5,6	7,5
50	period	6,6	7,0	8,0	8,9
60		7,6	8,0	9,4	10,8
70		8,3	9,1	10,8	12,1

Series II (continued)

Time, minutes	Barium sulphate				
	0,8	0,6	0,4	0,2	0 g
	Palladium on barium sulphate				
	0	0,2	0,4	0,6	0,8 g
	Hydrogen uptake, ml				
80		9,6	10,1	12,0	13,7
90		10,7	11,2	13,2	15,3
100		11,8	12,3	14,4	16,6
110		12,7	13,5	15,7	17,7
120		13,8	14,4	16,8	18,9
130		14,8	15,6	17,9	19,7
140		15,7	16,6	18,9	20,6
150		16,6	17,5	19,9	21,5
160		17,8	18,5	20,8	22,5
170		18,8	19,6	21,6	23,5
180		19,8	20,6	22,4	24,3
190		20,7	21,6	23,1	24,4

Series III

Hydrogenation of sodium cinnamate with palladium catalyst on carbon black, at various catalyst to carrier ratios. 0,001 mole dissolved in 5 ml of water + catalyst suspended in 5 ml of water (cf. Table III)

Time, minutes	Carbon black				
	0,8	0,6	0,4	0,2	0 g
	Palladium on carbon black				
	0	0,2	0,4	0,6	0,8 g
	Hydrogen uptake, ml				
10		1,2	1,4	1,6	2,0
20		2,1	3,0	3,8	4,2
30		3,3	4,2	5,9	6,5
40		4,1	5,5	6,9	9,8
50		4,5	6,6	8,3	11,5
60		5,3	7,9	10,0	13,0
70	No hydrogen uptake	6,0	9,2	11,4	14,2
80	observed during test	6,4	10,4	12,5	15,8
90	period	7,0	11,5	14,0	17,5
100		8,3	12,7	15,7	19,0
110		9,0	13,9	17,0	21,0
120		9,5	14,9	18,0	22,5
130		10,3	15,7	19,0	24,2
140		10,9	15,6	20,1	25,1

Series IV

Hydrogenation of sodium maleate with palladium catalyst on carbon black, at various catalyst to carrier ratios. 0,001 mole dissolved in 5 ml of water + catalyst suspended in 5 ml of water (cf. Table IV)

Time, minutes	Carbon black				
	0,8	0,6	0,4	0,2	0 g
	Palladium on carbon black				
	0	0,2	0,4	0,6	0,8 g
	Hydrogen uptake, ml				
10		0,2	2,0	2,0	2,3
20	No hydrogen uptake	1,0	3,4	3,6	5,0
30	observed during test	2,6	4,4	5,2	7,4
40	period	4,0	5,2	6,8	10,0
50		3,4	6,5	8,4	13,0
60		5,4	7,5	10,1	14,5
70		7,4	9,0	11,7	16,0
80		8,3	10,0	13,2	18,0
90		9,4	11,5	14,8	20,0
100		10,3	12,5	16,2	22,2
110		11,0	13,5	17,4	24,1
120		11,7	14,2	18,1	25,2

Series V

Effect of increasing amounts of palladium on carbon black on hydrogen sorption

Time, minutes	Palladium on carbon black					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6 g
	Hydrogen uptake, ml					
5	1,15	1,30	1,10	1,35	1,20	0,60
10	2,15	2,45	2,15	2,45	2,45	1,75
15	3,15	3,60	2,85	4,00	3,40	3,05
20	4,35	4,60	3,70	5,20	4,70	4,10
25	5,40	5,55	4,55	6,50	5,50	5,25
30	5,95	6,35	5,30	7,75	6,20	6,95
35	6,55	7,25	5,95	8,65	7,25	7,45
40	7,10	7,90	6,90	10,00	8,15	8,05
45	7,55	8,55	7,60	11,20	9,00	9,25
50	7,95	9,20	8,55	11,95	9,70	10,10
55	8,25	9,80	9,00	12,75	10,05	10,75
60	8,45	10,45	9,55	13,70	10,65	11,40
65	8,55	11,00	10,35	14,40	11,35	12,25
70	8,70	11,50	10,80	15,00	12,05	13,25

Series V (continued)

Time, minutes	Palladium on carbon black					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6 g
	Hydrogen uptake, ml					
80	8,85	12,45	12,15	16,20	13,50	15,30
90	8,95	13,75	13,40	17,00	14,65	17,50
100	9,05	14,65	14,65	17,60	16,20	19,65
110	9,15	15,45	15,85	18,10	17,45	22,00
120	9,20	16,05	16,85	18,50	18,50	23,85
130	9,25	16,65	17,85	18,70	19,75	26,25
140	9,25	16,95	18,55	19,00	20,80	28,70
150	9,30	17,30	19,25	19,30	21,70	30,05
160	9,30	17,50	20,15	19,45	23,15	31,15
170	9,35	17,60	20,75	19,60	23,80	31,80
180	9,35	17,70	21,15	19,65	24,30	32,25
190	9,35	17,80	21,50	19,75	24,50	32,65
200	9.35	17,90	21,70	19,80	24,60	32,85

Series VI

Hydrogen sorption of various amounts of palladium catalyst on carbon black in 200 minutes (cf. curves *a* in Figures 4 and 6)

Quantity of palladium on carbon black, g	Hydrogen uptake in 200 minutes, ml
0,1	9,35
0,2	17,90
0,3	21,70
0,4	19,80
0,5	24,60
0,6	32,85

Series VII

Effect of increasing amounts of palladium on barium sulphate, on hydrogen sorption (cf. curves *a* in Figures 3 and 5)

Time, minutes	Palladium on barium sulphate					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6 g
	Hydrogen uptake, ml					
5	0,45	1,20	0,90	0,45	0,70	2,00
10	0,85	2,15	1,90	1,00	1,05	3,70
15	1,15	2,65	2,65	1,40	1,40	4,75

Series VII (continued)

Time, minutes	Palladium on barium sulphate					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6 g
	Hydrogen uptake, ml					
20	1,40	2,95	3,45	1,75	1,75	5,30
25	1,60	3,25	3,90	2,10	2,20	5,90
30	1,65	3,40	4,40	2,45	2,25	6,40
35	1,75	3,60	4,60	2,75	2,95	6,85
40	1,85	3,75	4,75	3,00	3,40	7,15
45	1,95	3,85	4,95	3,15	3,80	7,50
50	2,05	3,95	5,15	3,25	4,15	7,70
55	2,15	4,00	5,15	3,35	4,55	7,90
60	2,25	4,10	5,15	3,40	4,70	8,00
65	2,35	4,15	5,25	3,45	5,05	8,20
70	2,40	4,25	5,30	3,50	5,20	8,40
75	2,45	4,35	5,35	3,55	5,30	8,50
80	2,50	4,45	5,20	3,60	5,45	8,65
90	2,60	4,50	5,20	3,65	5,50	8,80
100	2,45	4,50	5,00	3,65	5,60	9,00
110	2,35	4,50	4,90	3,60	5,70	9,20
120	2,45	4,50	5,00	3,60	5,75	9,35
130	2,50	4,50	5,05	3,60	5,90	9,40
140	2,45	4,35	5,10	3,65	5,90	9,55
150	2,50	4,40	5,20	3,50	5,85	9,55
160	2,60	4,40	5,25	3,45	5,80	9,60
170	2,65	4,40	5,35	3,55	5,80	9,55
180	2,60	4,45	5,40	3,65	5,85	9,60
190	2,75	4,45	5,40	3,65	5,95	9,70
200	2,80	4,50	5,50	3,70	6,00	9,70

Series VIII

Hydrogen sorption of various amounts of palladium catalyst on barium sulphate in 200 minutes

Quantity of palladium on $BaSO_4$, g	Hydrogen uptake in 200 minutes, ml
0,1	2,80
0,2	4,50
0,3	5,50
0,4	3,70
0,5	6,00
0,6	9,75

Series IX

Investigation of the hydrogen sorption of palladium catalyst on barium sulphate, at various catalyst to carrier ratios. Raising amounts of catalyst on constant amounts of carrier (cf. curve *b* of Fig. 3)

Time, minutes	Palladium on barium sulphate				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5 g
	Barium sulphate				
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2 g
	Hydrogen uptake, ml				
5	0,50	1,75	0,85	0,95	2,00
10	1,00	2,40	1,50	1,50	3,65
15	1,65	2,70	2,00	2,15	4,65
20	2,00	2,95	2,65	2,65	5,55
25	2,25	3,10	2,90	3,05	6,65
30	2,50	3,20	3,00	3,35	7,35
35	2,65	3,50	3,05	3,45	8,00
40	2,75	3,65	3,15	3,45	8,65
45	2,90	3,80	3,25	3,45	9,05
50	3,10	3,90	3,35	3,50	9,85
55	3,35	4,00	3,30	3,55	10,05
60	3,65	4,15	3,25	3,60	10,30
65	3,25	4,30	3,15	3,60	10,50
70	4,00	4,35	3,15	3,65	10,60
75	4,10	4,40	3,15	3,70	10,95
80	4,20	4,45	3,15	3,70	11,25
90	4,50	4,55	3,15	3,75	11,35
100	4,80	4,60	3,10	3,85	11,40
110	4,90	4,75	3,10	3,95	11,50
120	5,30	4,90	3,10	3,95	11,70
130	5,60	4,80	3,10	4,00	11,70
140	5,75	4,65	3,00	4,00	11,70
150	5,95	4,60	3,00	4,05	11,65
160	6,10	4,60	3,00	4,10	11,60
170	6,25	4,60	3,00	4,15	11,60
180	6,25	4,60	3,00	4,15	11,60
190	6,25	4,60	3,00	4,10	11,60
200	6,25	4,60	3,00	4,10	11,60

Series X

Investigation of the hydrogen sorption of palladium catalyst on carbon black, at various catalyst to carrier ratios. Raising amounts of catalyst on constant amount of carrier (cf. curve *b* in Fig. 4)

Time, minutes	Palladium on carbon black					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6 g
	Carbon black					
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2 g
	Hydrogen uptake, ml					
5	1,35	1,30	0,60	1,20	1,90	2,10
10	2,35	2,40	1,30	2,45	2,30	4,80
15	2,95	3,40	2,20	3,40	3,90	6,85
20	4,50	4,40	3,15	4,70	4,80	9,40
25	5,40	5,20	3,70	5,50	5,50	10,35
30	6,35	6,05	4,50	6,25	6,95	12,05
35	7,35	6,85	5,50	7,30	7,25	13,95
40	8,05	7,80	6,15	8,10	8,30	15,80
45	8,60	8,40	7,00	9,00	9,05	17,70
50	9,35	9,20	7,65	9,65	9,80	19,15
55	9,85	9,80	9,25	10,10	10,75	21,00
60	10,30	10,25	9,00	10,60	11,65	22,60
65	10,85	10,65	9,65	11,30	12,50	24,30
70	11,25	11,20	10,15	12,00	13,40	25,60
75	11,70	11,75	10,70	12,55	14,35	26,50
80	11,95	12,60	11,30	13,45	15,30	26,80
90	12,40	13,60	12,80	14,60	16,25	27,05
100	13,10	14,70	14,00	16,10	17,90	28,10
110	13,30	16,25	15,25	17,50	19,05	28,50
120	13,60	17,05	16,50	18,20	20,25	28,80
130	13,85	18,05	18,05	18,65	22,70	29,10
140	14,05	18,65	19,15	19,00	23,30	22,40
150	14,15	19,05	20,15	19,05	24,35	29,60
160	14,25	19,45	20,50	19,20	25,20	29,65
170	14,35	19,75	20,95	19,30	26,15	29,80
180	14,45	19,95	21,25	19,40	26,70	29,95
190	14,50	20,15	21,30	19,40	26,90	30,00
200	14,55	20,40	21,45	19,40	27,25	30,10

Series XI

Investigation of the hydrogen sorption of palladium catalyst on barium sulphate at various catalyst to carrier ratios. Constant amount of catalyst on raising amounts of carrier (cf. curve *b* of Fig. 5)

Time, minutes	Palladium on barium sulphate				
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2 g
	Barium sulphate				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5 g
	Hydrogen uptake, ml				
5	0,80	1,75	0,60	1,00	0,40
10	2,00	2,40	1,15	1,55	0,65
15	2,55	2,70	3,05	1,90	0,80
20	2,90	2,95	4,00	2,10	0,90
25	3,10	3,10	4,50	2,15	0,95
30	3,25	3,20	4,85	2,25	1,10
35	3,40	3,50	5,25	2,30	1,25
40	3,55	3,65	5,55	2,35	1,30
45	3,60	3,80	6,00	2,40	1,30
50	3,80	3,90	6,30	2,40	1,35
55	3,85	4,00	6,50	2,45	1,35
60	4,05	4,15	6,65	2,55	1,30
65	4,15	4,30	6,85	2,60	1,30
70	4,15	4,35	7,05	2,60	1,25
75	4,20	4,40	7,25	2,65	1,30
80	4,25	4,45	7,25	2,70	1,30
90	4,25	4,55	7,45	2,75	1,30
100	4,25	4,60	7,50	2,85	1,40
110	4,25	4,75	7,50	2,95	1,50
120	4,25	4,90	7,50	3,00	1,50
130	4,25	4,80	7,50	3,05	1,50
140	4,25	4,65	7,50	3,70	1,50
150	4,25	4,60	7,50	3,20	1,50
160	4,25	4,60	7,50	3,10	1,50

Series XII

Investigation of the hydrogen sorption of palladium catalyst on carbon black at various catalyst to carrier ratios. Constant amount of catalyst on raising amounts of carrier (cf. curve *b* in Fig. 6)

Time, minutes	Palladium on carbon black					
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2 g
	Bone black					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6 g
	Hydrogen uptake, ml					
5	0,55	1,30	0,55	0,90	1,05	1,50
10	1,50	2,40	1,20	1,95	1,85	2,80
15	2,40	3,40	1,85	2,85	2,15	3,65
20	3,35	4,40	2,45	3,60	3,90	5,55
25	4,30	5,20	3,20	4,40	4,30	6,95
30	5,05	6,05	3,90	5,25	5,75	8,00
35	5,75	6,85	4,50	5,95	6,60	9,15
40	6,40	7,80	4,95	6,85	7,65	10,15
45	7,00	8,40	5,40	5,40	8,55	11,00
50	7,70	9,20	5,95	8,15	9,70	11,85
55	8,30	9,80	6,45	8,90	10,75	13,10
60	8,80	10,25	7,00	9,75	11,55	13,80
65	9,50	10,65	7,55	10,30	12,05	14,60
70	10,25	11,20	7,90	11,00	12,50	15,40
75	10,75	11,75	8,45	11,80	13,75	16,40
80	11,40	12,60	8,90	12,60	14,40	17,00
90	12,15	13,60	9,80	13,85	15,40	18,60
100	12,70	14,70	10,50	15,60	16,45	19,75
110	13,80	16,25	11,05	16,40	17,80	20,40
120	15,00	17,05	12,25	17,20	18,55	21,60
130	15,65	18,05	13,05	18,80	19,50	21,75
140	16,55	18,65	13,90	20,00	20,05	22,15
150	17,30	19,05	14,75	21,25	20,45	22,35
160	17,85	19,45	15,60	22,05	20,90	22,45
170	18,40	19,75	15,95	22,70	21,30	22,55
180	18,65	19,95	16,10	23,15	21,45	22,70
190	18,75	20,15	16,25	23,40	21,70	22,75
200	19,00	20,40	16,30	23,75	22,00	22,80

Series XIII

Investigation of the hydrogen sorption of palladium catalyst on barium sulphate
Raising amounts of catalyst on decreasing amounts of carrier (cf. curve *c* in Fig. 3)

Palladium on barium sulphate, g	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Barium sulphate, g	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	—
Hydrogen uptake in 60 minutes, ml	0,92	2,55	1.82	3,60	4,48	8,00

One part of these experiments was carried out by F. MAGYARÓDI as his B. Sc. thesis. Thanks are expressed for his cooperation.

SUMMARY

On the basis of the present experiments it was established that :

on replacing a part of palladium catalyst on carbon black and barium sulphate by these carriers, the rate of hydrogenation in substrates of sodium cinnamate and maleate decreases. Thus, the „complementary effect" observed in oxidizing tests [5, 6] does not occur in hydrogenation.

The hydrogen uptakes of raising quantities of palladium catalyst on carbon black and on barium sulphate, suspended in water, follow a maximum—minimum curve.

On increasing the amount of carbon black in an aqueous suspension, and applying identical amounts of palladium, the values of hydrogen uptake follow a maximum-minimum curve similar to that observed with raising amounts of pure catalyst, only the extreme values are shifted.

When a constant amount of carbon black carrier in an aqueous suspension with raising quantities of catalyst was applied the quantity of hydrogen uptake followed a curve of maximum—minimum type. The shape of the curve compared with the curve obtained with rising amounts of pure catalyst remained similar, solely the extreme values were shifted to smaller quantities of catalyst.

When identical quantities of palladium catalyst on barium sulphate in aqueous suspension were applied with increasing quantities of carrier, values of hydrogen uptake followed a maximum-minimum curve of similar shape, although with shifted extreme values.

Similarly, quantities of hydrogen uptake followed a maximum-minimum curve, when identical quantities of barium sulphate carrier in aqueous suspension were applied with increasing quantities of catalyst. In comparison to the curve obtained with increasing amounts of pure catalyst, a shift of extreme values was observable to smaller amounts of catalyst.

Increasing the quantity of catalyst in tests carried out with palladium catalyst on barium sulphate, and reducing that of carrier to maintain an identical total weight, a maximum-minimum curve was also obtained, the extreme values of which appeared, in comparison to those obtained with increasing amounts of pure catalyst, at smaller amounts of catalyst.

The carrier (complementary) effect established in oxidation, and its absence in hydrogenation tests, respectively, are attributed to differences in the oxygen and hydrogen sorption power, respectively, of carrier.

LITERATURE

1. Z. CSŰRÖS, K. ZECH, I. GÉCZY : Hung. Acta Chim. **1**, (1) 1 (1946).
2. Z. CSŰRÖS, E. GERGELY née POPPER : Hung. Acta Chim. **1**, (4—5) 1 (1949).
3. N. G. PERMITINA, A. J. SCHLYGIN : Ж. физической химии (J. Phys. Chem.) **26**, 956 (1952) ; Chem. Zbl. **1953**, 1465.
4. D. K. SSOKOLSKI, S. T. BESWERCHOWA : Докл. Акад. наук СССР (Commun. Acad. Sci. USSR) **94**, 493 (1954) ; Chem. Zbl. **1955**, 556.
5. Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY, Á. LENGYEL née FARAGÓ : Hung. Acta Chim. **1**, (4—5), 45 (1949).
6. Z. CSŰRÖS, J. MORGÓS : Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 88 (1953).
7. A. BUZÁGH : Magyar Kém. Lapja **2**, 269 (1947).
8. B. MOLNÁR : Dissertation, Budapest, 1943.

9. A. KLIMES—SZMIK: Dissertation, Budapest, 1943.
10. V. FLUK: Dissertation, Budapest, 1947.
11. J. G. YOUNG, W. H. HARTUNG: J. Org. Chem. **18**, 1659 (1953); Chem. Zbl. **1954**, 9012.
12. M. MUNEMORI: Science Repts. Tohoku Univ. **35**, 165 (1951); C. A. **46**, 9931 (1952).
13. F. NAGY: Dissertation for the title of a candidate, Budapest, 1954.
14. N. B. MAXTED: J. Chem. Soc. **117**, 1280 (1920).
15. A. J. VOGEL: A Text-Book of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis, II. ed. (Longmans, Green and Co., New York) 1951. p. 996.
16. Z. CSŰRÖS: Magyar Kém. Folyóirat **59**, 85 (1953).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XIX.

Änderung der Wasserstoffsorption als Funktion der Menge des Katalysators und des Trägers

Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY und J. MORGÓS

(Institut für Organische Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 29. März 1957

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es werden auf Grund der Versuchsergebnisse die folgenden Schlussfolgerungen gezogen.

Wird bei Anwendung von Zimtsäure bzw. Maleinsäure als Substrat ein Teil des durch Knochenkohle bzw. Bariumsulfat adsorbierten Palladiumkatalysators durch diese Trägerstoffe ersetzt, so vermindert sich die Hydrierungsgeschwindigkeit. Demgemäß besteht die bei den Oxydationsversuchen beobachtete »Komplementärwirkung« [5, 6] bei der Hydrierung nicht.

Die Wasserstoffaufnahme von wechselnden (steigernden) Mengen eines in Wasser suspendierten Palladiumkatalysators auf Knochenkohle bzw. Bariumsulfat variiert im Sinne einer Maximum—Minimumkurve.

Wird eine wäßrige Suspension einer konstanten Menge von Palladium auf Knochenkohle nach und nach mit steigernden Anteilen dieses Trägerstoffes vermengt, vergrößert sich die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes im Sinne einer Maximum—Minimumkurve in gleicher Weise, als in Anwesenheit der gleichen Mengen des reinen Katalysators, jedoch mit dem Unterschied, daß sich nur die Grenzwerte verschieben.

Wird in einer wäßrigen Suspension eine konstante Menge des Trägerstoffes Knochenkohle nach und nach mit steigernden Mengen des Katalysators vermengt, so ändert sich die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes im Sinne einer Maximum—Minimumkurve. Sie zeigte den gleichen Verlauf, wie jene Kurve, die mit der gleichen Mengen des reinen Katalysators erhalten wurde, jedoch mit dem Unterschied, daß ihre Grenzwerte nach den kleineren Katalysatormengen verschoben wurden.

Ergänzt man in einer wäßrigen Suspension eine konstante Menge des durch Knochenkohle bzw. Bariumsulfat adsorbierten Palladiumkatalysators nach und nach mit steigernden Mengen dieser Trägerstoffe, so ändert sich die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes im Sinne einer Maximum—Minimumkurve ebenso, wie bei der Anwendung von steigernden Mengen des reinen Katalysators, nur die Grenzwerte werden verschoben.

Als in einer wäßrigen Suspension eine konstante Menge des Trägerstoffes Bariumsulfat nach und nach mit steigernden Anteilen des Katalysators ergänzt wurde, änderte sich gleicherweise die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes im Sinne einer Maximum—Minimumkurve. Im Vergleich mit der bei der Anwendung steigernden Mengen an reinem Katalysator erhaltenen Kurve wurden die Grenzwerte nach den kleineren Katalysatormengen verschoben.

Wenn schließlich bei in Anwesenheit von Palladiumkatalysator auf Bariumsulfat durchgeführten Versuchsreihen die Menge des Katalysators in solcher Weise erhöht und die Menge des Trägerstoffes gleichzeitig herabgesetzt wurde, daß das Gesamtgewicht beider Mengen jeweils das gleiche blieb, erhielt man ebenfalls eine Maximum—Minimumkurve, deren Grenzwerte — im Vergleich mit der in Anwesenheit steigernden Mengen des reinen Katalysators erhaltenen Kurve — bei den kleineren Katalysatormengen liegten.

Die bei den Oxydationsversuchen beobachtete Trägerwirkung (Komplementärwirkung) bzw. ihr Ausfallen bei den Hydrierungsversuchen wird den verschiedenen Sauerstoff- bzw. Wasserstoffsorptionseigenschaften der Trägerstoffe zugeschrieben.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ, XIX.

Изменение сорпции H_2 в зависимости от катализатора и носителя

З. ЧЮРОШ, И. ГЕЦИ и Й. МЭРГОШ

(Институт технологии органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 29 марта 1957 г.

Резюме

На основании своих исследований авторы установили, что, при замене одной части костяноугольного и барийсульфатного палладиевого катализаторов носителем на субстратах коричнокислого и малеинокислого натрия, скорость гидрирования снижается. Следовательно, при гидрировании не имеет места наблюдавшийся при окислении «дополняющий эффект» [5, 6].

Поглощение водорода изменяющимися (увеличивающимися) количествами суспендированного в воде костяноугольного и барийсульфатного палладиевого катализаторов изменяется согласно кривой максимум-минимум.

При увеличении в водяной суспенсии константного количества костяноугольного палладиевого катализатора постепенно увеличивающимся количеством носителя, количество поглощенного водорода изменяется таким же образом, согласно кривой максимум-минимум, как и при увеличении количества чистого катализатора, с той только разницей, что крайние значения сдвигаются.

При увеличении константного количества носителя из костяного угля в водяной суспенсии увеличивающимся количеством катализатора, количество поглощенного водорода изменяется согласно кривой максимум-минимум. Вид данной кривой аналогичен кривой, полученной при увеличивании количества чистого катализатора, но крайние ее значения сдвигаются в сторону меньших количеств катализатора.

При увеличении в водяной суспенсии одинакового количества барийсульфатного палладиевого катализатора постепенно увеличивающимся количеством носителя, количество поглощенного водорода изменяется таким же образом, согласно кривой максимум-минимум, как и при увеличении количества чистого катализатора. Только наблюдается сдвиг крайних величин.

При увеличении константного количества носителя из сульфата бария в водяной суспенсии увеличивающимся количеством катализатора, количество поглощенного водорода изменяется согласно кривой максимум-минимум. Крайние значения, по сравнению с кривой, полученной при увеличении количества чистого катализатора, сдвинуты в сторону меньших количеств катализатора.

При увеличении в опытах с барийсульфатным палладиевым катализатором количества катализатора и уменьшении количества носителя таким образом, чтобы общая их масса не изменялась, получается также зависимость максимум-минимум, крайние значения которой, если сравнить по сравнению с кривой, полученной при увеличении количества одного лишь катализатора, сдвигаются в сторону меньших количеств катализатора.

Наличие эффекта носителя («дополняющего эффекта») при окислении и отсутствие его при гидрировании авторы объясняют различными сорпционными свойствами O_2 и H_2.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös, Budapest, XI. Műegyetem.

INVESTIGATION OF PERFORATED PLATES OF RECTIFYING COLUMNS

INFLUENCE OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE MIXTURES AND THAT OF VAPOUR VELOCITIES, ON MASS TRANSFER AND PLATE EFFICIENCY

P. FÖLDES

(Department of Unit Operations, Technical University, Budapest)

Received May 30, 1957*

In common with research on other diffusion processes, one of the most pronounced trends, when dealing with rectification, is the attempt to elucidate its kinetic aspect. The chief aims of this research comprise

1. the elaboration of a uniform theory of mass transfer bearing on the mechanism of rectification,

2. the scientific fundamentals for a more economical operation of rectifying columns,

3. the elaboration of a computation method for taking into account actual dynamic operation conditions and complementary to the existing ones based upon static (thermodynamic equilibrium) considerations.

In this work an attempt has been made to ascertain the regularities in the mass transfer phenomena observable on a perforated plate of a rectifying column and to investigate the efficiency of such plates. Within the compass of this work the influence of the physico-chemical properties of the mixtures to be separated, and that of the steam velocities, has been studied by experiments with different mixtures, and based on the theory of similarity [1]. For generalisation, the data have been treated in the form of criterial, dimensionless, equations.

In some respects the perforated plate is a better tool than the bubble plate, the efficiency of the former being greater by about 10—25%, and owing to its more simple construction the perforated plate is cheaper as well. The drawback of a perforated plate is its sensitivity to load variation and that it cannot be used when the liquid contains solid particles.

Though plate efficiency is dealt with very extensively in the literature, no general conclusions can yet be derived from the work done in this domain, because with a few exceptions, all this work runs along empirical lines. This is particularly so when the application of experimental results on systems of different physico-chemical features is being considered, in view of the fact that most of the experiments were carried out with ethanol/water mixtures. Bearing this in mind, the pioneering work of DRICKAMER and

* Presented November 22, 1957 by G. SCHAY.

BRADFORD [2] and of O'CONNEL [3] can be appreciated more properly. Their research comprises coordination, respectively, of the viscosity of the mixture, and of the product of values of viscosity and relative volatility, with the mean efficiency of the column, proposing graphical methods based on empirical findings. These are of course, the first results, and without any claim to completeness since they are not fully supported by theoretical groundwork, and have left out the physico-chemical features other than those two previously mentioned.

Theoretical considerations

The starting point for the derivation of a general criterial equation describing the kinetics of rectification might best be found in the mechanism of this process.

Rectification is a heat transfer and diffusion process, its mechanism being characterized by two inseparable and mutually complementary procedures, *viz.* heat and mass transfer. In view of this circumstance, and in view of the analogy between mass and heat transfer, only the diffusion part of the phenomenon will be dealt with in the following.

When liquid and vapour very intensively contact, as is the case on a perforated plate, the mass streams are turbulent in a degree that mass transfer is chiefly done by convective diffusion. Therefore when deriving from the methods of the theory of similarity [1] a general formula for the criterial correlation describing the mass transfer process which takes place on a plate of a rectifying column, one must start from the NAVIER—STOKES equations of vapour and liquid streams, the differential equations of convective diffusion, the equation of mass transfer and material balance, and the mathematical description of the boundary conditions.

Thus, for the mass transfer process taking place in the stationary state on a rectifying plate the following general criterial equation can be deduced [4] :

$$M = f(\mathrm{Fr}, \mathrm{Ga}, \mathrm{We}, \mathrm{Sc_l}, \mathrm{Sc_v}, m, \frac{\gamma_1}{\gamma_v}, \frac{\mu_1}{\mu_v}, \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{G}}, \Gamma_1, \Gamma_2 \ldots) \qquad (1)$$

where $M = \dfrac{K\,F}{G} = \dfrac{y_2 - y_1}{\Delta\, y_a}$; $Fr = \dfrac{w_v^2}{g\,h}$; FROUDE number; $Ga = \dfrac{\varrho_l\, g\, h^3}{\mu_l^2}$, GALILEI number; $We = \dfrac{\sigma}{\varrho_l\, g\, h^2}$, WEBER number; $Sc_l = \dfrac{\mu_l}{\varrho_l\, D_l}$, SCHMIDT number for the liquid phase; $Sc_v = \dfrac{\mu_v}{\varrho_v\, D_v}$, SCHMIDT number for the vapour phase; $m = \dfrac{dy^*}{dx}$, simplex characterizing the equilibrium curve on a given section; Γ_1, Γ_2 = criteria of geometrical similarity.

Criterion M, being the ratio of the actual change of concentration and the average driving force, characterizes the separating ability of the rectifying plate. Taking into account that the liquid on the plate does not completely mix and that in it there is a certain concentration gradient along the diameter of the plate when defining the average driving force the equation for cross currents must thus be used [5] :

$$\Delta y_a = \frac{(y_2^* - y_1) - (y_1^* - y_1)}{2{,}3 \log \frac{y_2^* - y_1}{y_1^* - y_1}} - \frac{y_2 - y_1}{2} \qquad (2)$$

The second therm in the right hand side of equation (2) takes care of the changes in vapour concentration along the height of the liquid layer.

Experimental

In order to investigate the influence exerted upon the separating ability of perforated plates by the physico-chemical features of the mixture and by vapour velocity, experiments have been carried out with a rectifying column of 125 mm i. d. and of one plate, using the following binary mixtures : methanol and water, ethanol and water, acetone and water, carbon tetrachloride and toluene. For the making up of this mixtures A. R.-grade methanol, acetone, carbon tetrachloride, and toluene, 96% ethanol, and distilled water were used. Within a series of runs the composition of the mixtures was modified, and the vapour velocity relative to the free cross section of the column was varied between 0,1 and 0,7 m/sec. Table I contains the results of these experiments.

All the experiments were carried out under atmospheric pressure and total reflux, using one and the same perforated plate of the following dimensions : diameter 125 mm ; thickness 3 mm ; hole diameter 2 mm ; hole spacing 7 mm ; height of overflow pipe 17 mm ; diameter of overflow pipe 27 mm. The holes of the plate as usual, were located at the vertices of the equilateral triangles.

The mixtures of definite compositions were charged into still pot 1 of about 80 liter capacity, through funnel 23. The liquid was then heated by a steam pipe to its boiling point and then partly evaporated. Vapours thus formed, mounted through column 2 and 3 into total condenser 3. The whole condensate returned to the column without eduction of distillate. This reflux reached plate 4 through the pre-heater 19 where it was heated up to boiling point corresponding to the composition of the condensate. To obviate a partial evaporation of the reflux stream flowing towards the plate the temperature of this liquid was consistently held below its boiling point by about 1,0—1,5 °C. The temperature of the reflux stream flowing towards the plate was measured with thermometer 16, and regulated by needle valve 15. Steam velocity was regulated by the variation of steam pressure in the heating line, using valve 9 for crude and valve 10 for minute adjustements. The stability of operating conditions was checked through pressure gauges 21 and 22, and thermometers 17 and 18 with 0,1 graduation.

Sampling was begun 40 to 60 minutes after a steady state has been reached. Through tap 6 samples of the fluid leaving the plate, through tap 8 those of the liquid arriving at the plate, through tap 7 samples of the vapour mounting from off the plate, were taken to be analysed as to their composition. Since the column was operated with infinite reflux, $y_2 = x_2$. Thus the analysis of samples taken simultaneously, both of the vapour (y_2) and the liquid (x_2) stream, served as an indication of the exactness of the experiments. In most of the cases the difference between the composition of the vapour phase and liquid phase did not amount to more than one mole-%. In the treatment of the results the arithmetical mean of the values of x_2 and y_2 was used.

Prior to taking a sample, taps 6, 7, and 8 were flushed. Samples which were taken simultaneously, through the interposed condensers, sample volumes varied between 10 and 12 cm^3. The composition of the samples was determined by specific gravity values, using a pyknometer for measurement.

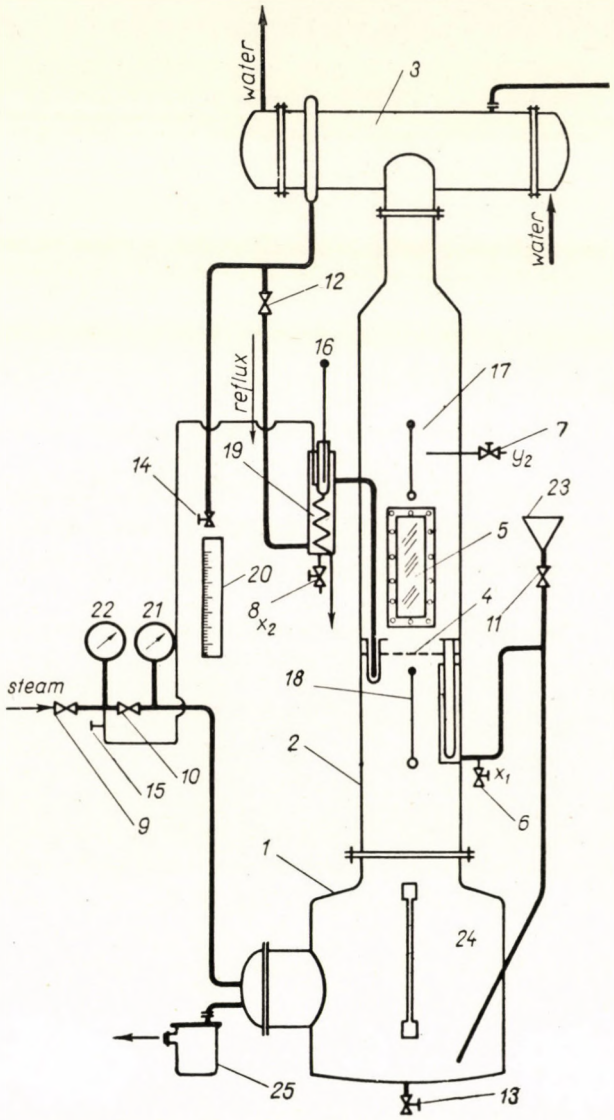


Fig. 1

1 — reboiler ; 2 — column ; 3 — condenser ; 4 — sieve plate ; 5 — looking glass ; 6, 7, 8 — taps for sampling ; 9, 10, 11, 12 — valves ; 13, 14 — taps ; 15 — needle valve ; 16, 17, 18 — thermometers ; 19 — reflux preheater ; 20 — graduated cylinder ; 21, 22 — manometers ; 23 — filler ; 24 — level gauge ; 25 — condense vessel

From samples taken the vapour velocity was determined, without disturbing the operating conditions of the column. To achieve this tap 14 was opened, valve 12 closed and with graduated cylinder 20, and with the aid of a stop-watch the mass velocity of the distillate was measured. The vapour velocity relative to the free cross section of the column was calculated using the equation

$$w_v = \frac{V \cdot 10^{-6} \gamma_l \, 10^3}{d^2 \frac{\pi}{4} 60 \, \gamma_v} = \frac{V \, \gamma_l}{735 \, \gamma_v} \text{ m/sec} \tag{3}$$

where V denotes the velocity of the distillate, cm³/min ; γ_l the specific gravity of the liquid g/cm³ ; γ_v the specific gravity of the vapour, kg/cm³ ; and d the i. d. of the column = 0,125 m. Since γ_l and γ_v are functions of concentrations, the composition of the distillate collected in the graduated cylinder had also to be determined.

Physico-chemical characteristics of the mixtures

Since the properties of the mixtures largely depend on composition and temperature, the physico-chemical parameters bearing upon mass transfer were calculated as functions of composition and as functions of boiling point temperatures corresponding to the composition. In absence of relevant data in the literature, the specific gravity of carbon tetrachloride-toluene mixtures of different compositions were measured in the course of this work.

1. Specific gravity values at 20 °C for the liquid mixtures are shown in Fig. 2 [6, 7]. In absence of specific gravity values at boiling point temperatures for carbon tetrachloride-toluene mixtures for all the mixtures specific gravity measured at 20 °C was used in the calculations. This is roughly higher by 5% than the specific gravity at boiling point. The influence of this difference is about equal in the case of all the mixtures studied in the course of these experiments, and, after all, makes itself felt in the proportionality factor of the criterial equation.

2. Specific gravity data for vapour mixtures (Fig. 2) were calculated on the basis of ideal gas laws using the following equation :

$$\gamma_v = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{22{,}4} \frac{273}{273 + t_k} \tag{4}$$

where N_1, N_2 denote the molar fractions of the components in the vapour phase ; M_1, M_2 denote the molecular weights of the component and t_k stands for boiling point temperatures, °C.

3. The dynamic viscosities of the fluid mixtures were determined by logarithmic extrapolation to boiling point temperatures of values found in the literature [6, 9, 13] (Fig. 3).

4. Dynamic viscosities of the components of the vapour phase (carbon tetrachloride excepted [8]) were determined with the help of a nomogram based upon SUTHERLAND's equation [9]:

Water	$1{,}27 \cdot 10^{-6}$	sec/m²
Methanol	$1{,}12 \cdot 10^{-6}$	sec/m²
Ethanol	$1{,}07 \cdot 10^{-6}$	sec/m²
Acetone	$0{,}85 \cdot 10^{-6}$	sec/m²
Carbon tetrachloride	$1{,}19 \cdot 10^{-6}$	sec/m²
Toluene	$0{,}90 \cdot 10^{-6}$	sec/m²

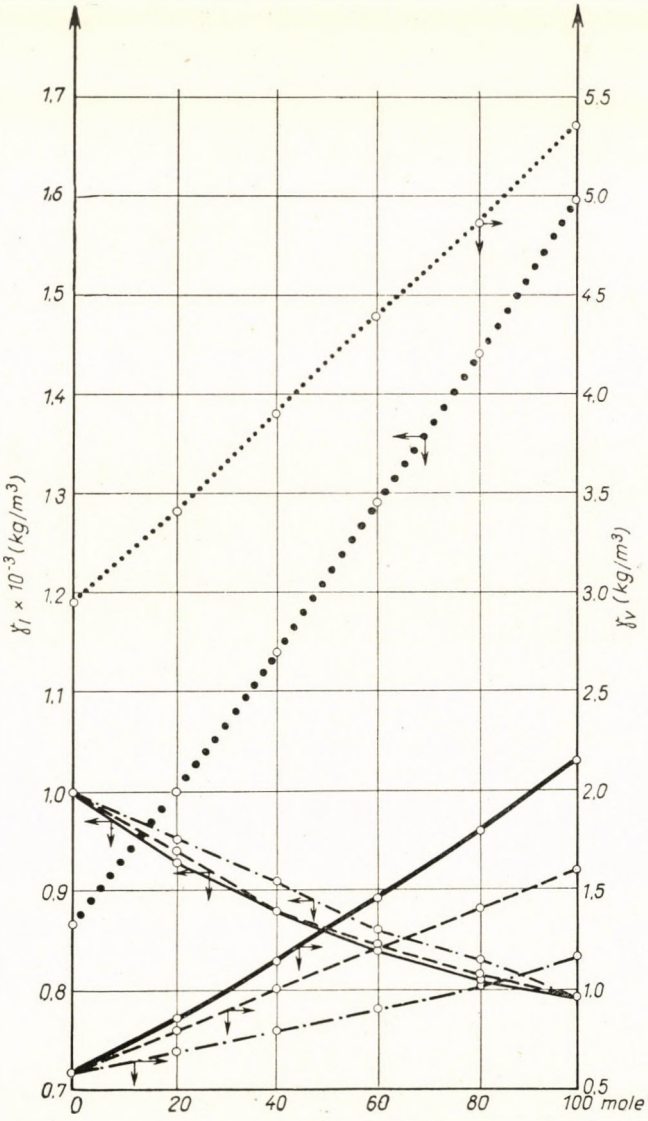


Fig. 2. — · — · — methanol-water, ——— ethanol-water, — — — acetone-water, · · · · · · carbon tetrachloride-toluene

The viscosities of vapour mixtures of different compositions were determined by linear interpolation. Values thus received differ but immaterially from those obtained by more exact and rather cumbersome methods.

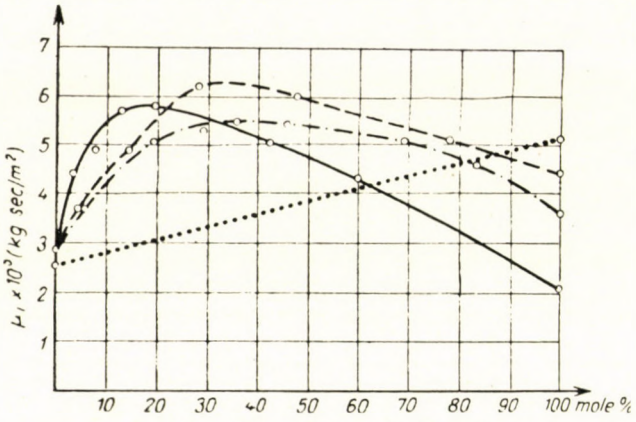


Fig. 3. Notations as in Fig. 2

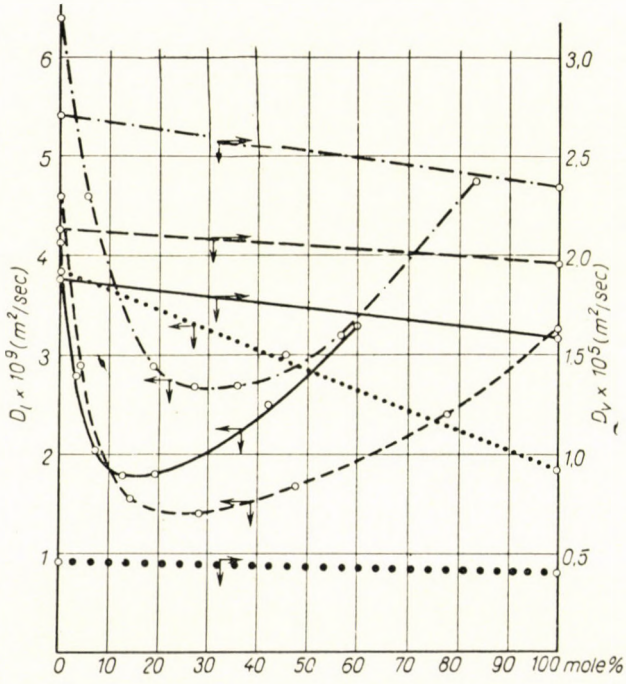


Fig. 4. Notations as in Fig. 2

5. The diffusion coefficient of the liquid mixtures (Fig. 4) is to be understood as the diffusion constant of the more volatile component. It depends to a high degree on concentration. Most of the published data

refer to very dilute solutions of the diffunding component. As to higher concentrations, only for the aqueous solutions of ethanol could revelant values be found. Further, the different equations cannot be used for the determination of the diffusion constant but in the case of very dilute solutions. Therefore OTHMER's method [10] has been extended to cover more concentrated solutions using the μ_0 viscosity of the solution, instead of the viscosity of the solvent and the diffusion constant of the more concentrated solutions was calculated thus :

$$D_l \cdot 10^9 = \frac{14}{\mu_w^{1,1\,L/Lw}\, V_m^{0,6}\, \mu_0} \text{ m}^2/\text{sec} \tag{5}$$

where μ_w is the viscosity of water at a given temperature, c. p. ; $\mu_0 = \mu_l$ is the viscosity of the solution (liquid mixture) at 20 °C, c. p.; L_s is the heat of vaporization of the solvent, kcal/kmole ; L_w is the heat of vaporization of water, kcal/kmole ; V_m is the mole volume of the diffusing component, liter/kmole. For calculations a nomogram plotted on the basis of OTHMER's original equation was used. To check equation (5) comparison was made between values found for the system ethanol-water [11] and values arrived at through equation (5). As shown in Fig. 5, within the requirements of problems of similar nature, the values given by equation (5) and represented by curve 1 are in good agreement with the experimental data as represented by curve 2.

6. The diffusion coefficient of the vapour phase (Fig. 4) was calculated with GILLILAND's equation [12].

7. Surface tension values [13] were extrapolated to boiling point temperatures (Fig. 6).

8. Liquid-vapour equilibria were taken from the literature as follows : methanol-water, acetone-water, and carbon tetrachloride-water [14, 15] ; ethanol-water [16].

Mathematical treatment and discussion of experimental results

In the treatment of the experimental data equation (1) could be simplified by the use of an approximate model [17] which in essence means that the criteria of the second order are left out from the general criterial correlation and as characteristic values only those are retained which represent in their complexity the features of the fluid and the vapour. According to this, in the treatment of experimental data no account was taken of the Ga-number nor of the simplexes $\frac{\gamma_l}{\gamma_v}$ and $\frac{\mu_l}{\mu_v}$. The physico-chemical properties contained

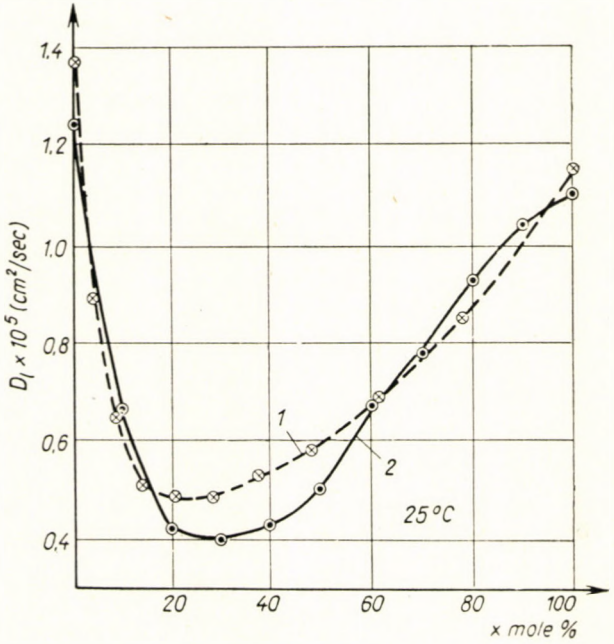


Fig. 5

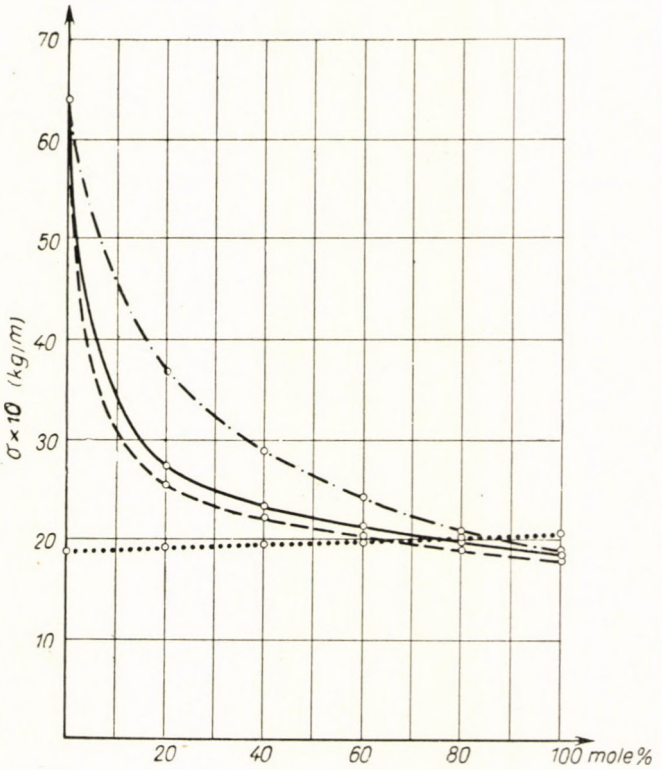


Fig. 6. Notations as in Fig. 2

in these dimensionless groups are incorporated into the other criteria, so that their influence is after all reckoned with.

Since the investigation of the simplexes of geometrical similarity lay outside the scope of this work, it can be stated that at unchanged plate construction the general form of the criterial correlation describing a mass transfer process under constant and, in this case, infinite reflux can be given as

$$M = f(Fr, We, Sc_l, Sc_v, m) \tag{6}$$

or, a power product being supposed, as

$$M = A \cdot Fr^a \cdot We^b \cdot Sc_1^c \cdot Sc_v^d \cdot m^e \tag{7}$$

Thus the treatment of the experimental data has to furnish appropriate numerical values for the coefficient A and exponents a, b, c, d, and e, of equation (7)

In the first place exponent a has been graphically determined on the basis of four sets of experiments (Fig. 7 and 8). Within the sets vapour velocity was only varied, thus it was possible to isolate the influence of this single factor and through it that of the FROUDE number, which is proportional to the square of vapour velocity. On the basis of the mean value of the slopes of the straights shown on Figs. 7 and 8 the exponent of the FROUDE number $a = -0{,}12$. The next step was to establish the numerical values of coefficient A and of the remaining exponents. As the physico-chemical properties of the mixtures, and together with them the criteria We, Sc_l, Sc_v and the simplex m change simultaneously and in mutual rapport with each other, A, b, c, d, and e could not be singly evaluated, and by a simple graphical method as in the instance of a. Therefore recourse had to be made to the method of averages used in the calculation of the coefficients of empirical equations. Accordingly, on the basis of experimental data and of known values of We, Sc_l, Sc_v, and m appertaining thereto, the following n = 83 linear equations were written :

$$\left.\begin{aligned} \log (M\, Fr^{0,12})_1 &= \log A + b \cdot \log We_1 + c \log (Sc_l)_1 + d \cdot \log (Sc_v)_1 + e \log m_1 \\ \log (M\, Fr^{0,12})_n &= \log A + b \cdot \log We_n + c \log (Sc_l)_n + d \cdot \log (Sc_v)_n + e \log m_n \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

These equations were gathered in about five groups of sixteen each and then the mean of each group was found which gave a set of five equations with five unknowns :

$$\left.\begin{aligned} 0{,}2229 &= \log A - 2{,}0607 \,.\, b + 2{,}1038 \cdot c - 0{,}4437 \cdot d - 0{,}5439 \cdot e \\ 0{,}0989 &= \log A - 2{,}0645 \,.\, b + 2{,}5866 \cdot c - 0{,}2924 \cdot d - 0{,}3979 \cdot e \\ 0{,}0569 &= \log A - 2{,}2279 \,.\, b + 2{,}0043 \cdot c - 0{,}2291 \cdot d \pm 0{,}0 \cdot e \\ -0{,}1067 &= \log A - 2{,}1593 \,.\, b + 2{,}6145 \cdot c - 0{,}0837 \cdot d + 0{,}2036 \cdot e \\ -0{,}1127 &= \log A - 1{,}8261 \,.\, b + 2{,}1461 \cdot c - 0{,}1549 \cdot d + 0{,}2788 \cdot e \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

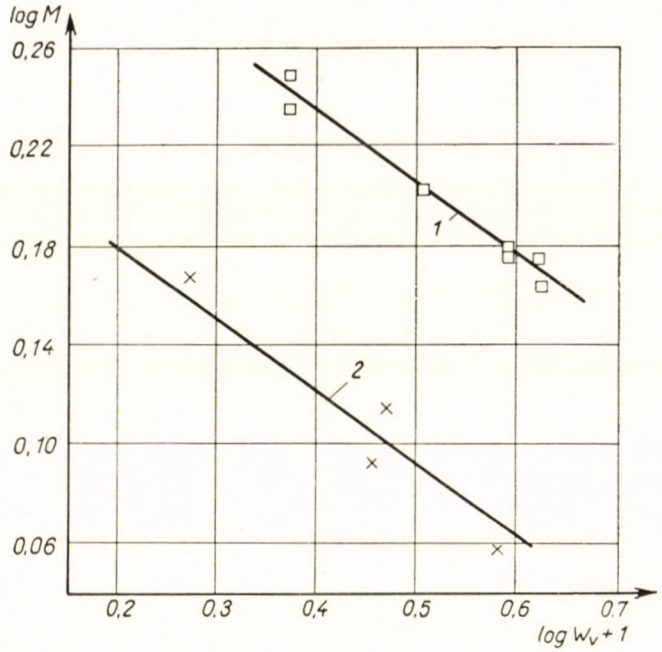


Fig. 7

1 : average plate concentration 76 mole% ; 2 : average plate concentration 62 mole%
Carbon tetrachloride-toluene

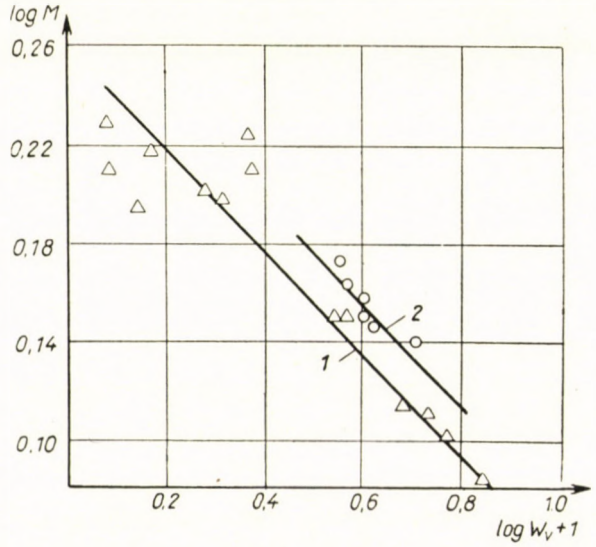


Fig. 8

1 : average plate concentration 50 mole% ; 2 : average plate concentration 33 mole%
Ethanol-water

Solving (9) we have $A = +0{,}794 \sim +0{,}8$
$b = -0{,}146 \sim -0{,}15$
$c = -0{,}107 \sim -0{,}10$
$d = -0{,}202 \sim -0{,}20$
$e = -0{,}290 \sim -0{,}30$

The correlation of the degree of mass transfer taking effect on a perforated plate, of the physico-chemical properties of mixtures, and of vapour velocity can thus be given by the following expression :

$$M = 0{,}8 \cdot Fr^{-0{,}12} \cdot We^{-0{,}15} \cdot Sc_l^{-0{,}1} \cdot Sc_v^{-0{,}2} \cdot m^{-0{,}3} \qquad (10)$$

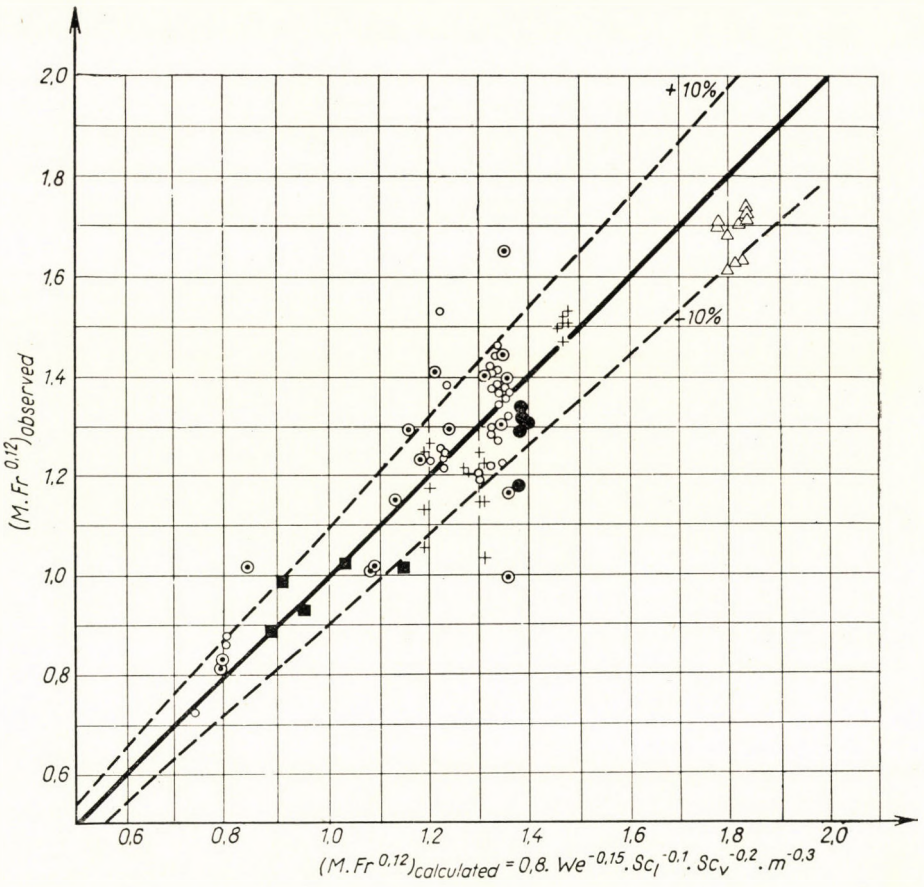


Fig. 9

Data of author : ⊙ methanol-water, ○ ethanol-water, △ acetone-water, + carbon tetrachloride-toluene.

Data of other investigators : ● KIRSCHBAUM [14a] (ethanol-water), ■ NAZAROV [18] (benzene-toluene).

The constant $A = 0{,}8$ in this equation is valid for the plate here used, otherwise it changes with a changed construction and a reflux ratio. Criterial equation (10) represents a good approximation to experimental data. Fig. 9 shows experimental results of this work, those of KIRSCHBAUM [14a], and those of NAZAROV [18], all brought into correlation as exemplified by equation (10).

On the basis of equation (10)

$$KF \sim \frac{w_v^{0,76}\, D_l^{0,1}\, D_v^{0,2}\, \gamma_l^{0,25}\, \gamma_v^{0,2}}{\mu_l^{0,1}\, \mu_v^{0,2}\, \sigma^{0,15}\, m^{0,3}} \tag{11}$$

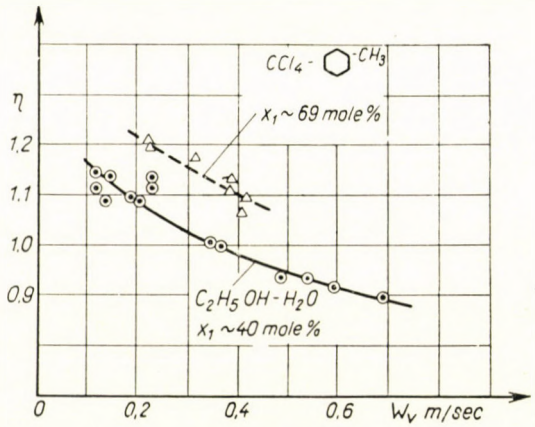


Fig. 10

The product KF characterizes the degree of mass transfer and cannot be split up into its factors because, at present, there is no known method to accurately define interphase surfaces with. From the latter expression the influence exerted on mass transfer on perforated plates by vapour velocity and by the several physico-chemical factors can be clearly deduced. The exponent of velocity is approximately equal to the corresponding values of other mass and heat transfer processes. The relative insignificance of physico-chemical properties can be attributed to the intensive hydrodynamic state extant on the plate. Among others, the slightness of the influence traceable to molecular diffusion shows the preponderant role of eddy mass transfer. It must be noted, however, that following the suggestions of the two-film theory, and a substantial molecular mass transfer being supposed, a much more pronounced influence of the physico-chemical features could be expected ; for instance, the diffusion coefficient should figure at a higher (0,5) power. Equation (10) is of theoretical interest insofar as it throws some light on the mechanism of mass transfer. It lends itself to practical uses,

Table I

Ethanol-water

No.	x_1 mole %	$x_2 \sim y_2$ mole %	w_v m/sec	η	No.	x_1 mole %	$x_2 \sim y_2$ mole %	w_v m/sec	η
1	40,0	64,1	0,12	1,12	19	15,5	50,7	0,40	1,01
2	42,6	60,8	0,59	0,925	20	14,7	49,5	0,52	1,0
3	42,6	64,4	0,19	1,1	21	15,5	49,4	0,32	0,99
4	41,5	59,8	0,69	0,90	22	15,7	49,5	0,40	0,99
5	40,9	64,7	0,12	1,15	23	12,5	50,8	0,15	1,1
6	40,9	64,1	0,23	1,125	24	12,7	50,8	0,15	1,09
7	35,7	61,6	0,21	1,09	25	8,7	45,7	0,21	1,12
8	40,0	60,3	0,49	0,94	26	8,8	45,8	0,32	1,14
9	36,9	62,2	0,14	1,09	27	8,3	46,1	0,20	1,16
10	38,0	63,4	0,15	1,14	28	8,3	49,0	0,11	1,23
11	42,1	61,0	0,54	0,94	29	5,5	40,0	0,25	1,21
12	38,9	64,1	0,23	1,14	30	5,3	39,6	0,32	1,20
13	38,0	60,7	0,35	1,01	31	5,6	40,0	0,25	1,21
14	36,9	60,2	0,37	1,0	32	7,8	47,5	0,30	1,14
15	18,3	52,9	0,37	1,02	33	7,9	47,9	0,10	1,18
16	15,2	50,0	0,42	1,01	34	2,0	19,5	0,40	1,05
17	16,8	51,8	0,40	1,01	35	2,7	25,8	0,30	1,14
18	14,7	51,4	0,36	1,05	36	2,5	23,9	0,30	1,12

being applicable when designing rectifying columns analytically, *i. e.* from plate to plate.

To do without this irksome process of calculation, the efficiency of the plate used in this work was determined on the basis of measurements as a function of vapour velocity, and compositions (Fig. 10., Tables I-IV). Complementary to the usual graphical methods these data can be used directly as well. Between plate efficiency and vapour velocity the following empirical connection could be verified :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left(\frac{w_2}{w_1}\right)^{0,18} \tag{12}$$

where η_1 is the plate efficiency corresponding to vapour velocity w_1 and η_2 the plate efficiency corresponding to vapour velocity w_2.

Equation (12) is valid within the velocity range of 0,1 to 0,7 m/sec. The relatively high plate efficiency values can be regarded as indirect experimental proofs of the concentration gradient established on the perforated plate, or of partial cross-currents, *i. e.* incomplete mixing of the liquid, more-

Table II

Methanol-water

No.	x_1 mole %	$x_2 \sim y_2$ mole %	w_v m/sec	η
37	37,2	74,5	0,63	1,09
38	36,1	71,7	0,41	1,03
39	37,0	66,0	0,45	0,80
40	34,7	67,5	0,60	0,93
41	34,0	65,2	0,45	0,89
42	20,0	58,5	0,50	1,02
43	28,3	66,0	0,46	1,02
44	18,7	55,7	0,46	0,98
45	16,0	50,7	0,53	0,93
46	16,0	55,7	0,34	1,05
47	39,2	66,2	0,26	0,80
48	23,9	62,6	0,35	1,02
49	12,1	46,0	0,36	0,99
50	6,5	34,4	0,63	1,06
51	4,0	26,1	0,72	1,16
52	3,4	25,0	0,42	1,30
53	3,7	25,4	0,40	1,30

Table III

Acetone-water

No.	x_1 mole %	$x_2 \sim y_2$ mole %	w_v m/sec	η
54	52,0	85,8	0,45	1,00
55	52,3	86,0	0,45	1,01
56	46,9	85,8	0,40	1,02
57	35,1	81,8	0,40	0,97
58	38,0	82,8	0,40	0,98
59	9,1	77,6	0,40	1,04
60	9,7	77,4	0,40	1,03
61	25,4	79,5	0,40	0,96
62	26,2	80,4	0,40	0,98
63	23,9	81,2	0,40	0,99

over, these high values strengthen the supposition of several authors, who hold that in certain cases plate efficiency values can be higher than unity. Finally it must be stated that these results are valid for those cases where entrainment is negligible, and this is because our experiments were carried out with a column having only one plate. The investigations of KIRSCHBAUM [14], however, indicate that within the usual load range of rectifying columns with perforated plates entrainment is indeed very small.

Table IV

Carbon tetrachloride-toluene

No.	x_1 mole %	$x_2 \sim y_2$ mole %	w_v m/sec.	η
64	71,6	88,9	0,23	1,20
65	72,0	88,8	0,32	1,18
66	68,6	85,6	0,42	1,10
67	66,5	84,7	0,39	1,14
68	67,7	84,8	0,415	1,07
69	66,4	84,8	0,39	1,12
70	67,4	86,8	0,23	1,20
71	50,5	70,1	0,38	0,97
72	53,5	73,5	0,28	1,02
73	55,4	73,2	0,33	0,92
74	52,8	75,6	0,19	1,15
75	50,5	72,0	0,29	1,06
76	45,0	67,4	0,39	1,06
77	44,0	66,7	0,35	1,07
78	30,9	52,4	0,35	1,05
79	30,9	53,6	0,23	1,10
80	26,7	54,2	0,14	1,39
81	31,3	50,7	0,32	1,20
82	26,5	53,6	0,20	1,35
83	30,8	52,9	0,38	1,09

Grateful thanks are offered to Profs. P. G. ROMANKOV and A. A. NOSKOV under whose direction this work was carried out at the Laboratory for Unit Operations of the Leningrad Institute of Technology, and to Prof. K. TETTAMANTI, Budapest, for his valuable help and advice in the course of the writing of this paper.

Symbols used

γ = specific gravity, kg/cm^3
ϱ = density, kg sec^2/m^4
μ = dynamic viscosity, kg sec/m^2
D = coefficient of diffusion, m^2/sec
σ = surface tension, kg/m
h = height of overflow pipe, a characteristic linear dimension, m
w = velocity, m/sec
g = gravitational acceleration, m/sec^2
K = mass transfer coefficient, kmole/sec/m^2
G = molar vapour velocity, kmole/sec
F = interphase contact boundary on the plate, m^2
L = molar liquid velocity, kmole/sec
y = vapour concentration, expressed as the mole fraction of the more volatile component
x = liquid concentration, expressed as the mole fraction of the more volatile component

η = plate efficiency = $\frac{y_2 - y_1}{y_1^* - y_1}$
Δy_a = mean driving force on the plate, mole ratio
m = slope of the equilibrium curve

Indices: v = vapour phase
l = liquid phase
1 = below the plate
2 = above the plate
* = equilibrium

SUMMARY

A criterial correlation of a general form has been established in order to describe the processes taking place on the plates of a rectifying column. Based upon investigations of several binary systems an approximate criterial correlation has been established between the degree of mass transfer on one hand, the physico-chemical characteristics of the mixtures to be separated, and the vapour velocities, on the other. Results indicate a relatively small influence of physico-chemical properties, therefore in the mechanism of phase exchange processes taking place on a perforated plate the preponderant role can be assigned to convective mass transfer phenomena as against the effects of molecular diffusion. Based upon experimental data gathered in the course of this work with several binary systems the efficiency of the perforated plate used was found to be relatively high, $\eta = 0{,}75-1{,}3$. A simple empirical correlation has been established between plate efficiency and vapour velocity. Plate efficiency values higher than unity indicate incomplete mixing of, *i. e.* the emergence of a concentration gradient in the liquid on the plate.

LITERATURE

1. L. S. Eigenson: Моделирование (Model experiments), Moscow, 1952.
2. Drickamer, Bradford: Trans. Am. Inst. Chem. Eng. **39**, 319 (1943).
3. O'Conell: Trans. Am. Inst. Chem. Eng. **42**, 741 (1946).
4. P. Földes: Dissertation for the title of Cand. Eng. Sc. Inst. of Techn. (Lensoviet, Leningrad) 1955.
5. M. E. Pozin: Ж. Прикл. химии (J. Appl. Chem.) **25**, 1032 (1952).
6. Справочник химика, III. (Reference Book for Chemistry, III). Goskhimizdat, 1952.
7. Landolt—Börnstein: Physikalisch-Chemische Tabellen, 1923.
8. Ch. D. Hodgman: Handbook of Chemistry and Physics (Cleveland) 1952.
9. J. M. Perry: Chemical Engineer's Handbook, III. ed. (New York) 1950.
10. D. F. Othmer, S. Th. Manesh: Ind. Eng. Chem. **45**, 589 (1953).
11. B. R. Hammond, R. H. Stokes: Trans. Faraday Soc. **49**, 890 (1953).
12. E. R. Gilliland: Ind. Eng. Chem. **26**, 681 (1934).
13. Техническая Энциклопедия-справочник физико-химических величин (Technical Encyclopedia, Great Reference Book for Physico-Chemistry) X. 1933.
14. E. Kirschbaum: Destillier- und Rektifiziertechnik (Berlin—Göttingen—Heidelberg) 1950.
14*a*. Ibidem, Figure 183.
15. Ju Chin Chu: Distillation Equilibrium Data (Reinhold Publ. Co., New York) 1950.
16. V. N. Stabnikov: Фазовое равновесие в системе этиловий спирт-вода при атмосферном давлении (Vapor-liquid Equilibria in the System Ethylalcohol-Water at Atmospheric Pressure). Publication No. 13. of the Mikoyan Inst., Kiev, 1953.
17. A. A. Gukhman: Физические основы теплопередачи (Physical Fundamentals of Heat Transfer). Energoizdat, 1934.
18. P. S. Nazarov: Dissertation for the title of Cand. Eng. Sc.; Lomonosov Inst. Moscow, 1950.

DIE UNTERSUCHUNG DES SIEBBODENS VON REKTIFIZIERKOLONNEN

Der Einfluß der physikalisch-chemischen Eigenschaften der zu trennenden Gemische und der Dampfgeschwindigkeit auf den Stoffübergang und den Bodenwirkungsgrad

P. FÖLDES

(Lehrstuhl für Verfahrenstechnik der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 30. Mai 1957

Zusammenfassung

1. Es wurde ein kriterischer Zusammenhang von allgemeiner Form für die Beschreibung der an den Böden von Rektifizierkolonnen verlaufenden Vorgänge aufgestellt.

2. Auf Grund der mit mehreren binären Systemen durchgeführten experimentellen Untersuchungen wurde ein kriterischer Zusammenhang von annäherndem Charakter zwischen dem Maß des Stoffüberganges, den physikalisch-chemischen Eigenschaften des zu trennenden Gemisches und der Dampfgeschwindigkeit festgestellt.

3. Die Resultate weisen auf einen relativ schwachen Einfluß der physikalisch-chemischen Eigenschaften hin. Daraus kann gefolgert werden, daß nicht der molekularen Diffusion, sondern dem konvektiven („eddy") Stoffübergang die ausschlaggebende Rolle in dem Mechanismus des an dem Siebboden verlaufenden Phasenaustausches zukommt.

4. Auf Grund der Versuchsresultate von mehreren binären Systemen ergab der verwendete Siebboden einen verhältnismäßig hohen Wirkungsgrad von $\eta = 0{,}75$ bis 1,30. Es konnte ein einfacher empirischer Zusammenhang zwischen Bodenwirkungsgrad und Dampfgeschwindigkeit gefunden werden. Höhere Bodenwirkungsgradwerte als die Einheit weisen auf eine unvollkommene Mischung der sich am Boden befindenden Flüssigkeit (Bildung eines Konzentrationsgradienten) hin.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИТЧАТЫХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ ТАРЕЛОК

Влияние физико-химических свойств разделяемых смесей и скорости пара на перенос вещества и эффективность тарелки

П. ФЁЛЬДЕШ

(Кафедра процессов и аппаратов хим. техн. Будапештского Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 30 мая 1957 г.

Резюме

1. Автор установил критериальную зависимость общего вида, описывающую процессы происходящие на тарелках ректификационных колонн.

2. На основе экспериментальных исследований нескольких двойных систем автор установил критериальную зависимость приблизительного характера с одной стороны между степенью переноса веществ, а с другой стороны — между физико-химическими свойствами разделяемых смесей и скоростью пара.

3. Полученные автором результаты показывают, что физико-химические свойства оказывают относительно небольшое влияние. На основании этого в механизме процесса обмена фазами, происходящего на ситчатых тарелках, автор предполагает преобладающую роль конвективного переноса веществ напротив молекулярной диффузии.

4. На основании экспериментальных данных, полученных для нескольких двойных систем, эффективность применяемой ситчатой тарелки оказывается относительно высокой: $\eta = 0{,}75 — 1{,}30$. Установлена простая эмпирическая зависимость между к. п. д. тарелки и скоростью пара. Превышающие единицу величины к. п. д. тарелки свидетельствуют о неполном перемешивании жидкости имеющейся на тарелке (об образовании градиента концентрации).

Péter Földes, Budapest, XI. Budafoki út 4.

PHYSICO-CHEMICAL INDICATION OF INTERACTIONS IN ELECTROLYTE SOLUTIONS BY THE NEW VISCOSITY RELATIONSHIP, I.

AQUEOUS SOLUTIONS OF AMMONIUM NITRATE

C. V. SURYANARAYANA and V. K. VENKATESAN

(Physico-chemical Laboratory, Annamalai University, Annamalainagar)

Received September 12, 1957*

Introduction

Recently we have formulated [1] a new relationship between viscosity and concentration involving new concepts of both the variables, and found it to be applicable to all concentrations of electrolyte solutions from zero to saturation of aqueous sodium nitrate and silver nitrate solutions and other electrolytes. Non-ideality of solutions is known to be due to interactions within the solution of one or more of types 1—1, 2—2, or 1—2. It is our endeavour to see if these types of interactions could be clearly well marked by using our new viscosity relationship

$$\eta_p = A \exp.(BC_p)$$

where η_p is the ratio of the viscosity of the solution at a given concentration to that at saturation at the same temperature, and C_p the ratio of the mole fraction of the solute at a given concentration to that at saturation at the same temperature, we have chosen the typical case of ammonium nitrate solutions which exhibit negative viscosity at ordinary temperatures.

We have taken the data of viscosity for aqueous solutions of ammonium nitrate at concentrations up to saturation at temperatures of 25°, 35° and 95° from CAMPBELL *et al.* [2—4] and computed the corresponding η_p and C_p values. The figure shows plots of log η_p *vs.* C_p at temperatures of 25°, 35° and 95°.

Discussion

In an electrolyte solution a 2—2 interaction signifies either ion-pair formation or the converse. 1—1 interaction always signifies solvent polymerization or deassociation. A 1—2 interaction signifies ion solvation or the converse. BOCKRIS [5] and also GLASSTONE [6] give excellent reviews on ionic solvation.

* Presented May 30, 1958 by Z. G. SZABÓ

It can be seen from the figure that at 25 and 35° in each case the plots are made up of three straight line parts. At 95° the whole plot is a straight line. Ammonium nitrate solutions exhibit negative viscosity at ordinary temperatures and hence the plots at 25° and 35°, though not non-linear, are non-collinear straight lines purporting to the validity of the exponential equation even at these two temperatures, but only the rates of variation differing in different ranges of concentration. The plot at 95° is one straight line showing that in the absence of negative viscosity and other complicating factors the exponential equation holds good in the entire range of concentration from zero to saturation limit. The value of constant '*A*' as extrapolated from the figure (done separately) is 0,2307 and as determined experimentally 0,2331. The deviation between the two values is very negligible. The value of constant *B* is 0,7282.

The Tables I and II give, respectively, the constants *A* and *B* for all the straight lines at 25 and 35 °C.

Table I

Constant A

Temperature °C	Experimental	By extrapolating		
		First straight line	Second straight line	Third straight line
25	0,4519	0,4503	0,3847	0,3177
35	0,3471	0,3459	0,3126	0,2469

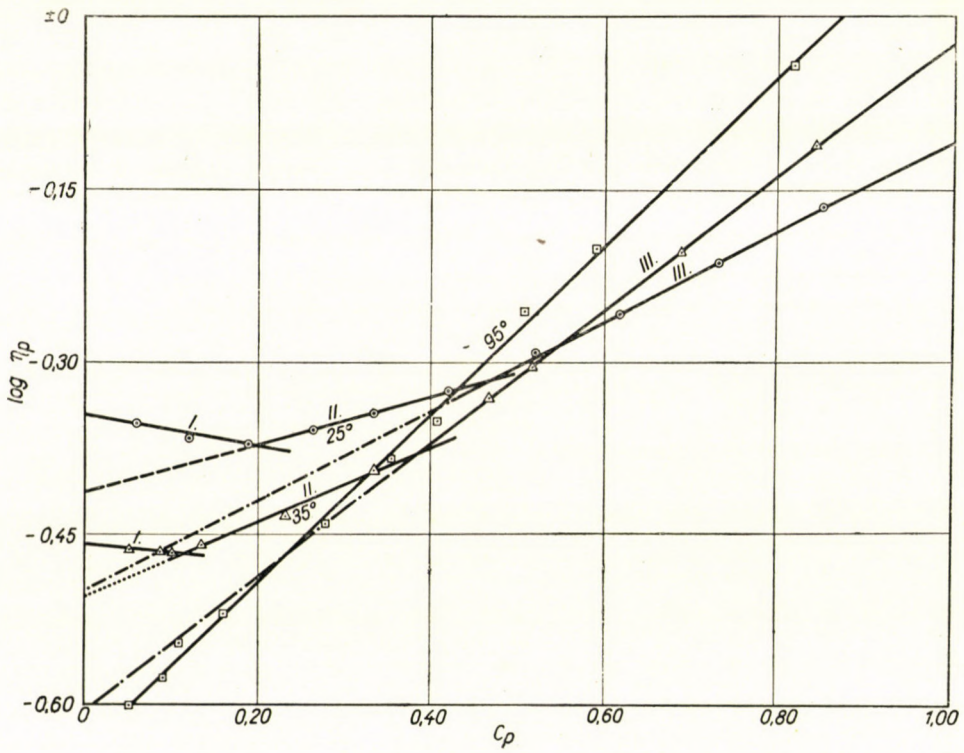
Table II

Constant B

Temperature °C	I	II	III
25	—0,1416	0,2114	0,3897
35	—0,0197	0,3223	0,5837

Considering the plot at 25° it is clear that straight line I represents the region of negative viscosity, as is also clear from the downward trend of the curve. It is known [7, 8] that in the process of orienting themselves in the strong electrostatic field around the ions in solution the water dipoles get released from their polymers and that due to such depolymerization there is the exhibition of the phenomenon of negative viscosity. Therefore straight line I at 25° represents a progressive depolymerization of water molecules. The point of intersection of straight lines I and II corresponding to 3,551 *M* may probably signify the completion of the process. Straight lines II and

III show upward trends; their intersection at a point corresponding to 9,747 *M* should therefore signify that in the regions of straight lines II and III two different processes are occurring with a gradual rise in viscosity occurring in both cases but at a greater rate in the region of straight line III. A 1—2 interaction signifying ion hydration or a 2—2 interaction signifying



ion pair formation must be occurring. It is rather difficult to say which process is occurring in what region.

In the region of straight line II, at its starting point let us assume that all water molecules exist as single dipoles. As the concentration increases it must be assumed that in the whole region of the second straight line ion-hydration should alone occur in preference to ion-pair formation, since the latter requires a certain optimum distance of closeness of approach. Further if in the region of the second straight line ion-pair formation occur ionic hydration should be even more ruled out in the region of straight line III and there will be left no reasonable process occurring to increase the rate of rise of viscosity more along straight line III than along II. Therefore it is

quite probable that in the region of straight line II the BORN [9] and FAJANS [10] electrostatic ion hydration occurs. As the concentration increases along the straight line II, the ratio of solute to solvent increases and the distance between the ions will correspondingly decrease. This entails in a continuous reorganization of the hydration sheaths to fit in the increasing number of solute molecules so that at the point of intersection of straight lines II and III a state must be reached at which perhaps ion-pair formation should start occurring.

Ion-pair formation normally implies absence of solvent molecules in between the pairing ions. Therefore if ion-pair formation should occur from the point of intersection of straight lines II and III the question at once arises as to whether the single molecules of water will not again polymerize. Therefore all along straight line III if ion-pair formation as well as polymerization of water dipoles should occur the rate of rise of viscosity should increase as both are rate increasing processes. It is clear from the figure and also from Table II that straight line III does have a greater slope than straight line II.

A very interesting point is brought out when we measure the angles between straight lines I and II and II and III. The angle between I and II is 152° and that between II and III 168°. If all along straight line I there is depolymerization of water molecules attaining completion at the point of intersection of straight lines I and II and if there is merely polymerization of water molecules all along straight line III, without ion-pair formation, in that case, both being opposite processes the two angles might be expected to be the same. If as we have concluded above there is to be a superimposition of ion-pair formation the slope of III should be much greater and the angle between II and III, at any rate, must be less than 152°. As the angle between II and III is actually 168° in the graph, it may be proper to conclude that not even complete polymerization of water molecules has occurred in the region of straight line III and that there must be some free water dipoles existing in that region. In other words, it means that in the region of straight line III no ion-pair formation occurs whereas mostly polymerization of water dipoles occurs leaving a few of them to separate the ions preventing ion-pair formation. It may be argued that in the region of straight line III the polymerisation of water molecules may be to a degree less than the one from which it was depolymerized in the region of straight line I. Even then ion-pair formation of ammonium nitrate with a molecular weight more than four times that of water should contribute substantially to an increase in viscosity and the angle between II and III cannot be more than 152°. It must therefore be concluded that there occurs in the region of straight line I a depolymerization of water molecules, in the region of straight line II ionic hydration and in the region of straight line III a re-polymerization of water molecules.

The plot at 35° is also similar to that of the above at 25° and the same conclusions apply to it. It is rather interesting that the angles between straight lines I and II and II and III at 35° correspond almost identically to the same magnitude of those, respectively, at 25°. At 35° the angle between I and II is 152° and that between II and III is 166°. The point of intersection of I and II corresponds to 2.512 m and that between II and III 9.307 m.

It looks from the above that the new viscosity relationship will probably have far reaching implications when applied to solutions of electrolytes and non-electrolytes thus contributing to a greater knowledge of the inner interactions in solutions.

LITERATURE

1. C. V. SURYANARAYANA and V. K. VENKATESAN: Acta Chim. Hung. **16**, 149 (1958).
2. A. N. CAMPBELL and E. M. KARTZMARK: Can. J. Research **B 28**, 43 (1950).
3. A. N. CAMPBELL and E. M. KARTZMARK: Can. J. Chem. **30**, 128 (1952).
4. A. N. CAMPBELL, A. P. GRAY, E. M., KARTZMARK: Can. J. Chem. **31**, 617 (1953).
5. J. O' M. BOCKRIS: Quarterly Reviews (Chem. Soc., London), **3**, 173 (1949).
6. S. GLASSTONE: The Electrochemistry of Solutions (Methuen & Co., London) p. 45—54 (1945).
7. W. SUTHERLAND: Phil. Mag. (5) **50**, 481 (1900).
8. J. N. SUGDEN: J. Chem. Soc. **1926**, 183.
9. M. BORN: Z. Physik **1**, 45 (1920).
10. K. FAJANS: Verhandl. deut. physik. Ges. **21**, 549, 709 (1919).

SUMMARY

The new viscosity relationship recently developed by us $\eta_p = A.\ \exp.\ BC_p$ has been applied herein to aqueous solutions of ammonium nitrate at 25°, 35° and 95°. In each case log η_p has been plotted against C_p. At 95° the plot is a single straight line. The constant 'A' got by extrapolation agrees with the one calculated from experiment. At 25° and 35° the plots are, in each case, three non-collinear straight lines. It has been concluded that in each of these cases the first straight line shows the range of depolymerization of water molecules, along the second ionic hydration and along the third a repolymerization of water molecules without ion-pair formation. The new equation has been found to be of use in indicating the inner interactions in solutions.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHER NACHWEIS DER IN ELEKTROLYTLÖSUNGEN STATTFINDENDEN WECHSELWIRKUNGEN MITTELS DER NEUEN VISKOSITÄTSGLEICHUNG, I.

Wässerige Ammonnitratlösungen

C. V. SURYANARAYANA und V. K. VENKATESAN

(Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Annamalai-Universität, Annamalainagar, Südindien)

Eingegangen am 12. September 1957

Zusammenfassung

Es wurde die von Verfassern kürzlich abgeleitete Viskositätsgleichung auf wässerige Ammonnitratlösungen bei 25, 35 bzw. 95° angewandt, und der Zusammenhang von log η_p mit den C_p-Werten geprüft. Der bei 95° festgestellte Zusammenhang kann mit einer einfachen Geraden dargestellt werden. Es wurde eine vollkommene Übereinstimmung zwischen der durch Extrapolation erhaltenen Konstante A und dem aus den Versuchsangaben berechneten Wer$_t$

gefunden. Die bei 25 bzw. 35° erhaltenen Daten liegen auf je drei sich scheidenden Geraden. Verfasser sind der Ansicht, daß die erste Gerade in jedem Fall den Depolymerisationsprozeß der Wassermoleküle anzeigt, während durch die zweite bzw. dritte Gerade die Hydratisierung der Ionen bzw. die ohne Ionenpaarbildung fortschreitende Repolymerisation der Wassermoleküle dargestellt werden. Die neue Viskositätsgleichung zeigt sich also geeignet zum Nachweis der in Lösungen stattfindenden inneren Wechselwirkungen.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ПОМОЩЬЮ НОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ, I.

Водные растворы нитрата аммония

Ц. В. СУРИАНАРАЙАНА и В. К. ВЕНКАТЕСАН

(Физико-химическая лаборатория Аннамальского Университета, г. Аннамалаинагар, Южная Индия)

Поступило 12 сентября 1957 г.

Резюме

Применяя недавно выведенную авторами новую зависимость вязкости при 25, 35 и 95° С для водных растворов нитрата аммония, в каждом из этих случаев можно установить зависимость между η_P и Ср. Эта зависимость при 95° С изобразима простой прямой. Величина константы A, полученной путем экстраполирования, совпадает с величиной, рассчитанной на основе экспериментальных данных. Величины, полученные при 25 и 35° С состоят в обоих случаях из трех непараллельных прямых. Авторы приходят к заключению, что первая прямая в каждом случае показывает степень деполимеризации молекул воды, вторая прямая — гидратацию ионов, а третья — реполимеризацию молекул воды без образования ионных пар. Новое уравнение вязкости оказалось пригодным для обнаружения взаимодействий, протекающих в растворах.

C. V. SURYANARAYANA
V. K. VENKATESAN
Annamalai University, Annamalainagar, South India

INDICATION OF PHYSICO-CHEMICAL INTERACTIONS IN ELECTROLYTE SOLUTIONS BY THE NEW VISCOSITY RELATIONSHIP, II.

AQUEOUS AND NON-AQUEOUS SOLUTIONS OF LITHIUM NITRATE

C. V. SURYANARAYANA and V. K. VENKATESAN

(Physico-Chemical Laboratory, Annamalai University, Annamalainagar)

Received September 12, 1957*

Introduction

We have shown [1] that the new viscosity relationship recently formulated by us [2] is useful in indicating the inner physico-chemical interactions of the types 1—1, 2—2, and 1—2 solutions. In this paper we have applied the equation to a typical case of lithium nitrate which is known to exist in a state of hydration in aqueous solutions. We have taken the data of viscosity of lithium nitrate solutions in water, ethanol and mixtures of the two up to saturation from CAMPBELL *et al.* [3, 4] and computed the η_p and C_p values. In each case plots of log η_p *versus* C_p are given in Figures 1 and 2.

Discussion

Figure 1 shows plots of log η_p *vs.* C_p at temperatures of 25 and 110° for aqueous solutions of lithium nitrate. At each temperature the plots are two non-collinear straight lines signifying the validity of the exponential equation even at two widely different temperatures. Only the rate of variation is different in the two ranges of concentration. Tables I and II show the constants A and B for each straight line at both the temperatures. The extrapolated value of constant 'A' for straight line I at both the temperatures is almost identical to that determined experimentally (the reciprocal of the relative viscosity at saturation). The point of intersection of the straight lines corresponds to 5,187 molal at 25° and 7,439 at 110°. CAMPBELL also points out that from these concentrations upwards at the respective temperatures the conductance equation of ROBINSON and STOKES [5] fails.

At 25° it can be seen that straight line II has a greater slope than I. This means that in the region II either ion-hydrate formation or ion-pair formation may be occurring. With increasing concentration the proportion of water molecules decreases and hence chances of hydration are less in the

* Presented May 30, 1958 by Z. G. SZABÓ.

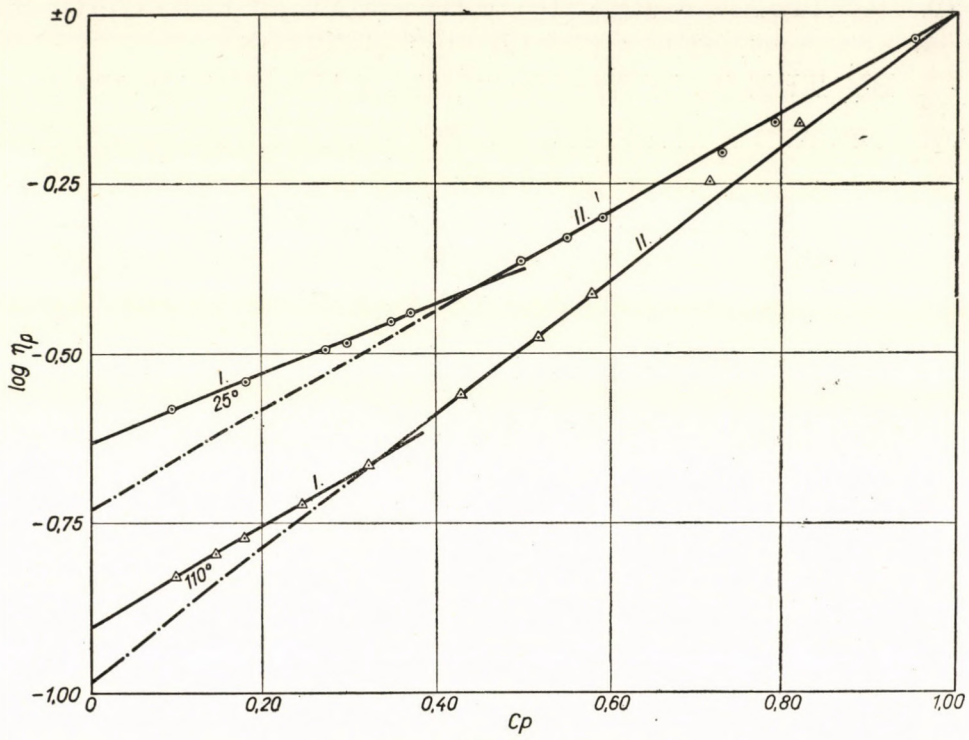


Fig. 1

Table I

Constant A

Temperature °C	Experimental	By extrapolating	
		Straight line I	Straight line II
25	0,2361	0,2350	0,1884
110	0,1263	0,1251	0,1059

Table II

Constant B

Temperature	I	II
25°	0,5089	0,7234
110°	0,7492	0,9714

region II. If hydration should occur it must do so in the region of straight line I. It may therefore be concluded that in the region of straight line II ion-

pair formation does occur. These arguments also apply to the plot at 110°. Further it is interesting that at 25° straight lines I and II subtend almost the same angle 172° as that (173°) between I and II at 110°. This points to the same process occurring in the region of straight line II at both the temperatures. At the higher temperature 110°, as the chances of hydration are less than at 25°, ion-pair formation must be occurring.

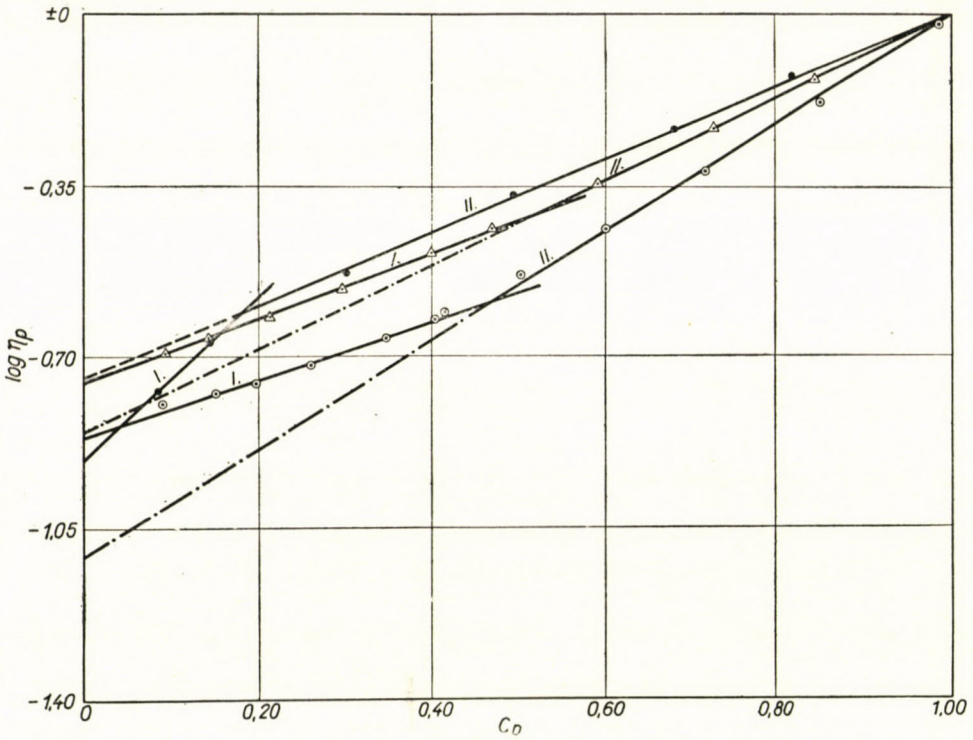


Fig. 2

Figure 2 gives plots of log η_p *vs.* C_p for lithium nitrate solutions in ethanol-water mixtures of 30%, 70% and 100% ethanol at 25°. In each of the three cases we get two non-collinear intersecting straight lines thus proving the validity of the exponential equation even in non-aqueous solvents, only differing in the rates of variation in different concentration ranges. The plot at 30% ethanol is made up of two straight lines, intersecting at a point corresponding to 6,742 *M*, II having a greater slope than I. Applying the same arguments as in the case of aqueous solutions we may conclude that in the region of straight line II ion-pair formation occurs. Similarly in the case of 70% ethanol solutions of lithium nitrate the region of straight line II should signify ion-pair formation. Here the point of intersection corresponds to 4,043 *M*.

The plot for pure ethanol solutions is also made up of two non-collinear intersecting straight lines, the point of intersection corresponding to 0,6831 *M*. It is interesting here that straight line I has a greater slope than that for II. This signifies that in the region of II a process entailing to a decrease in the rate change of viscosity should occur. This happens, and is either due to decomplexing of ion-solvates or dissociation of lithium nitrate in region II. It is improbable that dissociation should occur at higher concentrations in a low dielectric constant medium. Therefore in the region of straight line I ion-solvates must have been formed which break up at the point of intersection of I and II. The question now arises whether in the whole region of straight line II there is ion-pair formation or not. If ion-pair formation should occur at higher concentrations in the region of II there must have been two non-collinear straight lines instead of the one in the entire range of II. This means that either ion-pair formation started even from the point of intersection of I and II manifesting throughout the rest of the range up to saturation or it does not occur in the whole range. With a low dielectric constant of 24,3 for ethanol it is improbable that ion-pair formation does not occur at some concentration or the other in the entire range. That there is no other break in straight line II indicates than even from the point of intersection of I and II ion-pair formation occurs throughout the rest of the range up to saturation. Tables III and IV show the constants '*A*' and '*B*' for all the straight lines in Fig. 2.

Table III

Constant A

Wt. % of ethanol	Experimental	By extrapolating		
		Straight line I	% deviation	Straight line II
30	0,1477	0,1367	— 7,4	0,07834
70	0,1748	0,1768	+ 1,1	0,14110
100	0,1331	0,1211	— 9,0	0,18260

Table IV

Constant B

Wt. % of ethanol	I	II
30	0,5941	1,1060
70	0,6573	0,8508
100	1,6950	0,7438

It is interesting that in all the five cases it is in the region of the second straight line in each case that CAMPBELL [3—4] (loc. cit.) finds non-compliance of ROBINSON—STOKES conductance equation [5].

SUMMARY

The new viscosity relationship recently developed by us, $\eta_p = A$ exp. $B \cdot C_p$ has been applied herein to lithium nitrate solutions in water, ethanol and mixtures of the two solvents. In each case when log η_p has been plotted against C_p two non-collinear straight lines intersecting at a point have been obtained. In higher concentrations falling in the region of the second straight line in each case it has been concluded that ion-pair formation occurs. The new equation has thus been found to be useful in indicating the inner interactions occurring in solutions.

LITERATURE

1. C. V. SURYANARAYANA, V. K. VENKATESAN: Acta Chim. Hung. **16**, 341 (1958).
2. C. V. SURYANARAYANA, V. K. VENKATESAN: Acta Chim. Hung. **16**, 149 (1958).
3. A. N. CAMPBELL, G. H., DEBUS, E. M., KARTZMARK: Can. J. Chem. **33**, 1058 (1955).
4. A. N. CAMPBELL, G. H. DEBUS: Can. J. Chem. **34**, 1232 (1956).
5. R. A. ROBINSON, R. H. STOKES: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1991 (1954).

PHYSIKALISCH-CHEMISCHER NACHWEIS DER IN ELEKTROLYTLÖSUNGEN STATTFINDENDEN WECHSELWIRKUNGEN MITTELS DER NEUEN VISKOSITÄTSGLEICHUNG, II.

Wässerige und nichtwässerige Lithiumnitratlösungen

C. V. SURYANARAYANA und V. K. VENKATESAN

(Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Annamalai Universität, Annamalainagar, Südindien)

Eingegangen am 12. September 1957

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wird die von den Verfassern kürzlich entwickelte neue Viskositätsgleichung auf Lithiumnitrat, gelöst in Wasser, Äthanol bzw. in Wasser—Äthanol-Gemischen angewandt. Die graphische Darstellung der Werte von η_p als Funktion von C_p liefert in jedem Fall je zwei sich in einem Punkte schneidende Gerade. Bei höheren Konzentrationen, die im Bereich der zweiten Geraden liegen, ziehen Verfasser die Folgerung, daß sich Ionenpaare bilden. Auch diese Feststellungen bestätigen die Brauchbarkeit der neuen Viskositätsgleichung bei der Untersuchung der in Lösungen stattfindenden inneren Wechselwirkungen.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, С ПОМОЩЬЮ НОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ, II.

Водные и неводные растворы интрата лития

Ц. В. СУРИАНАРАЙАНА и В. К. ВЕНКАТЕСАН

(Физико-химическая лаборатория Аннамальского Университета, г. Аннамалаинагар, Южная Индия)

Поступило 12 сентября 1957 г.

Р е з ю м е

В своей работе авторы приводят применение выведенной ими недавно новой зависимости вязкости в водных, этанольных и водноэтанольных растворах нитрата лития. При изображении величины η_p в зависимости от C_p, в каждом случае ионы получают по

две непараллельные прямые, пересекающиеся в одной точке. Для случая более высоких концентраций, попадающих в диапазон второй прямой, авторы приходят к заключению, что здесь имеет место образование ионных пар. Это предположение также подтверждает возможность применения нового уравнения вязкости для обнаружения внутренних взаимодействий, проходящих в растворах.

C. V. SURYANARAYANA, V. K. VENKATESAN
Annamalai University, Annamalainagar, South India

DIE POLAROGRAPHISCHE UND OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES BRUCINS

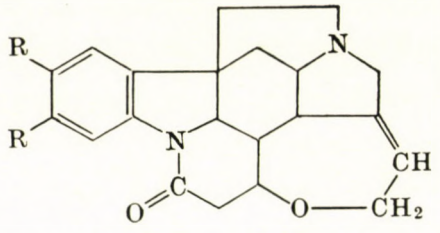
G. Dušinský

(Staatliches Institut für Arzneimitteluntersuchung in Bratislava, ČSR)

Eingegangen am 5. Oktober 1957*

Einleitung

Brucin bildet mit dem Strychnin den Hauptteil der sog. Strychnosalkaloide, die in den Samen der von Indien bis Australien verbreiteten Baumpflanze *Strychnos nux vomica* L. vorhanden sind. Einige Strychnos-Pflanzen, z. B. *S. javanica* enthalten Brucin, aber kein Strychnin. Die Aufklärung der chemischen Konstitution der Strychnos-Alkaloide war sehr mühsam und erstreckte sich über eine Zeitspanne von 100 Jahren, bis sie erst im Jahre 1946 ihre endgültige Formulierung durch Robinson fand [1, 2]. Strychnin und Brucin stellen ein kompliziertes polycyklisches System mit charakteristischem Indolring dar. Brucin unterscheidet sich vom Strychnin durch das Vorhandensein zweier Methoxygruppen.



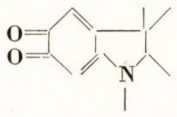
Brucin: R = CH_3—O
Strychnin: R = H

Um Strychnin und Brucin nebeneinander zu bestimmen, müssen diese beiden Alkaloide entweder chromatographisch getrennt werden — durch Adsorptionsanalyse [3] und Papierchromatographie [4] — oder das Brucin wird durch Oxydationsmittel zerstört und das Strychnin danach gravimetrisch oder maßanalytisch bestimmt [5, 6, 7, 8]. Auch die photometrische Bestimmung im UV-Spektrum erfordert eine vorhergehende Zerstörung des Brucins [9]. Mit Hilfe der polarographischen Methode arbeiteten wir eine einfache und selektive Bestimmung des Brucins aus, die auch in Anwesenheit von Strychnin und vielen anderen Alkaloiden ohne vorhergehende. Trennung möglich ist.

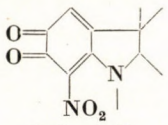
* Vorgelegt von L. Erdey am 30. Mai 1958.

Bekanntlich ist das Brucin ebenso wie das Strychnin in der Polarographie nicht reduzierbar und liefert nur unspezifische, katalytische Stromspannungsstufen, bei denen es nicht um Elektronenaufnahme durch das Alkaloid, sondern um katalytische Reduktion der Wasserstoffionen handelt [10, 11]. Auch die oszillographischen Kurven $dV/dT = f(V)$ des Strychnins und Brucins sind nicht charakteristisch und ermöglichen keine Identifizierung.

Wie wir feststellen konnten, ist es möglich Brucin im Gegensatz zum Strychnin schnell und quantitativ in eine, polarographisch leicht reduzierbare Verbindung überzuführen. Brucin reagiert bekanntlich glatt mit Salpetersäure, wobei je nach den Reaktionsbedingungen o-Brucichinon unter oxydativer Verseifung der aromatisch gebundenen Methoxygruppen, oder Kakothelin, ein 4-Nitroderivat des Chinons entsteht.



o-Brucichinon



Kakothelin

Nachdem wir die Reaktion des Brucins mit Salpetersäure polarographisch und oszillopolarographisch verfolgt hatten, fanden wir, daß durch Bildung des o-Brucichinons eine sehr empfindliche und selektive polarographische Bestimmung des Brucins möglich sei. Das entstandene Chinon wird polarographisch leicht reduziert, wobei die reduzierte Form mit dem Chinon ein reversibles System bildet. Nitrogruppen stören nicht, da sie bei negativeren Halbstufenpotentialen reduziert werden, so daß die Bestimmung des Brucins auch neben Verbindungen, die durch Salpetersäure nitriert werden, möglich ist. Strychnin liefert unter den hier angegebenen Arbeitsbedingungen mit Salpetersäure keine Reduktionsstufe.

Nachdem das Kakothelin in letzter Zeit in der Titrationsanalyse als ein Redoxindikator Bedeutung erhalten hat [12, 13], ist die Bestimmung des Redoxpotentials des Brucichinons wichtig, da die Farbänderung des Kakothelins von Gelbrot nach Violett durch Reduktion der Chinongruppe verursacht wird.

In einer weiteren Arbeit werden wir uns mit der Möglichkeit einer polarographischen Bestimmung des Strychnins befassen.

Beschreibung der Versuche

Verwendete Apparaturen

Die polarographischen Arbeiten wurden mit Hilfe eines Polarographen »Heyrovský« Typ V 301, dessen Galvanometerempfindlichkeit $1{,}8 \cdot 10^{-9}$ Å betrug, durchgeführt. Die Konstanten der Glaskapillare waren bei einer Höhe des Quecksilberreservoirs von 42 cm $t = 2{,}2$ sec, $m = 3{,}64$ mg/sec.

Es wurden Gefäße nach KALOUSEK mit einer gesättigten Kalomelelektrode als Anode verwendet. Die Halbstufenpotentiale sind gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen und nach Bestimmung des Potentialabfalles i. R korrigiert. Der Widerstand wurde mit Hilfe eines „Conductoscopes" bestimmt. Der Luftsauerstoff wurde aus der untersuchten Lösung durch Einführung von Stickstoff verdrängt.

Als Elektronenoszillograph wurde ein »Polaroskop« Typ 524 der Firma Křižík, Prag verwendet, dessen Elektronenröhre eine Bildfläche mit 10 cm Durchmesser hatte. Dieser Oszillograph ist zur Darstellung der Funktion $dV/dt = f(V)$ konstruiert. Als polarisierbare Elektrode wurde eine Quecksilbertropfelektrode mit einer Tropfzeit von 4,5 sec. verwendet. Die Leuchtdiagramme wurden auf panchromatisches Filmmaterial 21/10° DIN mit einer Expositionszeit von 1/10 sec und Blende 3,5 aufgenommen.

Die Arbeitstemperatur betrug 20° C ($\pm$ 0,5° C).

Verwendete Chemikalien

Brucin. $4H_2O$ p. a. E. Merck, Schmp. 178° C.

Alle anderen Chemikalien und Reinsubstanzien hatten den Reinheitsgrad p. a.

Standardlösungen des Brucins wurden so hergestellt, daß die entsprechende Menge Brucins in 2—3 ml Äthanol aufgelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt wurde.

Das polarographische und oszillopolarographische Verhalten der nach Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Derivate des Brucins

Je nach Reaktionsdauer, Temperatur und Salpetersäurekonzentration erhält man entweder nur eine Reduktionsstufe, der am Oszillopolarogramm der Funktion $dV/dt = f(V)$ ein scharfer reversibler Einschnitt entspricht oder noch eine zweite, etwa 350 mV negativere Reduktionsstufe, der ein weiterer, u. zw. irreversibler Einschnitt am Oszillopolarogramm entspricht (Abb. 1, 2, 3).

Da sich die zweite Stufe erst bei längerem Reagieren der Salpetersäure oder bei Temperaturerhöhung ausbildete, nahmen wir an, daß es sich bei dieser Stufe um die Reduktionsstufe der Nitrogruppe handle. Dies konnte durch Aufnahme von Polarogrammen und Oszillogrammen des Kakothelins bestätigt werden. Es gab nämlich dieselben zwei Stufen oder Einschnitte. Die erste Stufe schrieben wir der Reduktion der Chinongruppe zu, was schon wegen des positiven Halbstufenpotentials ($E = -0{,}20$ V bei pH 7) nahe lag. Das wurde weiters durch die gefundene Reversibilität dieser ersten Stufe bestätigt.

Da wir in der Reduktion der o-Chinongruppe die Möglichkeit einer selektiven Brucinbestimmung sahen, untersuchten wir diese erste Stufe besonders.

Die Salpetersäurekonzentration hatte auf die quantitative Bildung der o-Chinongruppe großen Einfluß, was aus der Stufenhöhe zu ersehen war (Abb. 4). In 4n Salpetersäure bildet sich bei Laboratoriumstemperatur die Chinongruppe augenblicklich und quantitativ. Die Stufenhöhe bleibt bei weiterer Erhöhung der Salpetersäurekonzentration oder der Reaktionstemperatur konstant. Die bei diesen energischeren Bedingungen entstehende 2. Stufe hatte auf die Höhe der ersten keinen Einfluß. Die erste Stufe entsprach den Bedingungen der ILKOVIČ-Gleichung für Diffusionsströme.

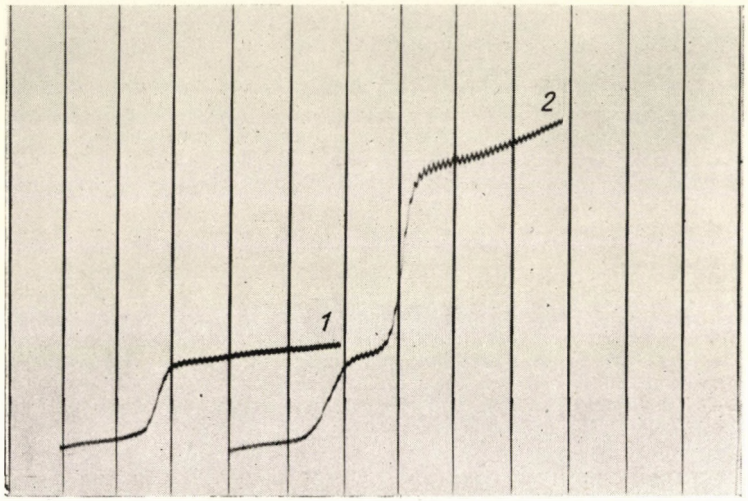


Abb. 1. Reduktionsstufen nach Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin. Polarogramm (1) wurde erhalten, nachdem zu 1 ml 10^{-4} M Brucin 0,4 ml HNO_3 (D = 1,41) und nach wenigen Sekunden 5 ml Borax-puffer (pH = 9,2) und 2,5 ml 15% KOH hinzugefügt wurde. Polarogramm (2) entstand, nachdem dieselbe Menge HNO_3 20 Minuten bei 60° C mit derselben Brucinlösung reagierte. 1 ml 10^{-4} M Kakothelin, behandelt wie im Polarogramm (1), ergab ein Polarogramm identisch mit (2). pH 9,5. Kurven von 0 V angefangen. 200 mV/Absz. Empf.: 1/40

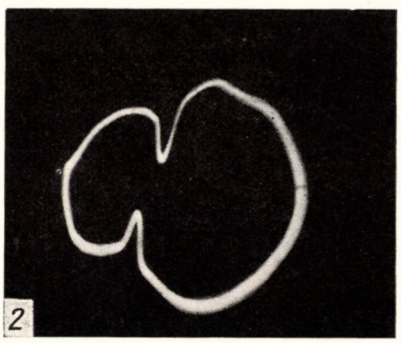


Abb. 2. Oszillopolarogramm $dV/dt = f(V)$ des o-Brucichinons. Lösung hergestellt wie im Bild 1, Polarogramm (1). Anstelle von Borax-puffer 5 ml H_2O. i = 0,2 mA

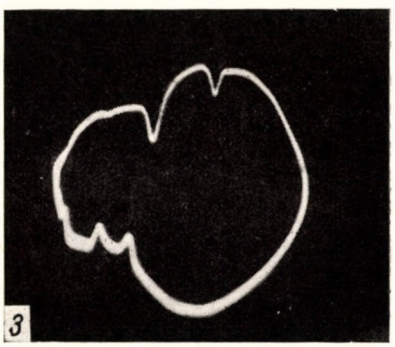


Abb. 3. Oszillopolarogramm $dV/dt = f(V)$ des Kakothelins. Lösung hergestellt wie im Bild 1, Polarogramm (2). Anstelle von Borax-puffer 5 ml H_2O. i = 0,2 mA

Die logarithmische Analyse der Stufe ergab eine Steilheit der Kurve $dE/d \log \frac{i}{i_d - i}$ von 0,031 V, was einer Elektronenreduktion mit Verbrauch von 2 Elektronen entspricht.

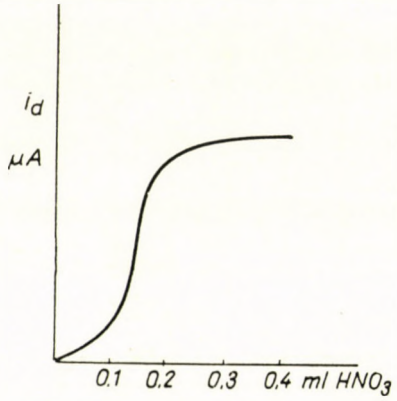


Abb. 4. Abhängigkeit des Diffusionsstromes der o-Brucichinonstufe von der Salpetersäurekonzentration. Herstellung der Lösungen wie im Text, jedoch mit verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen. T = 20° C

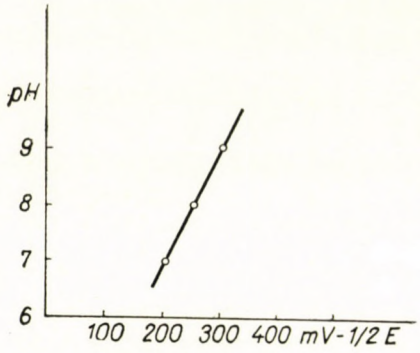
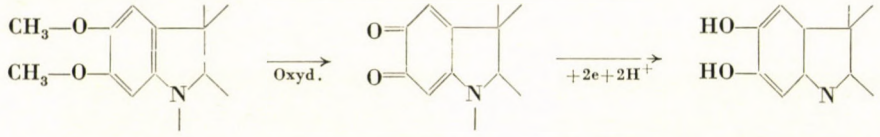


Abb. 5. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der o-Brucichinonstufe vom pH (Gegen SKE gemessen)

Die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials veranschaulicht Abb. 5. In dem untersuchten pH-Bereich erhielt man für dE/dpH einen Wert von 0,060 V, was einer Beteiligung von 2 Wasserstoffatomen in der sich bei der polarographischen Reduktion abspielenden Reaktion entspricht, so daß die Bestimmung des Brucins folgendermaßen verläuft :



Ob es sich bei der untersuchten Stufe um eine 2-Elektronenreduktion handelt, entschieden wir auch so, daß wir gleiche molare Konzentrationen von oxydiertem Brucin und von Kakothelin polarographierten. Da die zweite Stufe des Kakothelins sicherlich der Reduktion der Nitrogruppe entspricht, die in der von uns verwendeten alkalischen Grundlösung einer 4-Elektronenreduktion entspricht, ergab sich für die erste Stufe ein Austausch von 2 Elektronen, da diese halb so hoch wie die zweite Stufe war (Abb. 1).

Nach Einsetzung der Elektronenanzahl und der Kapillarkonstanten in die Gleichung nach Ilkovič, wurde die Diffusinskonstante des Brucichinons berechnet. Sie beträgt $D = 0{,}60 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec (20° C).

Aus dem scharfen, reversiblen Einschnitt im Oszillogramm des Brucichinons und aus der Steilheit der Kurve in der logarithmischen Analyse muß auf einen mobilen, reversiblen polarographischen Reduktionsprozeß geschlossen werden. Die Reversibilität der ersten Stufe bestätigten wir nach chemischer Reduktion des Brucichinons mit Dithionit. Das Halbstufenpotential der anodischen Stufe des Reduktionsproduktes ist identisch mit dem der Reduktionsstufe des Brucichinons (Abb. 6).

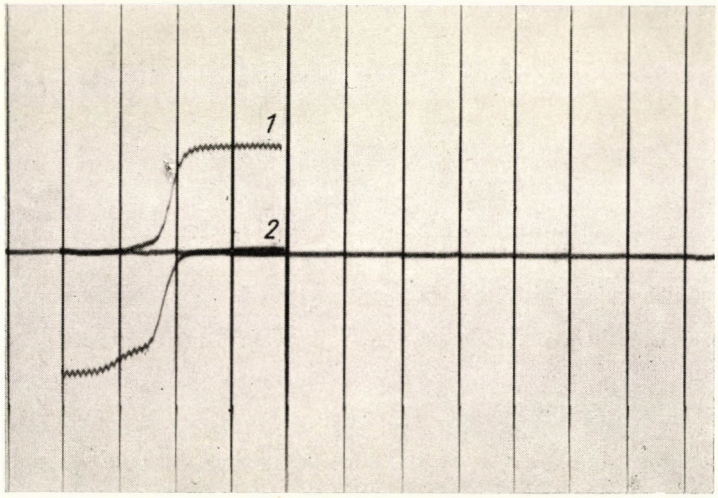


Abb. 6. Kathodische Stufe des o-Brucichinons und anodische Stufe nach dessen Reduzierung mit Dithionit. (1) vor, (2) nach Reduktion mit Dithionit. pH 9,5 Kurven von 0 V angefangen, 200 mV/Abs.z. Empf.: 1/30

Polarographische und oszillopolarographische Bestimmung des Brucins

Nachdem wir die optimalen Bedingungen zur Bildung des Brucichinons feststellten, untersuchten wir die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Brucinkonzentration, was am besten in alkalischen Grundlösungen durchgeführt werden konnte. Es wurde folgender Arbeitsgang ausgearbeitet.

Zu 1 ml Lösung, die 0,05—2 mg Brucin enthält, wird 0,4 ml Salpetersäure (d = 1,41) gegeben und nach kurzem Umschütteln 5 ml Boratpuffer (9,2 pH) und 2,5 ml 15%ige KOH hinzugefügt. Diese Lösung, deren pH 8—9 ist, wird nach Entfernung des Luftsauerstoffes von —0,2 V an (gegen SKE)unter katodischer Polarisation polarographiert. Abb. 7 stellt ein Polarogramm verschiedener Brucinkonzentrationen dar. Die Konzentration einer Brucinlösung unbekannter Konzentration kann von einem Kalibrationsgraphikon abgelesen werden, das mit Brucin-Standardlösung unter denselben Bedingungen angefertigt wird. Die Abhängigkeit des Diffusionsstromes von

der Brucinkonzentration ist im Bereiche von 10^{-5} bis 10^{-3} mol eine Gerade. Es ist möglich noch 25 μg Brucin quantitativ zu bestimmen.

Strychnin erfährt unter den gegebenen Bedingungen keine Veränderungen und es entstehen keine Reduktionsstufen. Die Stufen des Brucichinons werden aber bei Anwesenheit von einem Überschluß an Strychnin etwas weniger steil. Um einen etwaigen Einfluß auf die Stufenhöhe des Brucichinons durch Strychnin zu eliminieren, bestimmten wir Brucin neben Strychnin mit der Methode der »Standardzugabe«, wobei das anwesende Strychnin die

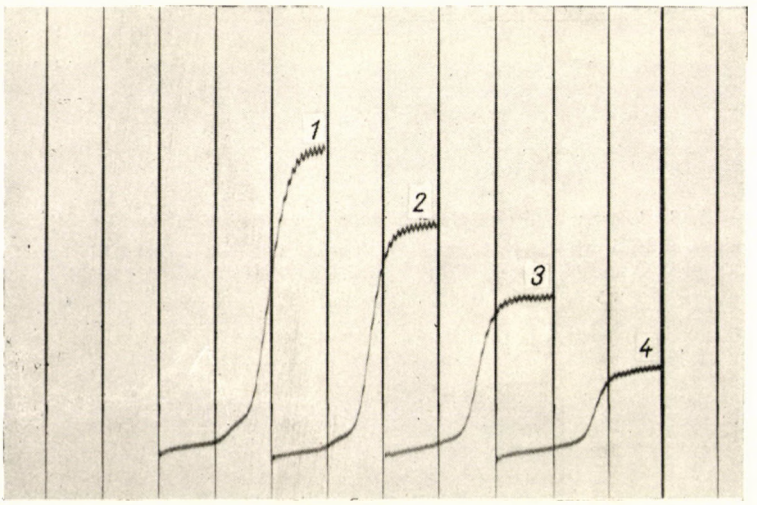


Abb. 7. Abhängigkeit der Höhe der o-Brucichinonstufe von der Brucinkonzentration. Mit 1 ml $4 \cdot 10^{-4}$ M (1); $3 \cdot 10^{-4}$ M (2); $2 \cdot 10^{-4}$ M (3); und $1 \cdot 10^{-4}$ M (4) Brucin wurde die im Text beschriebene Reaktion durchgeführt. Kurven von 0 V angefangen. 200 mV/Absz. Empf.: 1/40

Stufe der Standardkurve wie auch die der Probe gleichmäßig beeinflußt (Abb. 8). Alkohol und Saccharose stören nicht. Die Bestimmung wurde auch neben einer großen Anzahl von anderen Alkaloiden durchgeführt. Die Bestimmung ist nicht nur neben Strychnin, sondern auch in Anwesenheit von Codein, Papaverin, Äthylmorphin, Morphin, Yohimbin, Pilocarpin, Emetin, Akonitin, Atropin, Ergometrin, Lobelin, Chinin und Ephedrin möglich. Morphin reagiert unter denselben Bedingungen mit Salpetersäure, die Stufe des entstandenen Nitromorphins ist aber negativer als die des Brucichinons und stört diese nicht. Die Genauigkeit der polarographischen Brucinbestimmung kommt den üblichen polarographischen Bestimmungen gleich und beträgt im Idealfalle $\pm$ 1%.

Brucin konnte nach dieser Methode in Brechnußtinktur innerhalb 10 Minuten bestimmt werden. Es wurde festgestellt, daß der Brucinanteil 51,5% der anwesenden Alkaloidmenge (0,24%) ausmacht.

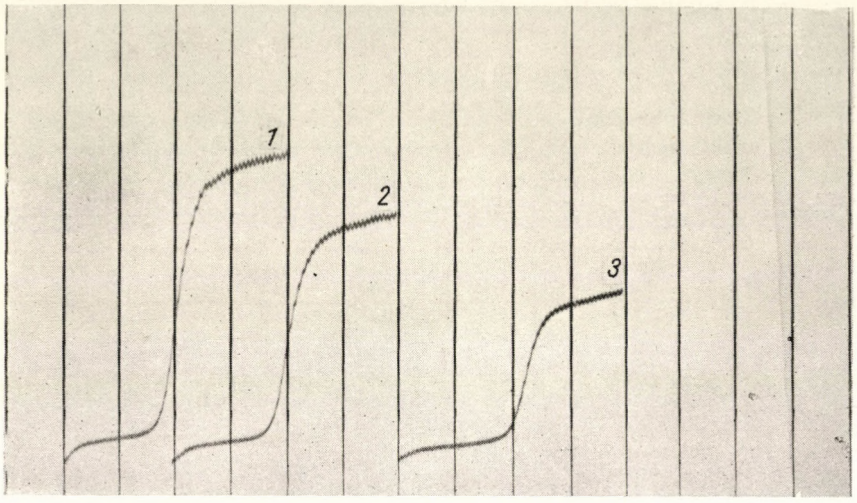


Abb. 8. Polarographische Bestimmung des Brucins in Brechnußtinktur.
Zu 0,2 ml Brechnußtinktur wurde (1) 400 μg Brucin in 0,4 ml H_2O und 0,4 ml H_2O, (2) 200 μg Brucin in 0,2 ml H_2O und 0,6 ml H_2O, (3) 0,8 ml H_2O ohne Brucin hinzugefügt. Weiter wurde wie im Text angegeben verfahren. Kurven von 0 V angefangen, 200 mV/Absz. Empf.: 1/20

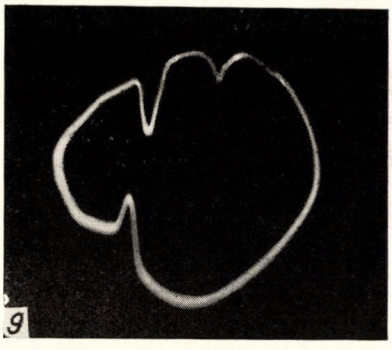


Abb. 9. Oszillopolarographische Identifizierung des Brucins neben Morphin.
1 ml einer 200 μg Brucin und 200 μg Morphin enthaltenden Lösung wurde, wie im Text bei der oszillopolarographischen Bestimmung des Brucins angegeben, behandelt. Die reversible Stufe wird durch o-Brucichinon, die negativere irreversible durch nitriertes Morphin verursacht. $i = 0{,}2$ mA.

Mit Hilfe der oszillographischen Methode, bei der mit Wechselstrompolarisation die Funktion $dV/dt = f(V)$ veranschaulicht wird [14, 15], kann Brucin mit der hier angegebenen Reaktion qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Der nach Bildung des Brucichinons auf dem Oszillogramm sichtbare scharfe Einschnitt auf der kathodischen und anodischen Seite ist für Brucin charakteristisch. Der bei Nitrierung entstehende negativere

irreversible Einschnitt stört nicht. So ist es möglich Brucin neben anderen nitrierbaren Verbindungen z. B. Morphin oszillopolarographisch zu identifizieren (Abb. 9). Morphinlösungen werden mit Salpetersäure gelb gefärbt und stören die klassische Brucinprüfung mit Salpetersäure, bei der bekanntlich gelbe bis rote Färbung eintritt.

Die quantitative Bestimmung mit der oszillographischen Methode führten wir durch Messung der Entfernung der Spitze des anodischen Teiles des Einschnittes von der Horizontalachse des Oszillogrammes durch. Der

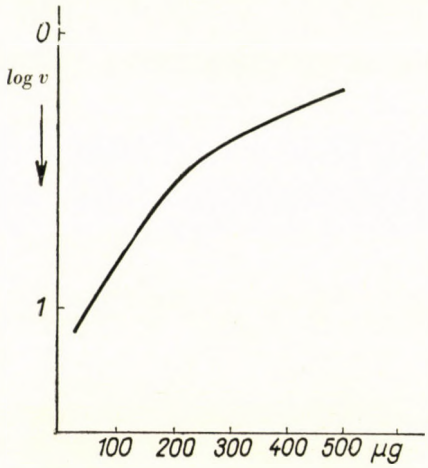


Abb. 10. Entfernung des anodischen Einschnittes des o-Brucichinons von der Horizontalachse des Oszillogrammes in Abhängigkeit von der Brucinkonzentration

Logarithmus der Entfernung war von der Konzentration des Brucins in einem bestimmten Konzentrationsbereich linear abhängig (Abb. 10). Brucin konnte so in wenigen Sekunden mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% oszillographisch bestimmt werden.

Arbeitsvorgang: zu 1 ml Lösung mit 0,02—0,2 mg Brucin werden 0,4 ml Salpetersäure (d = 1,41) hinzugefügt. Nach Durchschütteln und Zugabe von 5 ml Wasser und 2,5 ml 15% Kaliumhydroxyd polarisiert man mit 0,1—0,2 mA Wechselstrom. Standardlösungen werden genau so behandelt.

Der Vorteil der oszillopolarographischen Methode liegt in der außerordentlichen Schnelligkeit. Bei Anwesenheit anderer Alkaloide ist aber zur quantitativen Bestimmung die klassische Polarographie vorzuziehen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine empfindliche und selektive polarographische und oszillopolarographische Bestimmung des Brucins ausgearbeitet, bei der Brucin neben Strychnin und einer großen Anzahl anderer Alkaloide ohne vorhergehende Trennung bestimmt werden kann. Die Methode gründet sich auf die Überführung des Brucins in Brucichinon, welches polarographisch reversibel reduziert wird. ($E = -0{,}2$ V, pH 7). Das Brucichinon entsteht in 4n Salpetersäure augenblicklich und quantitativ. Kakothelin, ein 4-Nitrobrucichinon liefert außer der Chinonstufe eine zweite, negativere und irreversible Stufe, welche der Reduktion der Nitrogruppe entspricht. Die beiden Gruppen stören sich gegenseitig nicht, so daß Brucin mit Hilfe der Chinonstufe auch neben Verbindungen, die leicht nitrierbar sind, bestimmt werden kann.

Der reversible Einschnitt des Brucinchinons im Oszillogramm der Funktion $dV/dt = f(V)$ erlaubt eine empfindliche Identifizierung des Brucins auch in Fällen, in denen Farbreaktionen mit Salpetersäure, z. B. neben Morphin, gestört werden.

Brucin wurde in Brechnußtinktur polarographisch in wenigen Minuten bestimmt. Mit der oszillopolarographischen Methode ist eine noch schnellere Bestimmung möglich, die aber nur in reinen Lösungen des Brucins genaue Resultate liefert. Die untere Erfassungsgrenze beträgt 25 μg. Über eine polarographische Bestimmung des Strychnins wird in einer anderen Arbeit berichtet.

LITERATUR

1. R. Robinson: Experientia **2**, 28 (1946).
2. H. T. Openshaw, R. Robinson: Nature **157**, 438 (1946).
3. R. Fischer, E. Buchegger: Pharm. Zentralhalle **89**, 146 (1950).
4. D. N. Gore, J. M. Adshead: J. Pharm. Pharmacol. **4**, 803 (1952).
5. J. Gerock: Arch. Pharm. **227**, 157 (1889).
6. H. Gordin: Arch. Pharm. **240**, 641 (1902).
7. W. R. Dunstan, F. W. Short: Pharm. J. **14**, 290 (1893).
8. Brit. Pharm. 1953.
9. M. S. El Ridi, K. Khalifa: J. Pharm. Pharmacol. **4**, 190 (1952).
10. O. F. Uffelie: Diss. Univ. Groningen, 1945.
11. H. F. W. Kirkpatrick: Quart. J. Pharm. Pharmacol. **19**, 127 (1946).
12. M. L. Kutschment, I. Grengrinowitsch: Zavodskaja Lab. **11**, 267 (1945).
13. D. N. Hume, I. M. Kolthoff: Analytica Chim. Acta **16**, 415 (1957).
14. J. Heyrovský: Analytica Chim. Acta **8**, 283 (1953).
15. J. Heyrovský: Analytica Chim. Acta **12**, 600 (1955).

DETERMINATION OF BRUCINE BY POLAROGRAPHY AND OSCILLOPOLAROGRAPHY

G. DUŠINSKÝ

(Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Bratislava, ČSR)

Received October 5, 1957

Summary

An extremely sensitive and selective polarographic and oscillopolarographic method was evolved for the determination of brucine. It is possible by this method, without any previous separation, to determine brucine in the presence of strychnine and a number of other alkaloids as well. The method consists of converting brucine into bruciquinone which latter can reversibly be reduced by polarography ($E = -0{,}2$ V, pH 7). The formation of bruciquinone immediately and quantitatively takes place in a 4 *N* solution of nitric acid. Kakotheline, a 4-nitro-bruciquinone, in addition to the quinone step, proved to give also a second step irreversible of more negative nature, corresponding to the reduction of the nitro-group. These two types of compounds do not interfere with one another. Thus, brucine can also be determined, by way of the quinone step, in the presence of compounds which can readily be nitrated.

The reversible cut of bruciquinone appearing in the oscillogram of the function $dV/dt = f(V)$ lends itself to an extremely sensitive identification of brucine in the case when, *e. g.* in the presence of morphine, due to interfering effects, the colour test with nitric acid cannot be applied.

By polarography, brucine could to be determined in some minutes in the tincture of nux vomica. Whilst the oscillographic method makes even quicker determinations possible, the results obtained are accurate only in the case of pure solutions of brucine. The lower limit of measurability ranges 25 μg. The polarographic determination of strychnine will be published elsewhere.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ И ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРУЦИНА

Г. ДУШИНСКИ

(Фармацевтический исследовательский институт, Братислава, Чехословакия)

Поступило 5 октября 1957 г.

Р е з ю м е

Автором разработан очень чувствительный и избирательный полярографический и осциллополярографический метод для определения бруцина. С помощью данного метода бруцин определим в присутствии стрихнина и многих других алкалоидов без предварительного отделения. Метод основывается на превращении бруцина в бруцихинон ; последний полярографическим путем обратимо восстанавливается (E = —0,2 V, при pH = 7). Бруцихинон образуется мгновенно и количественно в 4 н. растворе азотной кислоты. Какотелин — один из 4-нитро-бруцихинонов — дает кроме ступени хинона вторую, более отрицательную и необратимую ступень, которая соответствует восстановлению нитрогруппировки. Эти две группировки друг другу взаимно не мешают, вследствие чего бруцин может быть определим с помощью ступени хинона даже вместе с такими соединениями, которые легко подвергаются нитрированию.

Обратимая вершина бруцихинона на осциллограмме функции dV/dt = f(V) делает возможной очень чувствительную идентификацию бруцина и даже в таких случаях, когда (например в присутствии морфина) цветная реакция с азотной кислотой прямо не наступает.

В тинктуре кучелявы «Nucis vomicae» бруцин можно определить полярографическим путем в течение нескольких минут. Хотя осциллографический метод делает возможным еще более быстрое определение, но он дает точные результаты только в чистых растворах бруцина. Нижний предел определения — 25 микрограммов. Полярографическое определение стрихнина автор сообщает в другой работе.

Ing. Gabriel Dušinský, Bratislava (ČSR), ul. československej armády 40/V.

SYNTHESEN AUS TETRAHYDROFURFURYL-ALKOHOL, III.*

Á. GERECS und M. WINDHOLZ

(Chemisch-Technologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 19. November 1957

In unseren früheren Mitteilungen berichteten wir schon über die Darstellung des δ-Cl-Valeronitrils aus Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) und über einige Umwandlungen dieses Nitrils [1]. Nun beschreiben wir in dieser Mitteilung die Synthese einiger weiterer Umwandlungsprodukte des δ-Cl-Valeronitrils, mit denen die Darstellung einiger zur Polyester-Kondensation geeigneter Monomeren angestrebt wurde.

Das δ-Cl-Valeronitril kondensierten wir mit den Natriumsalzen des Hydrochinons bzw. des Äthylenglycols bei 140°. Aus Hydrochinon ergab sich derart das δ-(p-Oxyphenoxy)-valeronitril (**III**), Schmp. 92—94°, und der Hydrochinon-di-(4-cyan-n-butyl)-äther (**IV**), Schmp. 121—123°, in guter Ausbeute. Durch Variieren des Verhältnisses der Reaktionskomponenten wurde die gleichzeitige Bildung von **III** und **IV** nicht verhindert. Es konnte nur das Verhältnis der mono- und disubstituierten Produkte beeinflußt werden. Da bei den Kondensationen als Medium THFA verwendet wurde, haben wir auch das Natriumsalz des Letzteren mit δ-Cl-Valeronitril kondensiert und derart das δ-Tetrahydrofurfuryloxy-valeronitril (**I**), Sdp. $_{16-17\ mm}$ 155—160°, dargestellt, dessen Bildung jedoch bei den Kondensationen mit Hydrochinon in THFA nicht beobachtet werden konnte. Die Verbindung **I** bildete sich in nur mäßiger Ausbeute (50%), da auch Salzsäure aus dem δ-Cl-Valeronitril unter Entstehung von 1-Cyan-buten-3 abgespaltet wurde, dessen Anwesenheit bei der Destillation des Reaktionsgemisches auf Grund des Siedepunktes nachgewiesen werden konnte [2]. Dieselbe Salzsäureabspaltung beobachteten KIRRMANN und BERSCHANDY bei der Reaktion von δ-Cl-Valeronitril mit Natriummethylat [3]. Als wir das δ-Cl-Valeronitril mit dem Natriumsalz des Äthylenglycols in überschüssigem Äthylenglycol kondensierten, entstand naturgemäß nur das monosubstituierte Produkt, das δ-(2-Oxyäthoxy)-valeriansäurenitril (**IX**), Sdp.$_{10mm}$ 150—155°.

Die Nitrile **III** und **IV** konnten im siedenden Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Eisessig in die entsprechenden Carbonsäuren, δ-(p-Oxyphenoxy)-valeriansäure (**V**), Schmp. 142—145°, bzw. Hydrochinon-di-(4-carboxyl-n-butyl)-äther (**VI**), Schmp. 147—150°, hydrolysiert werden.

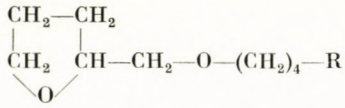
* Teil II.: Acta Chim. Hung. **14**, 417 (1958).

Zur Darstellung der den Nitrilen **III** und **IV** sowie dem **IX** entsprechenden Carbonsäuremethylester verfolgten wir folgenden Weg: Die abs. methanolische Lösung des Nitrils wurde mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und nach Abdestillieren des größten Teils von überschüssigem Methanol und Salzsäure, das Iminoätherchlorhydrat mit Wasser zersetzt. Derart stellten wir den δ-(p-Oxyphenoxy)-valeriansäuremethylester (**VII**), Schmp. 71—72°, den Hydrochinon-di-(4-carbomethoxyl-n-butyl)-äther (**VIII**), Schmp. 55—56°, und den δ-(2-Oxy-äthoxy)-valeriansäuremethylester (**X**), $Sdp._{10\,mm}$ 135—138°, her. Bei der Bereitung des letzteren mußte das durch Zersetzen mit Wasser erhaltene Produkt noch mit Methanol-Salzsäure esterifiziert werden, da der Methylester mit Wasser auch bei Zimmertemperatur teilweise hydrolysiert wurde.

Die Verbindungen **VII** und **X** schienen zur Polykondensation an sich geeignet zu sein, während wir den Dimethylester **(VIII)** mit Äthylenglycol einer Polykondensation unterwarfen. Die Reaktion wurde in Anwesenheit von Calciumacetat bzw. Bleiglätte derart durchgeführt, daß man das Reaktionsgemisch in Stickstoffstrom unter atmosphärischem, dann unter vermindertem Druck erwärmte [4].

Unsere Versuche, **VII** einer Polykondensation zu unterwerfen, waren ohne Erfolg. Auch nach längerer Reaktionsdauer hinterblieb eine beträchtliche Menge des Monomers unverändert. Die Polykondensation von **VIII** mit Äthylenglycol resultierte ein bei 120—122° schmelzendes, mäßig gefärbtes Kondensat, aus welchem Fäden gebildet werden konnten. Nach einer Kaltstreckung von etwa 300% ergab sich eine Reißfestigkeit von etwa 1 g/den. Wegen der Darstellung des Polykondensates in kleinen Mengen und wegen der Ungleichmäßigkeit der einzelnen Fäden können diese Werte nur als Richtlinien betrachtet werden.

Die Polykondensation von **IX** lieferte ein ziemlich gefärbtes, dickflüssiges Öl.



R =

(I) CN

(II) $COOCH_3$



	R =	R′ —
(III)	H	$(CH_2)_4$—CN
(IV)	$(CH_2)_4$—CN	$(CH_2)_4$—CN

(V)	H	$(CH_2)_4$—COOH
(VI)	$(CH_2)_4$—COOH	$(CH_2)_4$—COOH
(VII)	H	$(CH_2)_4$—$COOCH_3$
(VIII)	$(CH_2)_4$—$COOCH_3$	$(CH_2)_4$—$COOCH_3$

HO—CH_2—CH—OR

R =

(IX) $(CH_2)_4$—CN

(X) $(CH_2)_4$—$COOCH_3$

Beschreibung der Versuche

δ-Tetrahydrofurfuryloxy-valeronitril (I)

2,49 g Natrium (0,109 Atom) wurden in 44 ml THFA gelöst, die Lösung mit 12,8 g δ-Cl-Valeronitril (0,109 mol) versetzt, in einem, auf 140° erhitzten Ölbad 1½ Stunden hindurch unter Rühren erwärmt, das ausgeschiedene Kochsalz (5,8 g, 91,5%) abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck destilliert. Es wurden bei 12 mm Hg Druck und 140—156° 10 g von **I** (Ausbeute 50%), bei der zweiten Destillation unter 16—17 mm Hg Druck bei 155—160° 8,85 g von **I** erhalten.

$C_{10}H_{17}O_2N$ (183,25). Gef. N. 7,70%. Ber. N 7,64%.

Beim Abdestillieren des überschüssigen THFA konnte ein Vorlauf gesammelt werden. Bei der Destillation des letzteren unter atm. Druck wurde eine Fraktion bei 130—140° erhalten, in welcher beträchtliche Mengen an 1-Cyan-buten-3 nachweisbar waren.

δ-Tetrahydrofurfuryloxy-valeriansäuremethylester (II)

5 g von **I** wurden in 30 ml abs. Methanol gelöst, die Lösung mit trockener Salzsäure bei Zimmertemperatur gesättigt und einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Methanol unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit 30 ml Wasser verrührt, und am nächsten Tag der gebildete Ester mit Äther extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei 2,5 mm Hg destilliert. Derart wurden bei 138—145° 2,40 g von **II** erhalten (Ausbeute 40,5%).

$C_{11}H_{20}O_4$ (216,28). Ber. Verseifungszahl 259,4. Gef. 281.

δ-(p-Oxyphenoxy)-valeronitril (III) und Hydrochinon-di-(4-cyan-n-butyl)-äther (IV)

A) 1,15 g Natrium (0,05 Atom) wurden in 40 ml THFA gelöst, die Lösung mit 2,75 g Hydrochinon (0,025 Mol) und 5,88 g δ-Cl-Valeronitril (0,05 Mol) versetzt und die Lösung 1½ Stunden hindurch in einem auf 140° erhitzten Ölbad unter Rühren erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde im warmen Zustand zur Absonderung des ausgeschiedenen Kochsalzes (2,65 g, 91%) filtriert. Beim Abkühlen begann die Kristallisation von **IV**. Nach Eiskühlung wurde das Produkt filtriert, dann mit THFA und mit Wasser gewaschen. Derart konnten 3,90 g rohes **IV** (Ausbeute 57%) vom Schmp. 115—118° erhalten werden. Aus 75 ml 96%igem Äthanol kristallisierten 3,50 g von **IV**, Schmp. 121—123°.

$C_{16}H_{20}O_2N_2$ (272,35). Ber. N 10,28. Gef. N 10,42; 10,63%.

Die erste Mutterlauge von **IV** wurde unter vermindertem Druck eingedampft, der braungefärbte, ölige Rückstand (4,30 g) mit 20 ml Wasser verrührt und das ausgeschiedene rohe **III** abfiltriert. Das so erhaltene Produkt (1,90 g, Ausbeute 39,7%, Schmp. 76—80°) wurde aus 200 ml heißem Wasser umkristallisiert, wobei die heiße Lösung mit aktiver Kohle behandelt wurde. Derart wurden 0,80 g von **III** erhalten, Schmp. 92—94°.

$C_{11}H_{13}O_2N$ (191,23). Ber. N 7,36. Gef. N 7,58; 7,62%.

B) Der Versuch wurde entsprechend *A)* ausgeführt, nur das Verhältnis der Ausgangsstoffe folgenderweise geändert: 2,30 g Natrium (0,1 Atom), 80 ml THFA, 16,5 g Hydrochinon (0,15 Mol), 11,75 g δ-Cl-Valeronitril (0,1 Mol). Derart wurden 3,80 g von **IV**, vom Schmp. 114—116° (Ausbeute 27,9%, berechnet auf δ-Cl-Valeriansäurenitril), und 10,40 g von **III** vom Schmp. 85—90° (Ausbeute 54,3%) erhalten.

δ-(p-Oxyphenoxy)-valeriansäure (V)

0,60 g von **III** wurden mit 2 ml Eisessig und 2 ml konz. Salzsäure unter Rückfluß 4 Stunden hindurch gekocht. Schon im Laufe der Reaktion scheidet ein Teil des Produktes kristallin aus. Dann wurde das Gemisch mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Derart konnten 0,50 g rohes **V** vom Schmp. 132—143° (Ausbeute 76%) erhalten werden. Aus 2,5 ml Wasser kristallisierten 0,45 g von **V** aus. Schmp. 142—145°.

$C_{11}H_{14}O_4$ (210, 13). Ber. Säurezahl 266. Gef. 257.

Hydrochinon-di-(4-carboxyl-n-butyl)-äther (VI)

0,60 g von **IV** wurden mit 3 ml Eisessig und 3 ml konz. Salzsäure 4 Stunden hindurch unter Rückfluß gekocht, sonst wurde ebenso wie bei der Darstellung von **V** verfahren. Es konnten 0,55 g rohes **VI** erhalten werden. Schmp. 142—148° (Ausbeute 80%). Aus etwa fünffachem Äthanol kristallisierten 0,48 g von **VI** aus. Schmp. 147—150°.

$C_{16}H_{22}O_6$ (310,36). Ber. Säurezahl 362. Gef. 358.

δ-(p-Oxyphenoxy)-valeriansäuremethylester (VII)

0,5 g von **III** wurden in 5 ml abs. Methanol gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit trockener Salzsäure gesättigt. Ein Teil des gebildeten Iminoätherchlorhydrates schied kristallin aus. Am nächsten Tag wurde der größte Teil des Methanols unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit 10 ml Wasser vermischt. Nach einem Tag wurde das kristallin ausgeschiedene Produkt **VII** abgesaugt, es konnten 0,48 g erhalten werden (Ausbeute 82%), Schmp. 68—72°. Aus 2,4 ml Tetrachlormethan kristallisierten 0,40 g von **VII** aus. Schmp. 71—72°.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224, 26). Ber. Verseifungszahl 251. Gef. 251.

Hydrochinon-di-(4-carbomethoxyl-n-butyl)-äther (VIII)

0,5 g von **IV** wurden in 15 ml Methanol suspendiert und das Gemisch bei Zimmertemperatur mit trockener Salzsäure gesättigt. Zur Beschleunigung des Auflösens von **IV** wurde auf Kühlung verzichtet. Sonst wurde ebenso wie bei der Darstellung von **VII** verfahren. Es wurden 0,53 g rohes **VIII** erhalten (Ausbeute 85%). Schmp. 49—54°. Aus etwa 2 ml Methanol, nach Behandlung der Lösung mit aktiver Kohle, kristallisierten 0,36 g von **VIII** aus. Schmp. 55—56°.

$C_{18}H_{26}O_6$ (338,41). Ber. Verseifungszahl 331. Gef. 318.

δ-(2-Oxy-äthoxy)-valeriansäurenitril (IX)

2,54 g Natrium (0,11 Atom) wurden in 60 ml abs. Äthylenglycol gelöst, die Lösung mit 13 g δ-Cl-Valeronitril (0,11 Mol) versetzt und in einem, auf 140° erhitzten Ölbad 1½ Stunden hindurch unter Rühren erwärmt. Das gebildete Kochsalz schied sich nur teilweise aus. Ohne Filtrieren des letzteren wurde aus dem Gemisch der größte Teil des Äthylenglycols unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit 50 ml Aceton vermischt und das Kochsalz abgesaugt (6,25 g, 96,5%). Der Rückstand der acetonischen Lösung wurde unter 4—6 mm Hg Druck destilliert. Derart konnten bei 140—150° 7,72 g (Ausbeute 49%), und bei der zweiten Destillation unter 10 mm Hg Druck bei 150—155° 6,3 g von **IX** erhalten werden.

$C_7H_{13}O_2N$ (143,19). Ber. N 9,78%. Gef. 9,13; 9,04%.

δ-(2-Oxy-äthoxy)-valeriansäuremethylester (X)

5,6 g von **IX** wurden in 15 ml abs. Äther und 3 ml abs. Methanol gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit trockener Salzsäure gesättigt. Es bildeten sich zwei Schichten. Nach einem Tag Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 2 ml Wasser versetzt. Bald begann die Ausscheidung des Ammoniumchlorids. Nach einem Tag wurde der Kristallbrei mit 20 ml i-Butanol verrührt und abgesaugt. Der Rückstand der i-butanolischen Lösung wurde in 26 ml abs. Methanol gelöst, die Lösung unter Kühlung mit trockener Salzsäure gesättigt, einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann

unter 10 mm Hg Druck destilliert. Bei 135—138° wurden 3,80 g von **X** erhalten, wobei 2,43 g eines ziemlich dünnflüssigen Öles hinterblieben.

$C_8H_{16}O_4$ (176, 22). Ber. Verseifungszahl 318. Aktiver H 1. Gef. Verseifungszahl 306 ; 315. Aktiver H 1,15 ; 1,18.

Polykondensation von VIII

0,3383 g von **VIII**, 0,1169 g Äthylenglycol und 0,0010 g Calciumacetat wurden folgenderweise erwärmt : Unter Stickstoff-Strom 2 Stunden bei 180°, 2 Stunden bei 220°, unter 1 mm Hg Druck (stufenweise wurde der Druck erniedrigt), 2 Stunden bei 250°, 1 Stunde bei 270°. Der Gewichtsverlust betrug 0,1232 g. Es wurde ein mäßig gefärbtes Polykondensat erhalten, Schmp. 120—122°. Die daraus gebildeten Fäden konnten zu etwa 300% kalt gestreckt werden. Für die Reißfestigkeit der letzteren wurde etwa 1 g den bestimmt. Ähnliche Resultate konnten wir bei der Verwendung von Bleiglätte als Katalysator erhalten.

Polykondensation von IX

0,3114 g von **IX** und 0,0010 g Calciumacetat wurden wie bei der Polykondensation (**VIII**) erwärmt. Es wurde ein ziemlich gefärbtes, dickflüssiges Öl erhalten.

Es sei hier Frl. MARGIT BUKOVECZ für die wertvolle technische Hilfe Dank ausgesprochen.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus δ-Cl-Valeronitril haben die Verfasser folgende neue Verbindungen dargestellt : δ-(R)-Valeronitrile (R = Furfuryloxy, p-Oxyphenoxy, 2-Oxyäthoxy), die δ-(p-Oxy-phenoxy)-valeriansäure, δ-(R)-Valeriansäuremethylester (R = Furfuryloxy, p-Oxyphenoxy, 2-Oxyäthoxy), Hydrochinon-di-(4-R-n-butyl)-äther (R = CN, COOH, $COOCH_3$). Der Hydrochinon-di-(4-carbomethoxyl-n-butyl)-äther wurde mit Äthylenglycol, während der δ-(2-Oxyäthoxy)-valeriansäuremethylester selbst polykondensiert.

LITERATUR

1. Á. GERECS und M. WINDHOLZ : Acta Chim. Hung. **14**, 333 bzw. **14**, 417 (1958).
2. W. FRANKE (I. G. Farbenind. A. G.) : D. Pat. 743468 ; C. A. **40**, 1178 (1946).
3. A. KIRRMANN und S. BERSCHANDY : Compt. rend. **234**, 1373 (1952) ; C. A. **47**, 1576 (1953).
4. N. FLETCHER (Imp. Chem. Ind. Ltd.) : Poly(ethylene terephtalates), Brit. Pat. 742196 ; C. A. **50**, 11055 (1956). — F. P. ALLES und WM. R. SANER (E. I. du Pont de Nemours Co.) : Poly(alkylene terephtalates), U. S. Pat. 2758105 ; C. A. **51**, 765 (1957).

SYNTHESES FROM TETRAHYDROFURFURYLALCOHOL, III.

Á. GERECS and M. WINDHOLZ

(Institute for Chemical Technology, L. Eötvös University, Budapest)

Received November 19, 1957

Summary

In earlier communications, the preparation of δ-chloro-valeronitrile from tetrahydrofurfurylalcohol and some conversions of this nitrile have been reported. The present paper describes the synthesis of further conversion products of δ-chloro-valeronitrile with the aim of obtaining monomers suitable for the condensation of polyesters.

The authors succeeded in preparing from δ-chloro-valeronitrile the following compounds : δ-(R)-valeronitrile (where R may be a furfuryloxy-, p-oxyphenoxy- or 2-oxy-ethoxy group), δ-(p-oxyphenoxy)-valerianic acid, further δ-(R)-valerianic methylate (where R may be a furfuryloxy, p-oxyphenoxy or 2-oxyethoxy group) and hydroquinone-di-(4-R-n-butyl)-ether (where R is CN, COOH or $COOCH_3$). Hydroquinone-di-(4-carbomethoxyl-n-butyl)-ether could be polycondensed with ethylene glycol, whereas δ-(2-oxy-ethoxy)-valerianic methylate have been polycondensed alone.

СИНТЕЗЫ ИЗ ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА, III.

А. ГЕРЕЧ и М. ВИНДХОЛЬЦ

(Институт химической технологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 19 ноября 1957 г.

Резюме

В своих предыдущих работах авторы уже сообщали о получении δ-хлор-валеронитрила из тетрагидрофурфурилового спирта, а также и о нескольких превращениях этого нитрила. В данном сообщении они приводят синтез дальнейших продуктов превращения δ-хлорвалеронитрила, из которых можно получить мономеры, пригодные для поликонденсации эфиров.

Из δ-хлор-валеронитрила получили следующие соединения: δ-(R)-валеронитрил (где R может быть фурфурилокси-, п-оксифенокси- или 2-окси-этокси-группировкой), затем δ-(п-окси-фенокси)-валериановую кислоту, метиловый эфир δ-(R)-валериановой кислоты (где в качестве R могут участвовать фурфурилокси-, п-окси-фенокси-, 2-окси-этокси-группировки), гидрохинон-ди-(4-R-н-бутиловый)-эфир (где R = CИ, COOH или $COOCH_3$). Авторам удалось осуществить поликонденсацию гидрохинон-ди-(4-карбометоксил-н-бутилового)-эфира с этиленликолом, и поликонденсацию одного только метилового эфира δ-(2-окси-этокси)-валериановой кислоты.

Prof. Dr. Árpád GERECS
Márta WINDHOLZ
Budapest, VIII. Múzeum körút 6.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1958. III. 21. — Terjedelem: 10,50 (A/5) ív, 44 ábra

Akadémiai Nyomda, Budapest, Gerlóczy u. 2. — 45146/58 — Felelős vezető: Bernát György

INDEX

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

A. Tóth and B. Lakatos: Investigations on the Apparent Volume of the Solid Phase of Centrifuged Precipitates, III. Rapid Analysis of Sulphates by Measuring the Volume of Centrifuged Precipitates of Barium Sulphate 251

F. Solymosi: Analytical Applications of the Reaction between Sodium Arsenite and Iron(III) Cyanide Catalyzed by Osmium Tetroxide 267

G. Dušinský: Die polarographische und oszillopolarographische Bestimmung des Brucins 351

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

C. V. Suryanarayana and V. K. Venkatesan: Physico-chemical Indication of Interactions in Electrolyte Solutions by the New Viscosity Relationship

I. Aqueous Solutions of Ammonium Nitrate 339

II. Aqueous and Non-aqueous Solutions of Lithium Nitrate 345

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

Gy. Gál, I. Földesi and E. Krasznai: Role of Halogen Aluminium Alcoholates in the Meerwein—Ponndorf—Verley Reduction, V. Reduction of α-Oximinoketones 279

Z. Hajós and J. Fodor: Inhibition of the Fading of Dyes, II. 291

Z. Csűrös, I. Géczy and J. Morgós: Investigations on Catalysts, XIX. Changes in the Sorption of Hydrogen as a Function of the Quantity of Catalyst and Carrier 301

P. Földes: Investigation of Perforated Plates of Rectifying Columns 321

Á. Gerecs und M. Windholz: Synthesen aus Tetrahydrofurfurylalkohol, III. 363

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

А. Тот и *Б. Лакатош:* Исследования по объему осадков, полученных путем центрифугирования, III. Скоростный анализ сульфатов на основе измерения объема осадка, полученного путем центрифугирования преципитата сульфата барии 251

Ф. Шольмоши: Применение в аналитике катализированной осмиевым ангидридом реакции арзенита натрия с феррицианидом 267

Г. Душински: Полярографическое и осциллополярографическое определение бруцина 351

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ц. В. Сурианарайана и *В. К. Венкатесан:* Физико-химическое обнаружение взаимодействий, происходящих в растворах электролитов, с помощью новой зависимости вязкости, II.

I. Водные растворы нитрата аммония 339

II. Водные и неводные растворы нитрата лития 345

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Дь. Гал, И. Фёльдеши и *Э. Краснаи:* Роль галоидоалкоголятов алюминия при восстановлении методом Мервейна—Пондорфа—Верли, V. Восстановление α-оксиминокетонов 279

З. Хайош и *Й. Фодор:* Торможение линьки красителей, II. 291

З. Чюрош, И. Геци и *Й. Моргош:* Исследования с катализаторами, XIX. Изменение сорпции H_2 в зависимости от катализатора и носителя 301

П. Фёльдеш: Исследование ситчатых ректификационных тарелок. Влияние физико-химических свойств разделяемых смесей и скорости пара на перенос вещества и эффективность тарелки 321

А. Гереч и *М. Виндхольц:* Синтезы из тетрагидрофурфурилового спирта, III. 363

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

The Acta Chimica appear in parts of varying size, making up volumes.

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 to the Acta Chimica is 110 forints a volume. Orders may be placed with "Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI. Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe, et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en volumes.

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.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura» (Budapest, VI., Népköztársaság 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, немецком, английском и французском 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., Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

30,— Ft

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

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

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 16. FASCICULUS 4.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1958

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

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

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

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, 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 belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (Budapest V. Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI. Népköztársaság 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. Népköztársaság útja 21. Bankkonto No. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

STABILITY OF HALOGEN ALUMINIUM ALCOHOLATES

GY. GÁL and E. KRASZNAI

(Research Laboratory, United Drug and Nutrition Factory, Budapest)

Received August 25, 1956*

Halogen aluminium alcoholates have successfully been applied as catalysts in the MEERWEIN reduction of a number of oxo-compounds. Catalysts of this type increased rates of reduction making possible to carry out reduction in shorter periods or at lower temperatures. In many cases, changes in the conditions of reaction resulted in increasing yields of the prepared carbinol [1, 2, 3, 4, 5].

In our first tests it was already observed that by raising the quantity of Hal. $Al(OR)_2$ applied as catalyst, also the rate of reduction proportionally increased. However, this only holds when the quantity of Hal. $Al(OR)_2$ ranges, with respect to that of $Al(OR)_3$, between 0 and 35%. On applying quantities of Hal. $Al(OR)_2$ exceeding 35%, practically no changes occur in reaction rates whilst in several cases the yield of carbinol diminished. By further increasing the quantity of Hal. $Al(OR)_2$, the rate of reduction above 70% diminishes. When $Al(OC_3H_7—i)_2$ is used as a reducing agent, compounds containing haloids and in small amounts also unsaturated compounds could be isolated from the reaction mixture.

In our researches into the nature of these phenomena, we made excellent use of the investigations by BRIDLEY, GERARD and LAPPERT [6, 7, 8, 9] in connection with the haloid derivatives of boric ester of a structure analogous to halogen aluminium alcoholate.

Halogen aluminium alcoholates, similarly to halogen boronates, suffer a decomposition of many-sided nature, on heat treatment depending on the conditions of reaction applied and on the structure of the radical R substituted in their molecules.

Among the products of the thermic decomposition of halogen aluminium alcoholates, alkyl halogenides, olefinic hydrocarbons, alcohols and ethers could be detected and isolated, respectively.

$$3\ Cl \cdot Al(OR)_2 \rightarrow Al_2O_3 + Al(OR)_3 + 3\ RCl \qquad (1)$$

$$3\ Cl \cdot Al(OR)_2 \rightarrow Al_2O_3 + Al(OR)_3 + 3\ \text{olefin} + 3\ HCl \qquad (2)$$

$$2\ Cl \cdot Al(OR)_2 \rightleftharpoons Al(OR)_3 + Cl_2 \cdot AlOR \qquad (3)$$

$$2\ Cl_2 \cdot AlOR \rightleftharpoons AlCl_3 + Cl \cdot Al(OR)_2$$

* Presented June 14, 1957 by Z. CSŰRÖS.

Equations (1)—(3) are analogous to those describing the decomposition of the boron derivatives, with the essential difference, however, that hydrochloric acid according to equ. (2) does not form in amounts equivalent to those of the developed olefin, as a part of hydrochloric acid reacts with aluminium alcoholate, forming according to equations (1) and (2). In the case of boronates, no conversions of this type are provoked by hydrochloric acid.

$$Al(OR)_3 + HCl \rightarrow Cl \cdot Al(OR)_2 + ROH \quad (4)$$

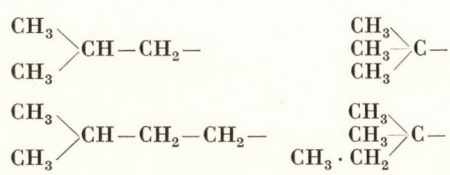
Some ether can also be detected in the reaction mixture, probably formed from ethanol developing during the reaction, under the dehydrating effect of alumina.

Reaction (3) proved to be reversible. This direction of decomposition mainly appears in compounds where radical R is a primary one, and the carbon chain is straight. This type of decomposition is characteristic of diaryloxy aluminium chlorides.

Halogen aluminium alcoholates are relatively stable compounds, most of them can be heated to 80—100° C in a benzene or toluene solution, and kept there for longer periods without the danger of decomposition. In general, they suffer heat decomposition only at 150—200°. The factors affecting the decomposition of halogen aluminium alcoholates are identical to those influencing the decomposition of halogen boron esters.

Heat decomposition begins at lowest temperatures in models with a tertiary R radical, whereas in the case of secondary alkoxy groups the stability increases parallel with chain length. Chloro-aluminium isopropylate and chloro-aluminium sec. butylate are less stable compounds than *e. g.* identical derivatives of heptanol-2 and heptanol-4. The highest stabilities occurred with aluminium halogenides of a long, primary n-carbon chain. Chloro-aluminium n-octylate or chloro-aluminium n-hexadecylate for several hours can be kept at 130—150° C without any decomposition.

On subjecting chloro-aluminium diisobutylate and diisoamylate to thermic decomposition, tertiary butylchloride and tertiary amylchloride form, respectively, due to a rearrangement of WAGNER—MEERWEIN type.

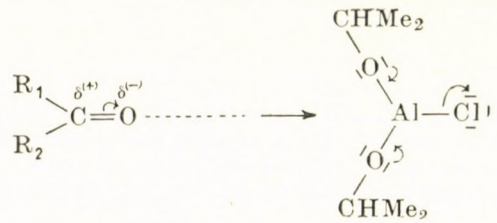


In the presence of small amounts of Lewis acid (0,05—0,1%), halogen aluminium alcoholates already decompose at room temperature or between 20 and 50° C, whereas Lewis bases are of a stabilizing action.

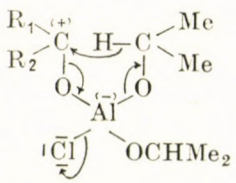
The identity of factors effecting the stability and decomposition of halogen aluminium alcoholates and the corresponding boron analogues justifies the presumption that their decomposition processes follow the same mechanism. The decomposition process [equ. (1)] is determined by possibilities of the heterolysis of the bond Al—Cl. Heterolysis depends on two factors : on the +I effect represented by the radical R, and on the strength of the electrophilic properties of the other reactant of the system (aluminium alcoholate, Lewis acid).

On the basis of observations concerning the stability and coordination reactions of halogen aluminium alcoholates [10], the role of halogen aluminium alcoholates in the reduction process may presumably be formulated as follows. Our presumption is also supported by an earlier experience. Namely, on subjecting an oxo-compound, poorly soluble in the applied solvent, to a MEERWEIN reduction by aluminium isopropylate, no changes occur (formation of solution, development of an aluminium complex) for a long period, if the aluminium complex forming during the reaction readily dissolves in the applied solvent. In the presence of $Cl \cdot Al(OR)_2$, however, a solution forms in some minutes, indicating the development of an aluminium complex. This phenomenon can be best observed when chloro-aluminium isopropylate is present in a quantity of $^1/_3$ mole (with respect to oxo-compound) whereas a threefold quantity of aluminium isopropylate is applied.

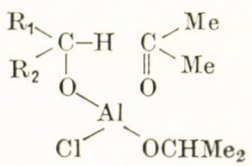
The first step in the mechanism of MEERWEIN reduction catalyzed by halogen aluminium alcoholate is the formation of a coordinative bond between the O atom of the oxo-compound and the Al atom of chloro-aluminium isopropylate.



The $-I_s$ effect of the Cl atom promotes the formation of the complex to a great extent. On representing the complex by the semicyclic formula of JACKMAN—MILLS :



A.

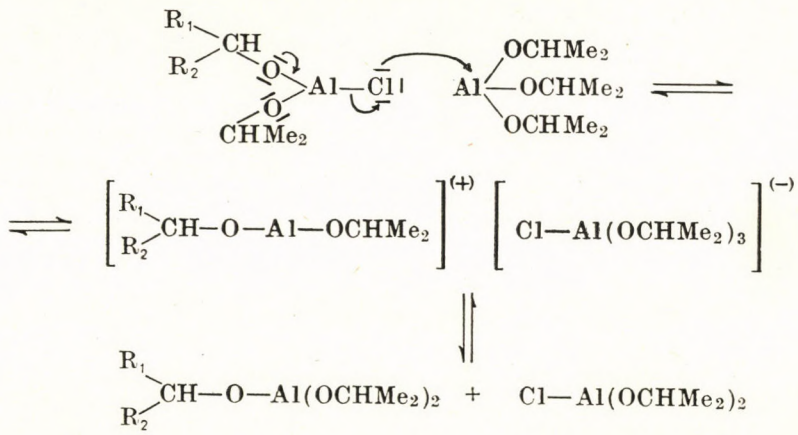


B.

Whilst in the beginning phase of the MEERWEIN reduction halogen aluminium alcoholate has an accelerating action, in the second step (A → B) it exerts a contrary effect reducing the rate of reaction by retarding the electron transition required for the formation of the C=O bond, and in this way stabilizing form *A*. By raising the relative quantities of $Cl \cdot Al(OR)_2$, the amount of acetone formed under identical experimental conditions during the reaction diminishes [10].

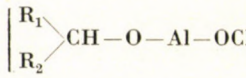
At an appropriately higher temperature, in the complex containing halogen, the newly mixed dialkoxy aluminium haloid forms by a cleavage of acetone, parallel with the transition of H^- ion. The polarity of the bond Al—Cl in the newly "mixed" halogen aluminium alcoholate is increased by the fact that the group $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CH-$, due to structural causes, is capable of exerting effects +I exceeding those of the original isopropoxy group. Thus, the bond Al—Cl may suffer a heterolysis and compound "*B*" decomposes.

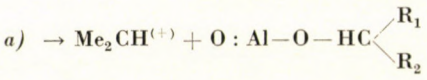
The undesirable process of decomposition can completely be suppressed by adding a greater quantity of aluminium alcoholate to the reaction mixture exceeding that of halogen aluminium alcoholate. The presence of aluminium alcoholate promotes and makes possible the heterolysis of the bond Al—Cl at low temperatures, *i. e.* under conditions when form *B* is still completely stable. In this heterolysis $ClAl(OR)_3$ forms which is in an ionic relation to dialkoxy aluminium cations of positive charge. According to our investigations so far carried out [10], the stabilization process is quite probably completed by the recovery of halogen aluminium alcoholate applied as catalyst and by the formation of the newly mixed aluminium alcoholate.

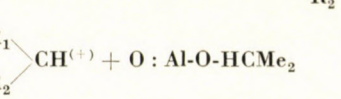


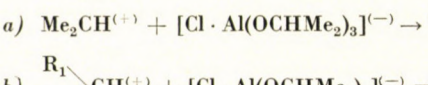
When the quantity of aluminium isopropylate in the reduction mixture ranges below that of chloro-aluminium isopropylate applied as catalyst, alkyl

haloids can already be detected as decomposition products under the conditions of reduction, at +50—+70° C.

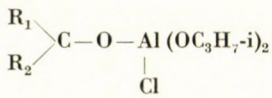








Decomposition processes began their domination when solely chloro-aluminium isopropylate was applied as a reducing agent. The quantity of acetone formed during the reduction in this case was appreciably less than the theoretical value. Simultaneously with the formation of the complex



C

(in the absence of aluminium isopropylate), it begins to decompose according to eq. (3), yielding aluminium chloride as a reaction product. This latter starts the decomposition of unreacted chloro-aluminium isopropylate according to equations (1)—(2), giving appreciable quantities of isopropyl chloride and propene.

Obviously, in the MEERWEIN reductions catalyzed by halogen aluminium alcoholate, one must also consider the possibility of a reaction route when the heterolysis of the bond Al—Cl occurs as the initial step (in the case of complex *C*). This route is the most probable when using halogen aluminium alcoholates already suffering decomposition at low temperatures, *e. g.* at the OPPENAUER oxidation catalyzed by the thermolabile ditertiary butoxy aluminium chloride.

Experimental

Aluminium alcoholates were prepared by the BAKER method [11] from aluminium isopropylate, by over-esterification of the acetate ester of the corresponding alcohol. Over-esterification could be throughout carried out at fair yields in a benzene solution or without any solvent. Isopropyl acetate formed during the reaction was removed by slow distillation at barometric pressure (in 1,0—1,5 hour) whereas acetate ester applied in 10% excess was distilled off in a current of dry nitrogen, in a 0,1 mm vacuum.

Chloro-aluminium alcoholates were prepared analogously to chloro-aluminium isopropylate [5], in that calculated amounts of dry gaseous hydrochloric acid were led, under appro-

Table I

40,8 g $Al(OC_3H_7)_3$ = 0,2 mole

Ester, 0,22 mole	$Al(OR)_3$; R =	Yield	
		g	%
n-Butylacetate b. p. 125° ; 25,5 g	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	47,9	97,5
sec. Butylacetate b. p. 112° ; 22,5 g	$CH_3 \cdot (C_2H_5) \cdot CH$—	48,0	98,0
Isobutylacetate b. p. 117° ; 22,5 g	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$—	47,7	97,0
tert. Butylacetate b. p. 98° ; 22,5 g	$(CH_3)_3 \cdot C$—	47,5	96,5
Isoamylacetate b. p. 142° ; 28,6 g	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	56,0	97,5
Methyl n-amylcarbine acetate b. p. 170—171° ; 34,8 g	$CH_3 \cdot (C_5H_{11}\text{-n}) \cdot CH$—	73,0	98,0
Di. n. propyl carbine acetate b. p. 171—172° ; 34,8 g	$(C_3H_7\text{-n})_2 \cdot CH$—	73,0	98,0
n-Octylacetate b. p. 212° ; 37,9 g	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2$—	80,2	97,0
n-Hexadecylacetate b. p. 184° ; 62,5 g, 5 mm	CH_3—$(CH_2)_{14} \cdot CH_2$—	150,0	100,0

priate cooling (to +5°), into the 1,0 *M* solution of the corresponding aluminium alcoholate. The solvent and the alcohol formed during reaction were removed by distillation in a nitrogen current under reduced pressure.

$$Al(OR)_3 + HCl = Cl \cdot Al(OR)_2 + ROH$$

The solid crystalline residue (heptyl, octyl and hexadecyl halogen alcoholates are of a consistency similar to that of paraffine) was used, without any purification, for stability tests.

Stability of halogen aluminium alcoholates

Halogen aluminium alcoholates listed in Table II are compounds which cannot be characterized by their melting points, as at temperatures of 150—200° C they all decompose to alkyl chlorides and olefin hydrocarbons, during development of hydrochloric acid. The decomposition temperature to a great extent depends on the rate of heating of the sample.

Decomposition of chloro-aluminium isopropylate

General method

A round bottomed flask of 20 ml with ground joints was connected by a 5 cm WIDMER attachment with a descending condenser, applying a 10 ml round-bottomed flask as collector. Between the end of condenser tube and collector, a ground glass piece with a tube for joining the vacuum pipe was inserted. In order to absorb hydrochloric acid, a tube with soda lime and a 50 ml washing bottle with a solution of 4 ml of bromine in 20 ml of chloroform (to absorb olefine hydrocarbons) were connected with the fitting.

On measuring 10,830 g (0,06 mole) of crystalline chloro-aluminium isopropylate into the 20 ml round-bottomed flask, the collector was cooled to —10° (standard ground joints were used to secure the complete airtightness of the apparatus). Chloro-aluminium isopropylate was heated to about 170° in an oil bath of 200°. At this temperature, one hour was required for complete decomposition. However, in the presence of 0,1% of water-free aluminium or ferric chloride, decomposition already takes place at temperatures between 60 and 90°.

The thermic decomposition of other halogen aluminium alcoholates was similarly carried out. Heptyl and octyl derivatives were decomposed by heating under reflux, distilling the products, on completing decomposition, under reduced pressure, applying a vigorously cooled (—50° C) condenser. Evaporating the chloroformic solution under reduced pressure, the residue was taken up in ether, washed with a diluted aqueous solution of sodium hydrogen sulphite, dried, ether removed by distillation and the residual substance identified on the basis of its b. p. and refractive index.

Table II

3,60 g (99% of theory) of dry HCl gas was introduced into the solution of 0,1 mole of $Al(OR)_3$ in 100 ml of water-free benzene

R	$Al(OR)_3$ g	$Cl \cdot Al(OR)_2$ g	Cl calcd.	Al calcd.	Al found	Cl found
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	20,4	17,9	19,63	14,94	19,51	15,05
$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2$—	24,6	19,9	17,01	12,93	16,88	13,05
$CH_3 \cdot (C_2H_5) \cdot CH$—	24,6	20,2	17,01	12,93	16,70	12,90
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$—	24,6	20,0	17,01	12,93	16,90	13,10
$(CH_3)_3 \cdot C$—	24,6	decomposed	—	—	—	—
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	28,8	22,8	14,99	11,40	14,80	11,62
$CH_3 \cdot (C_5H_{11}\text{-n}) \cdot CH$—	37,2	28,7	12,12	9,22	11,95	9,40
$(C_3H_7\text{-n})_2 \cdot CH$	37,2	28,4	12,12	9,22	12,00	9,38
$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2$—	41,4*	31,5	11,06	8,41	11,03	8,50
$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_2$—	75,0*	**	—	—	—	—

* Halogen aluminium alcoholate was prepared in a 0,5 *M* solution.

** Attempts to remove benzene or cetylalcohol by distillation from the substance which on introduction of HCl solidified to a gel-like mass, failed.

The mixture in the collector consisted mainly of alkyl haloids, in addition to small amounts of ether and alcohol, corresponding to the radical R. The alkyl haloid was isolated by fractionated distillation and identified on the basis of its b. p. and refractive index.

Table III

$Cl \cdot Al(OR)_2$ R	Temperature of decomposition °C	RCl	Olefin CH	Lewis acid
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	150—180	n-propyl	propene	—
$(CH_3)_2 \cdot CH$—	170—200	i-propyl	propene	
$(CH_3)_2 \cdot CH$—	70—90	i-propyl	propene	0,1% $FeCl_3$
$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2$—	70—80	n-butyl	butene-1 and butene-2	0,1% $FeCl_3$
$CH_3 \cdot (C_2H_5) \cdot CH$—	200—230	sec. butyl	butene-2 and butene-1	—
	80—100	sec. butyl	butene-2 and butene-1	0,1% $AlCl_3$
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$	80—100	tert. butyl	i-butene	0,1% $FeCl_3$
$(CH_3)_3 \cdot C$—	40—50	tert. butyl	—	—
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	90—110	tert. amyl	—	0,1% $FeCl_3$
$CH_3 \cdot (C_5H_{11}\text{-n}) \cdot CH$—	100—120	heptyl (mixture of isomers)	—	0,1% $AlCl_3$
$(C_3H_7\text{-n})_2$—CH—	100—120	heptyl (mixture of isomers)	—	0,1% $FeCl_3$
$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2$—	110—140	n-octyl	—	0,1% $FeCl_3$

The quantity of alkyl chloride formed during the decomposition process (according to equations (1) and (4) varied between 70 and 85%, whereas that of olefin hydrocarbon [according to equ. (2)] amounted to 3—8%. The only exception was chloro-aluminium isopropylate, the decomposition of which afforded 55% isopropyl chloride and 28% propene.

SUMMARY

Chloro-aluminium alcoholates are thermolabile compounds decomposing at various temperatures, depending on the structure of the radical R in their molecules. The route of decomposition is qualitatively identical with the thermic conversions of the haloid derivatives of boronate ester of analogue structure [6, 7, 8, 9]. Of decomposition products, alkyl chloride was formed in the greatest quantities, in addition to olefin hydrocarbon corresponding to the radical R, alcohol and ether.

The rate of MEERWEIN reduction increases in the presence of chloro-aluminium isopropylate until the quantity of $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ does not exceed 35% with respect to the amount of $Al(OC_3H_7)_3$ in the system. Reaction rates do not practically change when the relative quantity of halogen derivative varies from 35 to 70%. However, in the presence of amounts of $Cl \cdot Al(OC_3H_7)_2$ exceeding these limits, already other side-reactions also occur under the experimental conditions applied, when $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ is stable. The decomposition process is started by the less thermostable "mixed" chloro-aluminium alcoholate $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!CHO\!-\!\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{Al}}\!-\!OC_3H_7\text{-}i$ formed during the reaction, in the presence of an oxo-compound.

LITERATURE

1. GY. GÁL, G. TOKÁR, I. SIMONYI: Acta Chim. Hung. **7,** 421 (1955).
2. GY. GÁL, I. SIMONYI, G. TOKÁR: Acta Chim. Hung. **8,** 163 (1955).
3. I. SIMONYI, G. TOKÁR, GY. GÁL: Acta Chim. Hung. **10,** 217 (1956).
4. GY. GÁL, E. KRASZNAI: Acta Chim. Hung. **15,** 211 (1958).
5. GY. GÁL, E. KRASZNAI: Acta Chim. Hung. **17** (in the press).
6. W. GERARD, M. F. LAPPERT: J. Chem. Soc. **1955,** 3084.
7. P. B. BRINDLEY, W. GERARD, M. F. LAPPERT: J. Chem. Soc. **1956,** 824.
8. P. B. BRINDLEY, W. GERARD, M. F. LAPPERT: J. Chem. Soc. **1956,** 1540.
9. M. F. LAPPERT: J. Chem. Soc. **1956,** 1768.
10. GY. GÁL, E. KRASZNAI: (In preparation).
11. R. H. BAKER: J. Am. Chem. Soc. **60,** 2673 (1938).

ÜBER DIE STABILITÄT VON HALOGENALUMINIUMALKOHOLATEN

GY. GÁL und E. KRASZNAI
(Forschungslaboratorium der Vereinigten Arznei- und Nährmittelfabrik, Budapest)

Eingegangen am 25. August 1956

Zusammenfassung

Chloraluminiumalkoholate sind thermolabile Verbindungen, die sich in Abhängigkeit von jenem Radikal R, das in ihrem Aufbau teilnimmt, bei verschiedenen Temperaturen zersetzen. Die Art dieser Zersetzung ist qualitativ dieselbe, wie die durch Wärmebehandlung eintretenden Umwandlungen der Borsäureester-Halogenderivate analoger Struktur [6, 7, 8, 9]. Unter den Zersetzungsprodukten befindet sich Alkylchlorid in größter Menge, daneben bilden sich Alkohol, Äther und der dem Radikal R entsprechende Olefin-Kohlenwasserstoff.

Die Geschwindigkeit der MEERWEINschen Reduktion erhöht sich in Anwesenheit von Chloraluminiumisopropylat solange, bis die Menge des $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ 35% (bezogen auf die Menge des in System anwesenden $Al(OC_3H_7)_3$) nicht überschritten wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich praktisch gar nicht, wenn die relative Menge des Halogenderivates.

sich zwischen 35 und 70% variiert. In Gegenwart von größeren Mengen $Cl \cdot Al(OC_3H_7)_2$ verlaufen dagegen schon Nebenreaktionen in anderen Richtungen, eben unter solchen Versuchsbedingungen, bei welchen $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ noch stabil ist. Der Zersetzungsprozeß wird durch das weniger thermostabiles »gemischte« Chloraluminiumalkoholat $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!CHO-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Al}}-OC_3H_7\text{-}i$ initiiert, das im Verlaufe der Reaktion (in Anwesenheit einer Oxoverbindung) entsteht.

СТАБИЛЬНОСТЬ ГАЛОИДОАЛКОГОЛЯТОВ АЛЮМИНИЯ

ДЬ. ГАЛ и Э. КРАСНАИ

(Исследовательская лаборатория объединенного завода фармацевтических препаратов и питательных концентратов, г. Будапешт.)

Поступило 25 августа 1956 г.

Р е з ю м е

Хлоралкоголяты алюминия являются термолабильными соединениями. В зависимости от строения радикала R, участвующего в их строении, они разлагаются при различной температуре. Направление разложения качественно тождественно превращению под действием температуры галоидо-производных эфиров борной кислоты аналогичного строения [6, 7, 8, 9]. Из продуктов разложения в самом большом количестве образуется хлористый алкил; но при этом образуются и углеводород олефинового ряда, спирт и эфир, соответствующие радикалу R.

Скорость восстановления методом Мервейна в присутствии хлоризопропилата алюминия повышается до тех пор, пока количество $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ по сравнению с количеством присутствующего в системе $Al(OC_3H_7)_3$ не превышает 35%. Скорость реакции практически не изменяется, если относительное количество галоидопроизводного изменяется в пределах 35—70%. В присутствии количества $Cl \cdot Al(OC_3H_7)_2$, превышающего указанные пределы, наблюдаются и реакции иного направления, даже при таких экспериментальных условиях, при которых $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ является еще стабильным. Процесс разложения вызывается образующимся в процессе реакции (в присутствии оксо-соединения) менее термостабильным «смешанным» хлоралкоголятом алюминия: $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!CHO-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Al}}-OC_3H_7\text{-}i.$

György Gál, 134 Morris Ave., Summit, N. J., USA.
Mrs. Edit Krasznai, Budapest, X. Keresztúri-út 30—38.

EXTRACTION METHODS USING AN IMMOBILIZED PHASE, PART I.

IMMOBILIZATION OF THE AQUEOUS PHASE WITH REGENERATED CELLULOSE

K. TETTAMANTI and A. USKERT

(Department for Unit Operations, Technical University, Budapest, and Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received May 30, 1957*

Liquid—liquid extraction attains an ever widening range of usefulness in the domain of isolations and fractionations. A certain limit to its applicability is set by the fact that the majority of the apparatuses described in literature cannot be used unless the formation of stable emulsions is prevented in them. Only the centrifugal extractors of PODBIELNIAK, and similar types, can be quoted [1] in this respect as exceptions. These are, however, rather costly and their maintenance and use require quite considerable skill. For use in laboratories the small revolving-disk extractors of SIGNER [2], with a performance of, from 40 to 60 ml per hour, might be mentioned. The risk of an emulsion being formed during extraction is not confined to certain materials to be extracted, but renders impracticable the manipulation of nearly all the solvent pairs composed of liquids with nearly equal densities, as for instance that of benzyl alcohol and water, aqueous methanol and benzene.

The risk of the formation of an emulsion can be eliminated by the *immobilization* of one of the solvent phases.

Attempts to immobilize one of the phases

The first to carry out liquid—liquid extractions with one phase immobilized was STENE [3]. He dispersed an organic solvent in warm water containing agar-agar. After cooling, this system congealed into a mass which held droplets of the solvent. Cut into thin slices this mass represented one of the phases, aqueous solutions forming the other. Owing to the slowness of diffusion, this attempt of STENE could not gain any practical significance.

An immobilized phase was applied by MARTIN and SYNGE [4] in an operation called partition chromatography which in essence is a liquid—liquid extraction process. Here the aqueous phase was immobilized by silica gel filled into a column, or by filter paper. For certain fractionations this is an eminently suitable device, especially in laboratory dimensions.

* Presented October 18, 1957 by L. VARGHA.

Immobilization of the phase with cellulose sponge

In the following an attempt is being made to point out a method which substantially widens the applicability of extractive processes characterized by this feature. Before giving, however, a description of this method it seems proper to set down the characteristic attributes of a substance ideally suited for the purpose of immobilizing one of the liquid phases.

These are the following :

1. ability to create a large and constantly renewed surface of contact between the solvents ;

2. chemical inertness both towards solvents and towards solutes to be processed, thus the substance must not dissolve in the liquids in contact with it, appropriate mechanical strength being also essential ;

3. no tendency to act as an adsorbing medium ;

4. favourable ratio of the mass of liquid immobilized to the mass of immobilizing structure ;

5. possibility of using, in the extractive process, any volume ratio one might choose ;

6. possibility of an exact calculation of the extraction process.

No special proof seems to be necessary when maintaining that the substances, including silica gel, starch powder, etc., thus far used (partition chromatography is no exception) for the immobilization of one phase have nearly all been found wanting in some of the desiderata just mentioned.

Sponge made of regenerated cellulose (for instance "Viscosa Sponge" manufactured by Magyar Viscosa Co. or, lately, "Cellulose Sponge" of Messrs. DuPont) was found [5] more suitable than anything else tested so far for the immobilization of the aqueous phase. As to the desired attributes enumerated one might remark :

ad 1. The substance of the sponge is cellulose regenerated from cellulose xanthogenate. Its surface is rendered highly hydrophilic by the hydroxide groups densely arranged along the polysaccharide chains. This hydrophilic effect is enhanced by the fact that the filamentous molecules formed during precipitation are disoriented and but loosely bound together, forming a loose network.

A surface with such a *submicroscopic* structure can be moistened by water excellently. A further uptake of water is due to the *microscopic* structure of the sponge; in the ducts with diameters from 1 mm down to 10^{-2} mm and with easily moistened walls, a substantial quantity of water is stored owing to capillary effect. The body of the sponge is full of passages 0,2—1,5 cm wide which form an interconnected system. A slice of sponge, soaked in water and afterwards left on a wire screen in an atmosphere saturated with water vapour, will only loose water from the wider passages. The quantity of water

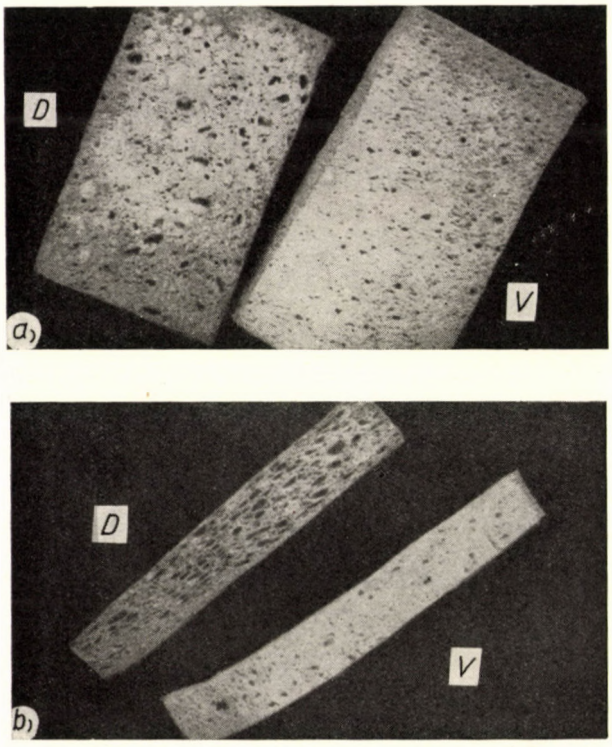


Fig. 1. Viscosa (V) and DuPont (D) sponge

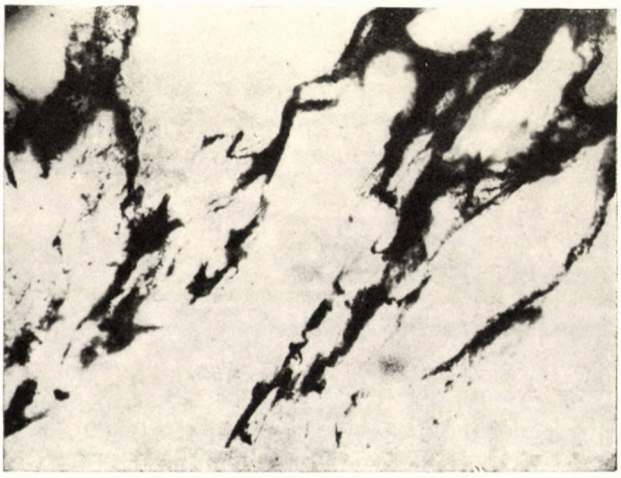


Fig. 2. Section of Viscosa sponge; thirtyfold enlargement

thus immobilized by the sponge can be measured. Results of measurements carried out with pieces of sponge cut into cubes of 1000 cm^3 volume were as follows :

	Viscosa	DuPont
air-dry weight, g/1000 cm^3	53	69
water retained, g/1000 cm^3	824	591
"volume" after swelling, cm^3/1000 cm^3	1310	1470

Thus, inside a swelled sponge the respective volumes were as follows :

	Viscosa	DuPont
air	33%	56%
water	63%	40%
cellulose	4%	4%

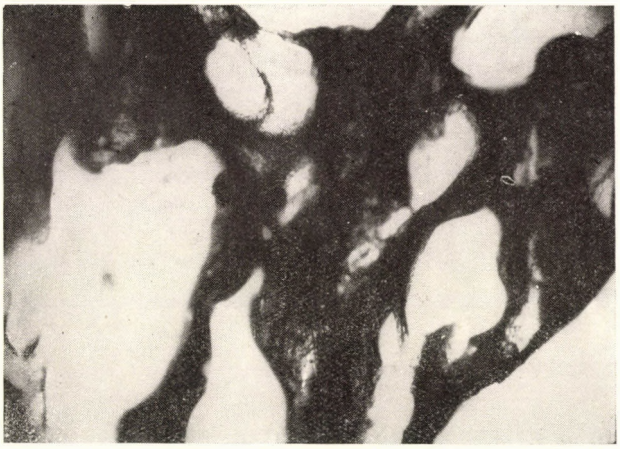


Fig. 3. Section of Viscosa sponge swelled by water ; thirtyfold enlargement

Through the wide air ducts solvents immiscible with water can easily pass. Should the solvents be partly miscible with water the surface tension of the latter will change and a smaller amount of the aqueous solution will be immobilized in the capillaries.

15,5 g of distilled water,

9,4 g of water saturated with benzene, and

6,8 g of water saturated with ethyl ether are immobilized by 1 g of air-dry Viscosa sponge. By more concentrated salt solutions cellulose is hydratized in a lesser degree, therefore the amount of solution immobilized will be less.

The suitable spatial arrangement of air ducts and water channels in sponges swelled by water makes it possible that through these ducts and channels an organic solvent immiscible with water can be made to pass

while it comes into thorough contact with the aqueous phase, and this on a very extensive surface.

Therefore, when the extraction of a certain compound from its aqueous solution by an organic solvent would be impossible, due to the formation of an unmanageable emulsion, the immobilization of the aqueous phase in a regenerated cellulose sponge and the transudation of the organic solvent through this system will bring the desired result. The calculation giving the actual amount of solvent necessary for complete extraction will be dealt with later.

ad 2. Tests have been carried out in the last five years with different aqueous solutions within the pH-range from 2 to 12 and with the usual organic solvents, and that during these tests a surprising inertness of the cellulose sponge could be noted.

ad 3. No adsorptive effect of the sponge swelled in water could be observed in the case of compounds up till now, processed, which were : glycosides, steroid compounds, alkaloids of different types. The same, for instance, cannot be said of silica gel.

ad 4. The mass of immobilized water is about from 7 to 10 times the mass of the sponge used for this purpose, whereas the retentive capacity of silica gel is not more than from 0,5 to 1 of its own mass.

ad 5. The volume ratio of the solvents cannot be chosen absolutely arbitrarily. A volume ratio $\frac{organic\ solvent\ phase}{aqueous\ phase} = f = 2$ can be suggested as being the most convenient.

ad 6. With the aqueous phase immobilized by cellulose sponge the well-known calculation methods of liquid—liquid extraction can be resorted to without loss in accuracy. The values arrived at by mobile phase extractions can be used for the procedure with the immobilized phase, the effect of "retention" being the only necessary correction, as will be later on explained.

Apparative features of the method

Partition by mobile phase liquid extraction possesses a classical laboratory apparatus: the separatory funnel. Its role, in partitions with an immobilized phase, can be assigned to a glass cylinder with a ground glass stopper. The most practical arrangement at hand is the laboratory Soxhlet apparatus. In place of the usual filter paper case, an appropriately dimensioned column is put, cut out from a piece of sponge with a cork borer. The solution to be extracted is allowed to be sucked up by the sponge and the Soxhlet apparatus itself is used as a perforator. Not only is the risk of emulsification thus eliminated, but a further advantage is gained, inasmuch as the apparatus can be used without modification for perforations with liquids, and it does not matter

whether one liquid is heavier or lighter than water. So, for instance, estrone can be extracted from urine with ethyl ether and no emulsification occurs in the process [6].

The hitherto most successful application of the immobilized aqueous phase method is represented by CRAIG's [7] counter current distribution. Not only the danger of emulsion formation is evaded here, but the construction

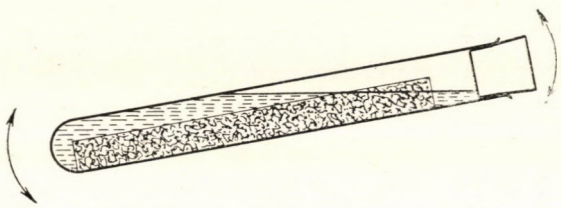


Fig. 4. The most simple partitioning set-up : a stoppered test tube holds the aqueous phase immobilized by a piece of cellulose sponge, the mobile organic solvent is added thereto

of the apparatus is considerably simplified. In another communication to be shortly published we propose to deal with this aspect of the question more thoroughly.

Efficiency of the extraction with an immobilized aqueous phase

(Virtual partition coefficient, retention)

By physico-chemical conventions the value of the distribution coefficient of a given solvent pair is represented as follows :

$$k = \frac{c_{(\text{upper phase})}}{c_{(\text{lower phase})}},$$

As far as practical operations are concerned, often the following

$$k = \frac{c_{(\text{extr})}}{c_{(\text{raff})}}$$

definition is used, without regard to whether the extract or the raffinate is the heavier phase. In the case of an immobilized phase the definition

$$k = \frac{c_{(\text{free})}}{c_{(\text{immob})}}$$

seems to be the most convenient.

For the setting up of the material balance of the system, besides the distribution coefficient, the volume ratio f of the two phases must be known. The product $f \cdot k$ is called the *extraction coefficient* K (C_0 is the quantity of substance to be extracted).

After a single extraction the extraction loss is

$$X = C_0 \frac{1}{1 + f \cdot k} = C_0 p \tag{1}*$$

The extraction yield is given by

$$Y = C_0 \frac{f \cdot k}{1 + f \cdot k} = C_0 q \tag{1a}$$

The loss after n-fold extraction is

$$X_n = C_0 p^n \tag{2}$$

the overall yield

$$\sum_1^n Y = C_0 (1 - p^n) \tag{3}$$

and the yield of any m^{th} extraction

$$Y_m = C_0 p^{m-1} q \tag{4}$$

The yield of perforation

$$X_n = C_0 \exp(-f \cdot k) \tag{5}$$

The ratio of the yields of two subsequent extraction steps is, from equation (4),

$$\frac{Y_m}{Y_{m+1}} = \frac{p^{m-1} q}{p^m q} = \frac{1}{p} = f \cdot k + 1, \quad \text{or}$$

$$f \cdot k = K = \frac{Y_m}{Y_{m+1}} - 1 \tag{6}$$

As from the foregoing it can be seen, the distribution coefficient k can be calculated from the concentrations of two subsequent extracts as well. When considering the efficiency, that is the extraction loss of an extraction with immobilized aqueous phase, the following fact must be borne in mind: the course of the microscopic ducts of the sponge is not regular, there are blind alleys and pockets among the ducts. In these alleys and pockets one part of the organic solvent is kept back. The immobilized aqueous phase also *holds back* one part of the organic phase. We propose to call this effect *retention*. The part of the organic phase thus held back is designated with r. The part of

* The *extraction factor* $\frac{1}{1 + f \cdot k}$ is usually designated with p, and $\frac{f \cdot k}{1 + f \cdot k}$ with q

the substance to be found in the organic phase which can be decanted is given by

$$q_L = q\,(1 - r)$$

and, correspondingly, the part of the substance remaining in the immobilized phase is given by

$$p_L = p\,(1 + rK)$$

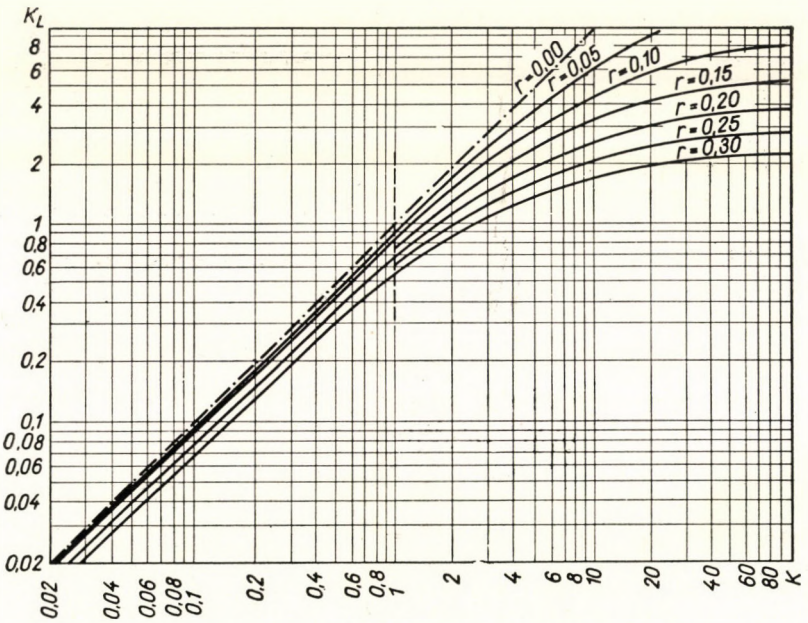


Fig. 5. Influence of retention r upon the function $K_L = f(K)$

We might call the ratio of the two the virtual partition coefficient K_L, this being given as

$$K_L = \frac{q_L}{p_L} = K\frac{1 - r}{1 + rK} \tag{7}$$

In equations referring to the yields of multiple extractions K_L must be substituted for K provided an immobilized aqueous phase is used. With the help of equation (6) K_L can be directly determined. When extracted from the immobilized aqueous phase

$$\frac{Y_m}{Y_{m+1}} - 1 = K_L \tag{6a}*$$

* m should be > 2, because $r_1 \neq r_2$, but $r_2 = r_3 = r_4 = \ldots$

Equation (7) shows that if $K < 1$ the function $K_L = f(K)$ is approximately linear. In the extreme case, when $K \ll 1$, $\lim_{K \to 0} K_L = K(1 - r)$. When $K > 1$, the course of this function changes ; the quotient $\frac{K}{K_L}$ increases rapidly, in the extreme case $\lim_{K \to \infty} K_L = \frac{1}{r} - 1$. Graphically recorded, the correlation between K, K_L, and r is given in Fig. 5. The retention effect also offers a reason for the use in the extraction process of a high liquid volume ratio f.

SUMMARY

Liquid—liquid extraction problems beset with difficulties owing to the formation of unmanageable emulsions are easily solved when the aqueous phase is *immobilized* with the help of a sponge made from regenerated cellulose. The characteristic properties of the immobilizing structure have been investigated. The correction necessary for the calculation of the efficiency of a liquid—liquid extactio n process using an immobilized phase is given.

LITERATURE

1. W. Podbielniak : DRP 595250.
2. R. Signer : Chimia **6,** 243 (1952).
3. S. Stene : Ark. Kem. Mineral. Geolog. Ser A., **18,** N° 18, 1 (1945).
4. A. J. P. Martin, R. L. M. Synge : Biochem. J. **35,** 1368 (1941).
5. A. Uskert : Hung. Pat. 142661.
6. A. Mizsei, A. Szabó : Private communication.
7. L. C. Craig *et al.* : Anal. Chem. **23,** 1236 (1951).

ÜBER EIN EXTRAKTIONSVERFAHREN MIT FIXPHASEN, I.

Fixierung der wäßrigen Phase durch regenerierte Zellulose

K. TETTAMANTI und A. USKERT

(Lehrstuhl für Verfahrenstechnik der Technischen Universität, Budapest und Forschungsinstitut für die pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 30. Mai 1957

Zusammenfassung

1. Verfasser fanden, daß verschiedene Operationen der Flüssigkeit—Flüssigkeit Extraktion, die bisher infolge Bildung von Emulsionen nur schwer durchführbar waren, sehr leicht in dem Falle verlaufen, wenn man die wäßrige Phase mit einer aus regenerierter Zellulose hergestellten Schwammsubstanz fixiert.

2. Es wurden die charakteristischen Eigenschaften der phasefixierenden Gerüstsubstanz untersucht.

3. Es wurde bestimmt, mit Hilfe welcher Korrektionen die bekannten, zur Berechnung des Effektes von Flüssigkeit—Flüssigkeit Extraktionen herangezogenen Relationen auch bei Operationen mit einer fixierten Phase anwendbar sind.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ОПЕРАЦИИ С НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ, I.

Закрепление водной фазы регенерированной целлюлозой

К. ТЕТТАМАНТИ и А. УШКЕРТ

(Кафедра химических операций и машин Технического Университета, г. Будапешт и Научно-исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт.)

Поступило 30 мая 1957 г.

Резюме

1. Задачи экстракции жидкость—жидкость, которые до сих пор были решимы только с затруднениями вследствие явления образования эмульсии, становятся легко выполнимыми, если водная фаза закрепляется губкой из регенерированной целлюлозы.

2. Авторы изучали характерные свойства фазозакрепляющего скелетного вещества.

3. Авторам удалось установить, какие коррекции нужно учесть для того, чтобы применяемыми при расчетах эффективности экстракции жидкости из жидкости известными зависимостями можно было пользоваться и в операциях с неподвижной фазой.

Prof. Károly Tettamanti, Budapest, XI. Műegyetem rakpart 3.
Andor Uskert, Budapest, VII. Rottenbiller u. 26.

COLOUR TESTS AND DETERMINATION OF NORADRENALONE HYDROCHLORIDE IN NON-AQUEOUS MEDIUM IN THE PRESENCE OF ADRENALONE HYDROCHLORIDE

I. Gyenes, A. Mizsei and L. Szabó

(Analytical Department of the Chemical Works Gedeon Richter Ltd, Budapest, and Analytical Department of the Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received June 27, 1957*

The numerous functional groups of adrenaline and similar compounds give many possibilities for different chemical reactions and colour tests [1, 2] Noradrenalone itself can react according to the different states of mesomeric structure [19].

In the literature there are many data particularly for the determination of adrenaline and noradrenaline (by colour tests), and here and there for that of adrenalone and, respectively, for the detection of adrenaline and noradrenaline in the presence of each other [3—18].

As we had no data on the specific colour tests of *noradrenalone*, we set ourselves the task to evolve a sensitive method suitable for the detection and absorptiometric measurement of small quantities of noradrenalone in the presence of large quantities of adrenalone.

An oxidative change generally takes place in adrenaline and similar compounds by the action of mercuric, lead and silver salts and by that of iodine, bromine, NO_2^- PbO_2, Ag_2O, JO_3^- etc. The coloured reaction products of these compounds are not necessarily adrenochrome or adrenochrome-like substances. Many other colour tests are known by which the adrenaline molecule becomes oxidized, but the spectrum of the coloured product formed does not correspond with that of adrenochrome.

Difficulties are encountered in controlling the reactions, due to the presence of complicated oxidized forms of adrenaline-like compounds and those of adrenalone and noradrenalone, respectively, because oxidation is rarely quantitative in a definite direction and the properties of the oxidized product vary according to the nature of alien substances present, or to the changes in pH [20—23].

Titrations carried out in non-aqueous and differentiating solvents arose the idea to examine the colour tests of noradrenalone hydrochloride in non-aqueous media. Differentiating solvents decisively affect the course of the reaction during the determination. Therefore it was expected that the colour tests would also form differently in a non-aqueous medium as in an aqueous one.

* Presented May 30, 1958 by L. Erdey.

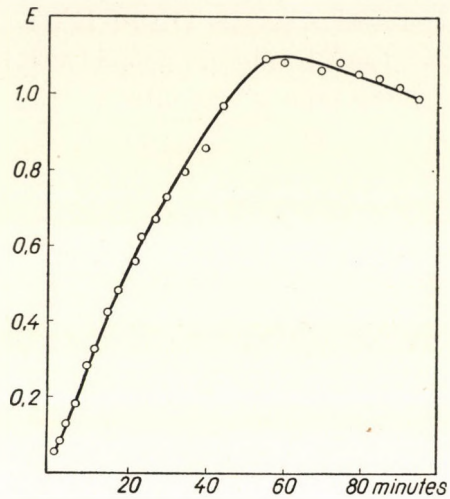


Fig. 1. Changes in extinction values plotted against time. 200 μg of noradrenalone HCl + 2000 μg of adrenalone HCl dissolved in 1 ml of pyridine + 5 ml of reagent containing 1% $HgCl_2$. Pulfrich-photometer, filter S 53, absorption cell of 1 cm length

Table II

Colour tests in a medium of dimethylformamide

2—4 mg of substance was dissolved in DMF and 5 ml of reagent was added

Substance \ Reagent	1% $NaNO_2$ a)	0,5% NH_3 a)	0,1% $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ 1% CH_3COOH a)	4% $(CH_3COO)_2 \cdot Pb \cdot 3H_2O$ a)
Chloroacetylpyrocatechol	straw-yellow	lemon-yellow	pale straw-yellow e)	yellow
Noradrenalone hydrochloride	pink (gets turbid) b)	intensive violet-pink (the colour darkens and becomes like $KMnO_4$)	pink (gets turbid) b) f)	greenish-yellow precipitate c)
Adrenalone hydrochloride	colourless	colourless (pale yellow)	colourless e)	colourless
d,l-noradrenaline base d)	colourless	colourless	colourless e)	colourless
d,l-adrenaline base d)	colourless	colourless	colourless e)	colourless

Notations

a) Tested one minute after having added the reagent.

b) The coloured solution was filtered before measuring with spectrophotometer.

c) After a while a bluish green — greenish blue — dark blue precipitate formed.

d) Insoluble in DMF.

e) On the addition after 5 minutes of 6 ml of distilled water, the solution remained colourless.

f) On the addition after 5 minutes of 6 ml of distilled water, the solution discoloured.

Table I

Colour tests in a medium of pyridine

2—4 mg of the sample was dissolved in one ml pyridine, and 5 ml reagent was added

Substance \ Reagent	4% $HgCl_2$ *a)*	2% $K_2Hg(CNS)_4$ *a)*	0,1% $NaNO_2$ *b)*	4% $AgNO_3$ *b)*	0,5% NH_3 *b)*	4% $(CH_3COO)_2Pb$ *b)*	2% SeO_2 *b)*
Chloroacetylpyrocatechol *c)*	straw-yellow	colourless	straw-yellow	pale straw-yellow	intensive yellow	yellow	colourless *e)*
Noradrenalone hydrochloride	intensive pink *f) g) h)*	intensive pink *f) g)*	colourless (pale yellow—pink)	pink *i)*	pink (turbid)	lemon-green precipitate *j)*	intensive yellow orange-yellow *k)*
Adrenalone hydrochloride	colourless (pale yellow) *d) l) m)*	colourless (pale yellow) *d)*	colourless	colourless *d) e)*	colourless	lemon-yellow precipitate	pale yellow
Noradrenalone hydrochloride + two drops of 10% HCl	colourless						
Adrenalone hydrochloride + two drops of 10% HCl	colourless						
d,l-noradrenaline base *n)*	colourless *o)*	colourless *o)*	colourless	colourless *o)*	colourless *p)*	colourless	colourless *e)*
d,l-noradrenaline base + two drops of 10% HCl	colourless *e)*		colourless		colourless (containing precipitate)		
d,l-adrenaline base *n)*	colourless *o)*	colourless *o)*	colourless	colourless *o)*	colourless *r)*		colourless *e)*
d,l-adrenaline base + two drops of 10% HCl	colourless *e)*		colourless		colourless (containing precipitate)		

Notations

a) 5 minutes after addition of the reagent.
b) One minute after addition of the reagent.
c) Its solution in pyridine is pale yellow
d) On adding after 10 minutes 6 ml of distilled water, the solution remained pale yellow.
e) On adding after 10 minutes 6 ml of distilled water, the solution remained colourless.
f) On adding after 10 minutes 6 ml of distilled water, the solution got an intensive red colour.
g) On addition of two drops of 10% HCl the solution faded or discoloured.
h) By adding five drops of 30% acetic acid the colour became more intensive.
i) Intensive pink in 5 minutes. On adding after 10 minutes 6 ml of distilled water, it becomes pale yellow.
j) The precipitate becomes a bluish green → greenish blue → dark blue tint after some time.
k) On adding after 10 minutes 6 ml of distilled water, it becomes brownish yellow → brownish orange.
l) Remains colourless on addition of five drops of 30% acetic acid.
m) Remains colourless (pale yellow) on addition of two drops of 10% HCl.
n) Insoluble in pyridine.
o) On adding after 10 minutes 6 ml of distilled water, orange-red, red, violet shaded colours form. The colours change quickly and are not characteristic.
p) Pale pink in 5 minutes.
r) Vermilion in 5 minutes.

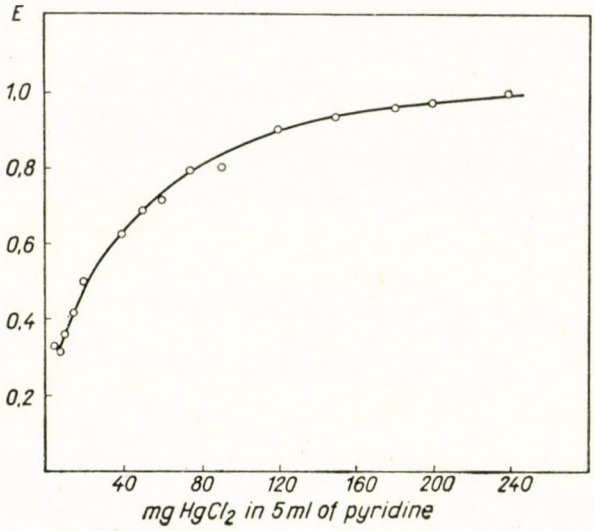


Fig. 2. Changes in extinction values plotted against the amount of mercury chloride of the reagent. 50 μg of noradrenalone HCl + 1000 μg of adrenalone HCl dissolved in 1 ml of pyridine + + 5 ml of reagent. Pulfrich-photometer ; filter S 53 ; absorption cell of 2 cm length ; measured after standing for an hour

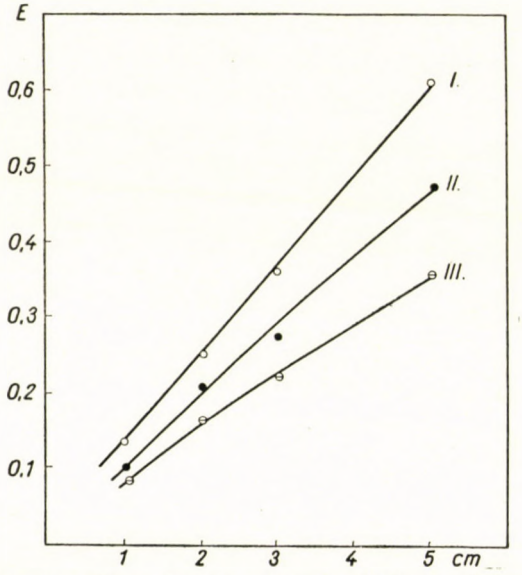


Fig. 3. Changes in extinction values plotted against the thickness of the layer. Pulfrich-photometer ; filter S 53. 6,8 resp. 10 μg of noradrenalone HCl + 2000 μg of adrenalone HCl dissolved in 1 ml of pyridine + 5 ml of reagent. Curve I : 10 μg ; Curve II : 8 μg ; Curve III : 6 μg of noradrenalone HCl

Selective colour tests can be obtained in differentiating solvents by a reagent which with a certain group of compounds gives the same colour in aqueous medium. Our conception was verified by the specific colour tests disclosed in Tables I, II.

During the experiments it was proved that the presence of adrenalone hydrochloride increases manifoldly the colour intensity of the product of the reaction of noradrenalone hydrochloride with mercury chloride in pyridine without the appearance of the pink colour given by adrenalone hydrochloride when alone. The maximum intensity was observed when 1900—2000 μg of adrenalone hydrochloride was present, in addition to 3—30 μg of noradrenalone hydrochloride in 6 ml of a pyridine medium mixture. On further increasing the quantity of adrenalone hydrochloride, however, the optical density proved to decrease (Fig. 4).

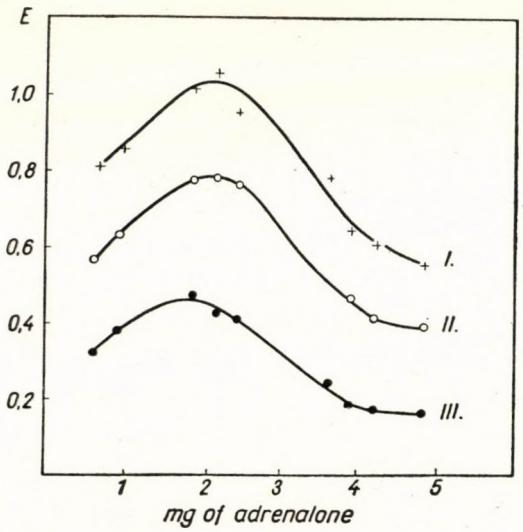


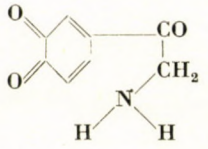
Fig. 4. Changes in extinction values plotted against the ratio of adrenalone HCl and noradrenalone HCl. Pulfrich-photometer filter S 53. 2 cm cell. Curve I: 69 μg of noradrenalone HCl Curve II: 44 μg of noradrenalone HCl; Curve III: 20 μg of noradrenalone HCl

It is attempted to interpret this phenomenon by the following presumed mechanism. With increasing concentrations of adrenalone, the ratio of the types of consecutive reactions shifts and they proceed as:

$$N + N \rightarrow N + A \rightarrow A + A$$

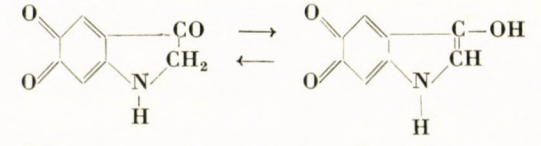
where N + N represents oxidized noradrenalone, perhaps in a condensated (hydrogen-bond) form, N + A the condensated or dimeric derivative of oxidized noradrenalone and adrenalone, and A + A adrenalone itself. The reaction type N + N is partial only if solely noradrenalone is present in the pyridine medium. On the effect of adrenalone, this reaction more and more shifts toward the dimerisation. On passing a maximum, the reaction N + A of less chromophoric nature and the yellow coloured reaction A + A began to dominate.

If a quinonoid structure is ascribed to the formed oxidized product, the system of conjugated double bonds obviously explains the strongly chromophoric nature of the compound. Of noradrenalone quinone and adrenalone, the formation of quinhydrone-like coloured end compounds is supposed. Considering the afore-mentioned facts, the formation of a great number of coloured compounds is possible. Of these, the following *hypothetical* formulas deserve to be given here.

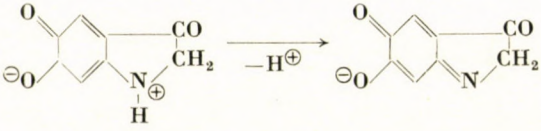


Noradrenalone quinone
(See : [25])

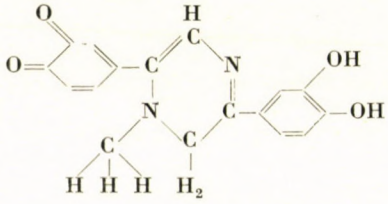
I



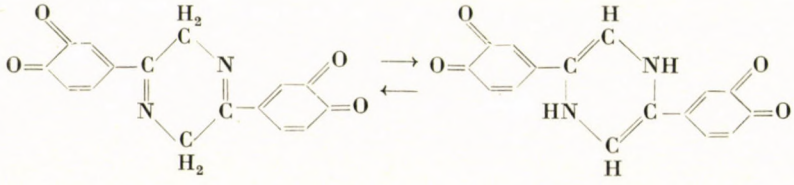
II



oxo-noradrenochrome (See : [24, 26, 27])



III



Pyrazine or compounds of the dihydropyrazine type (See : [28])

On account of the pyridine and dimethylformamide medium, respectively, owing to the instability of the coloured reaction product, our attempts to separate it were unsuccessful. Yet it is verylikely that we are facing a selective oxidation. The non-aqueous medium decisively controls the course of the reaction by decreasing, during oxidation, the possibility of side-reactions.

Thus, in our process only noradrenalone hydrochloride gives a characteristic colour test, while chloro-acetylpyrocatechol, adrenalone hydrochloride, noradrenaline base and adrenaline base remain ineffective.

In some cases the differentiating action of pyridine ceases by the addition of water. So *e. g.* the adrenaline base and the noradrenaline base which do not show any colour under the effect of mercury chloride in pyridine, disclose a reddish tint with the addition of water.

On the effect of strong reducing agents (p-phenylenediamine, hydroxylamine hydrochloride, hydrazine hydrate, etc.) the coloured compounds formed from noradrenalone hydrochloride with mercury chloride in pyridine or with sodium borate in dimethylformamide fades, and becomes colourless. Reduction experiments verified our opinion in that the colour tests proved to be mostly oxidative reactions.

Experimental

The present experiments were carried out with three samples of noradrenalone hydrochloride and two of adrenalone hydrochloride taken from different batches of production. With dicyan diamide the eutectic melting points of the recrystallized products were the following (determinated by a Kofler-type micro-apparatus at a rate of 4° min^{-1}):

Noradrenalone hydrochloride (orange-yellow melt)	I. 164,7 ± 0,1°
	II. 167,2 ± 0,1°
	III. 169,2 ± 0,2°
Adrenalone hydrochloride (yellow melt)	I. 162,8 ± 0,2°
	II. 161,9 ± 0,3°

When carrying out the colour tests the following solvents and oxidizing agents of chemically pure grade were applied.

Solvents: pyridine, dimethylformamide (DMF), pyridine-diethyleneglycol 1 + 1 (Py-DEG), acetonitrile, dioxane, acetonitrile-DEG, tetrahydrofurane, carbon tetrachloride;

Oxidizing agents: (giving a colour test with noradrenalone hydrochloride) mercury(II)-chloride, -iodide, -acetate, $K_2Hg(CSN)_4$ [2], silver nitrate, potassium perborate, sodium nitrite, 25% aqueous ammonia, SeO_2.

Of the solvents, only pyridine and dimethylformamide proved to be suitable (Tables I and II).

The absorptiometric measurements were carried out with a Beckman Model DU quartz spectrophotometer or with a Zeiss Pulfrich-type photometer. The experimental data are shown in the Figures. For comparison we also established the spectrum of noradrenalone hydrochloride evolved under the effect of mercury chloride in a pyridine medium in the presence of adrenalone hydrochloride (Fig. 7; abs. max. at 535 mμ), the spectra of the coloured compounds formed with silver nitrate and selenum dioxyde (Fig. 13; abs. max. at 540 mμ resp. at 320 mμ), and that of adrenochrome in pyridine in the presence and absence, respectively, of mercury chloride (Fig. 12; abs. max. at 480—490 mμ). No similarity was found between the spectrum of adrenochrome and that of the coloured reaction product in our experiments. We have also established the spectra of products formed by perborate-acetic acid in dimethylformamide (Fig. 10; abs. max. at 535 mμ), by sodium nitrate (Fig. 9; abs. max. at 520—525 mμ), and by DMF containing ammonia (Fig. 8; abs. max. at 530 mμ).

While evolving the method of quantitative determination we measured the extinctions of the coloured compounds formed from noradrenalone hydrochloride by mercury chloride in pyridine, and plotted the values against time (Fig. 1), concentration of reagent (Fig. 2), thickness of the absorption cell (Fig. 3) and concentration of adrenalone hydrochloride present (Fig. 4).

For the quantitative determination two concentration curves (Figs. 5 and 6) disclosing also the experimental data were established.

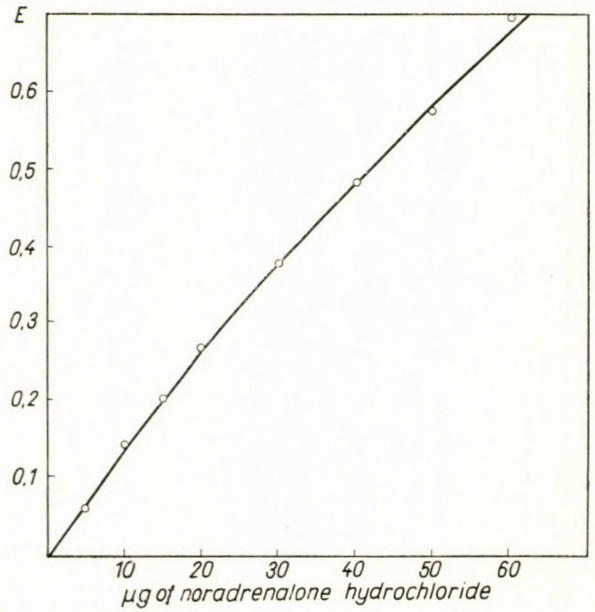


Fig. 5. Calibration graph of noradrenalone hydrochloride (in the presence of 1900 µg of adrenalone hydrochloride). Beckman DU spectrophotometer: quartz cell of 1 cm length. 1 ml of a pyridine solution of noradrenalone HCl + adrenalone HCl solution + pyridine reagent containing 4% $HgCl_2$. Measured, after standing for an hour, at 535 mµ. Reference solution: 1 ml of stock solution + 5 ml of pyridine

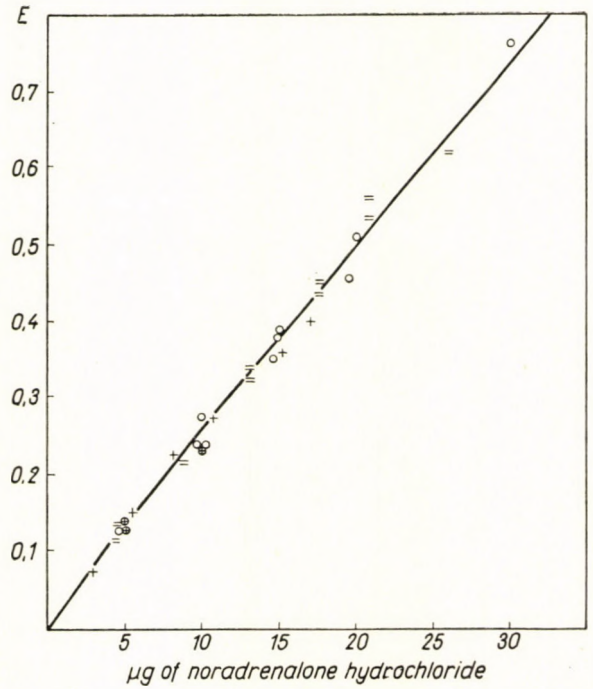


Fig. 6. Calibration graph of noradrenalone hydrochloride (in the presence of 1850—1950 µg of adrenalone HCl). Pulfrich photometer filter S 53, 2 cm cell. 1 ml of pyridine solution of noradrenalone HCl + adrenalone HCl solution + 5 ml pyridine reagent containing 4% $HgCl_2$. Measured after standing for an hour. Reference solution: 1 ml of stock solution + 5 ml of pyridine.

○ noradrenalone HCl I. See p. 394.
\+ noradrenalone HCl II. ,, ,, ,,
= noradrenalone HCl III. ,, ,, ,,

Estimation of the amount of noradrenalone hydrochloride in adrenalone hydrochloride

About 93—97 mg of the sample, previously kept in a dark place above P_2O_5 and dried to constant weight, were weighed with an accuracy of 0,1 mg into a volumetric flask of 50 ml,

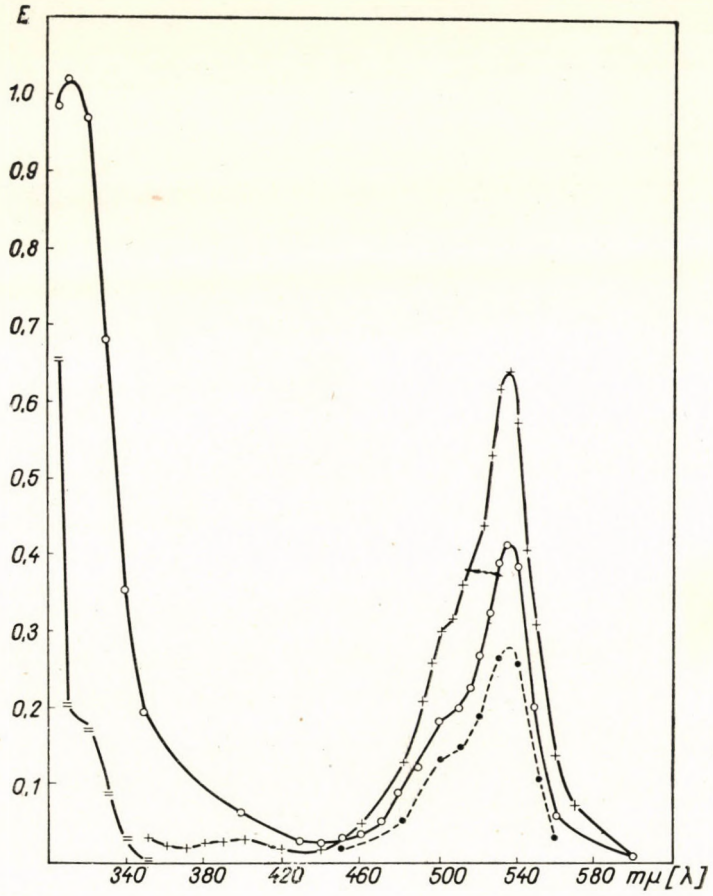


Fig. 7. Spectrum of noradrenalone. Beckman DU spectrophotometer, absorption cell of 1 cm length

= = = 30 μg of noradrenalone HCl dissolved in 6 ml of pyridine. Reference solution: pyridine.

○ ○ ○ 160 μg of noradrenalone HCl dissolved in 1 ml of pyridine + 5 ml of pyridine containing 4% of $HgCl_2$. Reference solution: reagent.

● ● ● 20 μg of noradrenalone HCl + 1900 μg of adrenalone HCl dissolved in 1 ml of pyridine + 5 ml of pyridineous reagent containing 4% of $HgCl_2$. Reference solution 1900 g of adrenalone HCl dissolved in 1 ml of pyridine + 5 ml of reagent.

\+ + + 60 μg of noradrenalone HCl + 1900 μg of adrenalone HCl dissolved in 1 ml of pyridine + 5 ml of reagent. Reference solution: 1900 μg of adrenaline HCl dissolved in 1 ml of pyridine + 5 ml of reagent

dissolved in chemically pure, colourless pyridine containing max. 0,5% of water (n_D^{25} = = 1,5096—1,5073). Now 1,00 ml portions of this stock solution were measured into testing tubes, 5,00 ml of a pyridine solution of 4% mercury chloride (w/v), added, the liquid shaken,

hermetically closed with a cork and allowed to stand in a light place (but not in direct sunlight), for 60 ± 5 minutes at 25 ± 3°.

Then the extinction value of the coloured solutions was measured in quartz absorption cells of 1,00 cm length at 535 mμ with a Beckman spectrophotometer, or in absorption cells of 2,00 cm length with filter S 53 in a Pulfrich step-photometer.

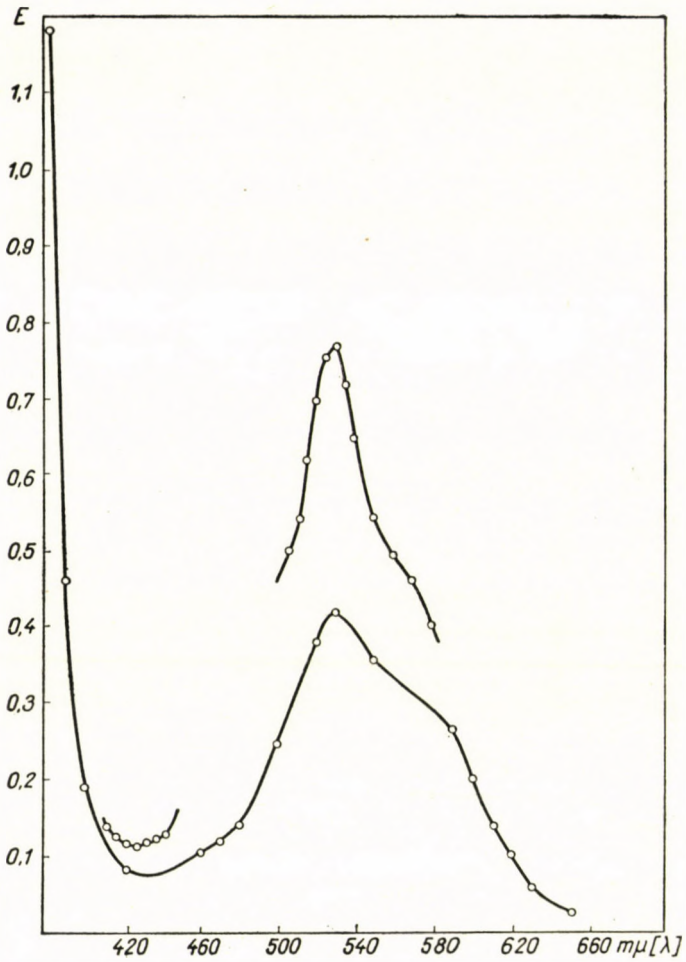


Fig. 8. Spectrum of noradrenalone. Beckman DU spectrophotometer, absorption cell of 1 cm length

Reagent : 2 ml of 25% ammonia + 100 ml of dimethylformamide

Reference solution: 1,00 ml of pyridine and 5,00 ml of reagent.

In the case when the samples show increased colour intensities, the reference solution should consist of 1,00 ml of stock solution and 5,00 ml of pyridine. The absorption of the pyridine solution of mercury chloride only begins in the vicinity of the ultraviolet domain (Fig. 11).

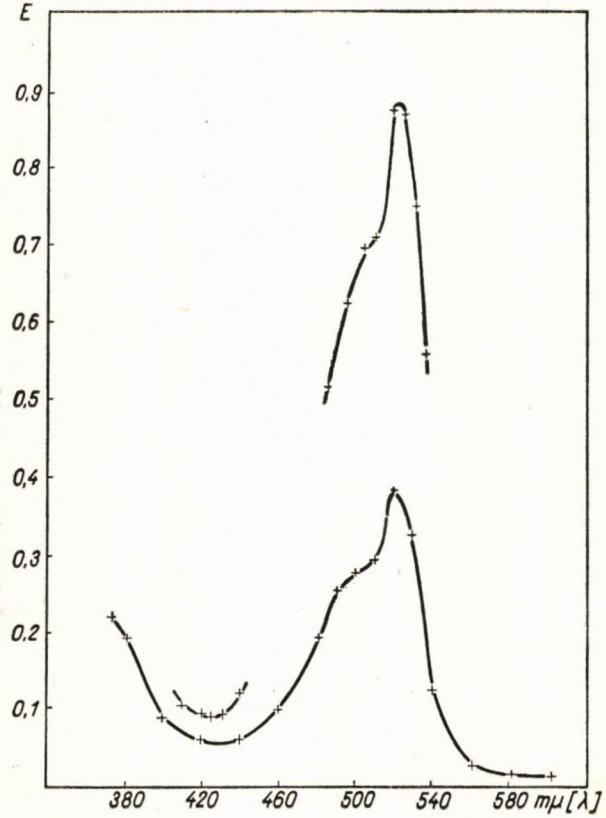


Fig. 9. Spectrum of noradrenalone. Beckman DU spectrophotometer, absorption cell of 1 cm length

Reagent: 1,0 g of $NaNO_2$ + 100 ml of dimethylformamide. After reaction, the coloured solution of noradrenalone was filtered

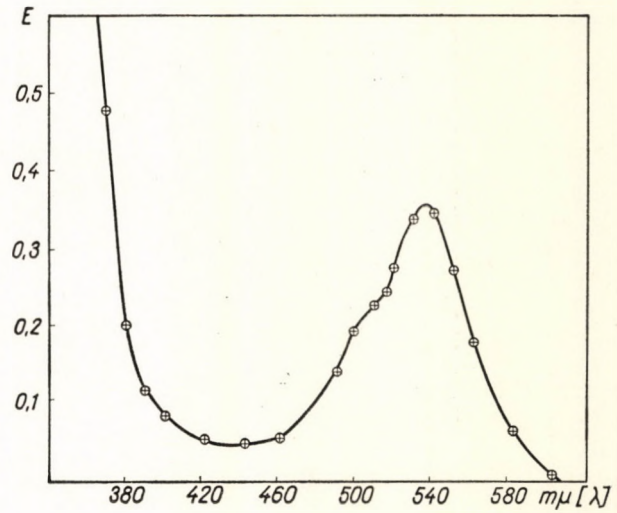


Fig. 10. Spectrum of noradrenalone. Beckman DU spectrophotometer, quartz cell of 1 cm length. Reagent: 100 mg of $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ + + 1 ml of 96—98% CH_3COOH + 99 ml of dimethylformamide. The coloured solution formed from noradrenalone hydrochloride was filtered prior to measuring

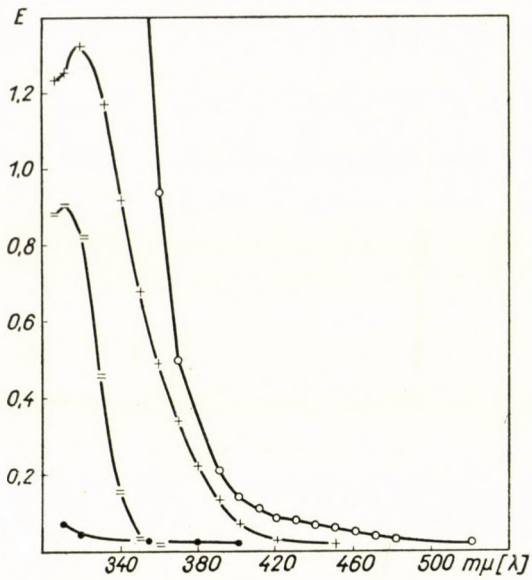


Fig. 11. Spectrum of adrenalone. Beckman DU spectrophotometer, quartz cell of 1 cm length.
= = = 24 μg of adrenalone HCl + 6 ml of pyridine.
+ + + 24 μg of adrenalone HCl + 1 ml of pyridine + 5 ml of pyridine reagent (4% $HgCl_2$). Reference solution : reagent.
○ ○ ○ 4700 μg of adrenalone HCl + 6 ml of pyridine. Reference solution : pyridine.
● ● ● Reagent.

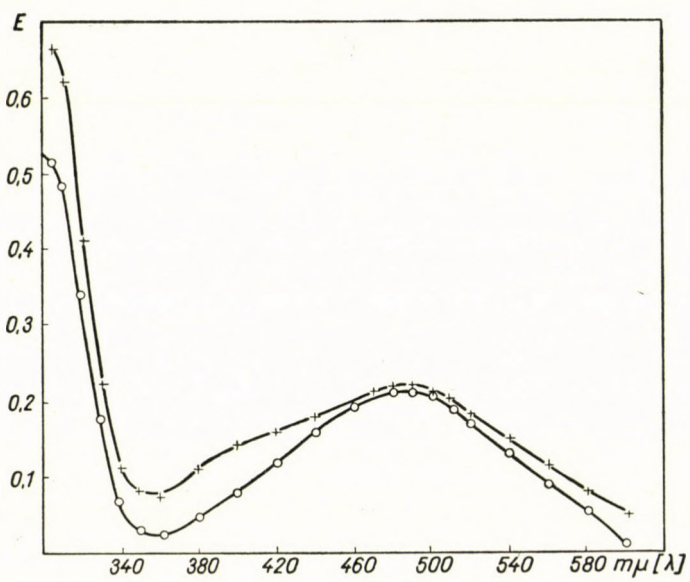


Fig. 12. Spectrum of adrenochrome. Beckman DU spectrophotometer, quartz cell of 1 cm length.
○ ○ ○ 70 μg of adrenochrome dissolved in 6 ml of pyridine. Reference solution : pyridine.
+ + + 86 μg of adrenochrome dissolved in 1 ml of pyridine + 5 ml pyridine solution of 4% $HgCl_2$. Reference solution: 1 ml of pyridine + 5 ml reagent

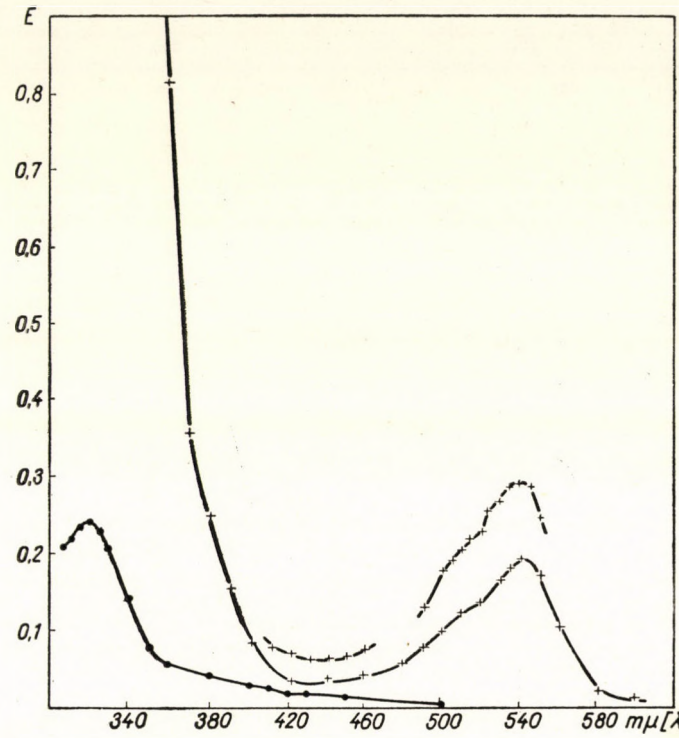


Fig. 13. Spectrum of noradrenalone. Beckman DU spectrophotometer, quartz absorption cell of 1 cm length.

\+ + + Reagent: 4 % $AgNO_3$ in pyridine.
● ● ● Reagent: 2 % SeO_2 in pyridine.
(Reference solutions: reagent)

Limits of applicability

The colour test of noradrenalone hydrochloride with mercury chloride is suitable for detecting 0,003—0,03 mg of noradrenalone hydrochloride in the presence of about 2 mg of adrenalone hydrochloride.

The greenish-blue precipitate formed by lead acetate in dimethylformamide (see Tables I and II), after standing for an hour, is also characteristic of noradrenalone. In the presence of 10 mg of adrenalone hydrochloride dissolved in one ml of dimethylformamide, on adding 5 ml of the dimethylformamide reagent solution containing 4% (w/v) of $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, 0,02 mg of noradrenalone hydrochloride yields a precipitate with a distinct bluish-green tint.

SUMMARY

It was proved that noradrenalone hydrochloride yields in a pyridine and dimethylformamide medium, respectively, under the effect of oxidative reagents characteristic oxidized products which do not form with adrenalone hydrochloride under similar conditions. Though adrenalone hydrochloride itself does not show these reactions, yet its presence increases the intensity of colour formed from noradrenalone, within certain limits of concentration.

A hypothesis was evolved to explain the auxochromic effect of adrenalone.

Experiments were carried out with many solvents and reagents, of which pyridine and mercury chloride, respectively, proved to be the most suitable ones.

Experiments were also conducted to test the reproducibility of the formed coloured product.

The spectra of coloured products were established.

The conditions of the quantitative determination of noradrenalone hydrochloride, in the presence of adrenalone hydrochloride, were cleared up.

The limits of applicability of the method were determined.

LITERATURE

1. P. MARQUARD : Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. **3,** 506 (1950).
2. É. SALGÓ : Z. anal. Chem. **138,** 101 (1953) ; **149,** 355 (1956).
3. W. O. JAMES : Nature **161,** 851 (1948).
4. U. S. v. EULER, U. HAMBERG : Acta Physiol. Scand. **19,** 74 (1949) : Nature **163,** 642 (1949).
5. A. LUND : Acta Pharmacol. Toxicol. **6,** 137 (1950).
6. B. KISCH : Exp. Med. Surg. **8,** 1 (1950).
7. J. H. HELLER, R. B. SETLOW, E. MYLON : Science **112,** 88 (1950).
8. U. HAMBERG, U. S. v. EULER : Acta Chem. Scand. **4,** 1185 (1950).
9. I. GYENES : Magyar Kémiai Foly. **56,** 190 (1950) ; C. A. **45,** 6346 (1951).
10. W. O. JAMES, N. KILBEY : J. Pharm. Pharmacol. **3,** 22 (1951).
11. A. J. GLAZKO, W. A. DILL : Nature **168,** 32 (1951).
12. A. WEIL-MALHERBE, A. D. BONE : Biochem. J. **51,** 311 (1952).
13. M. E. AUERBACH : Drug Standards **20,** 165 (1952).
14. F. HUTET : Arzneimittel-Forsch. **2,** 91 (1952).
15. H. PERSKY, S. ROSTON : Science **118,** 381 (1953).
16. R. REISS : Z. anal. Chem. **145,** 265 (1955).
17. LL. H. WELSH : J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. **44,** 507 (1955).
18. A. PEKHARINEN, M. E. PITKANEN : Scand. J. Clin. Lab. Invest. **7,** 1 (1955) ; Anal. Abstr. **3,** 784 (1956).
19. A. GERO : J. Org. Chem. **16,** 1222 (1951).
20. P. BOUVET : Ann. pharm. franç. **7,** 514 (1939).
21. P. BOUVET : Bull. soc. chim. biol. **21,** 695 (1939).
22. P. BOUVET : Ann. pharm. franç. **11,** 664 (1953).
23. P. BOUVET : Bull. soc. chim. biol. **33,** 601 (1953).
24. V. ZAMBOTTI, V. MORET : Arch. sci. biol. **34,** 272 (1950) ; C. A. **45,** 8510 (1951).
25. J. RUIZ-GIJON : Farmacognosia **12,** 71 (1952) ; C. A. **47,** 10498 (1953).
26. J. HARLEY-MASON : Experientia **4,** 307 (1948) ; C. A. **43,** 3404 (1949).
27. J. D. BU'LOCK, J. HARLEY-MASON : J. Chem. Soc. **1951,** 712.
28. G. MÜLLER, G. AMIARD, J. MATHIEU : Bull. soc. chim. France **1949,** 533.

ÜBER DIE FARBENREAKTION UND BESTIMMUNG DES NORADRENALONCHLORHYDRATES IN EINEM WASSERFREIEN MEDIUM NEBEN ADRENALONCHLORHYDRAT

I. GYENES, A. MIZSEI und L. SZABÓ

(Analytisches Laboratorium der Chemischen Fabrik G. Richter, Budapest, und Analytisches Laboratorium des Forschungsinstituts für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 27. Juni 1957

Zusammenfassung

Verfasser fanden, daß man aus Noradrenalonchlorhydrat in einem wasserfreien Medium (Pyridin bzw. Dimethylformamid) durch Behandlung mit oxydativen Reagenzien ein charakteristisches, farbiges Oxydationsprodukt gewinnen vermag, das sich aus Adrenalonchlorhydrat unter ähnlichen Umständen nicht bildet.

Obwohl Adrenalonchlorhydrat allein diese Reaktionen nicht gibt, es vertieft jedoch die Farbenintensität der aus Noradrenalonchlorhydrat gebildeten Verbindung (binnen gewissen Konzentrationsgrenzen).

Es wurde eine Hypothese für die Erklärung der auxochromen Eigenschaft des Adrenalons entwickelt.

Es wurden Versuche mit zahlreichen Lösungsmitteln und Reagenzien durchgeführt, mit dem Ergebnis, daß Pyridin bzw. Quecksilber(II)chlorid die geeignetsten sind.

Die Reduzierbarkeit der gebildeten färbigen Verbindungen wurde durch Versuche untersucht, und die Farbenreaktionen wurden einer Spektralanalyse unterworfen.

Die für die quantitative Bestimmung des Noradrelonchlorhydrates neben Adrenalonchlorhydrat benötigten Verhältnisse wurden bestätigt und die Empfindlichkeitsgrenzen des Verfahrens ermittelt.

ЦВЕТНАЯ РЕАКЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРГИДРАТА НОРАДРЕНАЛОНА В БЕЗВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРГИДРАТА АДРЕНАЛОНА

И. ДЬЕНЕШ, А. МИЖЕИ и Л. САБО

(Аналитическая лаборатория Химического завода им. Г. Рихтера, г. Будапешт, и Аналитическая лаборатория Исследовательского института фармацевтической промышленности, г. Будапешт.)

Поступило 27 июня 1957 г.

Резюме

Авторы установили, что из хлоргидрата норадреналона в пиридинной или диметилформамидной среде, с помощью окислительных реактивов возможно получить такой характерный цветной окислительный продукт, который в аналогичных условиях адреналонхлоргидрат не дает.

Хотя сам хлоргидрат адреналона не показывает этих реакций, но своим присутствием (в определенных пределах концентрации) усиливает образующуюся из хлоргидрата норадреналона окраску. Авторы создали гипотезу для толкования ауксохромной роли адреналона.

Опыты проводили с многими растворителями и реактивами, из которых самыми подходящими оказались пиридин и хлористая ртуть (II).

Проведены опыты на счет восстанавливаемости образующихся цветных продуктов. Проведен спектральный анализ цветных реакций.

Выяснены условия количественного определения хлоргидрата норадреналона в присутствии хлоргидрата адреналона. Установлены пределы чувствительности данного метода.

István Gyenes
Antal Mizsei
Lajos Szabó

Budapest, X. Cserkesz u. 63.

UNTERSUCHUNGEN MIT TOMATIDIN, I.

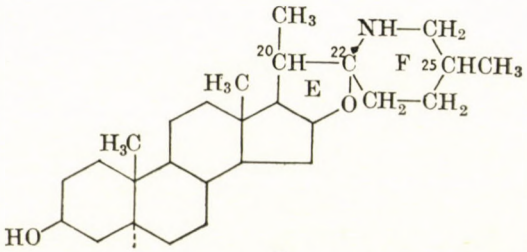
EINIGE REAKTIONEN DER SEITENKETTE

L. TOLDY

(Forschungsinstitut für Pharmazeutische Industrie, Budapest)

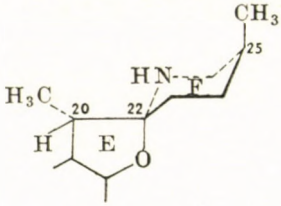
Eingegangen am 3. Oktober 1957*

Das Tomatidin [1—4] unterscheidet sich von dem, die gleiche Strukturformel (**I**) besitzenden 5 α-Solasodanol [5—7] in der Raumstruktur der mit den steroiden Sapogeninen verwandte Struktur besitzenden Seitenketten spirochätalen Typs.

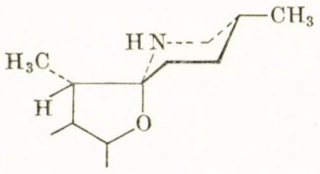


I

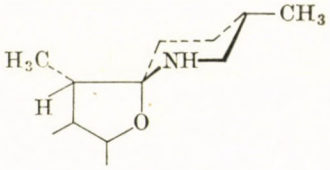
Untersuchungen, die sich auf die Raumstruktur der Seitenketten bezogen, zeigten, daß das Tomatidin und das 5α-Solasodanol in derselben Beziehung zueinander stehen, wie das normale und das iso steroide Sapogenin, d. h. sie unterscheiden sich nur in der Konfiguration des C_{25} [8—26a].



II



III



IV

Tomatidin Normale Reihe	5 α-Solasodanol Iso Reihe	Tomatidin
20 α, 22a, 25 L [18]	20 α, 22a, 25 D	20 α, 22b, 25 L
25 L Spirosolan [12]	25 D Spirosolan	

Neben diesen, durch experimentelle Daten überzeugend unterstützten und allgemein anerkannten, raumstrukturellen Formeln tauchte neuerdings eine Ansicht auf [27], nach der das Tomatidin und das 5α-Solasodanol auch

* Vorgelegt von L. VARGHA am 30. Mai 1958.

am C_{22} verschiedene Konfiguration hätte. Danach besäße das Tomatidin die Raumstruktur **IV**. Der exakte experimentelle Beweis dieser letzteren Meinung wurde aber noch nicht veröffentlicht [27a].

An den Modellen, die den Konfigurationsunterschied am C_{25} darstellen (**II**, **III**), fällt die bedeutende raumstrukturelle Verschiedenheit auf, die sich aus der polaren bzw. äquatorialen Lage der Methylgruppe ergibt. Es schien darum interessant, die bei gleichen Versuchsumständen auftretenden Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Seitenketten zu untersuchen.

Eine wesentliche Verschiedenheit ist schon aus den Literaturangaben festzustellen. Bei der Hydrierung mit Pt/Eisessig, die mit dem Öffnen der C_{22}—O Bindung verbunden ist, oder bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ entstehen aus dem Tomatidin zwei am C_{22} isomere 3,16-Diole, aus dem 5α-Solasodanol aber nur eines [26, 24, 25, 1, 3, 4, 28, 5, 6, 29].

Nach den Versuchsergebnissen unterscheidet sich das Verhalten des Tomatidins von dem des 5α-Solasodanols auch bei Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur. Wie bekannt, entsteht auf diese Weise aus dem Tomatidin nach 24stündigem Stehen kristallines N,O-Diacetat [3], das auch nach längerem Aufbewahren des Reaktionsgemisches unverändert isoliert werden konnte. Unter gleichen Verhältnissen wurde aus dem 5α-Solasodanol ein schlecht definiertes, harziges Produkt erhalten.

Es wurde mit Hilfe einer analytischen Untersuchung, die die Isolierung des erhaltenen Produktes nicht beabsichtigte, festgestellt, daß im Solasodin — bzw. was damit gleichbedeutend ist, im 5α-Solasodanol — zwei acetylierbare Gruppen vorhanden sind [6]. Daraus ist ersichtlich, daß das erhaltene Produkt nicht das Ergebnis einer teilweisen Acetylierung darstellt, sondern daß es das Resultat sekundärer Umwandlungen ist [3]. Diese Umwandlungen sind im Zusammenhang mit anderen Einwirkungen bei den Acetylderivaten des Tomatidins bekannt und treffen beim 5α-Solasodanol schon unter obigen Verhältnissen ein. Das UV-Spektrum der Substanz deutet auch darauf sowie auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hin.

Wird die Acetylierung des 5α-Solasodanols in konzentrierterer Lösung durchgeführt, so scheidet sich in einigen Stunden das kristalline Monoacetylprodukt ab. Dieses löst sich in verdünnter Essigsäure, es kann zum Ausgangsprodukt verseift werden und läßt sich auch auf Grund des IR-Spektrums als 5α-Solasodanol-O-monoacetat identifizieren. Nach längerem Stehen geht aber das ursprünglich abgeschiedene Monoacetat in Lösung, zuletzt kann man nur das schon erwähnte harzige Produkt isolieren.

Ein interessanter Unterschied konnte zwischen dem Verhalten des Tomatidins und des 5α-Solasodanols auch bei der Reaktion mit Bromacetamid (NBA) oder Bromsuccinimid (NBS) beobachtet werden.

Bei Zugabe von NBA oder NBS zur methanolischen Lösung des Tomatidins bei Zimmertemperatur begann nach einigen Minuten das Abscheiden von

Kristallen. In Gegenwart von etwas Pyridin kann in konzentrierterer Lösung gearbeitet werden, dies beeinflußt das Resultat nicht. Das erhaltene Produkt enthält ein Atom Brom, wird es aber aus Äthylacetat umkristallisiert, so tritt eine Umwandlung ein, und ein neues Produkt scheidet sich aus der Lösung

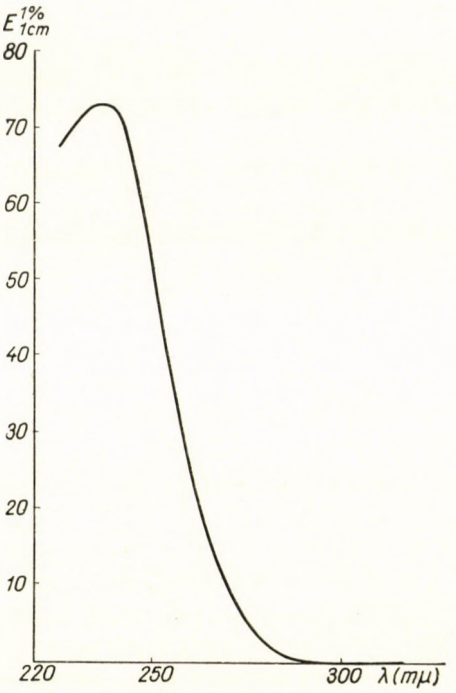
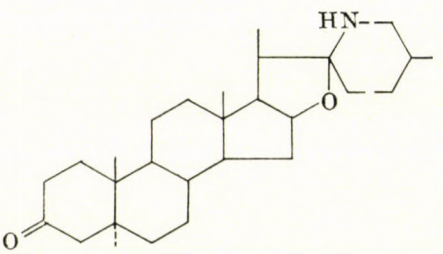


Abb. 1. Das UV-Spektrum des bei der Acetylierung des 5α-Solasodanols entstehenden Produktes

ab. Dieses Produkt erwies sich als Tomatidinhydrobromid. Auf Grund der Entstehungbedingungen und der Wärmeempfindlichkeit ist das erhaltene primäre Bromtomatidin wahrscheinlich eine N-Bromverbindung. Das durch die OPPENAUER-Oxydation des Tomatidins gewonnene, bisher unbekannte Tomatidon (V) reagiert ähnlich.



V

Das 5α-Solasodanol ergibt dagegen unter gleichen Bedingungen keine, der obigen ähnliche Bromverbindung. Es kann das Bromhydrat bei Verdünnung der Lösung isoliert werden. Nach längerem Stehen mit methanolischem NBA entsteht hingegen auch in diesem Falle ein Produkt, das annähernd ein Atom Brom enthält. Unter solchen Umständen vollzieht sich sogar im

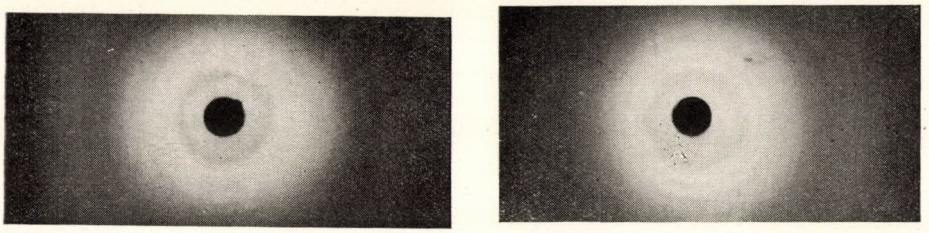


Abb. 2. Debye—Scherrer Diagramme
Tomatidin 5α-Solasodanol

ursprünglich abgeschiedenen Bromtomatidin und Bromtomatidon während der Lösung eine Umwandlung. Diese, im rohen Zustand schlecht definierten Bromprodukte wurden nicht näher untersucht.

Es zeigte sich außerdem ein Unterschied im pK_b des Tomatidins und 5α-Solasodanols. Der schon einmal bestimmte Wert des 5α-Solasodanols beträgt 6,40 [30], der des Tomatidins wurde dagegen mit 6,95 bestimmt.

Auch die Röntgendiffraktionsaufnahmen, die mit dem Pulververfahren von DEBYE—SCHERRER angefertigt wurden, weichen voneinander ab.

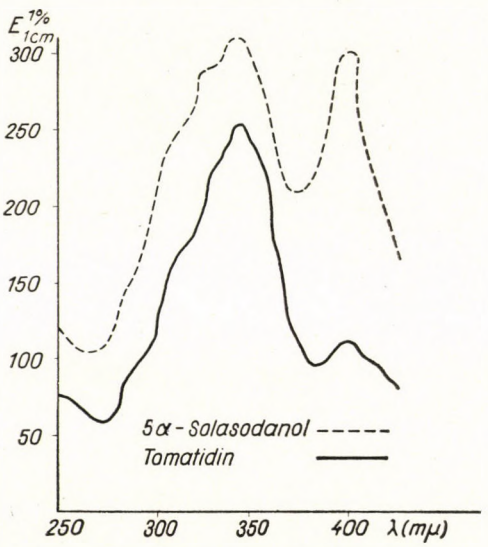


Abb. 3. UV-Spektren schwefelsaurer Chromogene

Ein charakteristischer Unterschied wurde auch bei den schwefelsauren-chromogenen UV-Spektren festgestellt, die mit der Methode von LENHARD—BERNSTEIN [31] hergestellt wurden. Dieses Beispiel zeigt, daß mit der beschriebenen Methode auch solche Konfigurationsunterschiede veranschaulicht werden können.

Die reversible normal $\rightleftharpoons$ iso Umwandlung bzw. das Gleichgewicht, das bei den steroiden Sapogeninen infolge Kochen mit Salzsäure auftritt [32—34], wurde beim Tomatidin — 5α-Solasodanol Paar nicht beobachtet. Dies war auch zu erwarten, da der vorausgesetzte Mechanismus der Isomerisation an das Oxygenatom des F Ringes gebunden ist [35, 34, 19].

Es ist aus diesen neuen, auf die Reaktionen der Seitenketten bezüglichen Daten ersichtlich, daß ihr Verhalten voneinander ziemlich abweicht. Natürlich ergibt sich aus den oben genannten Ergebnissen kein neuer Beweis in Bezug auf die Raumstruktur. Den allgemein anerkennten raumstrukturellen Formeln [23] gemäß kann der sterische Effekt [36] der Methylgruppe am C_{25} als Ursache der Abweichungen betrachtet werden, die aus der polaren bzw. äquatorialen Lage der Methylgruppe folgt.

Beschreibung der Versuche*

Acetylierung

a) Es wurden 0,5 g Tomatidin mit 15 ml abs. Pyridin und 10 ml Essigsäureanhydrid eine Woche hindurch stehen gelassen, dann in eiskaltes Wasser gegossen und der abgeschiedene Niederschlag isoliert. Ausbeute : 0,64 g Diacetyltomatidin. Schmp. : 170—175°. Aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 189—191°.

b) 0,5 g 5α-Solasodanol wurden auf die oben beschriebene Weise acetyliert. Das halbfeste Produkt, das sich beim Eingießen in Wasser abschied, wurde mit Äther aufgenommen, dann mit verdünnter Salzsäure, Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Der harzige Destillationsrückstand schmolz bei 70—100°.

O-Acetyl-5α-Solasodanol

3 g 5α-Solasodanol wurden mit 30 ml abs. Pyridin und 12 ml Essigsäureanhydrid einige Minuten hindurch geschüttelt, danach das wenige, ungelöste 5α-Solasodanol abfiltriert. Nach ungefähr einer halben Stunde begann das Abscheiden von Kristallen, die 3 Stunden später abfiltriert und mit Methanol gewaschen wurden. Ausbeute : 1,38 g. Schmp. : 208—210°. Aus Methanol umkristallisiert. Schmp. : 210—212°, $[\alpha]_D^{20} = -58{,}2°$ (c = 0,5, Chloroform). Das Produkt war in verdünnter Essigsäure leicht löslich und schied sich auf Einwirkung von Ammoniak wieder ab.

$C_{29}H_{47}O_3N$ (457). Ber. : C 76,14 ; H 10,28 ; N 3,06 ; Acetyl 9,40. Gef. : C 76,15 ; H 10,41 ; N 3,16 ; Acetyl 9,47%.

Infrarote Daten : O-Acetyl : [37] 1724 cm^{-1} (Chloroform). 1734 cm^{-1} (CS_2) ; 3 β-Acetoxy-5α-Konfiguration : [38] 1241 cm^{-1}, 1025 cm^{-1}, 1137 cm^{-1}, 1090 cm^{-1}, 971 cm^{-1} (CS_2). Das IR-Spektrum wurde in einer Perkin—Elmer 12 C Anlage mit Hilfe eines Natriumchloridprismas aufgenommen.

Das Gemisch ging wieder in Lösung, wenn man es, ohne das abgeschiedene Monoacetyl-5α-Solasodanol zu isolieren, stehen ließ. Es entstand schließlich das unter *b)* beschriebene harzige Produkt.

Verseifung: 0,5 g Monoacetyl-5α-solasodanol wurden mit 80 ml Methanol, 7,5 ml Wasser und 0,5 g Kaliumhydrocarbonat 8 Stunden hindurch gekocht. Nach dem Abdampfen des Methanols blieben 0,4 g rohes 5α-Solasodanol zurück, das aus Methanol umgelöst, bei 204—207° schmolz. $[\alpha]_D^{20} = -60°$ (c = 0,5, Chloroform).

* Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Tomatidon (V)

20 g Tomatidin wurden mit 1200 ml mit konz. Schwefelsäure gewaschenem, abs. Toluol und 160 ml frisch destilliertem Cyclohexanon vermischt, dann nach Abdestillieren von 200 ml Toluol mit einer Lösung von 10 g Aluminiumisopropylat in 100 ml Toluol binnen 5 Minuten unter ständigem Kochen versetzt. Nach weiterem halbstündigem Kochen wurde das Gemisch von 10 ml Eisessig und 40 ml Toluol hinzugetropft und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Der feste Rückstand betrug 17 g, er wurde aus 250 ml Methanol umkristallisiert. Ausbeute : 10,68 g. Schmp. : 190—193°. Eine Probe wurde aus 25-fachem Methanol nochmals umgelöst. Schmp. : 195—197°. $[\alpha]_D^{20} = +18°$ (c = 1, Methanol). $C_{27}H_{43}O_2N$ (413). Ber. C 78,44 ; H 10,41. Gef. : C 78,64 ; H 10,51%.

Semicarbazon: Schmp. : 253—255° (während Zersetzung) $C_{28}H_{46}O_2N_4$ (470). Ber. : N 11,91. Gef. : N 11,82%.

Reaktionen mit N-Bromacetamid

a) Bromtomatidin : Die Lösung von 7 g Tomatidin in einem Gemisch von 240 ml Methanol und 30 ml Pyridin wurde mit 3,6 g N-Bromacetamid versetzt. Nach einigen Minuten begann das Abscheiden von Kristallen, die nach 1stündigem Stehen abfiltriert und mit Methanol gewaschen wurden. Das bei 60° getrocknete Produkt verfärbte sich etwas. Ausbeute : 7 g. Schmp. : 202—205° (nach Sintern). $[\alpha]_D^{20} = -8,6°$ (c = 1, Dimethylformamid).

$C_{27}H_{44}O_2NBr$ (493,9). Ber. : C 65,18 ; H 8,50 ; N 2,83 ; Br 16,17. Gef. : C 65,36 ; H 8,70 ; N 3,03 ; Br 16,30%.

Das Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser ergab 0,7 g eines ähnlichen Produktes.

Dasselbe Bromtomatidin entstand mit NBS, oder in verdünnterer methanolischer Lösung mit NBA auch ohne Pyridin.

Nach ein-zwei Tage langem Stehen des kristallinisch erstarrten Gemisches entstand eine klare Lösung, aus der nach Verdünnen mit Wasser und Abdampfen das Methanols ein sekundäres, ~16% Brom enthaltendes Produkt isoliert werden konnte.

1 g Bromtomatidin löste sich beim Aufkochen mit 30 ml Äthylacetat, dann begann momentan das Abscheiden eines Niederschlages, der sich als Tomatidinbromhydrat erwies und bei 280—283° zersetzte. Ausbeute : 0,5 g ; Br 16,22%. 0,4 g des Produktes wurden im siedenden Gemisch von 18 ml Methanol und 4 ml Wasser gelöst, dann mit konz. Ammoniak vorsichtig alkalisiert. 0,3 g, bei 195—200° schmelzendes Tomatidin schied aus. Aus Methanol umkristallisiert, betrug der Schmelzpunkt 204—207°. $[\alpha]_D^{20} = +5°$ (c = 0,5, Methanol).

b) Bromtomatidon: Die Lösung von 0,6 g Tomatidon (V) in einem Gemisch von 30 ml Methanol und 1 ml Pyridin wurde mit 0,2 g N-Bromacetamid versetzt, die ausgeschiedenen Kristalle nach einer Stunde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Ausbeute : 0,22 g, Zersetzungspunkt : 225—227°. $C_{27}H_{42}O_2NBr$ (491,9). Ber. : Br. 16,24%. Gef. Br 16,20%.

Beim Versetzen des Gemisches mit weiteren 0,4 g N-Bromacetamid, ohne die abgeschiedenen Kristalle zu isolieren, entstand bald eine klare Lösung. Diese wurde 2 Tage hindurch stehen gelassen, danach mit Wasser verdünnt, worauf sich ein orangefarbener Niederschlag abschied, Br ~ 40%.

c) Reaktion des 5α-Solasodanols mit N-Bromacetamid. Die Lösung von 0,2 g 5α-Solasodanol in 25 ml Methanol und 0,8 ml Pyridin wurde mit 0,2 g N-Bromacetamid versetzt. Es wurde hier die Kristallisation wie beim Tomatidin in derselben Verdünnung nicht wahrgenommen. Nach 40 Minuten wurde mit Wasser verdünnt und so 0,2 g 5α-Solasodanolbromhydrat gewonnen, das sich bei 280—283° zersetzte. Dieses Produkt wurde in 9 ml Methanol und 2 ml Wasser heiß gelöst, dann mit konzentriertem Ammoniak alkalisiert. Das abgeschiedene Produkt erwies sich, aus Methanol umkristallisiert, als 5α-Solasodanol. Schmp. : 200—202°. $[\alpha]_D^{20} = -60°$ (c = 0,5, Chloroform).

Beim Verdünnen der oben genannten Lösung nach zwei Tagen mit Wasser und Abdampfen des Methanols wurde ein ~ 16% Brom enthaltendes Produkt erhalten.

Die sekundären Bromverbindungen zeigten, der Zeitdauer der Einwirkung gemäß, verschiedene Analysenwerte und einen unbestimmten Schmelzpunkt zwischen 80—120°.

pK_b Messungen

Sie wurden auf die in der Literatur beschriebene Weise durchgeführt. Der für 5α-Solasodanol gefundene Wert betrug 6,40, der mit dem bekannten Wert [30] übereinstimmte ; der des Tomatidins ergab sich als 6,95.

Isomerisationsversuche

a) 0,5 g Tomatidin wurden mit 85 ml Alkohol und 15 ml konz. Salzsäure 110 Stunden hindurch gekocht. In der 80. Stunde wurde mit weiteren 7 ml Salzsäure versetzt. Nach Abdestil-

lieren des Alkohols wurde der Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in 20 ml heißem, 75%igem Methanol gelöst. Beim Versetzen mit konz. Ammoniak schieden sich 0,38 g Tomatidin ab. Schmp.: 198—200°, aus Methanol umkristallisiert, Schmp.: 203—207°, $[\alpha]_D^{20} = +5°$ (c = 0,5, Methanol).

b) Beim Behandeln von 0,5 g 5α-Solasodanol auf die oben angeführte Weise wurden 0,37 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Schmp.: 200—202°, aus Methanol umgelöst. $[\alpha]_D^{20} = -62°$ (c = 0,5, Chloroform).

Es wird Herrn Prof. Dr. L. VARGHA und Dr. P. TUZSON für ihr Interesse an der Arbeit und ihre wertvollen Ratschläge, ferner den Herren A. USKERT, A. SZABÓ, J. SZÁNTÓ, G. BODOR, dem Arzneimittel- und Biochemischen Forschungsinstitut zu Prag für die Durchführung der Messungen, schließlich der Arzneimittelfabrik in Kőbánya für ihre Unterstützung herzlichst gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Reaktionsfähigkeit der spirochätalen Steroidalkaloide Tomatidin und 5α-Solasodanol, die Seitenketten von verschiedener Raumstruktur tragen, bei gleichen Versuchsbedingungen untersucht.

Es zeigten sich Unterschiede nicht nur bei den schon bekannten Reduktionen mit Pt/Eisessig und $LiAlH_4$, sondern auch bei der, bei Zimmertemperatur durchgeführten Acetylierung mit Pyridin/Essigsäureanhydrid, bei den Umwandlungen auf Einwirkung von NBA, schließlich bei anderen Konstanten, wie pK_b, den DEBYE—SCHERRER Diagrammen und den UV-Spektren der schwefelsauren Chromogenen.

Als Ursache kann, den allgemein angenommenen raumstrukturellen Formeln gemäß, die mit der polaren bzw. äquatorialen Lage der Methylgruppe des F Ringes zusammenhängende sterische Effekte betrachtet werden.

LITERATUR

1. T. D. FONTAINE, I. S. ARD, R. M. MA: J. Amer. Chem. Soc. **73,** 878 (1951).
2. Y. SATO, A. KATZ, E. MOSETTIG: J. Amer. Chem. Soc. **74,** 538 (1952).
3. R. KUHN, I. LÖW, H. TRISCHMANN: Chem. Ber. **85,** 416 (1952).
4. R. KUHN, I. LÖW, H. TRISCHMANN: Chem. Ber. **86,** 372 (1953).
5. L. H. BRIGGS, R. P. NEWBOLD, N. E. STACE: J. Chem. Soc. **1942,** 3.
6. L. H. BRIGGS, W. E. HARVEY, R. H. LOCKER, W. A. MCGILLIVRAY, R. N. SEELYE: J. Chem. Soc. **1950,** 3013.
7. J. MCKENNA: J. Quart. Rev. **7,** 231 (1953).
8. F. C. UHLE, J. A. MOORE: J. Amer. Chem. Soc. **76,** 6412 (1954).
9. KL. SCHREIBER: Chem. Technik. **8,** 628 (1956).
10. F. C. UHLE: J. Amer. Chem. Soc. **76,** 4245 (1954).
11. W. E. ROSEN, D. B. ROSEN: Chem. & Ind. **1954,** 1581.
12. KL. SCHREIBER: Chem. Technik **9,** 188 (1957); Angew. Chem. **69,** 68 (1957).
13. I. SCHEER, R. B. COSTIC, E. MOSETTIG: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 4871 (1953).
14. I. SCHEER, R. B. COSTIC, E. MOSETTIG: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 641 (1955).
15. V. H. T. JAMES: Chem. & Ind. **1953,** 1388.
16. V. H. T. JAMES: J. Chem. Soc. **1955,** 637.
17. L. F. FIESER, M. FIESER: Natural products Related To Phenanthrene. 3rd Ed. (Reinhold, New York) 1949. Kap. VIII. S. 578—596.
18. M. E. WALL: Experientia **9,** 340 (1955).
19. R. K. CALLOW, P. N. MASSY-BERESFORD: Chem. & Ind. **1956,** 1146.
20. M. E. WALL, C. R. EDDY, S. SEROTA: J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2849 (1954).
21. R. K. CALLOW, V. H. T. JAMES: Chem. & Ind. **1954,** 691.
22. H. HIRSCHMANN, F. B. HIRSCHMANN, J. W. CORCORAN: J. Org. Chem. **20,** 572 (1955).
23. P. BLADON: Ann. Reports **53,** 226 (1956).
24. Y. SATO, H. G. LATHAM JR.: Chem. & Ind. **1955,** 444.
25. Y. SATO, H. G. LATHAM JR.: J. Amer. Chem. Soc. **78,** 3146 (1956).
26. Y. SATO, H. G. LATHAM JR.: J. Amer. Chem. Soc. **78,** 3150 (1956).
26a. Y. SATO, H. G. LATHAM Jr., L. H. BRIGGS, R. N. SEELYE: J. Amer. Chem. Soc. **79,** 6089, (1957).
27. KL. SCHREIBER: Angew. Chem. **69,** 483 (1957).
27a. Kl. SCHREIBER: Abhandl. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin, Klasse Chemie, Geologie, Biol. **1957,** 143.
28. H. ROCHELMEYER: Arch. Pharm. **277,** 329 (1939).
29. L. H. BRIGGS, R. H. LOCKER: J. Chem. Soc. **1950,** 3020.

30. H. Bloom, L. H. Briggs : J. Chem. Soc. **1952,** 3591.
31. S. Bernstein, R. H. Lenhard : J. Org. Chem. **18,** 1146 (1953).
32. R. E. Marker, E. Rohrmann : J. Amer. Chem. Soc. **61,** 846 (1939).
33. M. E. Wall, S. Serota, L. P. Witnauer : J. Amer. Chem. Soc. **77,** 3086 (1955).
34. R. K. Callow, V. H. T. James : J. Chem. Soc. **1955,** 1671.
35. J. W. Cornforth : Ann. Reports **50,** 219 (1953).
36. D. A. H. Taylor : Chem. & Ind. **1954,** 1066.
37. N. Jones, F. Herling : J. Org. Chem. **19,** 1252 (1954).
38. N. Jones, F. Herling : J. Amer. Chem. Soc. **78,** 1152 (1956).

STUDIES ON TOMATIDINE, I.
Some reactions of the side chain

L. TOLDY
(Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received October 3, 1957

Summary

The reactivity of tomatidine and 5α-solasodanol, a pair of steroid alkaloids of spirochetal type, with steric structures differing in their side chains, was studied under identical experimental conditions.

In addition to the known reductions by platinum (glacial acetic acid and lithium aluminium hydride) differences were observed at the acetylation with pyridine/acetic anhydride, carried out at room temperature, in conversions effected by bromo-acetamide and in certain other constants as pK_b, Debye—Scherrer diagrams, ultraviolet spectra of sulphuric acid chromogenes as well.

The experienced phenomena are attributed, on considering the generally accepted formulas of steric structure, to the shadowing effect connected with the polar and equatorial position, respectively, of the methyl group in the F chain.

ИССЛЕДОВАНИЯ С ТОМАТИДИНОМ, I.
Несколько реакций боковой цепи

Л. ТОЛЬДИ
(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт.)

Поступило 3 октября 1957 г.

Резюме

В одинаковых экспериментальных условиях автор изучал реакционную способность стероидалкалоидов типа спирокеталов, как-то томатидина и 5α-соласоданола, отличающихся по пространственному строению боковых цепей.

Кроме уже известных восстановлений с платиной, ледяной уксусной кислотой и $LiAlH_4$ оказалось расхождение в процессе выполненного при комнатной температуре ацетилирования с помощью смеси пиридина и ангидрида уксусной кислоты, в превращениях под действием NBA, далее в отдельных константах, как например : pK_b, диаграмме Дебей—Шерра и также ультрафиолетовом спектре сернокислых хромогенов.

На основании обычно принятых пространственных формул причиной вышесказанного можно считать экранирующее действие, связанное с полярным или-же экваториальным положением метиловой группировки кольца F.

Dr. Lajos Toldy, Budapest, VII. Rottenbiller u. 26.

UNTERSUCHUNGEN MIT TOMATIDIN, II.

STEROIDSYNTHESEN MIT TOMATIDIN ALS AUSGANGSMATERIAL

L. TOLDY

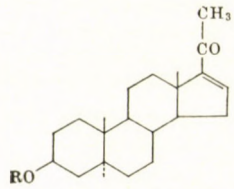
(Forschungsinstitut für Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 3. Oktober 1957*

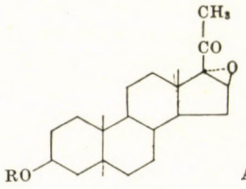
Tomatidin, als Grundstoff der Steroidhormonhalbsynthesen, kann zu Δ_{16}-5α-Pregnen-3β-ol-20-on **(I)** abgebaut werden [1, 2]. Sein Vorteil besteht darin, daß Tomatenarten, die als Rohmaterial zu seiner Herstellung dienen, klimatischen Einflüssen gegenüber weniger empfindlich sind als Pflanzen, die steroide Saponine enthalten. Die 5α(allo)-Konfiguration des Tomatidins ist jedoch aus verschiedenen Gründen nachteilig.

Der Abbau des Tomatidins [1—4] wurde aus praktischen Gründen etwas modifiziert. Die Oxydation wurde in konzentrierterer Lösung durchgeführt und die benzolische Lösung des erhaltenen Harzes, anstatt des langwierigen Säulenchromatographierens, mit BROCKMANNschem Aluminiumoxyd geschüttelt. Aus dem so gewonnenen **Ia** wurde zuerst die Darstellung der Corticosteroide studiert.

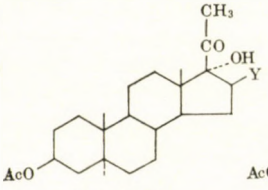
Im Zusammenhang damit wurde eine neue, vorteilhaftere [5, 6] Synthese** des 5α-Pregnan-3β,17α-diol-20-on-3 acetates, d. h. des REICHSTEIN L-Acetates **(IV)** ausgeführt.



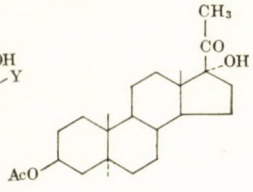
I, R = H
Ia, R = CH_3CO



II, R = H
IIa, R = CH_3CO



III, Y = Cl
IIIa, Y = Br
IIIb, Y = J



IV

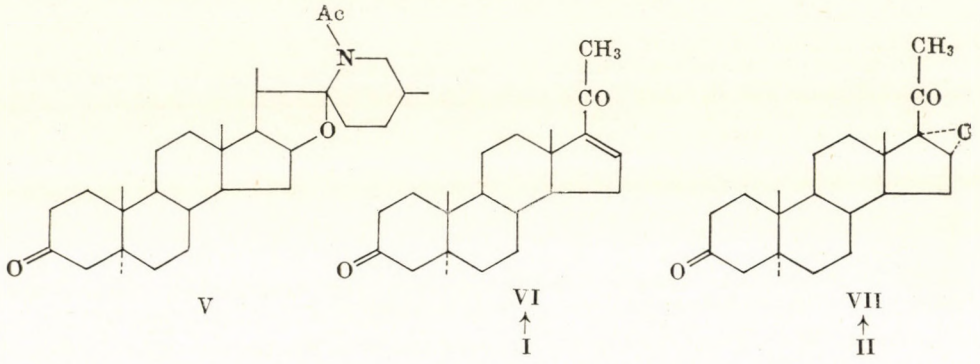
Beim Epoxydieren des **Ia** gemäß der bekannten Methode [9] wurde das auf andere Weise schon hergestellte [10] **IIa** erhalten, welches mit Hilfe von ebenfalls bekannten Methoden [11, 12] in die Halogenhydrine **III**, **IIIa**, und **IIIb** überführt wurde. Das Dehalogenieren des **IIIa** mit Raney Nickel [12]

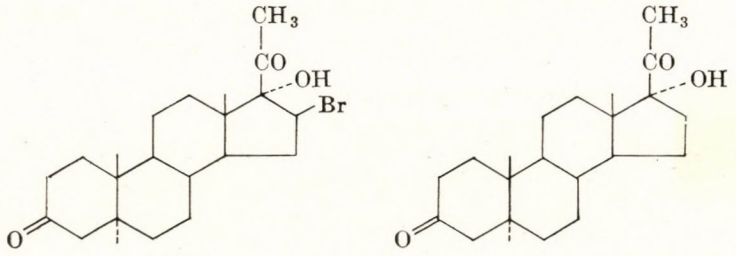
* Vorgelegt von L. VARGHA am 30 Mai 1958.

** Nach der Patentanmeldung [7] des Verfassers wurde eine prinzipiell ähnliche, aber in der Ausführung abweichende Mitteilung [8] veröffentlicht.

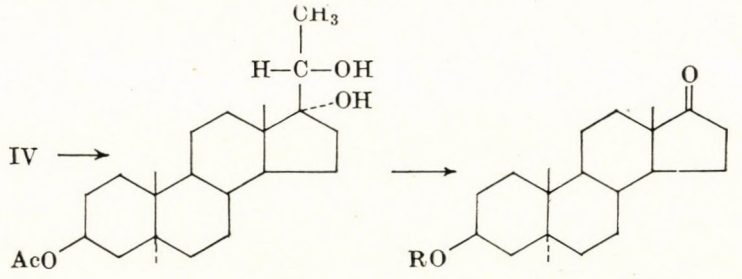
ergab keine gut reproduzierbaren Resultate, so daß durch Kochen mit Aceton desaktiviertes Raney Nickel [13] verwendet wurde. Ähnlich bewährte sich auch die Hydrierung des **IIIa** mit Pd/Bariumcarbonat [14].

In ähnlicher Weise wurde die neue Synthese des 5α-Pregnan-17α-ol-3,20-dions **(IX)** aus Δ_{16}-5α-Pregnen-3,20-dion **(VI)** durchgeführt. Letzteres konnte durch Abbau des Tomatidonacetates **(V)** erhalten werden.





Außerdem wurde, während der Versuche zwecks Herstellung von Androstanderivaten, das REICHSTEIN L-Acetat **(IV)** mit guter Ausbeute in Epiandrosteron abgebaut **(XI)**.



Es wurde die Darstellung [15—21] bzw. die Spaltung [15, 18, 19] des 17,20-Glykolgemisches (**X**) modifiziert; **IV** wurde mit Pt-Eisessig hydriert, die erhaltene Lösung sodann mit Minium, nach VARGHA und REMÉNYI [22—24] oxydiert, oder aber **IV** mit Natriumborhydrid reduziert und das isolierte **X** in benzolischer Lösung mit Bleitetraacetat behandelt.

Beschreibung der Versuche*

Modifizierter Abbau des Tomatidins

94 g rohes Diacetyltomatidin (Schmp.: 175—182°) [2] wurden mit 1880 ml über Chromsäure destilliertem Eisessig 5 Stunden hindurch gekocht. Nach Abkühlen wurden unter ständigem Rühren obige Lösung, sowie die Lösung von 42,3 g Chromtrioxyd in 150 ml Wasser und 790 ml Eisessig, aus zwei Tropftrichtern, gleichzeitig in 1880 ml Eisessig von 65° eingegeben. Das Einlaufen wurde so geregelt, daß sich beide Trichter nach Zugabe von 5% der Chromsäure innerhalb einer halben Stunde entleerten.

Nach weiterem 40 Minuten langem Rühren bei 60° wurde der Chromsäureüberschuß mit Hilfe von 120 ml Methanol entfernt und die Lösung auf dem Wasserbade in Vakuum auf 300 ml eingeengt. Dann wurde mit 800 ml Wasser versetzt und mit 1 × 500, 2 × 300 und 3 × 200 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinten Benzolextrakte wurden mit 250 ml 5 n Natronlauge und 2 × 400 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und so lange destilliert, bis mit dem Benzol auch Wasser überging. Danach wurde die mit trockenem Benzol auf 6 Liter aufgefüllte Lösung mit 1500 g BROCKMANNschem Aluminiumoxyd 3 Stunden hindurch geschüttelt, filtriert und mit 1 Liter Benzol gewaschen. Nach dem Abdampfen wurde 51 g kristalliner Rückstand erhalten. Aus 500 ml Methanol umkristallisiert: 33,85 g **Ia**. Schmp.: 162—164° $[\alpha]_D^{20} = +36{,}2°$ (c = 1, Chloroform). Aus der Mutterlauge konnten weitere 9,77 g **Ia** isoliert werden. Schmp.: 159—161°.

16,17-α-Oxydo-5α-pregnan-3β-ol-20-on-acetat (IIa)

12 g **Ia** wurden in 2 Liter Methanol gelöst, auf +5° gekühlt und nach Versetzen mit 49 ml 15%iger Natronlauge und 65,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd im Eisschrank 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde der pH Wert mit Essigsäure auf 6,5—7,0 eingestellt und das Reaktiongemisch in 4 Liter Eiswasser gegossen. Nach Ausschütteln mit 1 × 1000 ml und 2 × 500 ml Chloroform wurden die vereinten Chloroformauszüge mit 2 × 500 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand, der auch die 3β-Oxyverbindung (**II**) enthielt, wurde mit 130 ml Pyridin und 50 ml Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingießen des abgekühlten Gemisches in Eiswasser wurden 12 g rohes **IIa** gewonnen, das aus 400 ml Methanol umkristallisiert 10 g **IIa** ergab. Schmp.: 182—184° $[\alpha]_D^{20} = +52°$ (c = 1, Chloroform).

16-Chlor-5α-pregnan-3β, 17α-diol-20-on-3-acetat (III)

1 g **IIa** wurde in 25 ml Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und nach Abkühlen auf +18° mit 15 ml 18% Salzsäuregas enthaltendem Eisessig vermischt. Nach 3 Stunden wurde das Gemisch in Eiswasser gegossen und das erhaltene Rohprodukt aus 8fachem Methanol zweimal umgelöst. Ausbeute: 0,41 g, Schmp.: 174—176°. $[\alpha]_D^{20} = +12°$ (c = 1, Chloroform).

$C_{23}H_{35}O_4Cl$ (410,5). Ber.: C 67,23; H 8,52; Cl 8,64. Gef.: C 67,27; H 8,70; Cl 8,60%.

16-Brom-5α-pregnan-3β, 17α-diol-20-on-3-acetat (IIIa)

14 g **IIa** wurden in 560 ml Eisessig gelöst, auf +16° abgekühlt und mit 30 ml 32% Bromhydrogen enthaltendem Eisessig vermischt. Nach 20 Minuten wurde das Gemisch in 2 Liter Wasser gegossen, das abgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 16,9 g rohes **IIIa**, 98,5% der Theorie. Schmp.: 160—170°. 1 g des Produktes, aus 10 ml Methanol umkristallisiert, ergab 0,71 g, bei 188—190° schmelzendes **IIIa**. $[\alpha]_D^{20} = +14{,}8°$ (c = 1, Chloroform).

$C_{23}H_{35}O_4Br$ (454,91). Ber.: Br 17,50. Gef.: Br 17,36%.

Bei 12stündigem Kochen von 0,5 g **IIIa** mit 20 ml Aceton, 2 g Kaliumhydrocarbonat und 1,3 m Eisessig und nachgehendem Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand mit Wasser verarbeitet und aus 14 ml Methanol umkristallisiert. Es konnten 0,34 g **IIa** zurückgewonnen werden. Schmp.: 182—184°.

* Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

16-Jod-5α-pregnan-3β, 17α-diol-20-on-3-acetat (IIIb)

1 g **IIa** wurde mit 15 ml Chloroform und 10 ml konzentrierter wäßrige Jodhydrogensäure 2 Stunden lang geschüttelt. Dann wurde mit Chloroform verdünnt, mit Wasser, Hydrocarbonat-, Bisulfitlösung und abermals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute : 0,7 g, Zersetzungspunkt : 158—160°. $[\alpha]_D^{20} = +18°$ (c = 1, Chloroform).

$C_{23}H_{35}O_4J$ (501,92). Ber. : J 25,28. Gef. : J 25,30%.

5α-Pregnan-3β, 17α-diol-20-on-3-acetat, Reichstein L-Acetat (IV)

a) 25 g rohes **IIIa** wurden mit 80 g, 2% Palladium enthaltendem Bariumcarbonat und 2,2 Liter Alkohol in Wasserstoffatmosphäre 16 Stunden hindurch geschüttelt. Das Lösungsmittel wurde nach Abfiltrieren des Katalysators eingedampft und der Rückstand, mit Wasser verarbeitet, dann abfiltriert. Aus 170 ml Methanol umgelöst wurden 17,9 g, eines bei 182—184° schmelzenden Produktes erhalten. Eine Probe aus Methanol umkristallisiert, Schmp. : 189—190°. $[\alpha]_D^{20} = +16{,}8°$ (c = 1, Aceton).

b) 150 g, der Vorschrift von Org. Synth. **21**,15 gemäß hergestelltes Raney Nickel wurde mit Isopropanol bedeckt und mit 1 Liter Aceton, unter ständigem Rühren, 1 Stunde gekocht. Danach wurden 15 g vom rohen **IIIa** mit 17 ml Eisessig, 70 ml Wasser und 1 Liter Aceton versetzt, nach weiterem fünf ein halb stündigem Kochen der Katalysator abfiltriert und mit 200 ml heißem Aceton gewaschen. Nach Abdampfen des Acetons wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute : 9,8 g **IV**. Schmp. : 182—184°.

Acetyltomatidon (V)

6,8 g Tomatidon* wurden mit 140 ml abs. Pyridin und 34 ml Essigsäureanhydrid eine Nacht hindurch stehen gelassen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Ausbeute : 4 g, bei 264—267° schmelzendes Produkt. 1 g davon aus 150 ml Methanol umgelöst ergab 0,65 g **V**. Schmp. : 271—273°. $[\alpha]_D^{20} = +45°$ (c = 1, Chloroform). $C_{29}H_{45}O_3N$ (455). Ber. : C 76,48 ; H 9,88. Gef. : C 76,30 ; H 10,08%.

Δ_{16}-5α-Pregnen-3,20-dion (VI)

a) 1 g **V** wurde in 70 ml Eisessig 6 Stunden hindurch gekocht, dann mit der Lösung von 0,65 g Chromtrioxyd in 1 ml Wasser und 20 ml Eisessig auf die bei der Darstellung von **Ia** beschriebenen Weise oxydiert. In diesem Falle wurden durch Einengen der benzolischen Extrakte 0,9 g der neutralen Fraktion erhalten, die mit 30 g Brockmannschem Aluminiumoxyd und 60 ml Benzol 3 Stunden geschüttelt, danach abfiltriert und mit 100 ml Benzol gewaschen wurden. Das Benzol abgedampft, blieben 0,32 g kristallines Produkt zurück, das aus Äthylacetat umkristallisiert 0,25 **VI** ergab. Schmp. : 204—207°. $[\alpha]_D^{20} = +72°$ (c = 1, Chloroform). Literaturangaben [25] : Schmp. : 207—210°. $[\alpha]_D^{20} = +72°$.

b) 0,45 g, bei 204—206° schmelzendes, durch Verseifen von **Ia** mit verdünntem methanolischem Kaliumhydrocarbonat gewonnenes **I**, wurden in 50 ml Toluol und 10 ml Cyclohexanon gelöst. Nach Abdampfen von 10 ml Lösungsmittel wurde unter ständigem Kochen innerhalb 5 Minuten die Lösung von 0,2 g Aluminiumisopropylat in 2 ml Toluol hinzugegeben und eine weitere halbe Stunde gekocht. Schließlich wurde ein Gemisch von 1 ml Eisessig und 5 ml Toluol zugesetzt und das Reaktiongemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen. 0,47 g fester Rückstand schmolz bei 195—202° und wurde aus Äthylacetat umkristallisiert. Ausbeute : 0,14 g. Schmp. : 205—208° $[\alpha]_D^{20} = +72°$. (c = 1, Chloroform).

16,17α-Oxydo-5α-pregnan-3,20-dion (VII)

a) 2,53 g bei 184—186° schmelzendes, durch Verseifen des **IIa** mit verdünntem methanolischen Kaliumhydrocarbonat gewonnenes **II** wurden mit 150 ml Toluol und 25 ml Cyclohexanon vermischt und 40 ml Lösungsmittel abdestilliert. Unter ständigem Kochen wurde dann innerhalb 5 Minuten die Lösung von 1,25 g Aluminiumisopropylat in 15 ml Toluol zugesetzt und eine weitere halbe Stunde hindurch gekocht. Schließlich wurde nach Zugabe eines Gemisches von 1 ml Eisessig und 5 ml Toluol mit Wasserdampf destilliert. Der 2,35 g betragende feste Rückstand wurde aus 100 ml Methanol umgelöst. Ausbeute : 0,9 g. Schmp. : 200—202°. $[\alpha]_D^{20} = +94°$ (c = 1, Chloroform).

$C_{21}H_{30}O_3$ (330). Ber. : C 76,36 ; H 9,09. Gef. : C 76,28 ; H 9,20%.

Semicarbazon : Schmp. : 215—217°.

$C_{22}H_{33}O_3N_3$ (387). Ber. : N 10,85. Gef. N 10,91%.

* Siehe die Mitteilung I. : Acta Chim. Hung. **16**, 403 (1958).

b) 0,25 g **VI** wurden in 100 ml Methanol warm gelöst, dann auf Eis gestellt und nach Versetzen mit 3,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd und 1,5 ml 20%iger Natronlauge 4 Tage hindurch im Eisschrank stehengelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde in Eiswasser gegossen, mit Dichloräthan extrahiert und der Destillationsrückstand aus Methanol umkristallisiert. Schmp.: 199—201°. $[\alpha]_D^{20} = +93{,}6°$ (c = 1, Chloroform).

5α-Pregnan-17α-ol-3,20-dion (IX)

Die Lösung von 0,5 **VII** in 20 ml Eisessig wurde auf +16° gekühlt und mit 5 ml 32% Bromwasserstoff enthaltendem Eisessig versetzt. Nach halbstündigem Stehen und Eingießen in Wasser wurden 0,48 g rohes Bromhydrin **(VIII)** erhalten. 0,38 g des Produktes wurden mit 1,5 g Palladium — Bariumcarbonat in 30 ml Alkohol in Wasserstoffatmosphäre 16 Stunden geschüttelt. Das Umlösen des nach dem Abdampfen des Alkohols zurückbleibenden Rückstandes aus Äthylacetat ergab 0,16 g **IX.** Schmp.: 246—249°. Aus Äthylacetet abermals kristallisiert, Schmp.: 251—253° $[\alpha]_D^{20} = +49°$ (c = 1, Dioxan). Literaturangaben [6]: Schmp.: 251—253° $[\alpha]_{20}^{D} = +50°$.

Epiandrosteron (XI)

a) 2,5 g **IV** wurden in 150 ml Eisessig mit 0,5 g vorhydriertem Platinoxyd hydriert. Die berechnete Wasserstoffmenge wurde in 2 Stunden absorbiert. Dann folgte nach Abfiltrieren des Katalysators unter ständigem Rühren das Versetzen mit 9 g Minium innerhalb 1 Stunde. Das Rühren wurde noch ungefähr 1 Stunde bis zum vollständigen Lösen fortgesetzt. Nach Stehen über Nacht wurde der Überschuß des Oxydationsmittels mit Glycerin zersetzt und die Lösung in Vakuum eingeengt. Nach Extraktion des Rückstandes mit Benzol wurden 2,14 g bei 112—115° schmelzendes Epiandrosteronacetat **(XIa)** erhalten, das einige Minuten mit 30 ml 5%iger methanolischer Kalilauge gekocht vorsichtig mit Wasser verdünnt wurde. Aus der Lösung schied sich 1,57 g Epiandrosteron ab. Schmp.: 167—170°. Aus Methanol umkristallisiert, Schmp.: 171—173°. Ausbeute: 1,4 g. $[\alpha]_D^{20} = +88°$. (c = 0,5, Methanol).

b) Die Lösung von 0,5 g **IV** in 150 ml abs. Alkohol wurde nach Abkühlen auf 0° mit 0,5 g Natriumborhydrid versetzt. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank wurde der Überschuß des Reduktionsmittels zersetzt, der $^2/_3$ Teil des Alkohols abgedampt und mit Wasser verdünnt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,48 g des Glykolgemisches **(X).** Dies wurde in 54 ml abs. Benzol gelöst und mit 0,7 g Bleitetraacetat versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde mit 1%iger wäßriger Oxalsäure geschüttelt, abfiltriert und nach Waschen der benzolischen Phase mit Wasser, eingeengt. Das zurückgebliebene **XIa** wurde in 200 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 5 ml konzentrierter wäßriger Salzsäure, 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Salzsäure wurde dann mit gesättigter Natriumhydrocarbonatlösung neutralisiert und die Hauptmenge des Methanols abdestilliert. Nach Verdünnen mit Wasser wurde das abgeschiedene Produkt abfiltriert. Umkristallisieren aus Methanol ergab 0,31 g Epiandrosteron. Schmp.: 171—173°.

Es wird Herren Prof. Dr. L. VARGHA und Dr. P. TUZSON für ihre Ratschläge und Interesse herzlichst gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Verwendbarkeit des Δ_{16}-5α-Pregnen-3β-ol-20-ons, das durch Abbau des Tomatidins gewonnen wurde, für Steroidhormonhalbsynthesen untersucht. Im Zusammenhang damit wurde eine neue Synthese des REICHSTEIN L-Acetates durchgeführt, das über das 17,20-Glykolgemisch zu Epiandrosteron abgebaut wurde. Das durch die OPPENAUER-Oxydation des Tomatidins gewonnene Tomatidon wurde zu Δ_{16}-5α-Pregnen-3,20-dion abgebaut, aus dem das 5α-Pregnan-17α-ol-3,20-dion synthetisiert werden konnte.

LITERATUR

1. Y. SATO, A. KATZ, E. MOSETTIG: J. Amer. Chem. Soc. **74,** 538 (1952).
2. R. KUHN, I. LÖW, H. TRISCHMANN: Chem. Ber. **85,** 416 (1952).
3. P. TUZSON: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5,** 77 (1954).
4. P. TUZSON, L. KERTÉSZ: Ung. Patent 142.738 (1952).
5. T. H. KRITSCHEVSKY, T. F. GALLAGHER: J. Biol. Chem. **179,** 507 (1949).
6. G. ROSENKRANZ, J. PATAKI, ST. KAUFMANN, J. BERLIN, C. DJERASSI: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 4081 (1950).

7. L. VARGHA, L. TOLDY: Ung. Patentanmeldung GO 292. (28. Mai 1953).
8. B. CAMERINO, C. G. ALBERTI, A. VERCELLONE: Gazz. chim. ital. **83,** 795 (1953).
9. P. L. JULIEN, E. W. MEYER, W. J. KARPEL, I. R. WALLER: J. Amer. Chem. Soc. **72,** 5145 (1950).
10. A. PLATTNER, L. RUZICKA, H. HEUSSER, E. ANGELIKER: Helv. Chim. Acta **30,** 385 (1947).
11. D. H. R. BARTON, E. MILLER, H. T. YOUNG: J. Chem. Soc. **1951,** 2598.
12. J. PATAKI, G. ROSENKRANZ, C. DJERASSI: J. Amer. Chem. Soc. **74,** 5646 (1952).
13. L. B. BARKLEY, M. W. FARRAR, W. S. KNOWLES, H. RAFFELSON: J. Amer. Chem. Soc. **76,** 5017 (1954).
14. H. MARTINEZ, H. J. RINGOLD, G. ROSENKRANZ, C. DJERASSI: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 239 (1953).
15. M. STEIGER, T. REICHSTEIN: Helv. Chim. Acta **21,** 546 (1938).
16. T. REICHSTEIN, K. GÄTZI: Helv. Chim. Acta **21,** 1497 (1938).
17. R. B. TURNER: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 3489 (1953).
18. I. SALAMON: Helv. Chim. Acta **32,** 1306 (1949).
19. H. E. STAVELY: J. Amer. Chem. Soc. **63,** 3127 (1941).
20. C. W. SHOPEE, D. A. PRINS: Helv. Chim. Acta **26,** 185 (1943).
21. C. W. SHOPEE, D. A. PRINS: Helv. Chim. Acta **26,** 201 (1943).
22. L. VARGHA: Nature **162,** 927 (1948).
23. L. VARGHA, M. REMÉNYI: J. Chem. Soc. **1951,** 1068.
24. L. VARGHA, M. REMÉNYI: Magyar Kém. Foly. **58,** 18 (1952).
25. A. BUTENANDT, L. MAMOLI, A. HEUSNER: Chem. Ber. **72,** 1614 (1939).

STUDIES ON TOMATIDINE, II.

Steroid syntheses starting from tomatidine

L. TOLDY
(Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received October 3, 1957

Summary

The suitability of Δ_{16}-5 α-pregnene-3β-ol-20-one prepared by the degradation of tomatidine, for semi-syntheses of steroid hormones was studied. In the course of investigations, a new synthesis of the substance REICHSTEIN L was evolved. Degradation of this substance through the glycol mixture 17,20 yielded epiandrosterone. Tomatidone obtained by the OPPENAUER oxidation of tomatidine was degraded into Δ_{16}-5α-pregnene-3,20-dione from which latter 5α-pregnane-17α-ol-3,20-dione was synthesized.

ИССЛЕДОВАНИЯ С ТОМАТИДИНОМ, II.

Стероидные синтезы исходящие из томатидина

Л. ТОЛЬДИ
(Исследовательский институт фармакологической промышленности, г. Будапешт.)

Поступило 3 октября 1957 г.

Резюме

Автор изучал применяемость для полусинтезов стероидгормона Δ_{16}—5α-прегнен-3β-ол-20-она, полученного расщеплением томатидина. В связи с этим осуществил новый синтез вещества »Рейхштейна Л«, которое через смесь 17,20-гликола удалось расщепить в эпиандростерон. Полученный окислением томатидина по Оппенауру томатидон разложил в Δ_{16}-5α-прегнен-3,20-дион, из которого синтетизировал 5α-прегнан-17-ол-3α,20-дион. Журн. физ. химии

Dr. Lajos TOLDY, Budapest, VII. Rottenbiller u. 26.

ÜBER DEN WANDERUNGSMECHANISMUS DER WASSERSTOFF- UND HYDROXYLIONEN, II.*

ÜBERFÜHRUNGSZAHLEN VON HCl, KOH, KF UND KCl IN GEMISCHEN AUS WASSER UND METHANOL BEI TEMPERATUREN VON 5 BZW. 25° C

T. ERDEY-GRÚZ und L. MAJTHÉNYI

(Institut für Physikalische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 9. Dezember 1957

Aus der — im Vergleich zu den übrigen Ionen — überaus großen Beweglichkeit der »Wasserstoff«- und Hydroxylionen muß gefolgert werden, daß außer der hydrodynamischen Wanderung dieser Ionen in ihren wässerigen bzw. alkoholischen Lösungen auch der Protonenübergang zwischen den Lösungsmittelmolekülen bzw. Molekülkomplexen und den Ionen in bedeutendem Maße zur Leitung der Elektrizität beiträgt [1]. Diese »Extraleitfähigkeit« der Wasserstoff- und Hydroxylionen hängt von den Versuchsbedingungen (Beschaffenheit des Lösungsmittels, Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches, Temperatur, usw.) ab.

Das Wesen der Extraleitfähigkeit bzw. der Mechanismus des Protonenüberganges (d. h. der prototropen Leitung) ist noch nicht eindeutig geklärt. Demzufolge ist das Studium der Beweglichkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen unter verschiedenen Versuchsbedingungen von besonderer Bedeutung. Außer der Äquivalentleitfähigkeit (die von dem Dissoziationsgrad und der Summe der Ionenbeweglichkeiten abhängt) ist es auch von Interesse die Überführungszahl zu studieren, da hierdurch einige Zusammenhänge unmittelbarer geklärt werden können und auch die Berechnung der einzelnen Ionenbeweglichkeiten ermöglicht wird.

Die Überführungszahl des Kations eines binären Elektrolyts (n_k) ergibt sich nach der bekannten Formel zu

$$n_k = \frac{c_k u_k}{c_k u_k + c_a u_a} = 1 - n_a$$

wobei c_k bzw. c_a die Konzentration des Kations bzw. Anions, u_k bzw. u_a die Beweglichkeiten der beiden Ionenarten und n_a die Überführungszahl des Anions bedeuten.

Da in einer reinen (fremde Elektrolyte nicht enthaltenden) Lösung eines binären Elektrolyts die Konzentrationen der Kationen und Anionen auch bei unvollständiger Dissoziation einander gleich sind ($c_a = c_k$), so ist die Überführungszahl unabhängig davon, ob der Elektrolyt vollständig oder aber

* Teil I: Acta Chim. Hung. **13**, 429 (1958).

nur teilweise dissoziiert ist. Die Überführungszahl hängt somit allein von der relativen Größe der Ionenbeweglichkeiten ab. Da sich die Beweglichkeiten der einzelnen Ionenarten mit der Änderung der Zustandsgrößen in verschiedenem Maße ändern, hängt die Überführungszahl im allgemeinen auch von den Zustandsgrößen ab.

Wird die Ionenbeweglichkeit durch die mit der hydrodynamischen Wanderung einhergehenden Reibung bedingt, so ist die Beweglichkeit dieser Reibungskraft umgekehrt proportional. Bei Voraussetzung der annähernden Gültigkeit des STOKESschen Gesetzes beträgt diese Reibungskraft $6 \pi \eta r$, wo η die makroskopisch meßbare Viskosität der Lösung, und r den Radius des wandernden Ions bedeutet. Hieraus folgt, daß unter diesen Bedingungen eine Änderung der makroskopischen Viskosität keinen Einfluß auf die Überführungszahl ausübt, wenn der Radius des wandernden Ions als konstant betrachtet werden kann. Hängt indessen die Ionenbeweglichkeit auch in einer von dem STOKESschen Gesetz abweichenden Weise von der Viskosität ab, bzw. weicht der Wanderungsmechanismus des einen Ions von dem des anderen ab (wie z. B. in den Wasserstoff- und Hydroxylionen enthaltenden Lösungen), so kann die Überführungszahl auch eine Funktion der Viskosität sein. Das Studium der Überführungszahl kann somit zur Klärung des Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen beitragen.

Zur Förderung dieses Studiums nahmen wir systematische Untersuchungen über die Überführungszahlen von HCl und KOH, ferner zum Vergleich auch über die von KCl und KF, in verschiedenen Lösungsmittelgemischen vor. Letztere wurden aus dem Grunde als Vergleichssubstanzen gewählt, weil die Radien der Ionen K^+, H_3O^+, OH^- und F^- einander annähernd gleich sind, während das Cl^--Ion eine der des K^+-Ions ähnliche Elektronenkonfiguration besitzt.*

Als erste wurden die Überführungszahlen von HCl und KOH, ferner die Überführungszahlen des aus normal wandernden Ionen bestehenden KCl und KF, in verschieden zusammengesetzten Methanol-Wassergemischen bei Temperaturen von 5° und 25° C bestimmt.

Versuchsmethode

Die zur Bestimmung der Überführungszahl dienende Versuchsmethoden können in drei Gruppen eingeteilt werden: die HITTORFsche analytische Methode, die Methode der Messung der elektromotorischen Kraft und schließlich die Methode, die auf Messung der wandernden Grenzfläche beruht. Die HITTORFsche Methode ist umständlich, sie erfordert viel Zeit und eine verhältnismäßig große Lösungsmenge.

* Die diesbezüglichen Radien betragen: $r_{OH_3^+} \approx 1{,}38$ Å, $r_{K^+} = 1{,}33$ Å, $r_{OH^-} = 1{,}32$—$1{,}45$ Å, $r_{F^-} = 1{,}33$ Å, $r_{Cl^-} = 1{,}81$ Å. In Lösungen sind infolge Solvatation die Ionenradien größer, über die Radien der solvatierten Ionen stehen uns aber keine in jeder Hinsicht zuverläßliche daten zur Verfügung.

Die Methode, die auf der Messung der elektromotorischen Kraft der entsprechenden galvanischen Zelle beruht, ist nur anwendbar, wenn eine umkehrbare Elektrode für das Kation und Anion des Elektrolyten verwirklicht werden kann. Die Methode, die auf Messung der wandernden Grenzfläche beruht, kann in vieler Hinsicht als die vorteilhafteste unter den drei Methoden bezeichnet werden. Sie erfordert keine langwierige analytische Arbeit und liefert — insofern die unten zu besprechenden Bedingungen erfüllt werden können — mit einer verhältnismäßig geringen Lösungsmenge ausreichend genaue Resultate. Werden die Möglichkeiten der modernen Versuchstechnik in vollem Maße ausgebeutet, so kann die Überführungszahl durch diese Methode am genauesten gemessen werden. Aus diesem Grunde wurde die Überführungszahl mit Hilfe der Methode der wandernden Grenzflächen bestimmt.

Die Methode beruht auf folgendem Grundprinzip : soll die Überführungszahl des Kations K^+ eines Elektrolyten bestimmt werden, so wird unterhalb der Lösung des Elektrolyten KA eine zweite Lösung des »Indikatorelektrolyten« K_iA geschichtet, die mit dem ersten Elektrolyten ein gemeinsames Anion enthält (siehe Abb. 1). Wählt man das Kation K_i^+ zweckentsprechend und wird ein entsprechender Potentialgradient in den beiden miteinander in Kontak

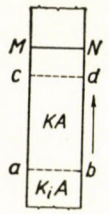


Abb. 1

befindlichen Lösungen erzeugt, so wandert die Grenzfläche $a—b$ der beiden Lösungen unter der Wirkung des durch die Lösung fließenden Stromes in die Lage $c—d$, wobei die scharfe Ausbildung der Grenzfläche während dieser Verschiebung erhalten bleibt. Die Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenzfläche wird durch die Überführungszahl des Kations K^+ bestimmt. Während einer entsprechenden Zeitspanne wandern aus dem zwischen den Querschnitten $a—b$ und $c—d$ befindlichen Volumen alle Kationen K^+ weg und durchschreiten hierbei den Querschnitt MN des Rohres. Die Elektrizitätsmenge F durchfließe hierbei die Lösung, während die Grenzfläche ein Volumen von V ml durchläuft, und die Konzentration des Elektrolyten KA sei in der Lösung C_{KA} Grammäquivalent je ml. Die durch die Kationen transportierte Elektrizitätsmenge beträgt in diesem Falle $VC_{KA}F$, woraus sich die Überführungszahl nach deren Definition als

$$n_K = Vc_{KA} \tag{1}$$

ergibt.

Ist der Stromumsatz geringer und beträgt z. B. die die Lösung durchflossene Elektrizitätsmenge nur a Coulomb und das durch die Grenzfläche durchlaufene Volumen v, so gilt :

$$V/v = F/a \tag{2}$$

Auf Grund der Relationen (1) und (2) erhalten wir :

$$n_K = \frac{vC_{KA}F}{a} \tag{3}$$

Bei der Ableitung der Relation (3) wurde vorausgesetzt, daß *a)* zwischen den beiden Lösungen keine beachtenswerte Diffusion und Wärmekonvektion stattfindet, *b)* die Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenzfläche durch die Art und Konzentration des Indikatorions (K_i^+) nicht beeinflußt wird, *c)* während der Verrückung der Grenzfläche keine Volumänderung in der Zelle stattfindet.

Die störende Wirkung der Diffusion und der Wärmekonvektion kann durch eine entsprechende, experimentell zu ermittelnde Wahl des Potentialgradienten eliminiert werden.

Die Wahl des Indikators K_iA (Abb. 1) muß nach den folgenden Gesichtspunkten getroffen werden :

a) Die Beweglichkeit des Kations K_i^+ soll geringer als die des zu untersuchenden Kations K^+ sein,

b) die Dichte der Lösung des Indikators K_iA soll größer als die der Lösung KA sein,

c) es soll zwischen der zu untersuchenden und der Indikatorlösung keine chemische Reaktion stattfinden, und

d) zum Zwecke einer besseren Wahrnehmbarkeit soll zwischen den Lösungen KA und K_iA eine je höhere Differenz der Brechungsindizes bestehen.

Eine entsprechende Konzentration des Indikatorelektrolyten erhalten wir, wenn die Ausbildung des folgenden Konzentrationsverhältnisses in der Grenzfläche ermöglicht wird [2, 3]:

$$\frac{c}{c_i} = \frac{n_{K^+}}{n_{K_i^+}} \tag{4}$$

(c = Konzentration des zu untersuchenden Ions in der Grenzfläche, n_{K^+} = Überführungszahl des zu untersuchenden Ions, c_i und $n_{K_i^+}$ stellen die entsprechenden Werte des Indikatorions dar). Diese Relation stellt die Bedingung der Schärfe der Grenzfläche dar, da sich unter diesen Bedingungen in der niedriger konzentrierten Indikatorlösung ein höherer Potentialgradient ausbildet und die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions K_i^+ unter der Wirkung dieses höheren Potentialgradienten der des Ions K^+ in der konzentrierteren Lösung gleichkommen wird.

Die durch den Elektrodenvorgang verursachte Volumänderung muß durch eine entsprechende Volumkorrektion in Betracht gezogen werden. Der Wert dieser Volumkorrektion (k') wird nach der folgenden Formel berechnet [2]:

$$k' = c \cdot \Delta V \tag{5}$$

(c = Konzentration der zu untersuchenden Lösung in Mol je ml, ΔV = die durch den Elektrodenvorgang bedingte Volumänderung in ml).

Bei Ableitung der Relation (3) wurde vorausgesetzt, daß an dem Transport der Elektrizität durch die Lösung nur die Ionen teilnehmen, wobei die Rolle der Lösungsmittelmoleküle bzw. die der Verunreinigungen des Lösungsmittels in der Leitung der Elektrizität vernachläßigt wurde. Diese wird durch die Lösungsmittelkorrektion in Betracht gezogen (k''). Die Lösungsmittelkorrektion wird nach folgender Formel berechnet [2]:

$$k'' = n_{K^+} \frac{\varkappa \text{ Lösungsmittel}}{\varkappa \text{ Lösung}}$$

(n_{K^+} wird nach der scheinbaren Überführungszahl (3) berechnet und $\varkappa_{\text{Lösungsmittel}}$ bzw. $\varkappa_{\text{Lösung}}$ bedeuten die respektiven Leitfähigkeiten).

Im allgemeinen kann die Lösungsmittelkorrektion bei hohen Elektrolytkonzentrationen, die Volumkorrektion bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen vernachlässigt werden [2].

Die Methode der wandernden Grenzfläche wurde für wässerige Lösungen von MacInnes, Longsworth und Mitarbeitern [2, 4] entwickelt. Sie wurde von den genannten Autoren zum erstenmal zur Bestimmung der Überführungszahlen der Alkalihalogenide in Methanol—Wassergemischen verwendet, doch konnten dieselben in Lösungen, die an Methanol mehr als 80 Mol% enthielten, wegen der Vermischung keine reproduzierbaren Resultate erhalten. Zur Bestimmung der Überführungszahlen von KCl und NaCl in wasserfreien methanolischen Lösungen wurde die Methode der wandernden Grenzfläche zum erstenmal von Gordon und Mitarbeitern [5] angewendet. Zur Beseitigung der Vermischung arbeiteten genannte Autoren mit Lösungen geringerer Elektrolytkonzentration. Bezüglich der Überführungszahlen von HCl, KOH und KF in Methanol bzw. Methanol—Wassergemischen stehen keine entsprechenden Angaben zur Verfügung.

Die Überführungszahlen der Kationen wurden bei unseren Versuchen in einem Apparat mit löslicher Anode bestimmt (siehe Abb. 2). Die Grenzfläche zwischen den Lösungen des zu untersuchenden Elektrolyten bzw. von Kadmiumchlorid wird durch das Inlösunggehen der an einem Platinkontakt angebrachten Kadmiumanode ausgebildet. Die Verschiebung der Grenzfläche unter der Wirkung des elektrischen Stromes wird in der Röhre T (von 2,5 mm Durchmesser) beobachtet. Die Verbindung bei A wird im allgemeinen durch Glasschliff oder aber durch ein Bindemittel bewirkt. Um einen Verlust an Methanol zu vermeiden wurde der Anodenraum bei unseren Versuchen abgeschmolzen. Der als Anode dienende Kadmiumstab wurde von oben her an das ins Glas geschmolzene Platin gesetzt. In einem Abstand von 3 cm von der Anode wurde bereits keine Vermischung mehr beobachtet. Mit Hilfe dieser Anordnung wurden in wässerigen Lösungen Resultate erzielt, die auf 0,1% reproduziert werden konnten; in alkoholischen Lösungen erniedrigte sich indessen die Reproduzierbarkeit auf 0,3%.

Zur Bestimmung der Überführungszahlen der Anionen wurde der in Abb. 3 dargestellte Apparat [6] verwendet, worin die Grenzfläche zwischen der zu untersuchenden bzw. der Indikatorlösung durch Scherung hergestellt werden kann. Die in der Röhre $A-C$ befindliche Indikatorlösung wird durch Drehung des Glashahns S um 90° unter die zu untersuchende Elektrolytlösung in die Röhre $B-D$ geschichtet. Die Verschiebung der Grenzfläche wird in der Röhre T (von 2,5 mm Durchmesser) beobachtet. In den Elektrodengefäßen A und B wurden Silber- bzw. Silberchloridelektroden mit großer Oberfläche angebracht. Die mit diesem Apparat durchgeführten Messungen konnten in wässerigen Lösungen mit einer Genauigkeit von 0,2%, in alkoholischen Lösungen mit einer von 0,5% reproduziert werden.

Die Überführungszahlen wurden auf Grund der Beziehung (3) berechnet. Die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels bei unseren Messungen war von der Größenordnung $10^{-6}-10^{-7}$, die der Lösungen 10^{-3}, so daß die Außerachtlassung der Lösungsmittelkorrektion

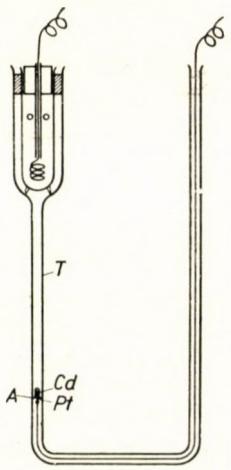


Abb. 2

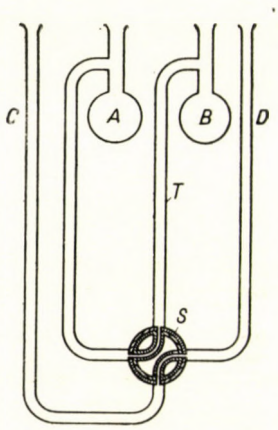


Abb. 3

an der vierten Dezimalstelle einen, im Vergleich zu der Genauigkeit unserer Messungen zu vernachlässigenden Fehler bedeutet. Der maximale Wert der Volumkorrektion beträgt eine Einheit in der dritten Dezimalstelle und wurde aus diesem Grunde bei unseren Auswertungen außer acht gelassen.

Die Verrückung der Grenzfläche zwischen der zu untersuchenden und der Indikatorlösung wurde auf Grund der Beobachtung der Totalreflexion, die infolge der Differenz der Brechungsindizes auftritt, mit einem Kathetometer verfolgt. Die Zellen waren mit Libellen versehen, die eine reproduzierbare Aufstellung der Anordnung ermöglichte.

Die Stärke des die Zelle durchfließenden Stromes wurde mit Hilfe eines Elektronenröhren-Stromstabilisators auf konstantem Wert gehalten. Die Konstanz der Stromstärke konnte in wässerigen Lösungen mit einer Genauigkeit von 0,1%, in alkoholischen Lösungen mit einer von 0,5% eingehalten werden. Der während des Versuches erfolgte Stromumsatz wurde durch das Produkt aus Stromstärke und Beobachtungszeit ermittelt.

Beide Zellen wurden mit einer 0,02 n wässerigen Lösung von KCl kalibriert, wobei für die Überführungszahl des K^+-Ions die Angabe von LONGSWORTH [7] angenommen wurde: $n_{K^+} = 0{,}4901$ bei 25° C.

Zur Bestimmung der Überführungszahlen der Kalium- und Wasserstoffionen wurde in dem Apparat mit löslicher Anode als Indikator $CdCl_2$ verwendet. Zu diesem Zwecke eignet sich das Kadmiumchlorid besonders wegen der geringeren Beweglichkeit der Kadmiumionen, als die der zu untersuchenden Kationen, der guten Löslichkeit des Salzes und wegen der größeren Dichte seiner Lösungen, als die der zu untersuchenden Lösung. Durch diese Eigenschaften des Kadmiumchlorids wird eine genaue Verfolgung der sich aufwärts verrückenden Grenzfläche ermöglicht.

In den KOH- und KF-Lösungen wurde als Indikator eine Lösung des o-jodbenzoesauren Kaliums, mit dem gleichen Wassergehalt als der der zu untersuchenden Lösung, verwendet. Bei unseren Versuchen machten wir die Erfahrung, daß bei Verwendung einer

Indikatorlösung, in der der Wassergehalt des Lösungsmittels der der Meßlösung gleich ist, oder diese um 1—2% überschreitet, keine Vermischung zustande kommt. Das o-jodbenzoesaure Kalium ist in Wasser und in Methanol gleichermaßen leicht löslich, und die Beweglichkeit des Anions in den Alkohol—Wassergemischen verschiedener Zusammensetzung eignet sich recht gut zur Indizierung der Wanderung der OH^-- und F^--Ionen. Auch die Verwendung des toluolsulfonsauren Kaliums und des Kaliumjodids als Indikator in den KOH-haltigen Lösungen wurde versucht. Wegen der nicht entsprechenden Beweglichkeit des Jodions in Gemischen von niedrigem Wassergehalt eignet sich das Kaliumjodid nicht zur Ausbildung einer scharfen Grenzfläche, während das toluolsulfonsaure Kalium eine Grenzfläche ergibt, die recht schlecht verfolgt werden kann. Mit Hilfe des jodbenzoesauren Kaliums wird im ganzen Meßbereich eine scharfe und gut beobachtbare Grenzfläche aufrechterhalten.

Unsere Versuche wurden bei Temperaturen von 25 $\pm$0,1 und 5 $\pm$0,1° C vorgenommen. Bei den bei 5° C durchgeführten Versuchen wurde zur Verhinderung der Dampfkondensation eine Glasküvette an die Wand des Thermostats angeklebt, in welcher die Luft mit P_2O_5 getrocknet wurde.

Stoffe

Zu unseren Versuchen wurde redestilliertes Wasser verwendet.

Das analytisch reine Methanol wurde nach der Methode von BJERRUM und LUND [8] entwässert und destilliert.

Die Lösungsmittel, die mehr als 10 Mol% Wasser enthielten, wurden durch Vermischen des Methanols und des Wassers nach Gewicht bereitet. Der Wassergehalt der Gemische, die weniger als 10 Mol% Wasser enthielten, wurde durch Titration nach der FISCHERschen Methode bestimmt [9]. Der niedrigste Wassergehalt der von untersuchten Lösungen betrug 0,43 Mol %.

Das chemisch reine KCl wurde zur Entfernung der etwaigen Bromspuren in wässeriger Lösung mittels Durchleiten von Chlorgas gereinigt, wiederholt umkristallisiert, im Platintiegel bis zu 500° C erhitzt und in einem Exsikkator aufbewahrt. Die KCl-Lösungen wurden durch entsprechende Einwaagen bereitet.

Die analytisch reine Salzsäure wurde redestilliert. Die zu untersuchenden Salzsäurelösungen wurden durch Verdünnung einer wässerigen Stammlösung bekannter Konzentration mit dem entsprechenden Volumen des Lösungsmittelgemisches entsprechender Zusammensetzung bereitet.

Die zu untersuchenden KOH-Lösungen wurden durch Verdünnen der konzentrierten wässerigen KOH-Lösung mit dem entsprechenden Lösungsmittelgemisch hergestellt.

Die KF-Lösungen wurden aus dem möglichst wasserfreien, chemisch reinen KF durch entsprechende Einwaagen bereitet.

Zur Herstellung des als Indikator verwendeten o-jodbenzoesauren Kaliums wurde aus Anthranilsäure o-Jodbenzoesäure hergestellt, diese wurde in Methylalkohol gelöst und die Lösung mit Aktivkohle entfärbt. Nach Umkristallisierung aus Methylalkohol wurde die methylalkoholische Lösung der o-Jodbenzoesäure mit einer wässerigen $KHCO_3$-Lösung neutralisiert, das ausgeschiedene Salz aus Methylalkohol umkristallisiert und im Exsikkator aufbewahrt.

Unsere Versuche wurden mit beinahe gleich konzentrierten Elektrolytlösungen (0,0225—0,0250 Mol je Liter) durchgeführt, da wir die Wirkung der Temperatur und der Zusammensetzung des Lösungsmittels zu untersuchen wünschten. Obwohl diesem Zweck das Studium einer je verdünnteren Lösung dienlich wäre, konnte jedoch die Grenzfläche in minder konzentrierten salzsauren Lösungen nicht mehr verfolgt werden.

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I—IV zusammengefaßt.

In einer wässerigen Salzsäurelösung von der Konzentration von 0,02 Mol/L wurde die Überführungszahl der Kationen bei 25° C von LONGSWORTH [6] $n_{H^+} = 0{,}8266$ gemessen. In einem 50 molprozentigen Methanol—Wassergemisch fanden GORDON und Mitarbeiter [10] für die Überführungszahl des K^+-Ions in einer KCl-Lösung von der Konzentration 0,02 Mol/l einen Wert von $n_{K^+} = 0{,}5085$. Unsere entsprechenden Meßergebnisse stimmen mit diesen Werten hinreichend überein.

In wasserfreiem Methanol, bei gleicher Temperatur und KCl-Konzentration, beträgt die Überführungszahl des K^+-Ions nach den Versuchen von GORDON [3] 0,5013. Unser extrapolierter Wert stimmt mit diesem Wert innerhalb der Versuchsfehlergrenzen recht gut überein.

Die Werte von KNOBEL und Mitarbeiter [11] stehen in keinem Widerspruch zu unseren Meßergebnissen, nach denen die Überführungszahl des K^+-Ions in 0,03 n und 3,0 n wässerigen KOH-Lösungen 0,2633 und in unend-

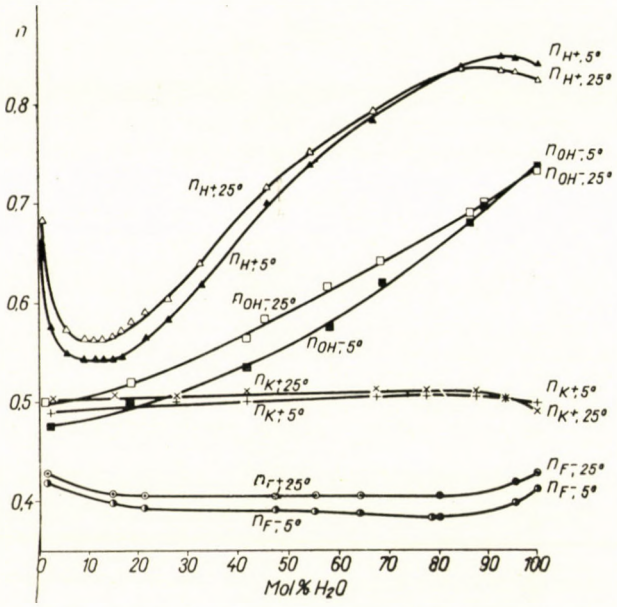


Abb. 4. Überführungszahlen der H^+-, OH^--, K^+- und F^--Ionen in HCl-, KOH-, KCl- und KF-Lösungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Temperatur

licher Verdünnung 0,274 beträgt, auch nicht die Werte von NONHEBEL und HARTLEY [12], nach denen die Überführungszahl des H^+-Ions in der methylalkoholischen Lösung von HCl, bei 25° C, 0,735 beträgt.

Aus Tabelle I und Abb. 4 geht hervor, daß sich die Überführungszahl des K^+-Ions in den untersuchten KCl-Lösungen mit dem Wassergehalt nur wenig ändert. Geht man von methanolischen Lösungen aus, so nimmt n_{K^+} mit dem Wassergehalt bis zu etwa 80 Mol% zu, um nach Durchschreiten eines flachen Maximums in geringem Maße wieder abzunehmen.

Die Richtung der Wirkung einer Temperaturänderung hängt von der Zusammensetzung des Lösungsmittels ab. In reinen wässerigen, sowie in wenig Methanol enthaltenden Lösungen ist $n_{K^+,\,25°} - n_{K^+,5°} = \Delta\, n_{K^+}$ negativ, d. h. die Beweglichkeit des K^+-Ions nimmt mit steigender Temperatur in geringerem

Tabelle I

Überführungszahlen des Kaliumions in methanolisch-wäßrigen Kaliumchloridlösungen

KCl c, Mol/l	H_2O Mol%	I mA	n_{K^+} 25° C	n_{K^+} 5° C
0,0251	2,5	0,25—0,35	0,503	0,487
0,0249	15,1	0,25—0,35	0,505	—
0,0250	27,9	0,40—0,50	0,505	0,495
0,0252	42,0	0,50—0,60	0,507	0,499
0,0248	67,5	0,60—0,70	0,509	0,506
0,0249	77,6	0,70—0,80	0,509	0,506
0,0250	87,4	0,70—0,80	0,509	0,506
0,0252	93,8	0,70—0,80	0,505	0,504
0,0251	100,0	0,70—0,80	0,490	0,497

Tabelle II

Überführungszahlen des Wasserstoffions in methanolisch-wäßrigen Salzsäurelösungen

HCl c, Mol/l	H_2O Mol%	I mA	n_{H^+} 25° C	n_{H^+} 5° C
0,0248	0,4	0,3—0,4	0,682	0,661
0,0250	2,2	0,3—0,4	0,603	0,576
0,0251	4,8	0,3—0,4	0,573	0,548
0,0249	9,1	0,3—0,4	0,561	0,539
0,0248	11,2	0,3—0,4	0,560	0,538
0,0248	12,7	0,3—0,4	0,561	0,538
0,0249	14,7	0,3—0,4	0,565	0,540
0,0251	16,5	0,3—0,4	0,571	0,546
0,0250	18,5	0,3—0,4	0,580	—
0,0249	21,5	0,3—0,4	0,591	0,564
0,0251	26,1	0,3—0,4	0,611	0,582
0,0250	32,2	0,3—0,4	0,638	0,615
0,0249	45,7	0,4—0,5	0,716	0,700
0,0250	54,2	0,4—0,5	0,751	0,738
0,0250	66,9	0,6—0,7	0,790	0,783
0,0249	84,1	0,7—0,8	0,834	0,836
0,0249	92,5	0,7—0,8	0,833	0,847
0,0250	95,5	0,7—0,8	0,831	0,845
0,0250	100,0	0,7—0,8	0,827	0,840

Maße zu als die des Cl^--Ions. Mit Zunahme des Methanolgehaltes verringert sich jedoch diese Differenz, und in einer Lösung von etwa 95 Mol% Wassergehalt werden die Temperaturkoeffizienten von u_{K+} und u_{Cl-} einander gleich

(n_{K^+} ändert sich nicht mit der Temperatur). Bei weiterer Zunahme des Methanolgehaltes wird Δn_{K^+} positiv und nimmt monoton bis zu den reinen methanolischen Lösungen zu.

Geht man von reinen methanolischen bzw. reinen wässerigen KF-Lösungen aus (siehe Tabelle IV und Abb. 4), so nimmt die Überführungszahl des F^--Ions mit Zunahme des Wasser- bzw. Methanolgehaltes in geringem Maße ab, in Lösungen mit 20—85 Mol% Wassergehalt ändert sie sich indessen nur wenig mit dem Wassergehalt. $n_{F^-,\,25°} - n_{F^-,\,5°} = \Delta n_{F^-}$ ist in allen Lösungsmittelgemischen positiv, d. h. die Beweglichkeit des F^--Ions (u_{F^-}) nimmt in höherem Maße zu als die des K^+-Ions (u_{K^+}). Geht man von metha-

Tabelle III

Überführungszahlen des Hydroxylions in methanolisch-wäßrigen Lösungen von Kaliumhydroxyd

KOH c, Mol/l	H_2O Mol%	Indikator c_i, Mol/l	I mA	n_{OH^-} 25° C	n_{OH^-} 5° C
0,0228	1,0	0,022	0,6 —0,75	0,497	—
0,0223	1,8	0,022	0,6 —0,75	0,498	0,476
0,0235	18,5	0,020	0,6 —0,75	0,519	0,495
0,0228	41,8	0,020	0,45—0,60	0,564	0,536
0,0231	45,3	0,020	0,45—0,60	0,581	—
0,0227	57,8	0,018	0,35—0,45	0,613	0,579
0,0224	68,2	0,016	0,35—0,45	0,641	0,619
0,0227	86,2	0,014	0,45—0,60	0,690	0,681
0,0228	89,0	0,014	0,45—0,60	0,705	0,699
0,0225	100,0	0,012	0,70—0,90	0,733	0,737

Tabelle IV

Überführungszahlen des Fluorions in methanolisch-wäßrigen Kaliumfluoridlösungen

KF c, Mol/l	H_2O Mol%	Indikator c_i, Mol/l	I mA	n_{F^-} 25° C	n_{F^-} 5° C
0,00962	100,0	0,0096	0,3—0,5	0,427	0,412
0,00962	95,5	0,0096	0,3—0,5	0,417	0,398
0,00962	80,3	0,0096	0,3—0,5	0,404	0,383
0,00962	78,3	0,0096	0,3—0,5	0,404	0,381
0,00962	64,4	0,0096	0,3—0,5	0,404	0,385
0,00962	55,4	0,0096	0,3—0,5	0,404	0,389
0,00962	47,4	0,0096	0,3—0,5	0,404	0,390
0,00962	21,3	0,0096	0,3—0,5	0,404	0,393
0,00962	14,9	0,0096	0,3—0,5	0,407	0,397
0,00962	1,7	0,0096	0,3—0,5	0,427	0,419

nolischen Lösungen aus, so wächst diese Differenz bis zu einem Wassergehalt von etwa 85 Mol%, um jenseits dieses Wassergehaltes in geringem Maße wieder abzunehmen.

In HCl-Lösungen ändert sich die Überführungszahl des Wasserstoffions mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels in hohem Maße. Geht man von methanolischen Lösungen aus, so nimmt unter der Wirkung des Wassers n_{H^+} in hohem Maße ab, durchschreitet in Lösungen mit einem Wassergehalt von 11 Mol% ein Minimum und steigt bei weiterer Zunahme des Wassergehaltes steil an. Sie erreicht in einer Lösung mit 90 Mol% Wassergehalt ein Maximum, um danach wieder abzunehmen, bis der, der reinen wässerigen Lösung entsprechende Wert erreicht wird. — In reinen wässerigen Lösungen ist n_{H^+} bei 25° C kleiner als bei 5° C, $\Delta n_{H^+} = n_{H^+,\,25°} - n_{H^+,\,5°}$ nimmt somit einen negativen Wert an, d. h. die Beweglichkeit des Wasserstoffions nimmt mit steigender Temperatur in geringerem Maße zu, als die des Cl^--Ions. Unter der Wirkung des Methanols nimmt Δn_{H^+} anfänglich in geringem Maße zu, um wieder abzunehmen, bis in einer Lösung mit etwa 75 Mol% Wassergehalt der Nullwert erreicht wird (in diesem Lösungsmittelgemisch sind somit die Temperaturkoeffizienten von u_{H^+} und u_{Cl^-} einander gleich). Bei weiterer Zunahme des Methanolgehaltes wird Δn_{H^+} positiv und wächst bis zu einem Wassergehalt von etwa 30 Mol% an. Von da ab bleibt die Differenz bis zu den reinen methanolischen Lösungen nahezu konstant ($\Delta n_{H^+} = 0{,}025$).

Geht man von methanolischen Lösungen des KOH aus, so nimmt n_{OH^-} mit dem Wassergehalt monoton zu, bis schließlich der der reinen wässerigen Lösung entsprechende Wert erreicht wird. — In reiner wässeriger Lösung ist $\Delta n_{OH^-} = n_{OH^-,\,25°} - n_{OH^-,\,5°}$ negativ d. h. u_{OH^-} nimmt mit steigender Temperatur in geringerem Maße zu als u_{K^+}. Unter der Wirkung von Methanol nimmt die Differenz Δn_{OH^-} ab, um in einer Lösung mit etwa 95 Mol% Wassergehalt ganz zu verschwinden. Wird der Methanolgehalt weiter erhöht so nimmt Δn_{OH^-} positive Werte an und steigt bis zu einem Wassergehalt von etwa 60 Mol% an, um bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes in geringem Maße wieder abzunehmen.

Die aus den Überführungszahlen, sowie den früher mitgeteilten Leitfähigkeiten [1] berechneten Ionenbeweglichkeiten wurden in Abb. 5, das Produkt aus Beweglichkeit und Viskosität in Abb. 6 in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Temperatur dargestellt.*

* Die Beweglichkeiten wurden aus den Leitfähigkeiten, die in Lösungen von 0,01 Mol/l Elektrolytkonzentration gemessen wurden, und aus Überführungszahlen, die in Lösungen von 0,020—0,025 Mol/l Konzentration gemessen wurden, berechnet. Jedoch in Rücksicht genommen, daß sich die Überführungszahl mit der Konzentration des Elektrolyten nur wenig ändert [siehe z. B. D. A. MacInnes, T. Shedlovsky und L. G. Longsworth: J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2758 (1932)], beziehen sich obige Beweglichkeiten annähernd auf Lösungen von 0,01 Mol/l Elektrolytkonzentration. — Die Beweglichkeit des F^--Ions wurde auf Grund der noch unpublizierten Messungen von E. Kugler berechnet, die in Bezug auf die Leitfähigkeit von KF in Methanol-Wassergemischen durchgeführt wurden.

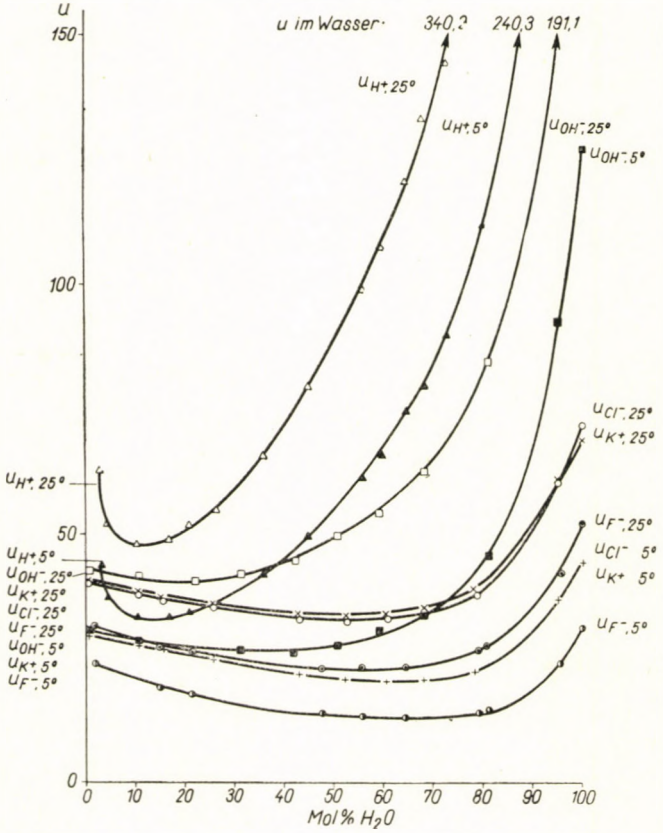


Abb. 5. Beweglichkeiten der H^+-, OH^--, K^+-, Cl^-- und F^--Ionen in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Temperatur

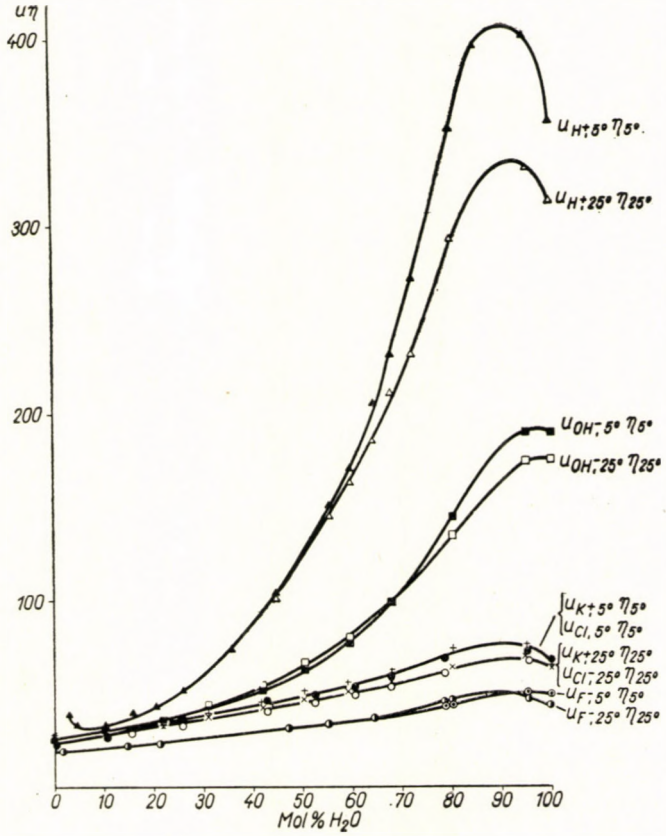


Abb. 6. Produkte aus Beweglichkeiten der H^+-, OH^--, K^+-, Cl^-- und F^--Ionen und der Viskosität der Lösung in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Temperatur

Diskussion der Ergebnisse

Zur Deutung unserer Versuchsergebnisse wollen wir von den Zusammenhängen ausgehen, die auf die KF- bzw. KCl-Lösungen Bezug haben, da die Leitung der Elektrizität in diesen Lösungen durch die hydrodynamische Wanderung der annähernd gleich beweglichen Ionen dieser typisch idealen starken Elektrolyten bedingt ist. Würde die Beweglichkeit der K^+- und F^-- bzw. Cl^--Ionen streng das STOKESsche Gesetz befolgen, und bliebe der Radius des wandernden Ions konstant, so würde sich die Überführungszahl weder mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels, noch mit der Temperatur ändern, und auch das Produkt aus Beweglichkeit und Viskosität wäre unabhängig von diesen Faktoren. Nach unseren Versuchen bleibt jedoch n_{K^+} nicht konstant, vielmehr hängt diese Überführungszahl in geringem Maße von den untersuchten Zustandsgrößen ab. Daraus läßt sich aber folgern, daß obschon die Wanderung der K^+- und F^-- bzw. Cl^--Ionen in den untersuchten Lösungen in der Hauptsache das STOKESsche Gesetz befolgt, machen sich jedoch in geringem Maße auch andere Wirkungen geltend. Dies hat aber zur Folge, daß die Beweglichkeiten der K^+- und F^-- bzw. Cl^--Ionen durch die Zusammensetzung des Lösungsmittels bzw. durch die Temperatur nicht in gleichem Maße beeinflußt werden, d. h., die Änderung der Beweglichkeit kann — im Gegensatz zu der klassischen Theorie — nicht in vollem Maße auf die STOKESsche Wirkung der makroskopisch meßbaren Viskosität zurückgeführt werden. Auch der Umstand weist hierauf, daß die Produkte $u_{K^+}\eta$ bzw. $u_{Cl^-}\eta$ auch in den KF- und KCl-Lösungen nicht unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels und der Temperatur sind (siehe Abb. 6), obwohl es sich um verhältnismäßig geringfügige Änderungen handelt. Geht man von methanolischen Lösungen aus, so nimmt das Produkt $u\eta$ mit Erhöhung des Wassergehaltes zu und nimmt mit steigender Temperatur in geringem Maße ab. In Lösungen mit einem Wassergehalt von etwa 90 Mol% durchschreiten diese Kurven ein flaches Maximum. Die Wirkung der Temperatur auf das Produkt $u\,\eta$ nimmt mit wachsendem Methanolgehalt ab.

Die Änderung der Überführungszahl bzw. die des Produktes $u\,\eta$ kann in der Hauptsache auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: auf die Änderungen der mit den Ionen wandernden Solvathülle und auf die Änderungen der Struktur des Lösungsmittels, die durch das elektrische Kraftfeld der Ionen bewirkt werden (siehe ausführlicher [1]).

Da die Dipolmomente der Methanolmoleküle von denen der Wassermoleküle nicht stark abweichen ($\mu_{CH_3OH} = 1{,}68 \cdot 10^{-18}$, $\mu_{H_2O} = 1{,}85 \cdot 10^{-18}$ CGS-Einheit), so werden die Lösungsmittelmoleküle in beiden Medien mit nahezu der gleichen Kraft an das gegebene Ion gebunden (obwohl auch die verschiedene Polarisierbarkeit der beiden Molekelarten eine Rolle spielt). Da jedoch die Moleküle des Methanols größer als die des Wassers sind, ist zu erwarten, daß die Größe der mit den Ionen wandernden Solvathülle (die

allerdings nach unseren heutigen Kenntnissen über die Struktur der Lösungen nicht als ein gut definierter Komplex betrachtet werden kann) mit Erhöhung des Methanolgehaltes zunimmt. Dies wirkt in Richtung einer Abnahme des Produktes $u\eta$. Die Erhöhung der Temperatur wirkt der Solvatation entgegen (in Richtung der Zerstreuung der Solvathülle), wobei die Größe dieser Wirkung von der Zusammensetzung der Solvathülle (d. h. des Lösungsmittels) abhängen dürfte. Infolge dieses Effektes kann somit der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeit auch von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängen.

Andererseits wird die Struktur des Lösungsmittels durch das elektrische Kraftfeld der Ionen mehr oder weniger deformiert, d. h. die in kleinen Bereichen ausgebildete Orientierung der durch Wasserstoffbindungen aneinander geknüpften Lösungsmittelmoleküle wird mehr oder minder zerstört. Dieser Effekt, dessen Größe auch von der Natur des Lösungsmittels abhängt, wirkt in Richtung einer Erniedrigung des Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit. Die die Beweglichkeit erhöhende (die Viskosität erniedrigende) Wirkung der Temperaturerhöhung beruht nämlich teilweise ebenfalls auf einer Zerstörung der Nahordnung der Lösungsmittelmoleküle. Wenn somit diese Nahordnungsstruktur der Lösungsmittelmoleküle durch das Kraftfeld der Ionen bereits in bedeutendem Maße verringert wurde, kann die Temperaturerhöhung nur mehr eine geringere Wirkung ausüben, d. h. der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit liegt niedriger als dies ohne Beachtung dieses Effektes erwartet werden könnte. Im Zusammenhang damit muß auch der Umstand berücksichtigt werden, daß die Beweglichkeit der Ionen in der Hauptsache durch den Zustand der unmittelbar benachbarten Lösungsmittelschichten bedingt ist. Selbstredend ist die strukturzerstörende Wirkung des Kraftfeldes der Ionen in dieser Schicht größer als in größeren Abständen. Infolgedessen ist ide Änderung der Beweglichkeit größer, als sie auf Grund der makroskopisch gemessenen, den durchschnittlichen Zustand der ganzen Lösung widerspiegelnden Viskosität erwartet werden könnte [13].

Aus den Eigenschaften der KF- bzw. KCl-Lösungen kann man folgern, daß sich ihre beiden Ionen nach obigen Gesichtspunkten etwas verschiedenartig verhalten, da doch die Überführungszahl im entgegengesetzten Fall von der Zusammensetzung des Lösungsmittels und von der Temperatur nicht abhängen würde. Die Zunahme des Produktes $u\,\eta$ bei Erhöhung des Wassergehaltes weist darauf hin, daß mit Erhöhung der Wasserkonzentration die Methanolmoleküle in der Solvathülle allmählich durch Wassermoleküle ersetzt werden, und der »Radius« der Solvathülle durch den Austausch der Methanolmoleküle gegen Wassermoleküle verringert wird. Die Änderung der Überführungszahl mit der Temperatur beweist hingegen, daß sich die Beweglichkeit der K^+-Ionen in wässerigen und wenig Methanol enthaltenden Lösungen mit der Temperatur in geringerem Maße ändert als die der Anionen. In Lösungen

mit höheren Methanolgehalten liegen die Verhältnisse umgekehrt (siehe Abb. 5). Auf diese Frage wollen wir noch zurückkommen.

In HCl-Lösungen wird die große Veränderlichkeit der Überführungszahl des Wasserstoffions mit der Zusammensetzung der Lösung durch eine Änderung im Leitungsmechanismus des Wasserstoffions bewirkt. An der dem Minimum von n_{H^+} entsprechenden Stelle wird die Leitung der Elektrizität in kationischer Relation vorwiegend durch die hydrodynamische Wanderung der OH_3^+-Ionen besorgt, und der prototrope Mechanismus der Leitung rückt in den Hintergrund. Mit Erhöhung des Methanol- bzw. Wassergehaltes tritt die durch den Protonenübergang bedingte Extraleitfähigkeit immer mehr in den Vordergrund, die sich selbstredend in der Zunahme von n_{H^+} bemerkbar macht. Auch die Änderung von $u_{H^+}\eta$ hängt hiermit zusammen (siehe Abb. 6). Die Maxima von n_{H^+} und $u_{H^+}\eta$ in Lösungen mit 90 Mol% Wassergehalt sind vermutlicherweise auf ein Zustandekommen eines Assoziats zwischen dem Methanol und dem Wasser zurückzuführen, wodurch auch ein Maximum der Viskosität bewirkt wird, obwohl dieses Maximum bei Gemischen mit niedrigeren Wassergehalten von 75—80 Mol% liegt [14]. Dies stimmt mit dem Umstand überein, daß das Maximum (insbesondere das Maximum des Produktes $u\eta$) bei 5° C höher liegt als bei 25° C. Der Zerfall der Assoziate geht nämlich mit steigender Temperatur in immer stärkerem Maße vor sich. — Es ist erwähnenswert, daß das Produkt $u_{H^+}\eta$ in Lösungen, die weniger als etwa 40 Mol% Wasser enthalten, von der Temperatur unabhängig ist. Ungefähr bis zu der gleichen Zusammensetzung des Lösungsmittels bleibt auch $\Delta n_{H^+} = n_{H^+,\,25°} - n_{H^+,\,5°}$ annähernd konstant. Der Umstand, daß an der dem Minimum von n_{H^+} entsprechenden Stelle (wo die hydrodynamische Wanderung der OH_3^+-Ionen vorwiegt) der Wert von Δn_{H^+} dem in Lösungen mit höheren Methanol- bzw. Wassergehalten (in denen der Protonenübergang einen bedeutenden Anteil der Leitung der Elektrizität übernimmt) gleich ist, weist darauf hin, daß die Änderung von n_{H^+} mit der Temperatur in der Hauptsache mit der hydrodynamischen Wanderung zusammenhängt. — In reinen wässerigen Lösungen sowie in Lösungen, die wenig Methanol enthalten, ändert sich die Beweglichkeit der Wasserstoffionen mit der Temperatur in geringerem Maße als die der Chlorionen. In Lösungen mit höheren Methanolgehalten liegen die Verhältnisse umgekehrt (siehe Abb. 6).

In KOH-Lösungen wächst die Überführungszahl der Hydroxylionen mit dem Wassergehalt monoton an. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß in Lösungsmittelgemischen niedrigen Wassergehaltes die Stromleitung allein durch die hydrodynamische Wanderung der OH^--Ionen besorgt und der Protonenübergang erst in Lösungen höheren Wassergehaltes allmählich wirksam wird. Das Produkt $u_{OH^-}\eta$ ist bis zu einem Wassergehalt von etwa 70 Mol% bei 25° C etwas größer als bei 5° C, während in Lösungen höheren Wassergehaltes $u_{OH^-,\,25°}$ kleiner als $u_{OH^-,\,5°}$ ist. In reinem Wasser und in

Lösungen, die wenig Methanol enthalten, nimmt somit u_{OH^-} mit der Temperatur in geringerem Maße zu, als u_{K^+}, während sich die Verhältnisse in Lösungsmittelgemischen, die weniger als 70 Mol% Wasser enthalten, umgekehrt gestalten.

Der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit der untersuchten Ionen weist in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels in *den* Lösungsmittelgemischen ein Maximum auf (siehe Abb. 7), in denen auch die Viskosität ein Maximum erreicht. Das Maximum des Temperaturkoeffizienten der Wasserstoff- und Hydroxylionen stimmt in guter Annäherung mit dem der Viskosität überein (letzteres liegt bei 5° C bei einem Wassergehalt

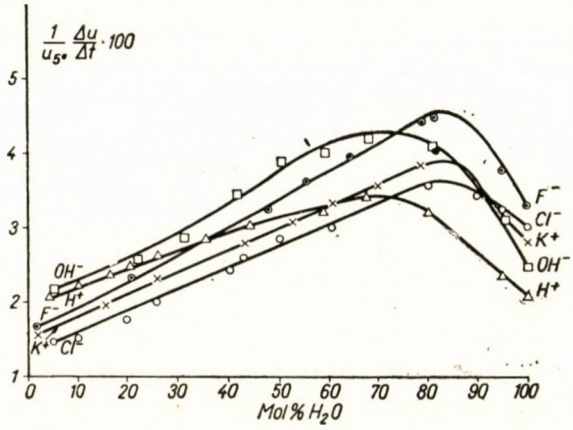


Abb. 7. Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten von H^+-, OH^--, K^+-, Cl^-- und F^--Ionen in Abhängigkeit vom Wassergehalt

von 80 Mol%, bei 25° C bei 75% Wassergehalt), während das Maximum für die K^+-, F^-- und Cl^--Ionen bei einer an Wasser etwas höher konzentrierten Lösung liegt. Dies weist darauf hin, daß durch die Bildung des Methanol—Wasser-Assoziates bzw. durch die Änderung seines Gleichgewichtes mit der Temperatur auch die Änderung der Beweglichkeit in bedeutendem Maße beeinflußt wird. Dieser Effekt hängt in beträchtlichem Maße von den chemischen Eigenschaften des betreffenden Ions ab. Sogar bei den Ionen K^+, F^- und Cl^- wird ein unterschiedlicher Effekt beobachtet, obwohl den K^+- und Cl^--Ionen die Argonkonfiguration zukommt, während die K^+- und F^--Ionen den gleichen Radius aufweisen. Das Maximum des Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit der F^--Ionen weist den höchsten, der der H^+-Ionen den niedrigsten Wert auf. Zur eindeutigen Klärung dieser Differenzen reichen die Versuchsergebnisse zur Zeit noch nicht aus. Wir meinen jedoch, daß die Gründe für diese Abweichungen in zwei Richtungen zu suchen sind, je nachdem, ob in dem obigen Effekt der Leitung durch Protonenübergang ( ) oder der durch hydrodynamische Wanderung die überwiegende Rolle zukommt (β).

α) Führt bezüglich des Temperaturkoeffizienten die prototrope Leitung die dominierende Rolle, und lassen wir für den Mechanismus dieser Leitung die Theorie von CONWAY, BOCKRIS und LINTON [15] gelten, so kann die Differenz in den Temperaturkoeffizienten mit folgender Annahme erklärt werden. Bei der Leitung der Elektrizität durch Protonenübergang von den Hydroxoniumionen bzw. zu den Hydroxylionen ist der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die Verdrehung der benachbarten Lösungsmittelmoleküle, die nötig ist um nach erfolgtem Übergang die für den nächstfolgenden Vorgang günstige Lage wiederherzustellen. Während der Wanderung der Wasserstoffionen entstammt die die Verdrehung bewirkende Kraft einerseits aus der Wirkung, die die OH_3^+-Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels ausüben, andererseits aber aus der gegenseitigen Abstoßung der beiden OH-Bindungen, die infolge des vorangegangenen Protonenübergangs einander gegenübergestellt wurden. Bei den Protonenübergängen von den OH^--Ionen werden hingegen die beiden OH-Bindungen nicht einander gegenübergestellt, die die Verdrehung bewirkende Kraft besteht somit allein in der durch die OH^--Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels ausgeübten Wirkung. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit folgt daher, daß, bezüglich der Bildung des Methanol—Wasser-Assoziats, der Einfluß der Temperatur auf die Beweglichkeit, im Mechanismus des Protonenüberganges, durch die Wirkung der Ionendipole erhöht, durch die Wirkung der OH-Bindungen hingegen erniedrigt wird, im Gegensatz zu dem Effekt, der bei der rein hydrodynamischen Wanderung der K^+- und Cl^--Ionen beobachtet werden kann.

β) Da es unbestritten feststeht, daß die Leitung der Elektrizität teilweise, sogar in rein wässerigen Lösungen, durch die hydrodynamische Wanderung der OH_3^+- und OH^--Ionen bedingt ist [1], so entstammt obige Differenz der Temperaturkoeffizienten möglicherweise dem höheren Temperaturkoeffizienten der hydrodynamischen Wanderung der OH^--Ionen.*

Hierfür spricht auch der experimentelle Befund, daß der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit der F^--Ionen, die in vieler Hinsicht die gleichen Eigenschaften wie die OH^--Ionen aufweisen (Ionenradius, Ladung, usw.), in reinem Wasser und in Lösungen, die nur wenig Methanol enthalten, größer ist, als der der OH^--Ionen (siehe Tabelle IV und Abb. 7). Auch das Studium des Temperaturkoeffizienten der Extrabeweglichkeit spricht für diese Auffassung. Die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeitsdifferenzen der H^+- und K^+-, ferner die der OH^-- und Cl^-- bzw. OH^-- und F^--Ionen (die der Kürze halber als Extrabeweglichkeiten bezeichnet werden), in Abhängigkeit

* Auf Grund der Annahme, daß sich die OH_3^+-Ionen bezüglich der hydrodynamischen Wanderung ähnlich wie die K^+-Ionen verhalten, ergeben die mit Hilfe der Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten und Extrabeweglichkeiten durchgeführten orientierenden Berechnungen, daß die Teilnahme des Protonenüberganges an der Gesamtleitung an der Stelle der minimalen Leitfähigkeit ungefähr 10 %, in reinem Wasser ungefähr 80% beträgt.

vom Wassergehalt, werden in Abb. 8 dargestellt. Aus Abb. 8 geht klar hervor, daß, wenn die Extraleitfähigkeit des OH^--Ions auf das F^--Ion bezogen wird (d. h. wenn man annimmt, daß die hydrodynamische Beweglichkeit des OH^--Ions der Gesamtbeweglichkeit des F^--Ions gleich ist), der Temperaturkoeffizient des Extrabeweglichkeit weniger von dem des OH_3^+-Ions abweicht, als wenn die Extraleitfähigkeit des OH^--Ions auf die Beweglichkeit des Cl^--Ions bezogen wird. In letztem Falle ist der Temperaturkoeffizient der Extraleitfähigkeit wesentlich größer als der des OH_3^+-Ions. Diese Überlegung weist darauf hin, daß für die Differenz in den Maxima der Temperaturkoeffizienten

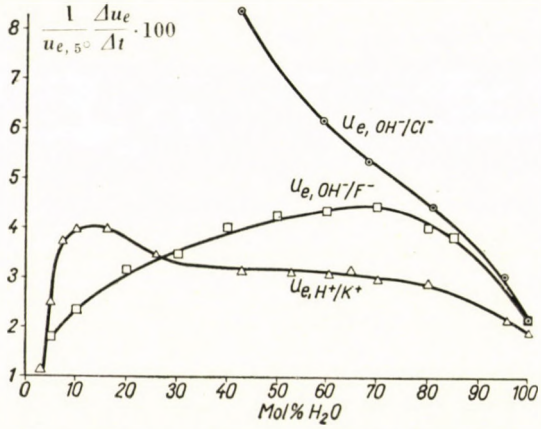


Abb. 8. Temperaturkoeffizienten der Extrabeweglichkeiten der H^+- und OH^--Ionen in Abhängigkeit vom Wassergehalt

der OH_3^+- und OH^--Ionen mehr der höhere Temperaturkoeffizient der hydrodynamischen Wanderung verantwortlich ist, und daß der mutmaßlichen Differenz in der Orientation bei den Protonenübergängen von den OH^--Ionen eine wesentlich geringere Wirkung zukommt. Auch geht aus Abb. 8 hervor, daß die Temperaraturkoeffizienten der Extrabeweglichkeiten der OH_3^+- und OH^--Ionen mit Erniedrigung des Wassergehaltes zunehmen, und daß der Temperaturkoeffizient der Extrabeweglichkeit des OH_3^+-Ions bei dem der minimalen Beweglichkeit des OH_3^+-Ions entsprechenden Wassergehalt von 11 Mol% ein Maximum erreicht. Obwohl die experimentellen Daten für die Lösungen mit geringen Wassergehalten mit einer ziemlich großen Unsicherheit belastet sind (da sie aus kleinen Differenzen von großen Zahlen berechnet wurden), so kann die Zunahme des Temperaturkoeffizienten der Extrabeweglichkeit mit abnehmendem Wassergehalt dennoch als feststehend betrachtet werden. Daraus läßt sich wiederum die Schlußfolgerung ziehen, daß die Möglichkeit des Protonenüberganges, die offenbar mit der Gegenwart von entsprechend orientierten Lösungsmittelmolekülen in der Umgebung des OH_3^+-Ions

in Beziehung steht, durch die Erhöhung der Temperatur mehr in den Lösungen geringen als in denen höheren Wassergehaltes begünstigt wird.

Nach unseren Versuchen sind die auf Grund der Leitfähigkeiten und Überführungszahlen der KCl-, KF- und KOH-Lösungen berechneten Beweglichkeiten des K^+-Ions in wässerigen Lösungen und in Lösungen, die weniger als 50 Mol% Methanol enthalten, innerhalb der Versuchsfehler einander gleich. In den Lösungsmittelgemischen höheren Methanolgehaltes ist hingegen die

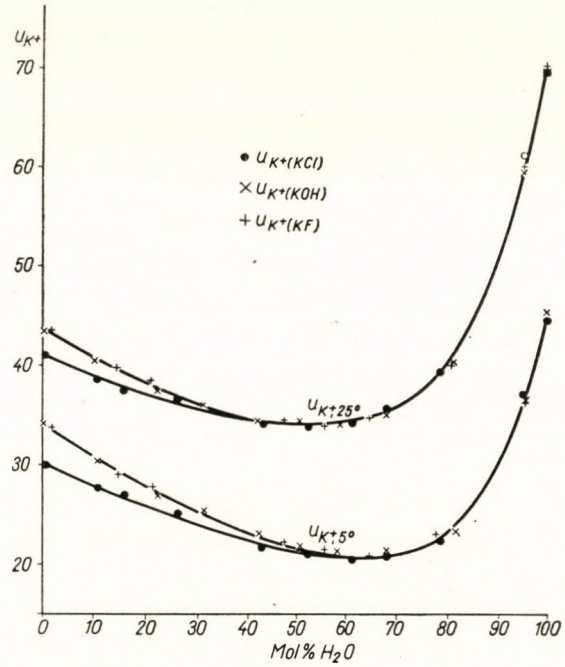


Abb. 9. Beweglichkeit des K^+-Ions in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Temperatur, berechnet auf Grund der Leitfähigkeiten und Überführungszahlen der KCl-, KF-, und KOH-Lösungen

Beweglichkeit des K^+-Ions in den KF- und KOH-Lösungen größer (wobei die Beweglichkeiten in beiden Lösungen einander praktisch gleich sind) als in den KCl-Lösungen (siehe Abb. 9, die den entsprechenden Teil der Abb. 5 in vergrößertem Maßstab darstellt). Die Divergenz nimmt mit dem Methanolgehalt zu und ist bei 5° C höher als bei 25° C. Dieser Effekt, dessen eindeutige Klärung noch weiterer Versuche bedarf, hängt offenbar mit der Abnahme der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemisches zusammen, wodurch die individuellen Verschiedenheiten in den Wirkungen der Ionen mehr zur Geltung kommen. In den von uns untersuchten Lösungen mit gleicher Beweglichkeit des K^+-Ions sind die Radien der Anionen einander nahezu gleich ($r_{OH^-} = 1{,}32-1{,}45$ Å, $r_{F^-} = 1{,}33$ Å), während in den KCl-Lösungen, die einer geringeren Beweglichkeit des K^+-Ions entsprechen, das Anion wesentlich

größer ist ($r_{Cl^-} = 1{,}81$ Å). Dies scheint darauf hinzuweisen, daß die Dimension des solvatierten K^+-Ions in den KF- und KOH-Lösungen kleiner ist als in den KCl-Lösungen, was dadurch bedingt sein dürfte, daß in den vorerwähnten Lösungen für die Solvatation des Kations weniger Wassermoleküle zur Verfügung stehen als in den KCl-Lösungen. Da an den Oberflächen der kleineren F^-- und OH^--Ionen eine höhere elektrische Feldstärke besteht als an den Oberflächen der Cl^--Ionen, die zwar die gleiche Ladung aufweisen, jedoch größer sind, können wir annehmen, daß durch die ersteren verhältnismäßig mehr Wassermoleküle gebunden werden, als durch die letzteren, wobei auch die wesentlich höhere Dielektrizitätskonstante des Wassers verglichen mit dem des Methanols mit in Betracht gezogen wird ($\varepsilon_{H_2O} = 78{,}5$ bei 25° C, $\varepsilon_{CH_3OH} = 32{,}7$ bei 25° C). Möglicherweise hat dies zur Folge, daß neben den F^-- und OH^--Ionen die K^+-Ionen weniger Wasser in ihrer Solvathülle binden und sie demzufolge eine größere Beweglichkeit besitzen als neben den Cl^--Ionen. Mit Rücksicht darauf, daß die KF- und KOH-Lösungen bezüglich der Beweglichkeit des K^+-Ions die gleichen Eigenschaften aufweisen, ist es unwahrscheinlich, daß der in den KOH-Lösungen nach JONES und HUGHES in geringem Maße eintretende Vorgang: $CH_3OH + OH^- = CH_3O^- + H_2O$ eine in Betracht kommende Wirkung dadurch ausübe, daß die Beweglichkeit der CH_3O^--Ionen wahrscheinlich kleiner sei, als die der OH^--Ionen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. In Methanol—Wassergemischen verschiedener Zusammensetzung wurden die Überführungszahlen von HCl, KOH, KCl und KF bei 5° und 25° C bestimmt (siehe Abb. 4). Die Überführungszahlen von HCl und KOH ändern sich in hohem Maße mit dem Wassergehalt des Lösungsmittels, während die Überführungszahlen von KCl und KF lediglich eine geringfügige Änderung aufweisen.

2. Die Überführungszahlen der H^+-, OH^-- und K^+-Ionen (in HCl-, KOH- und KCl-Lösungen) nehmen in reinem Wasser sowie in Lösungsmittelgemischen niedrigen Wassergehaltes mit steigender Temperatur ab, wogegen sie in Lösungen höheren Methanolgehaltes zunehmen. Die Überführungszahl des F^--Ions in KF-Lösungen nimmt, unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels, mit steigender Temperatur zu, wobei die des K^+-Ions entsprechend abnimmt.

3. Aus den gemessenen Überführungszahlen wurden unter Verwendung der früher mitgeteilten Leitfähigkeiten [1] die Beweglichkeiten der Ionen, die Produkte aus Beweglichkeit und Viskosität, sowie die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten berechnet (siehe Abb. 5 und 7).

4. Die Versuchsergebnisse stimmen mit der Auffaßung überein, daß, obwohl die Wanderung der K^+-, Cl^-- und F^--Ionen vorwiegend nach dem STOKESschen Gesetz stattfindet, ihre Beweglichkeiten durch die Zusammensetzung des Lösungsmittels bzw. durch die Temperatur nicht in gleichem Maße beeinflußt werden, da die Nahordnungsstruktur der Lösungen durch die Kraftfelder der verschiedenen Ionen in verschiedenem Maße zerstört werden. In HCl-Lösungen, an der dem Minimum von n_{H^+} entsprechenden Stelle, wird die elektrische Leitung bezüglich des Kations vorwiegend durch die hydrodynamische Wanderung der OH_3^+-Ionen besorgt und die prototrope Leitung tritt in den Hintergrund. Die OH^--Ionen leiten die Elektrizität in Lösungsmittelgemischen niedrigen Wassergehaltes ausschließlich durch hydrodynamische Wanderung.

5. Die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten der untersuchten Ionen weisen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels Maxima auf (siehe Abb. 7), unter denen das Maximum des F^--Ions den höchsten, das des H^+-Ions den niedrigsten Wert

besitzt. Die Stelle für die Maxima der Temperaturkoeffizienten der OH_3^+ und OH^--Ionen stimmt mit der des Maximums der Viskosität überein, während die Maxima der K^+-, Cl^-- und F^--Ionen im Wasser bei etwas höher konzentrierten Lösungen liegen. Dies weist darauf hin, daß durch die Bildung von Methanol—Wasser-Assoziaten bzw. durch die Änderung des bezüglichen Gleichgewichtes mit der Temperatur auch die Änderung der Beweglichkeit in bedeutendem Maße beeinflußt wird, wobei dieser Effekt auch von den chemischen Eigenschaften der betreffenden Ionen abhängt.

7. Die Beweglichkeiten des K^+-Ions in reinen wässerigen Lösungen sowie in KOH-, KF- und KCl-Lösungen, die weniger als etwa 50 Mol% Methanol enthalten, sind einander gleich. In KCl-Lösungen höheren Methanolgehaltes ist jedoch die Beweglichkeit des K^+-Ions geringer als unter sonst gleichen Verhältnissen in KF- bzw. KOH-Lösungen (siehe Abb. 9).

LITERATUR

1. T. Erdey-Grúz, E. Kugler, A. Reich: Acta Chim. Hung. **13,** 429 (1958). Daselbst Übersicht der früheren Literatur. — Vergleiche auch: A. V. Ismailow: Журн. физ. химии (Z. phys. Chem.) **29,** 1725 (1955).
2. L. G. Longsworth, D. A. MacInnes: Chem. Rev. **10,** 171 (1932).
3. I. Kohlrausch: Ann. Phys. **62,** 209 (1897).
4. L. G. Longsworth, D. A. MacInnes: J. Phys. Chem. **43,** 239 (1939).
5. J. A. Davies, R. L. Kay, A. R. Gordon: J. Chem. Phys. **19,** 749 (1951).
6. R. W. Allgood, D. J. Le Roy, A. R. Gordon: J. Chem. Phys. **8,** 418 (1940).
7. L. G. Longsworth: J. Amer. Chem. Soc. **54,** 2741 (1932).
8. H. Hund, J. Bjerrum: Ber. **64.B,** 210 (1931).
9. K. Fischer: Angew. Chem. **48,** 394 (1935).
10. L. N. Shemilt, A. R. Gordon, J. A. Davies: J. Chem. Phys. **16,** 340 (1948).
11. M. Knobel, D. K. Worcester, F. B. Briggs: J. Amer. Chem. Soc. **45,** 77 (1923).
12. G. Nonhebel, H. Hartley: Phil. Mag. (6), **50,** 729 (1925).
13. Bezüglich der Änderung des Produktes $u\eta$ mit der Temperatur vergl.:
    A. V. Ismailow: Ж. Физ. Химии [(Z. phys. Chem. **30,** 2599 (1956)].
    O. Ja. Samoilow: Изв. Акад. Наук СССР, OXH (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR) **1953,** No. 2. 42.
    U. Ja. Samoilow: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **77,** No. 4. (1951).
    G. J. Jones, M. Dole: J. Amer. Chem. Soc. **51,** 2950 (1929).
14. In einem anderen Zusammenhang wurde auch von D. A. Pospelow: Ж. физ. химии [Z, phys. Chem. **22,** 59 (1948)] beobachtet, daß Leitfähigkeit und Viskosität nicht in der gleichen Weise von der Zusammensetzung der Lösung abhängen.
15. B. E. Conway, J. O. 'M. Bockris, H. Linton: J. Chem. Phys. **24,** 834 (1956).
16. G. E. M. Jones, D. L. Hughes: J. Chem. Soc. **1934,** 1197.

ON THE MECHANISM OF MIGRATION OF HYDROGEN AND HYDROXYL IONS, II.

Transference numbers of HCl, KOH, KF and KCl in mixtures of methanol-water at 5 and 25° C

T. ERDEY-GRÚZ and L. MAJTHÉNYI

(Institute of Physical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received December 9, 1957

Summary

1. Transference numbers of HCl, KOH, KF and KCl were determined at 5 and 25° C in mixtures of methanol—water of various composition (Fig. 4). Whilst the transference numbers of HCl and KOH proved to vary to a great extent with the water content of solvent, variations of transference numbers of KCl and KF were insignificant.

2. Transference numbers of H^+, OH^- and K^+ ions (in HCl, KOH and KCl solutions, respectively) decreased in pure water and in solvent mixtures of low methanol content with raising temperatures whereas they increased with temperature in solutions of higher methanol

content. The transference number of F^- ion increased with raising temperatures in a KF solution, independently of the composition of solvent (that of K^+ ion decreased, consequently).

3. The mobilities of ions, the products of mobility and viscosity, and the temperature coefficients of mobilities (Figs. 5 and 7) were calculated from the measured transference numbers, with the use of values of conductivity published earlier [1].

4. The obtained experimental results are in complete accordance with the opinion, according to which althoug K^+, Cl^- and F^- ions mainly migrate in the investigated solutions according to the STOKES rule, their mobilities are not identically affected by the composition of the solvent and by the temperature, respectively, since the force fields of various ions exert different structure-decomposing actions on solutions. In HCl solutions, at sites corresponding to the minimum of n_{H^+}, electricity is conducted, referring to the cation, in a dominating manner by the hydrodynamical migration of OH_3^+ ions, suppressing prototropic conductance. In solvent mixtures of low water content, OH^- ions conduct solely by hydrodynamic migration.

5. The temperature coefficient of the mobility of the studied ions, plotted against the composition of solvent, shows a maximum (Fig. 7), the value of which is greatest with F^- ions and smallest with H^+ ions. The point of the maximum temperature coefficient of OH_3^+ and OH^- ions coincides with that of maximum viscosity whereas that of K^+, Cl^- and F^- ions occurs in solutions of slightly higher water concentration. This indicates that the formation of the associate methanol—water and changes in its equilibrium, respectively, with temperature may affect to a great extent the alterations of mobility as well, and that this effect depends on the chemical properties of ions.

6. Mobility values of K^+ ion proved to be identical in pure water and in solutions of KOH, KF and KCl containing quantities of methanol below 50 mole%. However, in solutions of KCl with higher methanol contents, K^+ ion showed higher values of mobility than in solutions of KF and KOH, respectively, under otherwise quite identical conditions (Fig. 9).

О МЕХАНИЗМЕ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА И ГИДРОКИСЛЯ II.

Числа переноса HCl, KOH, KF и KCl в смесях метиловый спирт-вода при 5 и 25° C

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ и Л. МАЙТЕНЬИ

(Кафедра Физической Химии Университета им. Л. Этвеша г. Будапешт)

Поступило 9 декабря 1957 г.

Резюме

1. Определены числа переноса HCl, KOH, KF и KCl в смесях метиловый спирт-вода разного состава при 5 и 25° C. (рис. 4.) Числа переноса HCl и KOH сильно изменяются в зависимости от содержания воды растворителя, а в случае KCl и KF при подобных условиях изменения числа переноса малы.

2. Числа переноса ионов H^+, OH^- и K^+ (в растворах HCl, KOH и KCl) в чистой воде и в смесях растворителей, содержащих малое количество метанола, при повышении температуры уменьшаются, а в растворах, содержащих больше метанола — увеличиваются. Число переноса иона F^- в растворе KF независимо от состава растворителя при повышении температуры увеличивается (число переноса иона K^+, естественно, уменьшается).

3. Из определенных числа переноса на основе данных по электропроводности, опубликованных раньше, были вычислены подвижность ионов, продукт подвижности и вязкости, а также температурный коэффициент подвижности (рис. 5 и 7).

4. Экспериментальные данные согласаются с тем взглядом, что хотя в исследованных растворах иона K^+, Cl^- и F^- передвигаются преимущественно по закону Стокса, но состав растворителя и температура неодинаково влияют на их подвижности потому, что разлагающее влияние силового поля разных ионов на строение растворов различно. в растворах HCl на месте, отвечающем минимуму n_{H^+}, электричество, в отношении катиона, проводится доминирующим образом гидродинамическим движением ионов OH_3^+ и прототропная проводность становится меньше. Ионы OH^- в смесях растворителей,содержащих малое количество воды, проводят электричество лишь путем гидродинамического движения.

5. Температурные коэффициенты подвижностей исследованных ионов, как функция состава растворится писют максимумы. (Рис. 7) Максимумы является наибольшими в

случае иона F^- и наименьшими в случае иона H^+. В случае ионов OH_3^+ и OH^- места максимумов температурных коэффициентов и вязкостей наблюдаются при одинаковых концентрациях. В случае ионов K^+, Cl^- и F^- места максимумов температурных коэффициентов наблюдаются при несколько большим содержании воды, чем места максимумов вязкости. Это указывает, на то, что образование ассоцианта метанол-вода и изменение его равновесия с температурой значительно влияет на изменение подвижности, и это влияние зависит от химических свойств ионов.

6. Подвижности иона K^+ равны в чистых водных растворах KOH, KF и KCl и в водных растворах этих же веществ, содержащих метанола меньше 50 мол.%. В растворах KCl, содержащих метанола больше, подвижность иона K^+ при одинаковых условиях меньше, чем в растворах KF и KOH (Рис. 9.).

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Lajos MAJTHÉNYI
Budapest, VIII. Puskin u. 11—13.

EINE NEUE ISOCHINOLIN-RINGSCHLUSSREAKTION, II.

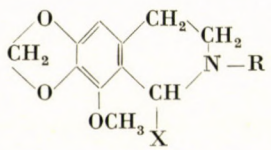
EINE NEUE SYNTHESE UND EINIGE CHEMISCHE UMSETZUNGEN DES NORKOTARNINS (6.7-METHYLENDIOXY-8-METHOXY-3.4-DIHYDROISOCHINOLIN)

D. BEKE, K. HARSÁNYI und D. KORBONITS

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

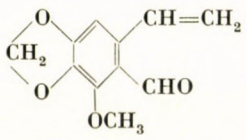
Eingegangen am 11. Dezember 1957*

In einer früheren Mitteilung [1] berichteten wir, daß das Kotarnon **(II)**, welches aus dem Kotarnin **(Ia)** durch erschöpfende Methylierung nach HOFMANN zugänglich ist, in Gegenwart von alkoholischer Lauge, mit Anilin unter Bildung von 1-Äthoxy-2-phenyl-norhydrokotarnin **(Ib)** reagiert. Hierdurch



I

$R = CH_3$, $X = OH$ (a)
$R = C_6H_5$, $X = OC_2H_5$ (b)



II

ist die Möglichkeit zur Darstellung von am Stickstoff arylierten Kotarninanaloga gegeben. Mit aliphatischen Aminen gelang uns unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen der Isochinolin-Ringschluß nicht.

Für die Darstellung von am Stickstoff aliphatische Gruppen tragenden Kotarninanaloga lag die Quaternärisierung des von DECKER und BECKER [2] dargestellten Norkotarnins (6.7-Methylendioxy-8-methoxy-3.4-dihydro-isochinolin, **III**) mittels verschiedener Alkylhalogenide auf der Hand. DECKER und BECKER gewannen das Norkotarnin ausgehend vom Myristicin über den Homomyristicinaldehyd in folgenden Stufen : Oxim, Homomyristicylamin und Formyl-homomyristicylamin, mittels einer BISCHLER—NAPIERALSKIschen Reaktion in Form eines beim Stehen kristallinisch erstarrenden Öles, welches sie als Pikrat identifizierten und mittels Methyljodid zu Kotarninjodid **(IVa)** umsetzten. Im Prinzip wäre die Demethylierung des Kotarnins am Stickstoff der einfachste Weg zum Norkotarnin ; durch die gebräuchlichen Demethylierungsmittel werden jedoch die Ätherbindungen gespalten [3, 4]. Wir untersuchten daher, ob es nicht möglich wäre, das Norkotarnin durch Einwirkung von Ammoniak auf das Kotarnon darzustellen. Im allgemeinen liefern aromatische Aldehyde mit Ammoniak Verbindungen vom Typ des Hydrobenzamids ;

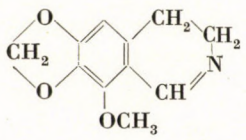
* Vorgelegt von Z. CSŰRÖS am 30. Mai 1958.

letztere sind aber ziemlich reaktionsfähig und können auch in heterocyclische Verbindungen umgewandelt werden [5, 6].

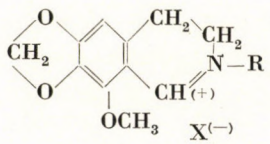
Durch Erwärmen von Kotarnon mit einer alkoholischen Ammoniaklösung in Gegenwart von etwas konzentrierter Lauge im Bombenrohr erhielten wir nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches bei einer Ausbeute von 65—68% eine bei 91—92° schmelzende Substanz von basischem Charakter, deren Analysendaten mit denen des Norkotarnins übereinstimmten; die Eigenschaften ihres Pikrats waren mit denen des von DECKER und BECKER beschriebenen identisch und mit Methyljodid lieferte sie Kotarninjodid **(IVa)**, so daß es sich zweifellos um das Norkotarnin handelte.

Bei der Untersuchung der optimalen Reaktionsbedingungen stellten wir fest, daß die besten Ausbeuten durch 15stündiges Erwärmen auf 78—80° unter Verwendung eines 100%-igen Ammoniaküberschusses zu erzielen sind. Wird dagegen das Ammoniak in Form einer wässerigen Lösung zum Reaktionsgemisch gegeben oder bei Atmosphärendruck in Gasform eingeleitet, so sinkt die Ausbeute bedeutend.

Durch Umsetzen des Norkotarnins mit Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-prim. n-Butyl- und Benzylbromid (in benzolischer oder essigätherischer Lösung, oder ohne Lösungsmittel in überschüssigem Alkylhalogenid) gewannen wir die entsprechenden Kotarninanaloga **(IVb—f)** in Form von gut kristallisierenden Salzen.



III



IV

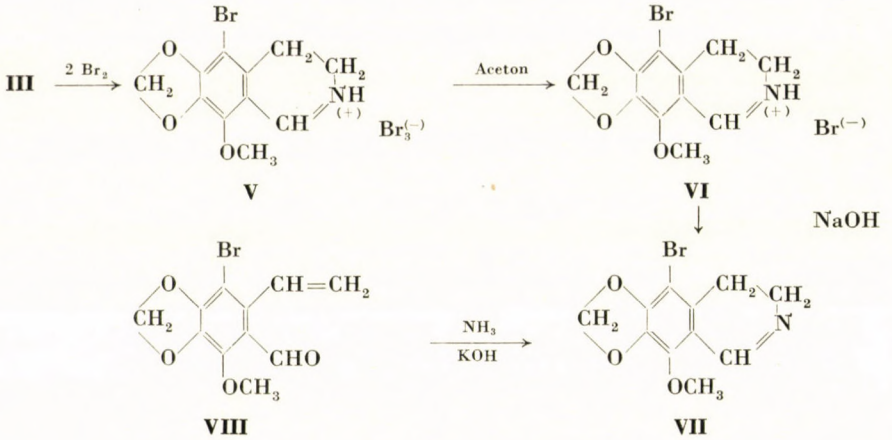
R =	$X^- =$	
CH_3	J^-	(a)
C_2H_5	J^-	(b)
$CH_3CH_2CH_2$	Br^-	(c)
$(CH_3)_2CH$	J^-	(d)
$CH_3CH_2CH_2CH_2$	Br^-	(e)
$C_6H_5CH_2$	Br^-	(f)

Im Falle des N-Äthyl-norkotarnins wurde auch die freie Pseudobase dargestellt. Die Pseudobasen mit längerer Alkylgruppe sind ölige Produkte; von diesen sowie vom Benzylderivat wurde zwecks weiterer Identifizierung das Pseudocyanid dargestellt. Beim Erwärmen des Norkotarnins mit tert. Isobutylbromid in Gegenwart von Natriumjodid entstand statt des erwarteten quaternären Salzes das Norkotarnin-hydrojodid.

Bei der katalytischen Hydrierung (in essigätherischer Lösung und in Gegenwart von Pd-Tierkohle) nahm das Norkotarnin keinen Wasserstoff auf, konnte jedoch mittels Zinn + Salzsäure zum 6.7-Methylendioxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin reduziert, und in Form seines gut kristallisierenden bromwasserstoffsauren Salzes isoliert wurden. Die freie Base setzt sich an freier Luft leicht zum Carbonat um.

In Chloroform gelöst verbraucht das Norkotarnin Brom mit großer Geschwindigkeit; das entstandene Perbromid **(V)** wird mittels Aceton in

5-Brom-norkotarnin-hydrobromid (**VI**) zerlegt. Die aus dem bromwasserstoffsauren Salz freigesetzte Base (**VII**) erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit der bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromkotarnon (2-Methoxy-5-brom-6-vinylpiperonal, **VIII**) entstehenden Verbindung.



Beschreibung der Versuche

Norkotarnin (6.7-Methylendioxy-8-methoxy-3.4-dihydro-isochinolin, III)

Eine Lösung von 1,03 g (0,005 Mol) Kotarnon in 7 ml abs. Alkohol wurde mit 8 ml abs. alkoholischen Ammoniak (0,04 g NH_3/ml) und 0,2 ml konz. Kalilauge (1,4 g KOH + 1,0 g Wasser) im Bombenrohr auf dem Wasserbade 15 Stunden hindurch auf 80° erwärmt, dann wurde das Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Äther gelöst. Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknete ätherische Lösung schied sich ein flockiger, aber filtrierbarer Niederschlag ab; 0,92 g (79%). Die etwas gelblich gefärbte Substanz läßt sich durch Verreiben mit 4 ml Aceton vorzüglich reinigen. Ausbeute: 0,87 g (75%) einer bei 187° schmelzenden weißen, in Wasser gut löslichen kristallinen Substanz.

$C_{11}H_{12}O_3NCl$ (241,68). Ber. C 54,90; H 4,57; N 5,82; Cl^- 14,67. Gef. C 54,82; H 4,88; N 5,83; Cl^- 14,86%.

Die aus dem salzsauren Salz mittels Soda freigesetzte Base scheidet sich zuerst in öliger Form ab, erstarrt aber beim Reiben kristallin; nach Umkristallisieren aus Benzin (Sdp.: 40—100° C) schmilzt sie bei 91—92° C.

$C_{11}H_{11}O_3N$ (205, 21). Ber. C 64,49; H 5,37; N 6,84. Gef. C 64,45; H 5,00; N 6,82%.

Bei der Darstellung größerer Mengen erscheint es zweckmäßiger, statt das Reaktionsgemisch in das salzsaure Salz umzuwandeln, ersteres in einem Extraktionsapparat mit Benzin (Sdp 40—100° C) zu extrahieren, in welchem das aus dem Kühler zurückfließende Lösungsmittel mittels eines langstieligen Trichters die ganze Schicht der geschmolzenen Substanz durchströmt. Auf diese Weise wurde ein schwach rosagefärbtes Produkt vom Schmelzpunkt 89—90°, welches für die meisten Zwecke ohne weitere Reinigung verwendbar war, in einer Ausbeute von 63—68% erhalten.

Pikrat

Beim Vermischen einer Lösung von 0,2 g Norkotarnin in 2 ml Alkohol mit 5 ml gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung entstanden 0,32 g eines bei 181—182° C schmelzenden Pikrates (Lit. Schmp.: 182—184° C [2

Jodmethylat (Kotarninjodid, IVa)

Beim Hinzufügen von 1 ml Methyljodid zu einer Lösung von 0,5 g Norkotarnin in 10 ml Benzol erwärmt sich das Reaktionsgemisch schwach; in kurzer Zeit erscheinen kleine Öltröpf-

chen, die sich in gelbe Nadeln umwandeln. Ausbeute : 0,55 g Rohprodukt, welches aus Alkohol umkristallisiert bei 180° C schmilzt und mit dem aus Kotarnin und Jodwasserstoffsäure dargestellten Kotarninjodid keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

Die aus dem Jodid freigesetzte Base wurde in das Pikrat umgewandelt ; aus Dioxan umkristallisiert schmolz es bei 143° C und zeigte mit dem Kotarninpikrat keine Schmelzpunktsdepression.

N-Äthyl-norkotarninjodid (2-Äthyl-6.7-methylendioxy-8-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumjodid IVb)

2,05 g (0,01 Mol) Norkotarnin wurden in 15 ml Äthylacetat gelöst, mit 2 ml Jodäthyl versetzt und zum Sieden erhitzt ; sofort schied sich ein gelber kristalliner Niederschlag in Fülle ab ; nach 10 Minuten langem Kochen ließ man das Reaktionsgemisch abkühlen und über Nacht im Eisschrank stehen. Ausbeute : 3,29 g (91%), Schmp. nach Umkristallisieren aus Butanol : 163—164° C.

$C_{13}H_{16}O_3NJ$ (361,19). Ber. C 43,23 ; H 4,47 ; N 3,88 ; J^- 35,14. Gef. C 43,17 ; H 4,44 N 3,88 ; J^- 35,19%.

Die aus dem Jodid (1,81 g) freigesetzte Base scheidet sich als Öl ab, welches im Eisschrank nach zwei Tagen kristallin erstarrt. Ausbeute : 1,02 g, Schmp. : 81—82° C.

$C_{13}H_{17}O_4N$ (251,28). Ber. C 62,14 ; H 6,82. Gef. C 62,11 ; H 6,82%.

N-n-Propyl-norkotarninbromid (2-n-Propyl-6.7-methylendioxy-8-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumbromid, IVc)

Die Verbindung wurde durch Kochen von Norkotarnin mit überschüssigem n-Propylbromid in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen, Schmp. : 106—110°. Aus einem 1 : 5 Gemisch von Butanol und Äthylacetat umkristallisiert, steigt der Schmelzpunkt auf 120—122° C.

$C_{14}H_{18}O_3NBr$ (328,21). Ber. N 4,27 ; Br^- 24,35. Gef. N 4,41 ; Br^- 24,03%.

Das aus dem Salz bei der Einwirkung von KCN entstehende Pseudocyanid schmilzt bei 60° C.

$C_{15}H_{18}O_3N_2$ (274,31). Ber. N 10,21. Gef. N 10,12%.

N-Isopropyl-norkotarninjodid (2-Isopropyl-6.7-methylendioxy-8-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumjodid, IVd)

Die Verbindung wurde durch Kochen von Norkotarnin mit Isopropyljodid in benzolischer Lösung in einer Ausbeute von 56% erhalten. Schmp. (nach wiederholtem Umkristallisieren aus n-Butanol) : 169—170° C.

$C_{14}H_{18}O_3NJ$ (375,21). Ber. C 44,81 ; H 4,83 ; J^- 33,82. Gef. C 44,80 ; H 4,46 ; J^- 33,40%.

N-prim.-n-Butyl-norkotarninbromid (2-prim.-n-Butyl-6.7-methylendioxy-8-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumbromid, IVe)

Die Verbindung wurde durch 10 Minuten langes Erwärmen von Norkotarnin mit überschüssigem n-Butylbromid auf dem Wasserbade in einer Ausbeute von 93% erhalten, Schmp. : 77° C.

$C_{15}H_{20}O_3NBr$ (343,24). Ber. N 4,09 ; Br^- 23,28. Gef. N 4,22 ; Br^- 23,12%.

Das Pseudocyanid schmilzt bei 56° C.

$C_{16}H_{20}O_3N_2$ (288,33). Ber. N 9,72. Gef. N 9,59%.

N-Benzyl-norkotarninbromid (2-Benzyl-6.7-methylendioxy-8-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumbromid, IVf)

Die Verbindung wurde durch Erwärmen einer benzolischen Lösung von Norkotarnin und Benzylbromid in nahezu theoretischer Ausbeute gewonnen. Schmp. : 162° C.

$C_{18}H_{16}O_3NBr$ (374,24). Ber. N 3,72 ; Br^- 21,35. Gef. N 3,60 ; Br^- 21,09%.

Das Pseudocyanid schmilzt bei 135° C.

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ (320,34). Ber. N 8,73. Gef. N 8,69%.

6.7-Methylendioxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin

4,1 g (0,02 Mol) Norkotarnin wurden in 25 ml Alkohol gelöst und nach Hinzugabe von 25 ml konz. Salzsäure und 12 g Zinnspänen auf dem Wasserbade 15 Stunden hindurch gekocht, das Reaktionsgemisch mit 40% iger Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Zu dem nach Trocknen der ätherischen Lösung und abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen Öl wurden 6 ml Alkohol und 3 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure, danach 10 ml Aceton hinzugefügt. Nach 24stündigem Stehen wurde der abgeschiedene Niederschlag filtriert. Ausbeute : 2,3 g (40%) einer nach Umkristallisieren aus Butanol bei 240° C unter Zersetzung schmelzenden Substanz.

$C_{11}H_{14}O_3NBr$ (288,15). Ber. C 45,84 ; H 4,90 ; N 4,86 ; Br^- 27,73. Gef. C 45,85 ; H 4,67 ; N 4,69 ; Br^- 27,87%.

Die aus dem bromwasserstoffsauren Salz freigesetzte Base schmilzt nach Umkristallisieren aus Benzin bei 63° C.

$C_{11}H_{13}O_3N$ (207,22). Ber. C 63,75 ; H 6,32. Gef. C 63,76 ; H 6,40%.

5-Brom-norkotarnin (5-Brom-6.7-methylendioxy-8-methoxy-3.4-dihydroisochinolin, VII)

a) Zu der Lösung von 1,03 g (0,005 Mol) Norkotarnin in 20 ml Chloroform wurde die Lösung von 4,0 g (0,025 Mol) Brom in 6 ml Chloroform hinzugetropft. Das abgeschiedene Perbromid (2,35 g) wurde durch Erwärmen mit Aceton zerlegt ; Ausbeute : 1,3 g (35,6%) einer aus gelben, nadelförmigen Kristallen bestehenden Substanz, die nach Umkristallisieren aus Butanol bei 178—179° C schmilzt.

$C_{11}H_{11}O_3NBr_2$ (365,05). Ber. C 36,20 ; H 3,18 ; N 3,83 ; Br^- 21,89. Gef. C 36,57 ; H 3,28 ; N 3,57 ; Br^- 21,95%.

Die aus dem bromwasserstoffsauren Salz freigesetzte Base schmilzt nach Umkristallisieren aus einem Benzol—Benzingemisch (1 : 1) bei 141° C.

$C_{11}H_{10}O_3NBr$ (284,12). Ber. N 4,93. Gef. N 4,78%.

b) 2,85 g Bromkotarnon (2-Methoxy-5-brom-6-vinyl-piperonal, VIII [7]) wurden mit 20 ml abs. alkoholischem Ammoniak und 0,4 ml konz. KOH-Lösung im eingeschmolzenen Rohr 28 Stunden lang auf 120° C erwärmt. Beim Eindampfen des Reaktionsgemisches hinterblieb ein dunkel gefärbtes Öl, aus welchem mittels Benzin 0,60 g (21%) eines bei 127° C schmelzenden Stoffes extrahiert werden konnten. Nach wiederholtem Umkristallisieren stieg der Schmp. auf 141° C. Die Substanz zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung mit der durch Bromieren des Norkotarnins gewonnenen 5-Bromnorkotarnin-base.

Für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir Dipl. Chem. Frl. ILONA BATTA und Ing. Chem. Frau KLÁRA SIMON-ORMAI. Für die wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Versuche sprechen wir dem Herrn Chemotechniker GYÖRGY VADÁSZ und der Laborantin Frl. TERÉZ TÓTH unseren besten Dank aus. Das für die Darstellung des Ausgangsstoffes notwendige Kotarnin wurde uns von der chemischen Fabrik »Alkaloida« freundlichst überlassen. Wir sind dafür äußerst dankbar.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzen von Kotarnon mit alkoholischem Ammoniak in Gegenwart von Lauge gelang es Verfassern, das durch DECKER und BECKER [2] mittels einer langwierigen Synthese dargestellte Norkotarnin in vorzüglicher Ausbeute zu gewinnen. Mit verschiedenen Alkylhalogeniden, bzw. Benzylbromid wurden aus dem Norkotarnin verschiedene Kotarninanaloga **(IVb—f)** zwecks pharmakologischer Prüfung dargestellt. Aus dem Norkotarnin entsteht bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure 6.7-Methylendioxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin, bei der Einwirkung von Brom 5-Brom-norkotarnin.

LITERATUR

1. D. BEKE, K. HARSÁNYI und D. KORBONITS : Acta Chim. Hung. **13,** 377 (1958).
2. H. DECKER und P. BECKER : Ann. **395,** 328 (1913).
3. A. MATTHIESSEN und G. C. FOSTER : Ann. Spl. **2,** 379 (1862).
4. E. VONGERICHTEN : Ber. **14,** 310 (1881).
5. A. BISCHLER und F. J. HOWEL : Ber. **26,** 1384 (1893).
6. A. BISCHLER und M. LANG : Ber. **28,** 279 (1895).
7. H. HEIMANN : Untersuchungen über Bromcotarnin, Diss. Marburg, (1882).

A NEW ISOQUINOLINE RING CLOSURE REACTION, II.

New synthesis and chemical conversions of norcotarnine (6,7-methylenedioxy-8-methoxy-3,4-dihydro-isoquinoline)

D. BEKE, K. HARSÁNYI and D. KORBONITS
(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received December 11, 1957

Summary

In place of the cumbersome synthesis proposed by DECKER and BECKER [2], the authors succeeded in preparing norcotarnine by the interaction of cotarnone and ammonia in the presence of ethanolic alkali. Norcotarnine yielded, on treatment with various alkyl halogenides and benzyl bromide, respectively, various analogues of cotarnine **(IVb—IVf)**, the pharmacological tests of which are in progress. Norcotarnine was reduced under the action of tin and hydrochloric acid to 6,7-methylenedioxy-8-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro isoquinoline, whereas the reaction of norcotarnine with bromine afforded 5-bromo-norcotarnine.

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ЗАМЫКАНИЯ ИЗОХИНОЛИНОВОГО КОЛЬЦА, II.

Новый синтез и химические превращения норкотарнина (6,7-метилендиокси-8-метокси--3,4-дигидро-изохинолина)

Д. БЕКЕ, К. ХАРШАНИ и Д. КОРБОНИЧ
(Кафедра органической химии Технического Университета, г. Будапешт).

Поступило 11 декабря 1957 г.

Резюме

Путем взаимодействия котарнона и аммиака в присутствии спиртового раствора щелочи авторам удалось с хорошим выходом получить норкотарнин, полученный Декером и Бекером [2] путем длительного синтеза. Из норкотарнина с помощью различных галоидных алкилов или бромистого бензила получили аналоги котарнина **(IVb—f)** для целей фармакологического исследования. При действии олова и соляной кислоты из норкотарнина образуется 6,7-метилендиокси-8-метокси-1, 2, 3, 4-тетрагидроизохинолин, а при действии брома 5-бром-норкотарнин.

Dr. Dénes BEKE
Kálmán HARSÁNYI
Dezső KORBONITS
Budapest, XI. Gellért tér 4.

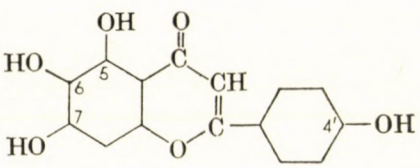
ÜBER DIE STRUKTUR UND EINE NEUE SYNTHESE DES SCUTELLAREINS

† G. Zemplén, L. Farkas und R. Rakusa
(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

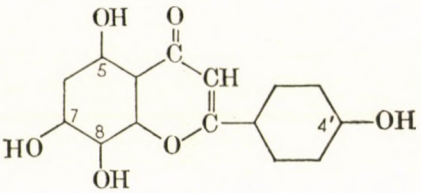
Eingegangen am 11. Dezember 1957*

Im Jahre 1901 entdeckten Molisch und Goldschmidt [1] in *Scutellaria altissima* L., einer Labiatenart, ein Glykosid, welchem sie den Namen Scutellarin gaben. Viel später, im Jahre 1923 fanden Shibata, Iwata und Nakamura [2] dieses Glykosid der D-Glucuronsäure auch in einer anderen Labiatenart, nämlich in den Blättern und Blüten von *Scutellaria indica* L.

Als Ergebnis ihrer weiteren Untersuchungen stellten Goldschmidt und Zerner [3] fest, daß im Aglykon dieses Glykosids, dem Scutellarein, entweder das 5.6.7.4′- (**I**) oder das 5.7.8.4′-Tetrahydroxyflavon (**II**) vorliegt.



I.



II.

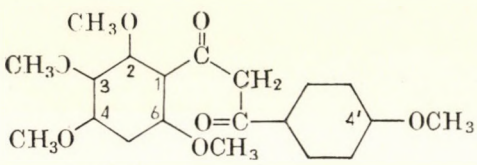
Beim Kochen von 2.3.4.6.4′-Pentamethoxybenzoylacetophenon (**III**) mit HJ nach der Methode von Kostanecki bestätigte Bargellini [4] die Bildung der Verbindungen **I** und **II** nebeneinander fest. Aus dieser Synthese geht jedoch nicht eindeutig hervor, ob die Struktur der fraglichen Verbindung **I** oder **II** entspricht.

Später befaßten sich fast zur gleichen Zeit Wessely und Moser [5] sowie Robinson und Schwarzenbach [6] mit der Strukturaufklärung des Scutellareins. Verschiedene Methyläther des Scutellareins wurden von den erstgenannten Autoren mittels der Allan—Robinsonschen Synthese [7], von den letzteren aber aus den entsprechenden Flaviliumsalzen dargestellt.

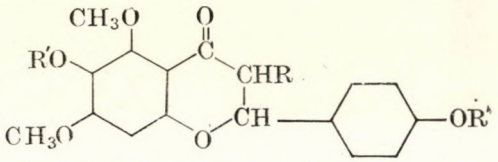
Wir selbst entwickelten für das Scutellarein, wie dies weiter unten näher

* Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden bereits während der Jahre 1943 und 1944 ausgeführt, die Veröffentlichung ihrer Ergebnisse wurde jedoch durch Umstände, die nicht von den Autoren abhingen, verzögert.

ausgeführt wird, zwecks endgültiger Aufklärung seiner Struktur einen neuen, gangbaren und eindeutigen Syntheseweg.



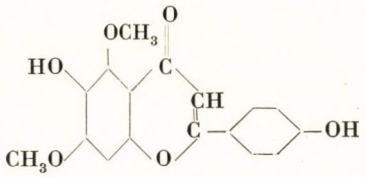
III.



IV: R = R′ = H
V: R = Br, R′ = CH_3CO

Als Ausgangsmaterial diente uns das 5.7-Dimethoxy-6.4′-dihydroxy-flavanon **(IV)**, ein bei der Synthese des Isocarthamidins [8] anfallendes Zwischenprodukt.

Schon vor langem teilten KOSTANECKI und Mitarbeiter mit, daß Flavanon sowie Alkoxyflavanone direkt bromierbar sind, und daß aus den Bromierungsprodukten Flavon bzw. Flavonderivate hergestellt werden können. Es gelang ihnen jedoch nicht, bei der direkten Bromierung einheitliche Produkte zu gewinnen. Im Jahre 1942 entwickelten ZEMPLÉN und BOGNÁR [10] eine Methode zum unmittelbaren Bromieren von Flavonen, Flavonolen und ihrer Glykosiden. Nach dieser Methode wandelten wir das Diacetat der Verbindung **IV** in Chloroform-Lösung mit der berechneten Menge Brom unter UV-Bestrahlung in der Kälte in das 3-Brom-flavanon-derivat **V** um und erhielten durch HBr-Abspaltung aus dem einheitlichen Reaktionsprodukt das in der Literatur noch nicht beschriebene 5.7-Dimethoxy-6.4′-dihydroxy-flavon **VI.**



VI

Diese Verbindung **VI** wurde in der Natur bis jetzt noch nicht aufgefunden, wohl aber eines ihrer Isomeren, nämlich das 5.7-Dihydroxy-6.4′-dimethoxy-flavon, das Pectolinarigenin [11]. Weiterhin kommt auch das ihr entsprechende Isoflavon, unter dem Namen Muningin (5.7-Dimethoxy-6.4′-dihydroxy-isoflavon) bekannt, in der Natur vor.

Die Entmethylierung der Verbindung **VI** mittels HBr führte zu der gewünschten Verbindung **I**, deren Identifizierung, wie bei den früheren Autoren, in Form des Tetraacetyl- und des Tetramethoxyderivates erfolgte.

Da uns natürliches Scutellarein nicht zur Verfügung stand, stellten wir es samt seinen Derivaten, ausgehend vom nativen Pectolinarigenin dar, wie dies im Versuchsteil näher beschrieben wird. Die Eigenschaften der Verbin-

dungen synthetischer und natürlicher Herkunft stimmten in jeder Beziehung überein, und der Mischschmelzpunkt entsprechender Verbindungen zeigte keine Depression. Daher ist die Struktur des auf dem oben ausgeführten Synthesewege dargestellten Scutellareins als endgültig aufgeklärt anzusehen.

Zwei Jahre nach Abschluß dieser unserer Untersuchungen stellten SESHADRI und Mitarbeiter [12] das Scutellarein und seine Derivate nach der ALLAN—ROBINSONschen Synthese [7] und im Jahre 1949 durch Persulfatoxydation des Acacetins und Isomerisierung des Reaktionsproduktes mittels HJ dar. Diese späteren Synthesen bestätigen ebenfalls die Richtigkeit unserer Ergebnisse.

Beschreibung der Versuche

3-Brom-6.4′-diacetoxy-5.7-dimethoxy-flavanon (V)

1,45 g des Diacetats von Flavanon **IV** wurden in 40 ml trockenem Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 0,58 g Brom in 15 ml trockenem Chloroform versetzt und eine Stunde lang mit der Quecksilberquarzlampe bestrahlt. Danach wurde die Chloroformlösung dreimal mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abjagen des Chloroforms wurde der Rückstand in Alkohol gelöst. Bei abermaligem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 0,4 g rohes Brom-flavanon-diacetat, welches zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurde. Die so erhaltenen rhombischen, glänzenden Kristalle zerfielen an der Luft allmählich. Schmp.: 164—165°.

$C_{21}H_{19}O_8Br$ (479,3). Ber. $(OCH_3)_4$ 12,9. Gef. $(OCH_3)_2$ 12,4%.

6.4′-Dihydroxy-5.7-dimethoxy-flavon. 5.7-Dimethylscutellarein (VI)

0,5 g obigen Brom-flavanon-diacetates wurden in 15 ml Alkohol gelöst und mit 1,5 ml 30%iger NaOH-Lösung versetzt. Die alkalische Lösung wurde 5 Minuten hindurch auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit 15 ml Wasser verdünnt und mittels 5%iger Schwefelsäure bis auf pH 3 angesäuert. Nach 24stündigem Stehen filtrierte man die abgeschiedene Substanz. Ausbeute 0,25 g. Das rohe Flavon wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 283°.

$C_{17}H_{14}O_6$ (314,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 19,7. Gef. $(OCH_3)_2$ 19,2%.

5.7-Dimethoxy-6.4′-diacetoxy-flavon. 5.7-Dimethyl-6.4′-diacetyl-scutellarein

Die beim vorangehenden Versuch gewonnenen 0,25 g rohes Flavon wurden mit 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat und 4 ml Acetanhydrid 1 Stunde hindurch auf dem Wasserbade erwärmt, sodann in Wasser gegossen, abfiltriert und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 200°.

$C_{21}H_{18}O_8$ (398,4). Ber. $(COCH_3)_2$ 21,6. Gef. $(COCH_3)_2$ 20,8%.

5.6.7.4′-Tetraacetoxy-flavon. Tetraacetyl-scutellarein

0,25 g 5.7-Dimetyl-scutellarein wurden mit 7,5 ml einer Lösung von Bromwasserstoff (700 g) in Eisessig (1000 g) gelöst, zwei Stunden hindurch gekocht, sodann in 40 ml gesättigte Natriumbisulfitlösung gegossen. Das abgeschiedene Produkt wurde filtriert, getrocknet und auf bekannte Weise acetyliert. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol liegt der Schmp. bei 238° (Lit. [5] : 238°). Mit dem aus natürlichem Pectolinarigenin dargestellten Scutellarein-tetraacetat zeigt das Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{23}H_{18}O_{10}$ (454,4). Ber. $(COCH_3)_4$ 37,8. Gef $(COCH_3)_2$ 37,2%.

5.6.7.4′-Tetrahydroxy-flavon. Scutellarein (I.)

0,25 g Tetraacetoxy-flavon wurden mit 10 ml Alkohol und 3 ml 3%iger NaOH auf dem Wasserbade 3 Minuten lang erwärmt, sodann mit 10 ml Wasser verdünnt und mit 10%iger Schwefelsäure angesäuert. Die abgeschiedenen gelben Kristalle wurden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Im Paraffinbade schmelzen die Kristalle bis 300° nicht. Methoxylgruppen enthält die Verbindung nicht. Sie zeigt ein ähnliches Verhalten wie das durch Demethylierung des natürlichen Pectolinarigenins dargestellte Scutellarein.

$C_{15}H_{10}O_6$ (286,3). Ber. C 62,9; H 3,5. Gef. C 63,2; H 3,6%.

5.6.7.4′-Tetramethoxyflavon. Tetramethyl-scutellarein

0,18 g 5.7-Dimethyl-scutellarein wurden in 3 ml Dimethylsulfat enthaltendem 6 ml Methanol suspendiert, unter Schütteln mit 10 ml 10%iger Natronlauge versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das abgeschiedene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Schmp.: 160°. Das Produkt zeigte mit dem aus natürlichem Pectolinarigenin dargestellten Präparat keine Schmelzpunktsdepression. (Lit.-Schmp.: 158—160° [11], 161° [5]).

$C_{19}H_{18}O_6$ (342,1). Ber. $(OCH_3)_4$ 36,2. Gef. $(OCH_3)_4$ 34,4%.

5.6.7.4,-Tetraacetoxy-flavon. Tetraacetyl-scutellarein

(Aus natürlichem Pectolinarigenin)

0,5 g Pectolinarigenin wurden mit 15 ml einer Bromwasserstofflösung in Eisessig (1000 g Eisessig und 700 g Bromwasserstoff) 5 Stunden lang gekocht, sodann in 75 ml gesättigte Natriumbisulfitlösung gegossen. Das abgeschiedene Produkt wurde filtriert, getrocknet und, wie schon angegeben, acetyliert. Schmp.: 238—239° (Lit.: 238° [5]).

$C_{23}H_{18}O_{10}$ (454,4). Ber. $(COCH_3)_4$ 37,8. Gef. $(COCH_3)_4$ 36,2%.

5.6.7.4′-Tetrahydroxy-flavon. Scutellarein (I)

(Aus natürlichem Pectolinarigenin)

Die Verseifung wurde genau auf dieselbe Weise ausgeführt wie im Falle des synthetischen Flavon-tetraacetats. Das Produkt ist ein gelber, kristalliner Stoff, der über 300° schmilzt. Er enthält keine Methoxylgruppen.

$C_{15}H_{10}O_6$ (286,3). Ber. C 62,9; H 3,5. Gef. C 62,1; H 3,4%.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch unmittelbares Bromieren des 5.7-Dimethoxy-6.4′-diacetoxy-flavanons, eines Zwischenproduktes der Isocarthamidin-Synthese, in Chloroformlösung gelangten Verfasser zu einem einheitlichen Bromierungsprodukt, dem entsprechenden 3-Brom-flavanon, aus dem durch HBr-Abspaltung das 5.7-Dimethoxy-6.4′-diacetoxy-flavon erhalten wurde. Aus dieser Verbindung entstand durch Entmethylierung das Scutellarein, das Aglykon eines der Glykoside von Scutellaria altissima L. dar. Durch vorliegende Synthese wurde für diese Verbindung die von anderen Autoren schon früher angenommene Struktur eines 5.6.7.4′-Tetrahydroxy-flavons bewiesen.

LITERATUR

1. H. Molisch, G. Goldschmidt: Mh. Chem. **23,** 679 (1901); C. **1901,** II 1078.
2. K. Shibata, S. Iwata, M. Nakamura: Acta Phytochimica **1,** 105 (1923); C. **1923,** III 245.
3. G. Goldschmidt, E. Zerner: Mh. Chem. **31,** 439 (1910); C. **1910,** II 737.
4. Bargellini: Gazz. chim. ital. **45,** 69 (1915); C. **1915,** I 1125.
5. F. Wessely, G. H. Moser: Mh. Chem. **56,** 97 (1930); **60,** 26 (1932).
6. R. Robinson, G. S. Schwarzenbach: J. Chem. Soc. (London) **1930,** 824.
7. J. Allan, R. Robinson: J. Chem. Soc. (London) **1924,** 2192.
8. G. Zemplén, L. Farkas, R. Rakusa: Acta Chim. Hung. **14,** 471 (1958).
9. St. Kostanecki u. Mitarb.: Ber. **32,** 326 (1899); **33,** 326 (1900); **37,** 2634 (1904).
10. G. Zemplén, R. Bognár: Ber. **76,** 452 (1943).
11. G. Zemplén, L. Farkas: Ber. **76,** 937 (1943).
12. T. R. Seshadri u. Mitarb.: Proc. Indian Acad. Sci. **23A,** 262 (1946); **28A,** 210 (1948); C. A. **41,** 449 (1947); **44,** 3986 (1950).

STRUCTURE AND NEW SYNTHESIS OF SCUTELLAREIN

G. ZEMPLÉN, L. FARKAS and R. RAKUSA
(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received December 11, 1957

Summary

The direct bromination in a chloroformic medium of 5,7-dimethoxy-6,4′-diacetoxy flavanone, an intermediate of the synthesis of isocarthamidine, afforded the appropriate 3-bromo-flavanone. The homogeneous bromo-product in this way obtained on cleavage of hydrogen bromide, yielded 5,7-dimethoxy-6,4'-dioxy flavone.

Demethylation of this latter compound gave scutellarein, the aglycone of one of the glycosides of *Scutellaria Altissima* L., which, from the point of view of structure, proved to be 5,6,7,4′-tetraoxy flavone. The new synthesis unambigously confirmed this structure, earlier presumed by other authors.

СТРОЕНИЕ И НОВЫЙ СИНТЕЗ СКУТЕЛЛАРЕИНА

Г. ЗЕМПЛЕН, Л. ФАРКАШ и Р. РАКУША
(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 11 декабря 1957 г.

Резюме

Авторы провели непосредственное бромирование в хлороформной среде 5,7-диметокси-6,4'-диацетокси-флаванона, одного из промежуточных продуктов синтеза изокартамидина, и получили соответствующий 3-бром-флаванон. Из полученного единого бромистого продукта путем отщепления HBr получили 5,7-диметокси-6,4'-диокси-флавон.

Из данного соединения путем деметилирования получили скутеллареин — аглюкон одного из глюкозидов Scutellaria Altissima L. Строение скутеллареина оказалось равным 5, 6, 7, 4'-тетраокси-флавону. Разработанный авторами синтез в точности подтвердил предполагаемое другими авторами строение данного соединения.

Loránd FARKAS, Budapest, XI. Gellért tér 4.

VARIATION OF VISCOSITY WITH TEMPERATURE OF HIGHLY CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME STRONG ELECTROLYTES

C. V. SURYANARAYANA and V. K. VENKATESAN

(Physico-Chemical Laboratory, Annamalai University, Annamalainagar, S. India)

Received December 19, 1957*

Introduction

For pure liquids variation of viscosity with temperature was best represented by the exponential equation :

$$\eta = Ae^{(B/T)} \tag{1}$$

by DE GUZMAN [1], ARRHENIUS [2], KENDALL [3], RAMAN [4], DUNA [5], FRENKEL [6], SHEPPARD [7] and ANDRADE [8], independently.

EYRING [13, 14] considered the flow of a liquid as a rate process, in so far as it takes place with a definite velocity under given conditions, and applied the theory of absolute reaction rates to the problem of viscosity and derived an exponential equation similar to that of ANDRADE :

$$\eta = A \cdot \exp.(E_{vis}/RT) \tag{2}$$

where E_{vis} is the energy of activation for viscous flow.

These equations, although meant for pure non-associated liquids, have been found to hold good in a number of aqueous solutions by BERL, UMSTATTER and KARRER [9] and by JOSHI and SOLANKI [10]. RAM GOPAL[11] applied the above equation in a few cases to supersaturated aqueous solutions with some success. Our present investigations show how far the above equations hold good with highly concentrated aqueous solutions of KCl, KNO_3, NaCl and $NaNO_3$ from 1,00 molal up to saturation.

Experimental

All solutions were prepared by weighing water and the amount of solute required to make a certain wanted molal concentration. A 100 ml Pyrex beaker was weighed and the process repeated, after adding about 50 ml of water. Exactly the required amount of salt was then measured into the beaker. After gentle stirring of the solution the whole was transferred and kept in a well-stoppered 250 ml Pyrex bottle. This solution was used for finding viscosity and density. All solutions excepting those at saturation were thus made, so that the concentration was independent of volume. All the salts used were of Analar quality.

* Presented May 30, 1958 by Z. G. SZABÓ.

Viscosity measurements were made using an Ostwald viscometer kept in a Gallenkamp b-12210 thermostat provided with a glass tank and giving an accuracy $\pm 0{,}05°$ C. At saturation, viscosity determination required great care and repeated verification. A Pyrex beaker containing the saturated solution, in equilibrium with the undissolved salt, was kept continuously stirred by a mechanical stirrer. After attainment of equilibrium an aliquot amount of the saturated solution was sucked through a tube plugged with cotton wool and attached to a pipette. The pipette itself was kept at the same temperature of the thermostat to avoid crystallisation of the saturated solution. Soon after withdrawing the glass tube stuffed with cotton wool into the pipette was quickly disconnected and the solution was transferred into the viscometer. After sufficient repetitions the whole technique could be easily mastered.

In each case density was determined by using the density bottle the volume of which was ascertained by knowing the weight of water filling it at a known temperature and making use of the exact density of water at the same temperature from Tables given in LANGE [12]. The density of the saturated solution was determined by weighing the volume of solution transferred by a calibrated pipette.

Results obtained are graphically represented.

Table I

NaCl

Concentration:	*Constant B:*	*Constant A:*	E_{vis} $(B \times R)$ *in calories:*
1,00 *M*	761,5	0,002693	1514
1,50	760,0	0,002839	1510
2,00	754,5	0,003125	1500
2,50	756,4	0,003248	1503
3,00	756,0	0,003459	1503
3,50	750,0	0,003798	1490
4,00	756,95	0,003827	1504
4,50	758,45	0,003995	1508
5,00	755,70	0,004368	1502
Satd.	794,20	0,002667	1579

Table II

$NaNO_3$

Concentration:	*Constant B:*	*Constant A:*	E_{vis} $(B \times R)$ *in calories:*
1,00 *M*	708,6	0,003855	1408
2,00	705,9	0,004330	1403
3,00	700,3	0,004887	1392
4,00	705,9	0,005255	1403
5,00	705,9	0,005868	1403
6,00	705,9	0,006492	1403
7,00	714,9	0,006792	1422
8,00	714,9	0,007525	1422
9,00	717,3	0,008212	1426
Satd.	437,0	0,008824	868,6

Table III

KCl

Concentration:	*Constant B:*	*Constant A:*	E_{vis} $(B \times R)$ *in calories:*
1,00 *M*	547,9	0,01205	1089,0
1,50	540,0	0,01290	1074,0
2,00	523,9	0,01469	1041,0
2,50	495,1	0,01842	984,0
3,00	484,5	0,02009	962,7
3,50	466,0	0,02327	926,2
4,00	450,0	0,02662	894,3
4,50	444,8	0,02788	884,1
Satd.	388,8	0,04363	772,7

Table IV

KNO_3

Concentration:	*Constant B:*	*Constant A:*	E_{vis} $(B \times R)$ *in calories:*
1,00 *M*	720,4	0,003319	1432,0
1,50	708,5	0,003671	1408,0
2,00	683,0	0,004498	1357,0
2,50	661,0	0,005376	1314,0
3,00	642,01	0,006303	1277,0
3,50	630,3	0,007044	1252,0
4,00	609,7	0,008395	1212,0
Satd.	260,6	0,125800	518,0

Discussion

Fig. 1 represents plots of log η vs. (1/T) for concentrations of 1, 1,50, 2,0, 2,5, 3,0, 3,50, 4,0, 4,50, 5,0 *M* and saturation for aqueous sodium chloride solutions at temperatures of 30, 35, 40, 45, 50 and 55° C. It is clear that at each concentration the plot is linear. Further all the straight lines are parallel to each other excepting that at saturation, the slope of which is different. The last column in Table I shows $E_{v\,s}$ values at each concentration ranging from 1,0 to 5,0 *M* to be remarkably constant and independent of concentration. The average value of $E_{v\,s}$ from 1,0 to 5,0 *M* is 1,503 k.cals. The E_{vis} for saturated solution is 1,579 k.cals., slightly higher than the rest.

Fig. 2 shows similar plots of log η against (1/T) at concentrations of 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 *M* and saturation for aqueous solutions of sodium nitrate in the temperature range of 30 to 55° C. It is clear from the graph that all the plots are linear and are parallel to each other, excepting

that of the saturated solution. Table II gives E_{vis} values in the last column for different concentrations of sodium nitrate solutions from 1,0 to 9,0 molal to be remarkably constant with an average value of 1,409 k.cals. The E_{vis} value

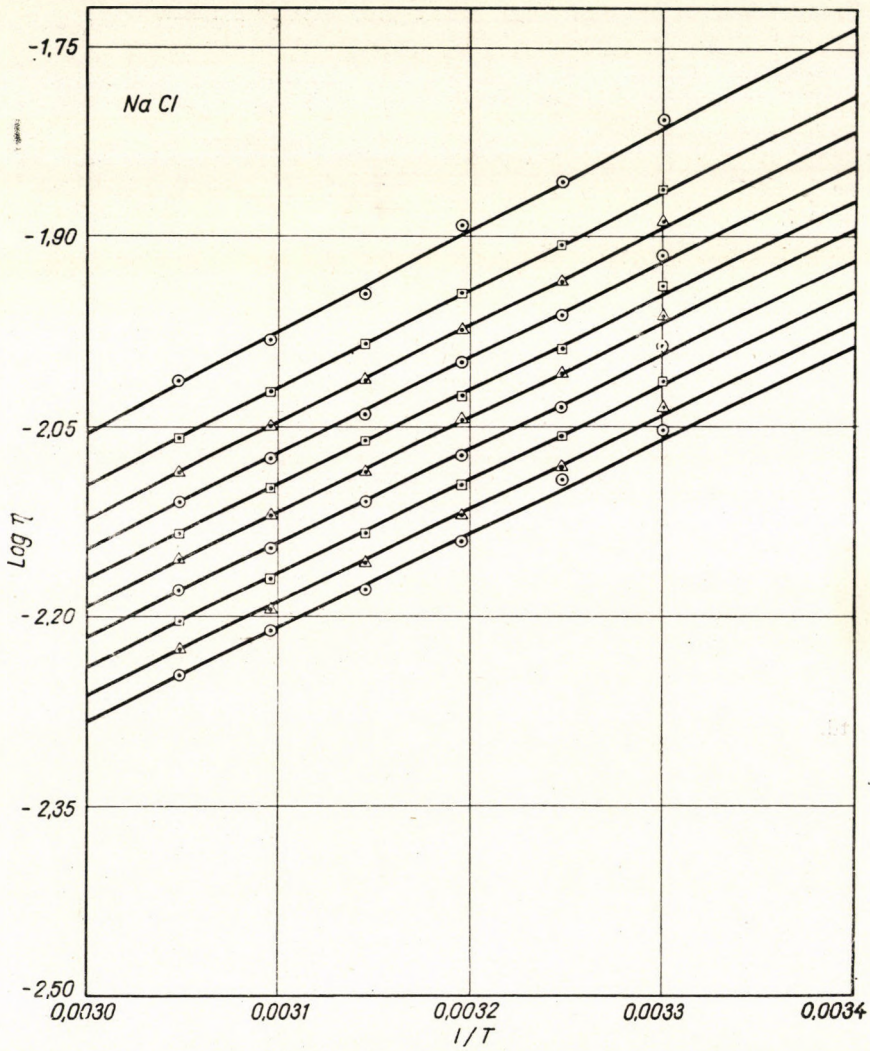


Fig. 1

0,868 k.cals. for saturated solution is quite low compared to those of different concentrations.

Fig. 3 shows plots of log η against (1/T) for potassium chloride solutions at concentrations of 1,0, 1,50, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,50 M and at saturation in the temperature range of 30 to 55° C. Table III shows E_{vis} values in the last

column. Even though all the plots are linear they tend to converge at some region of lower temperatures and the E_{vis} values are quite dependent on the concentration.

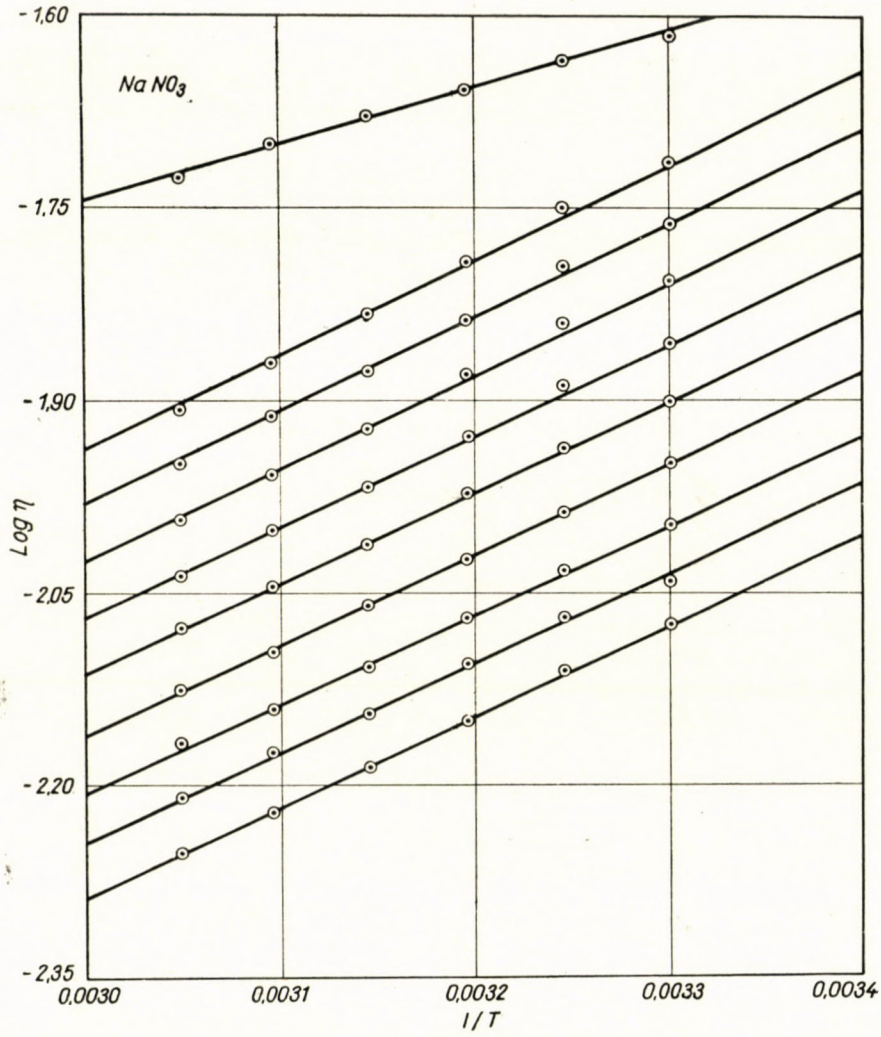


Fig. 2

Fig. 4 shows plots of log η vs. (1/T) for solutions of potassium nitrate at concentrations of 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0 M and saturation. No doubt all the plots are linear but they are not parallel, but tend to converge at a region of lower temperature. It can also be seen from table IV that the E_{vis} values progressively decrease with increasing concentration, and further are dependent on the concentration of potassium nitrate solutions.

The above investigations clearly point out that ANDRADE's equation which was originally intended to be applicable to non-associated liquids does hold good even for electrolyte solutions. The question now arises as to whether

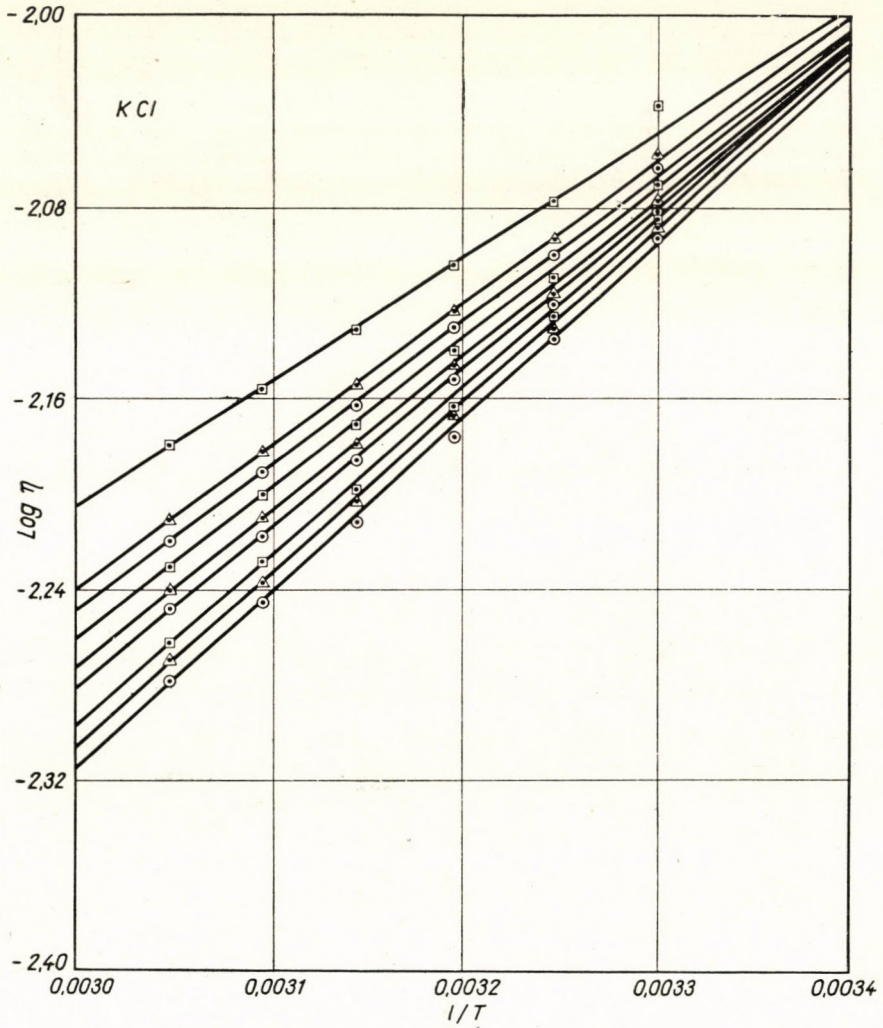


Fig. 3

the presence of solute ions in the solvent does make a difference or not, in so far as the internal structure in the liquid is concerned. ANDRADE [15] made two assumptions in deriving his equation. First he assumed that the arrangement of molecules in the liquid state is very much like that of the solid state, and that the average intermolecular force which acts on a given molecule as the result of the electric field of all neighbouring molecules is very little differ-

ent from the average intermolecular force in the solid state. He states that the essential difference between the liquid and solid state is not the magnitude of the intermolecular force, under which the molecule vibrates, but the ampli-

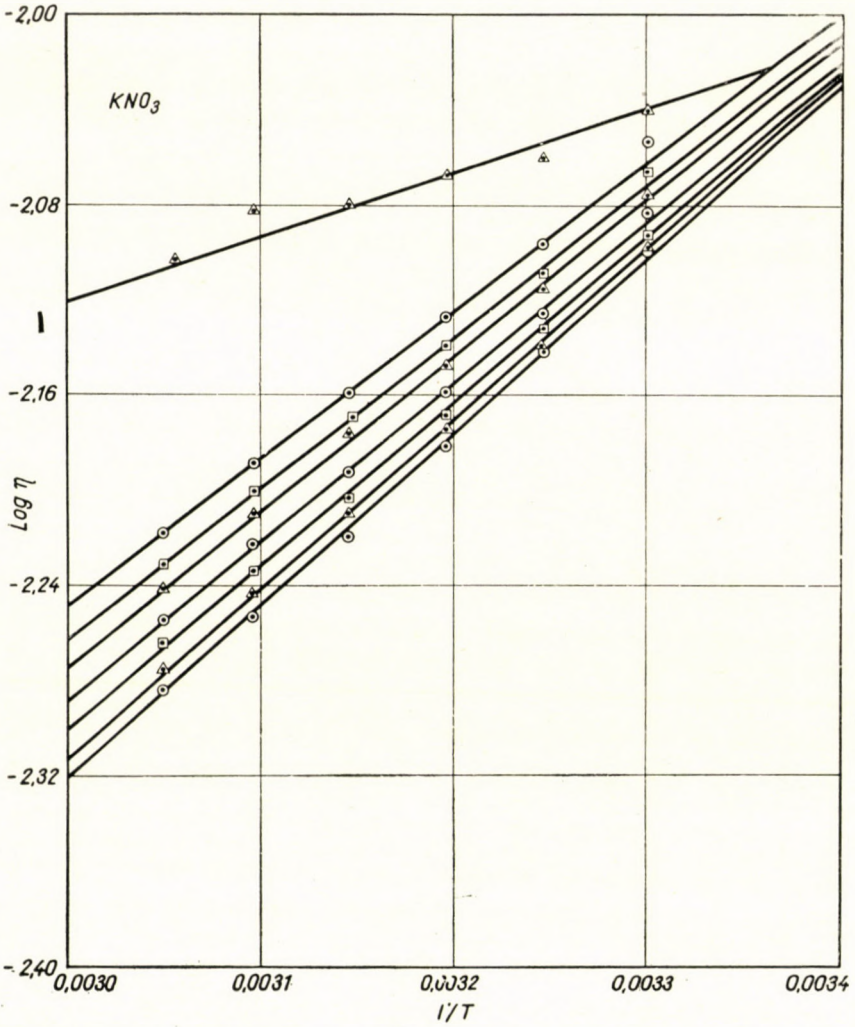


Fig. 4

tude of the motion. He assumes that there is for a liquid molecule a vibration about a slowly displaced equilibrium position, with a frequency which is the same as that of the molecule in the solid state. He makes a second assumption that at every extreme elongation the molecules of one layer come into contact with those of an adjacent layer. At this contact they will, in general, enter into a temperary union, the duration of which does not exceed the very brief

time necessary for the molecules to acquire a common velocity of translation. The duration of this union must be very small compared to the period of vibration and does not involve association. The sharing of velocities between molecules in adjacent layers will introduce viscous forces. RAMAN [4] stressed the essential difference in the manner in which transverse stress is propagated through gases and solids. In the case of gases the momentum is transferred through the diffusion of the molecules between parts of the medium in relative motion which is a relatively slow process. In crystals the stress is transmitted in the form of transverse elastic waves which is an extremely rapid process. He conceives that in a liquid, momentum is transported partly by the first and partly by the second mechanism, and the effective viscosity depends on their relative importance.

If the success of ANDRADE's equation can be ascribed to his view of the liquid state being more similar to the ordered arrangement of the solid crystalline state, its success with fully dissociated aqueous solutions of NaCl, $NaNO_3$, KCl and KNO_3 in highly concentrated solutions, must be ascribed to a greater degree of order of the arrangement of the constituents in the liquid solution. The ions in a salt solution are each surrounded by an "ionic atmosphere" in which there is an excess of ions of opposite sign. This arrangement of ions will diminish their chemical potential, and the effect will increase with increasing salt concentration. A complicating factor in more concentrated solutions is the uncertainty of the extent to which COULOMB's law is valid. When the ions approach close together repulsive forces as well as attractive forces change their magnitude. The greatest difficulty is in the assessment of the magnitude of the forces and a further impossibility of predicting their effect upon the mobility of the ions. These forces must necessarily include polarization forces, quantum mechanical dispersion forces corresponding to the VAN DER WAALS forces in gases and also the discontinuous — mechanical dispersion forces of a purely chemical nature.

In addition we have the theory of FAJANS [16] and BORN [17], according to which solvent molecules are electrostatically attracted by the charged ion as a result of which a larger concentration of water molecules exists in the neighbourhood of an ion, due to the water molecule being polar. One of the results of such electrostriction is the depolymerization of water molecules to different degrees depending on the salt and the concentration. The viscosity of aqueous salt solutions, as measured in an ordinary viscometer, is essentially a measure of the shearing force required to move one layer of solution with respect to another. This shearing force is resisted by the intermolecular attractions which in an electrolytic solution are of two kinds : (a) short range solvent-solvent and ionsolvent forces and (b) the long range COULOMB forces between ions. For a successful theory of viscosity of solutions of strong electrolytes recognition of one single or as few a number as possible of properties of such solutions,

particularly at higher concentrations, whose variation will reflect the combined effect due to hydration, ion-solvent interaction, quantum mechanical forces of dispersion, dielectric constant effect, etc. should be most useful. We believe from a study of various publications on the properties of solutions in the last half century that internal pressure of liquid solutions is such an important single factor which varies due to all the internal forces above mentioned. TAMMANN [18], HEYDWEILLER [19] and several others showed that as the concentration of an electrolytic solution increases, the internal pressure progressively increases and reaches a limit at saturation. Any future viscosity equation which will be universally applicable to liquids as well as solutions of both electrolytes and non-electrolytes with a concentration factor included in it, should be based on considerations of variations of internal pressure in the bulk of the solution with concentration and temperature.

An interesting point brought out in Figures 1—4 is that only for potassium chloride and potassium nitrate solutions tend all the straight lines towards a point of convergence. Potassium chloride and potassium nitrate solutions are known to exhibit negative viscosity. Further, more extensive investigations are planned in order to decide whether the converging tendency of these straight lines has any relation to the phenomenon of negative viscosity.

SUMMARY

The relationship connecting viscosity with temperature, familiarly known as the ANDRADE's equation, applicable originally to non-associated liquids has now been found to apply to highly concentrated aqueous solutions of strong electrolytes KCl, KNO_3, NaCl and $NaNO_3$. The forces that in highly concentrated aqueous solutions of electrolytes come in prominently are briefly pictured. It is believed that in all future theoretical formulations of any equation connecting viscosity with temperature and concentration of solutions of both electrolytes and non-electrolytes, internal pressure should be the main basis.

LITERATURE

1. J. DE GUZMAN : Anales real. soc. espãn. fis. quim., **11,** 353 (1913).
2. S. ARRHENIUS : Medd. Vetenskapsakad. Nobelinst., **3,** (20) (1916).
3. J. KENDALL : J. Am. Chem. Soc. **39,** 1799 (1917).
4. C. V. RAMAN : Nature **1923,** 532.
5. J. S. DUNN : Trans. Faraday Soc. **22,** 401 (1926).
6. J. FRENKEL : Z. Physik **35,** 664 (1926).
7. S. E. SHEPPARD : Nature **125,** 489 (1930).
8. E. N. DA C. ANDRADE : Nature **125,** 309 (1930).
9. BERL, UMSTATTER, KARREL : Z. physik Chem. **152,** 284, (1931).
10. S. S. JOSHI, D. S. SOLANKI : J. Indian Chem. Soc. **17,** 630 (1940).
11. RAM GOPAL : J. Indian Chem. Soc. **30,** 708 (1953).
12. N. A. LANGE: Handbook of Chemistry, (Handbook Publishers, Inc., Sandusky, Ohio) 1949.
13. H. EYRING, J. O. HIRSCHFELDER : J. Phys. Chem. **41,** 249 (1937).
14. R. H. EWELL, H. EYRING : J. Chem. Phys. **5,** 726 (1937).
15. E. N. DA C. ANDRADE : Phil. Mag. **17,** 497, 698 (1934).
16. K. FAJANS : Ber. deut. physik. Ges. **21,** 549, 709 (1919).
17. M. BORN : Z. Physik **1,** 45 (1920) ; Z. Elektrochem. **26,** 401 (1920).
18. G. TAMMANN : physik. Z. Chem. **11,** 676 (1893) ; ibid. **14,** 433 (1894).
19. A. HEYDWEILLER : Z. Physik. **1,** 114 (1899).

ÜBER DIE ÄNDERUNG DER VISKOSITÄT MIT DER TEMPERATUR IN SEHR KONZENTRIERTEN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN VON STARKEN ELEKTROLYTEN

C. V. SURYANARAYANA und V. K. VENKATESAN
(Physikalisch-chemisches Laboratorium der Annamalai Universität, Annamalainagar, Südindien)

Eingegangen am 19. Dezember 1957

Zusammenfassung

Verfasser fanden, daß der als ANDRADE-Gleichung bekannte Zusammenhang zwischen Viskosität und Temperatur von nichtassoziierten Flüssigkeiten auch für sehr konzentrierte wässerige Lösungen einiger starker Elektrolyte (wie KCl, KNO_3, NaCl und $NaNO_3$) anwendbar ist. Es werden ferner die in sehr konzentrierten wässerigen Elektrolytlösungen herrschenden Kräfte besprochen. Nach Ansicht der Verfasser muß man in Zukunft bei der theoretischen Entwicklung jedweder Gleichung, bezüglich des Zusammenhanges der Viskosität und der Temperatur, in Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten den inneren Druck als den wichtigsten Faktor berücksichtigen.

ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ С ТЕМПЕРАТУРОЙ В ОЧЕНЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ц. В. СУРИАНАРАЯНА и В. К. ВЕНКАТЕСАН
(Лаборатория физической химии Аннамальского Университета, г. Аннамалаинагар, Южная Индия)

Поступило 19 декабря 1957 г.

Резюме

О зависимости вязкости от температуры, известной под названием уравнения Андраде, относящегося первоначально к неассоциированным жидкостям, авторы установили, что она применима и к очень концентрированным водным растворам сильных электролитов (KCl, KNO_3, NaCl и $NaNO_3$). В работе кратко останавливаются на силах, господствующих в очень концентрированных водных растворах электролитов. Согласно их мнению, в будущем, при теоретической разработке каждого уравнения, относящегося к зависимости вязкости от температуры в растворах электролитов и неэлектролитов, наиболее важным фактором необходимо считать внутреннее давление.

C. V. SURYANARAYANA, Annamalai University, Annamalainagar, S. India

V. K. VENKATESAN, Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi, India

UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DES CHLORAMPHENICOLS, VI*

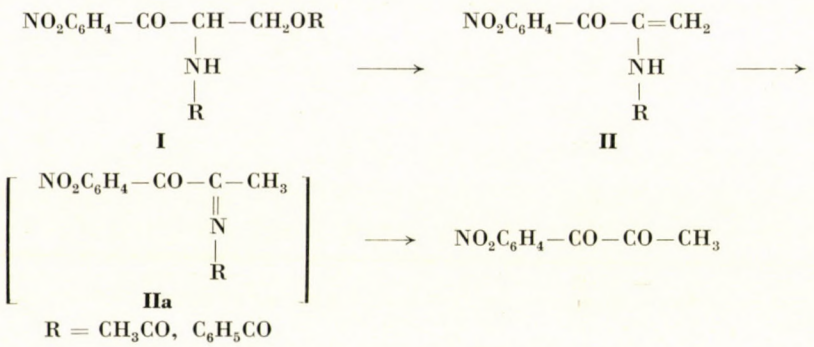
NEBENREAKTION BEI DER REDUKTION NACH MEERWEIN VON 1-p-NITROPHENYL-2-ACETAMIDO-3-OXY-PROPANON-1

A. HAJÓS und J. KOLLONITSCH

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 3. Januar 1958**

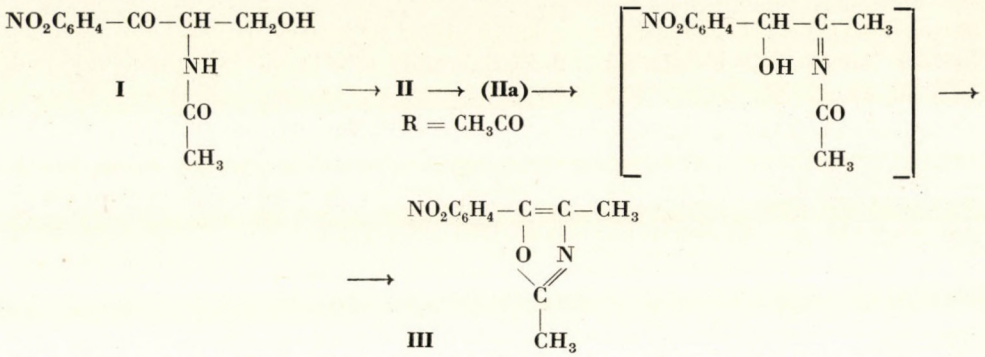
Bei unseren früheren Arbeiten [1] stellten wir fest, daß 2-Acylamido-3-acyloxy-propiophenon-Abkömmlinge infolge basischer Katalysatoren unter Bildung des entsprechenden Akrylophenons eine olefinische Elimination erleiden. Letzteres lagert sich leicht in den Ketimid-Abkömmling um, welcher zum entsprechenden Diketon hydrolysiert werden kann:



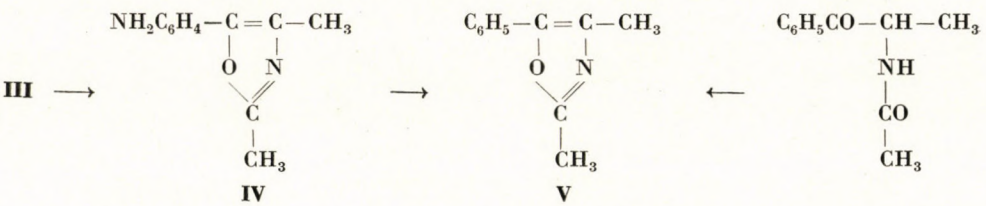
Indem wir die Reduktion nach MEERWEIN mit Aluminiumisopropylat von 1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-3-oxy-propanon-1 (**I**) untersuchten, stellten wir fest, daß sich auch hier derselbe Vorgang als Nebenreaktion abspielt. Die Reduktion nach MEERWEIN von **I** wurde von LONG und TROUTMAN mitgeteilt [2]. Bei der Reaktion bildet sich mit einer Ausbeute von 41% das threo-1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-1,3-propandiol und mit einer Ausbeute von einigen Prozenten das erythro-Isomere. Das als Nebenprodukt anfallende dunkelrote Öl wurde nicht weiter untersucht. Aus diesem Öl konnte nach Behandeln mit Salzsäure ein bei 170° schmelzendes gelbes kristallinisches Produkt isoliert werden, welches aus dem sauern Extrakt durch Einwirkung von Alkalien bei pH 6 ausschied. Von dieser Verbindung konnte nachgewiesen werden, daß sie mit 2,4-Dimethyl-5-p-nitrophenyl-oxazol (**III**) identisch ist, welches sich aus **I** durch den entsprechenden Akrylophenon-Abkömmling (**II**), (R = CH_3CO)

* V. Mitteilung: Acta Chim. Hung. **15**, 175 (1958).
** Vorgelegt von L. VARGHA am 30. Mai 1958.

nach der Umlagerung zum Ketimid (IIa, R = CH_3CO) und Reduktion nach MEERWEIN infolge Wasserabspaltung bildete:



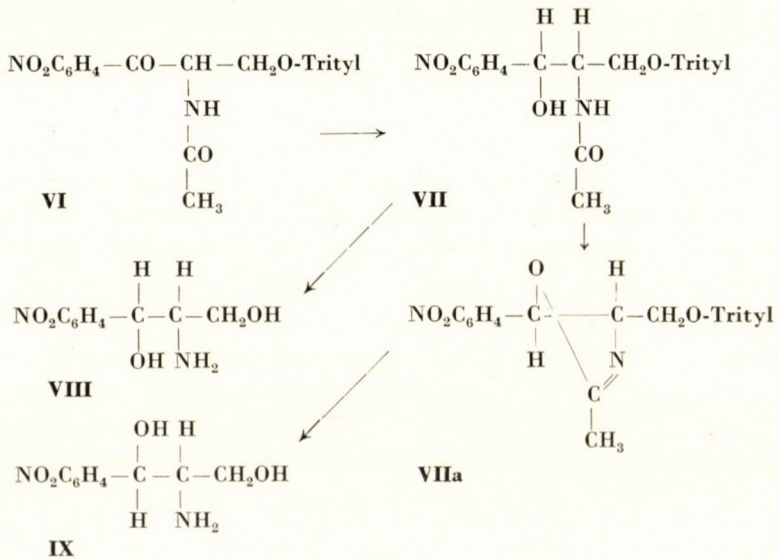
Die Hypothese der Bildung von **III** konnte noch mit einem anderen Beweis unterstützt werden. 1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-propen-2-on-1 (**II**, R = CH_3CO, 1), ergab nach MEERWEIN reduziert auch **III**. ŠORM und Mitarbeiter konnten durch Reduktion nach MEERWEIN aus rac. Dehydro-Chloramphenicol ein analoges Produkt isolieren [3]. Die Struktur der gewonnenen Substanz konnte auf folgende Weise geklärt werden: sie wurde durch katalytische Hydrierung in 2,4-Dimethyl-5-p-aminophenyl-oxazol (**IV**) übergeführt, aus dem durch reduktive Desaminierung das bekannte 2,4-Dimethyl-5-phenyl-oxazol (**V**) gewonnen werden konnte.



Das erhaltene Produkt war in jeder Hinsicht mit der bekannten Verbindung [4] identisch (kann nach der bekannten Methode aus α-Acetamido-propiophenon mit Phosphorpentachlorid hergestellt werden). **III** ergab mit Chromsäure oxydiert p-Nitrobenzoesäure, mit chloroformischer Bromlösung bromiert nahm es äquivalentes Brom auf. Da die hergestellte Bromverbindung beim Oxydieren mit Chromsäure auch p-Nitrobenzoesäure gab, so wurde wahrscheinlich die in 2-, oder 4-Stellung befindliche Methylgruppe bromiert.

Da die 3-Oxy- und 3-Acyloxy-propiophenon-Abkömmlinge [1] leicht zu den vorher beschriebenen Nebenreaktionen neigten, versuchten wir die 3-Alkoxy-Abkömmlinge herzustellen, um sie der Reduktion mit Aluminium-isopropylat zu unterwerfen. Auf einfachste Weise und mit guter Ausbeute

konnte das 1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-3-trityloxy-propanon-1 (**VI**) hergestellt werden, welches mit einer Ausbeute von 90% mit Aluminiumisopropylat reduziert wurde. Bei der Hydrolyse des gebildeten 1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-3-trityloxy-propan-1-ols (**VII**) stellte es sich aber heraus daß das gebildete 1-p-Nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol (**VIII**) die erythro-Konfiguration besaß [5]. So wurde **VII** zuerst mit Thionylchlorid in das 2-Methyl-4-trityloxymethyl-5-p-nitrophenyl-Δ^2-oxazolin (**VIIa**) übergeführt (bei dieser Reaktion vollzieht sich wegen nukleophiler Substitution am C_1 Atom Inversion), welches ohne isoliert zu werden nach der Hydrolyse threo-1-p-Nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol ergab (**IX**).



Beschreibung der Versuche

2,4-Dimethyl-5-p-nitrophenyl-oxazol (III)

a) *Aus der Mutterlauge der Meerwein-Reduktion von* **I**

200 g 1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-3-oxy-propanon-1 (**I**, R = CH_3CO) wurden nach [2] mit Aluminiumisopropylat reduziert; die Mutterlauge des gebildeten 1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-1,3-propandiols wurde zur Trockene eingedampft. Es hinterblieben 113 g eines dunkelroten Öls, welches mit einer Mischung von 400 ml Alkohol und 50 ml konz. Salzsäure 2 Stunden hindurch am Wasserbade im Sieden erhalten wurde. Die gewonnene klare Lösung wurde in Vakuum zur Trockene eingedampft (der Rückstand hatte starken Essigsäuregeruch) und mit 300 ml n-Salzsäure extrahiert. Der Extrakt wurde mit Natronlauge auf pH 6 eingestellt und danach mit 3 × 200 ml Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand betrug 11,5 g Kristalle Schmp.: 169—170°, aus Alkohol umkristallisiert Schmp.: 170—171°.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$ (218). Ber. C 60,55; H 4,59; N 12,84. Gef. C 60,72; H 4,53; N 13,06%.

b) *Aus der Meerwein-Reduktion von 1-p-Nitrophenyl-2-acetamidopropen-2-on-1*

1,56 g **II** (R = CH_3CO) und 3 g Aluminiumisopropylat wurden in 50 ml abs. Isopropylalkohol 3½ Stunden hindurch bei 95° gerührt. Der bei der Reaktion abdestillierte Isopropyl-

alkohol wurde fortlaufend nachgefüllt. Die entstandene Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, der glasige Rückstand mit einer Mischung von 50 ml Alkohol und 5 ml Wasser aufgekocht, das ausgeschiedene Aluminiumhydroxid abfiltriert und mit warmem Alkohol gewaschen. Die vereinigten Mutterlaugen wurden in Vakuum zur Trockene eingedampft, der teilweise kristalline Rückstand (1,33 g) aus 5 ml Alkohol kristallisiert. Ausbeute 0,57 g, Schmp.: 165—168°. Noch einmal aus Alkohol umkristallisiert Schmp.: 169—170°. Es war keine Schmelzpunktdepression mit der in vorangehendem Versuch hergestellten Substanz zu beobachten.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$ (218). Ber. C 60,55; H 4,59; N 12,84. Gef. C 60,26; H 4,31; N 12,60%.

2,4-Dimethyl-5-p-aminophenyl-oxazol (IV)

0,5 g Palladium-Knochenkohlekatalysator wurden in 20 ml abs. Alkohol suspendiert und bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Danach wurden 2,3 g **III**, in 80 ml abs. Alkohol suspendiert, zugegeben und hydriert. Die Substanz nahm in 1,5 Stunden 798 ml n-Wasserstoff auf.

Der Katalysator wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde mit Petroläther abfiltriert: Ausbeute 1,85 g, Schmp.: 105—107°. Die Substanz wurde in 4 ml n-Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Knochenkohle geklärt und mit 1 ml 5n Natronlauge ausgefällt. Es schieden 1,75 g Kristalle aus, Schmp.: 107—108°

$C_{11}H_{12}ON_2$ (188). Ber. N 14,89. Gef. N 14,82%.

2,4-Dimethyl-5-phenyl-oxazol (V)

1,15 g **IV** wurden unter Eiskühlung in einer Mischung von 8,2 ml Hypophosphorigersäure und 8,2 ml Wasser gelöst und danach bei 5° mit der Lösung von 0,4 g Natriumnitrit in 2 ml Wasser unter Rühren versetzt. Eine halbe Stunde hindurch wurde bei 5°, danach 3½ Stunden hindurch bei 20° bis zum Stillstand der Stickstoffentwicklung stehengelassen. Die Lösung wurde mit 10 ml 10n Natronlauge unter Eiskühlung auf Phenolphthalein alkalisch gemacht. Ein braunes Öl schied aus, welches schnell kristallisierte. Ausbeute 0,94 g, Schmp.: 46—47°. Die Substanz wurde in n-Salzsäure gelöst und mit n-Natronlauge ausgefällt, hernach aus Petroläther umkristallisiert, Schmp.: 50—51°.

$C_{11}H_{11}ON$ (173). Ber. N 8,09. Gef. N 8,00%.

Chromsaure Oxydation und Bromieren von III

0,5 g **III** wurden mit einer Mischung von 5 ml Wasser und 3 ml konz. Schwefelsäure mit 1 g Chromsäure bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wurde die Mischung 1 Stunde hindurch am siedenden Wasserbade erwärmt, dann 30 ml Wasser zugegeben. Die ausgeschiedene Substanz wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0,36 g (93%), Schmp.: 236—238°. Sie gab keine Schmelzpunktdepression mit p-Nitrobenzoesäure.

$C_7H_5O_4N$ (167). Ber. N 8,38. Gef. N 8,32%.

0,46 g **III** wurden in 10 ml Chloroform gelöst und mit 3 ml n-Bromlösung versetzt. Beim Stehen schieden nadelartige Kristalle aus, welche abgesaugt und mit Chloroform gewaschen wurden. Ausbeute 0,18 g, Schmp.: 239—241° (Zersetzung). Aus Alkohol umkristallisiert Schmp.: 244—245° (Zersetzung). Aus der Mutterlauge konnten noch weitere 0,41 g, etwas schlechter schmelzende Bromverbindung isoliert werden.

$C_{11}H_9O_3N_2Br$ (297). Ber. Br 26,94. Gef. Br 26,40%.

0,5 obiger Bromverbindung wurden in 5 ml Wasser und 3 ml konz. Schwefelsäure mit 1 g Chromsäure wie **III** oxydiert. Starke Bromentwicklung konnte beobachtet werden. 30 ml Wasser wurden zur Mischung gegeben und die ausgeschiedenen Kristalle abfiltiert. Ausbeute 0,23 g (82%), Schmp.: 235—238°. Keine Schmelzpunktdepression mit p-Nitrobenzoesäure.

$C_7H_5O_4N$ (167). Ber. N 8,38. Gef. N 8,35%.

1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-3-trityloxy-propanon-1(VI)

1,0 g **I** wurde in 6 ml abs. Pyridin gelöst und mit 2,4 g Tritylchlorid versetzt. Die Mischung wurde unter zeitweisem Umschwänken 4 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Inzwischen schieden farblose Kristalle aus. Die Ausscheidung wurde durch Zugabe von 50 ml Eiswasser vervollständigt, der kristalline Niederschlag abfiltiert und das aus dem Tritylchloridüberschuß gebildete Triphenylcarbinol durch Auskochen mit 50 ml Alkohol entfernt. Ausbeute 1,6 g (82%), Schmp.: 205—206°.

$C_{33}H_{26}O_5N_2$ (494). Ber. C 72,88; H 5,26; N 5,67. Gef. C 72,72; H 5,42; N 5,62%.

Erythro-1-p-nitrophenyl-2-acetamido-3-trityloxy-propan-1-ol (VII)

4,94 g **VI** und 5 g Aluminiumisopropylat wurden in 80 ml abs. Isopropylalkohol 5 Stunden hindurch im Sieden erhalten. Bis zur negativen Acetonreaktion wurden jede Stunde 5 ml Isopropylalkohol abdestilliert und ebensoviel nachgefüllt. Die vierte Fraktion war auf Aceton schon negativ. Die Mischung wurde aufgekocht, 12 ml Wasser zugegeben, das ausgeschiedene Aluminiumhydroxid abfiltriert und mit 3 × 30 ml 90%igem, wäßrigen Isopropylalkohol heiß extrahiert. Die Extrakte wurden eingedampft und mit Äther abfiltriert. Ausbeute 4,71 g, Schmp. : 198—199°. Mit 30 ml abs. Alkohol ausgekocht 4,48 g, Schmp. : 203—204° (90% der Theorie).

$C_{31}H_{28}O_5N_2$ (496). Ber. C 72,58 ; H 5,65 ; N 5,65. Gef. C 72,72 ; H 5,69 ; N 5,54%.

Erythro-1-p-nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol (VIII)

0,2 g **VII** wurden mit 2 ml 5%iger Salzsäure 2 Stunden hindurch am Ölbade von 115° gekocht und nach Eiskühlung abfiltriert. Es schieden 0,09 g Triphenylcarbinol aus (85% der Theorie), Schmp. : 157—158°. Die Mutterlauge wurde mit 1 ml 5n Natronlauge alkalisch gemacht und mit 3 × 10 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum eingedampft, der ölige Rückstand (0,08 g) aus 0,5 ml Essigester kristallisiert. Ausbeute 0,05 g (58,5%), Schmp. : 108—109°. Die Substanz gab keine Schmelzpunktdepression mit nach [5] hergestelltem **VIII**.

$C_9H_{12}O_4N_2$ (212). Ber. C 50,94 ; H 5,68 ; N 13,21. Gef. C 50,97 ; H 5,64 ; N 13,36%.

Threo-1-p-nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol (IX)

1 g **VII** wurde mit 4 ml Thionylchlorid eine Stunde hindurch bei Zimmertemperatur gerührt, danach die gewonnene Lösung mit 8 ml Wasser unter Eiskühlung versetzt und 3 Stunden lang am siedenden Wasserbade hydrolysiert. Nach Eiskühlung schieden 0,51 g Diphenylcarbinol aus, Schmp. : 157—159°. Die Mutterlauge wurde mit 2 × 10 ml Essigester ausgeschüttelt, mit 5 ml 10n Natronlauge alkalisch gemacht und von neuem mit 3 × 10 ml Essigester ausgeschüttelt. Rückstand der vereinigten alkalischen Extrakte waren 0,4 g ölige Kristalle. Sie wurden aus 3 ml Essigester umkristallisiert. Ausbeute 0,28 g (65%), Schmp. : 138—140°. Keine Schmelzpunktdepression mit nach [2] hergestelltem **IX**.

$C_9H_{12}O_4N_2$ (212). Ber. C 50,94 ; H 5,68 ; N 13,21. Gef. C 50,92 ; H 5,70 ; N 13,15%.

Wir danken Dr. L. Szabó für die Anfertigung der Mikroanalysen und I. Tóth für die technische Hilfe.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Reduktion von 1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-3-oxy-propanon-1 (**I**, R = CH_3CO) mit Aluminiumisopropylat nach Meerwein konnte als Reaktionsprodukt neben threo- und erythro-1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-1,3-propandiol auch 2,4-Dimethyl-5-p-nitrophenyl-oxazol (**III**) nachgewiesen werden. Die Struktur von **III** wurde durch die Überführung in das bekannte 2,4-Dimethyl-5-phenyl-oxazol (**V**) bewiesen. Obige Nebenreaktion kann durch Verwendung einer Schutzgruppe bei der freien 3-Hydroxyl-Gruppe vermieden werden. So entsteht aus dem 1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-3-trityloxy-propanon-1 (**VI**) das erythro-1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-3-trityloxy-propanol-1 (**VII**) bei einer Ausbeute von 90%.

LITERATUR

1. J. Kollonitsch, A. Hajós : Acta Chim. Hung. **8**, 271 (1955).
2. L. M. Long, H. D. Troutmann : J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2475 (1949).
3. J. Sicher, M. Svoboda, J. Farkas, F. Šorm : Collection Czechoslov. Chem. Communs. **19**, 317 (1954).
4. M. Bachstez : Ber. **47**, 3166 (1914).
5. J. Controulis, M. C. Rebstock, H. M. Crooks : J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2467 (1949).

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF CHLORAMPHENICOL, VI.

A side-reaction at the Meerwein reduction of 1-p-nitrophenyl-2-acetamido-3-oxy-propanone-1

A. HAJÓS and J. KOLLONITSCH
(Institute for Research of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received January 3, 1958

SUMMARY

The MEERWEIN reduction of 1-p-nitrophenyl-2-acetamido-3-oxy-propanone-1 (I, R = = CH_3CO) by aluminium isopropylate affords threo and erythro 1-p-nitrophenyl-2-acetamido-1-3-propanediol and, as by-product, 2-4-dimethyl-5-p-nitrophenyl-oxazole (III). The structure of III was proved by converting it into the known 2-4-dimethyl-5-phenyl-oxazole (V). The described side-reaction can be avoided by protecting the free 3-hydroxyl group. Thus, erythro 1-p-nitrophenyl-2-acetamido-3-trityloxy-propanol-1 can be prepared with a yield of 90%, by reducing 1-p-nitrophenyl-2-acetamido-3-trityloxy-propanone-1 (VI).

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СВЯЗИ С ХЛОРАМФЕНИКОЛОМ, VI.

Побочная реакция при восстановлении 1-п-нитрофенил-2-ацетамидо-3-окси-пропанона-1 по Мервейну

А. ХАЙОШ и Я. КОЛЛОНИЧ
(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 3 января 1958 г.

Резюме

При восстановлении по Мервейну 1-п-нитрофенил-2-ацетамидо-3-окси-пропанона-1 образуется трео- и эритро-1-п-нитрофенил-2-ацетамидо-1,3-пропандиола, в качестве же побочного продукта образуется 2,4-диметил-5-п-нитрофенил-оксазол. Авторы подтвердили строение данного соединения таким образом, что превратили его в известный из литературы 2,4-диметил-5-фенил-оксазол. Относительно механизма образования этого соединения они высказывают несколько предположений. Указанную побочную реакцию им удалось обойти путем защиты свободной гидроксильной группировки тритиловой группировкой. В этом случае образовался с 90%-ым выходом эритро-1-п-нитрофенил-2-ацетамидо-3-тритилокси-пропанол-1.

Andor HAJÓS, Budapest, VII. Rottenbiller u. 26.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1958. IV. 21. — Terjedelem: 8,75 (A/5) ív, 47 ábra, 1 melléklet

Akadémiai Nyomda, Budapest, Gerlóczy u. 2. — 45437/58 — Felelős vezető: Bernát György

INDEX

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

I. Gyenes, A. Mizsei and L. Szabó: Colour Tests and Determination of Noradrenalone Hydrochloride in Non-aqueous Medium in the Presence of Adrenalone Hydrochloride 389

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY

T. Erdey-Grúz und L. Majthényi: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, II. Überführungszahlen von HCl, KOH, KF und KCl in Gemischen aus Wasser und Methanol bei Temperaturen von 5 bzw. 25 °C 417
C. V. Suryanarayana and V. K. Venkatesan: Variation of Viscosity with Temperature of Highly Concentrated Aqueous Solutions of Some Strong Electrolytes 451

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

Gy. Gál and E. Krasznai: Stability of Halogen Aluminium Alcoholates 369
K. Tettamanti and A. Uskert: Extraction Methods Using an Immobilized Phase. Part I. Immobilization of the Aqueous Phase with Regenerated Cellulose 379
L. Toldy: Über Untersuchungen mit Tomatidin
I. Einige Reaktionen der Seitenkette 403
II. Steroidsynthesen mit Tomatidin als Ausgangsmaterial 411
D. Beke, K. Harsányi und D. Korbonits: Eine neue Isochinolinringschluss-Reaktion, II. Eine neue Synthese und einige chemische Umsetzungen des Norkotarnins 439
†G. Zemplén, L. Farkas und R. Rakusa: Über die Struktur und eine neue Synthese d es Scutellareins 445
A. Hajós und J. Kollonitsch: Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols, VI. Nebenreaktion bei der Reduktion nach Meerwein von 1-p-Nitrophenyl-2-acetamido-3-oxy-propanon-1 461

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

И. Дьенеш, А. Мижеи и *Л. Сабо:* Цветная реакция и определение хлоргидрата ноадреналина в безводной среде в присутствии хлоргидрата адреналона 389

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Эрдеи-Груз и *Л. Майтеньи:* О механизме движения ионов водорода и гидрокисля, II. Числа переноса HCl, KOH, KF и KCl в смесях метиловый спирт-вода при 5 и 25° C 417
Ц. В. Сурианараяна и *В. К. Венкатесан:* Изменение вязкости с температурой в очень концентрированных растворах некоторых сильных электролитов .. 451

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Дь. Гал и *Э. Краснаи:* Стабильность галоидоалкоголятов алюминия 369
К. Теттаманти и *А. Ушкерт:* Экстракционные операции с неподвижной фазой, I. Закрепление водной фазы регенерированной целлюлозой 379
Л. Тольди: Исследования с томатидином
I. Несколько реакции боковой цепи..... 403
II. Стероидные синтезы исходящие из томатидина 411
Д. Беке, К. Харшани и *Д. Корбонич:* Новая реакция замыкания изохинолинового кольца, II. Новый синтез и химические превращения норкотарнина (6,7-метилендиокси-8-метокси-3,4-дигидроизохинолина) 439
† *Г. Земплен, Л. Фаркаш* и *Р. Ракуша:* Строение и новый синтез скутеллареина ... 445
А. Хайош и *Я. Коллонич:* Синтетические исследования в связи с хлорамфениколом, VI. Побочная реакция при восстановлении 1-п-нитрофенил-2-ацетамидо-3-окси-пропанона-1 по мервейну 461

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

The Acta Chimica appear in parts of varying size, making up volumes.

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., Népköztársaság 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 volumes.

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., Népköztársaság 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. Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

27,— Ft