

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY, T. ERDEY-GRÚZ,
G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, A. GERECS, GY. HARDY,
Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, S. LENGYEL, K. POLINSZKY,
J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, F. TUDÓS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÚRÓS

TOMUS 32.

FASCICULUS 1.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1962

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSÚRÓS 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, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza. A kéziratok elkészítésére vonatkozó „Tájékoztató”-t a szerkesztőség kívánatra díjmentesen elküldi az érdeklődőknek.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető a belföld számára az „Akadémiai Kiadó”-nál (Budapest V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-46), a külföld számára pedig a „Kultúra” Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest I., Fő utca 32. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy annak külföldi képviselőinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Vier Hefte bilden einen Band. Jährlich erscheinen 4 Bände.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Chimic

Budapest 502, Postafiók 24.

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

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

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY,
T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS,
GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, S. LENGYEL,
K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, F. TUDÓS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÚRÖS

TOMUS 32.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1962

ACTA CHIM. HUNG.

INDEX

Tomus 32.

Fasc. 1. 2. VIII. 1962

Fasc. 2. 30. VIII. 1962

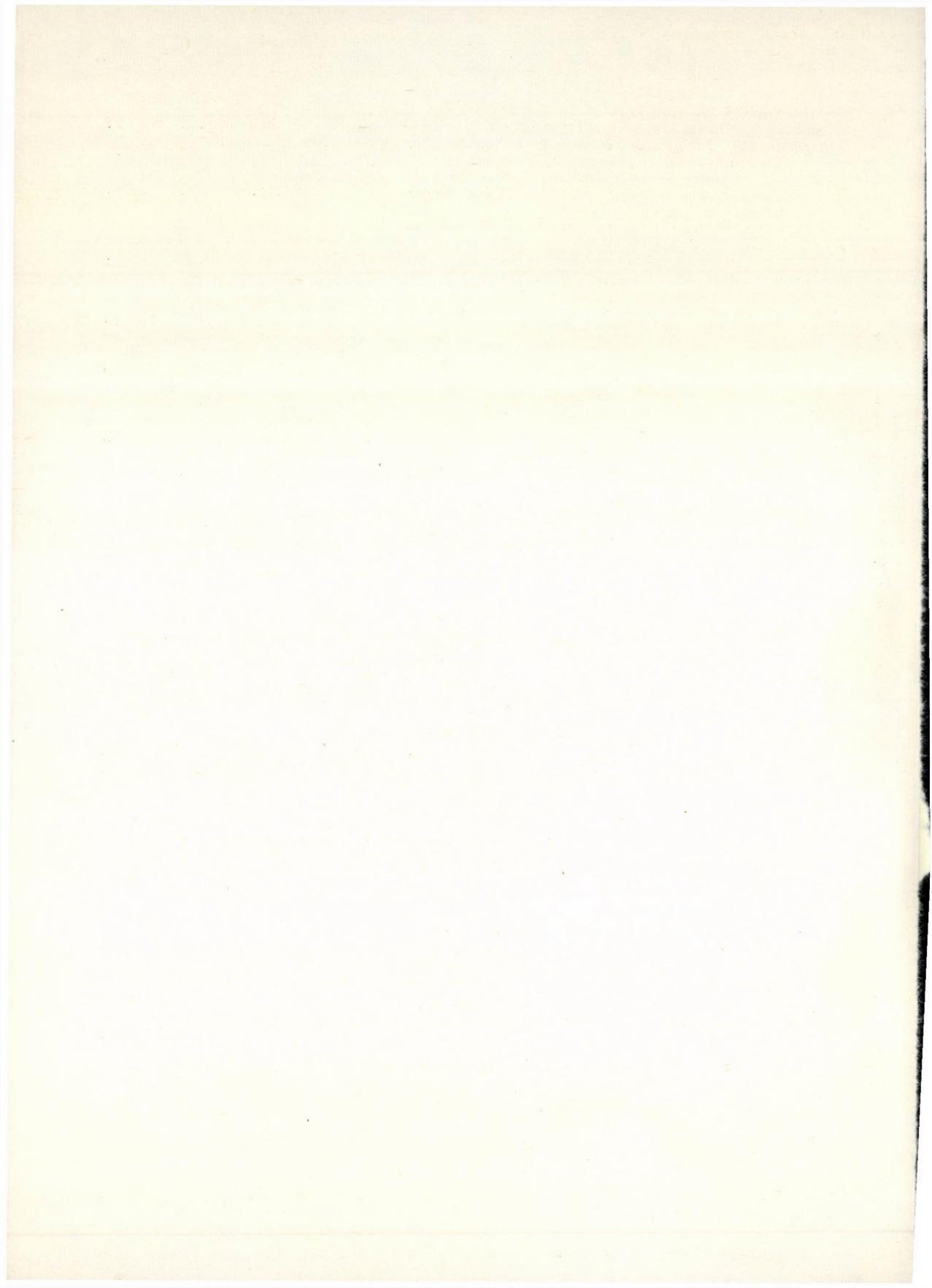
Fasc. 3. 15. IX. 1962

Fasc. 4. 25. IX. 1962

Алимарин, И. П. и Фадеева, В. И.: Применение ароматических фосфоновых кислот для определения редких элементов. — (ALIMARIN, I. P. and FADEEVA, V. I.: Use of Aromatic Phosphonic Acids for the Determination of Rare Elements) .	171
ALMÁSSY, GY., ZÁDOR, GY., ANTAL, I., BAROSS-PAPP, L. und KOTSIS, E.: Katalytischer Aufschluss von calcium- und magnesiumhaltigen unlöslichen Substanzen mittels Ionenaustauschharze	255
ANTAL, I. s. ALMÁSSY, GY., BABOS, B. s. NÁDASY, M., BAROSS-PAPP, L. s. ALMÁSSY, GY. BADOZ—LAMBLING, J. et SATO, M.: Voltammétrie dans le tetrahydrofuranne anhydre. Étude du comportement de différentes électrodes: platine, mercure, argent	191
BARTELS, U. s. PHILIPP, B. BECK, M. T. and CSISZÁR, B.: Stability of Amino-polycarboxylic Acid—Hydrogen Peroxide Mixed Complexes. I. Stability of the Complex Iron (III)—1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic Acid—Hydrogen Peroxide	1
BERNÁTH, G. und OGNJANOV, I.: Über die Inhaltstoffe der <i>Salsola kali</i>	467
Book Reviews	129
Божевольнов, Е. А., Серебрякова, Г. В., Янишевская, В. М. и Крейнгольд, С. У.: Применение люминесцентного анализа для определения неорганических примесей. — (BOZHEVOL'NOV, E. A., SEREBRYAKOVA, G. V., YANISHEVSKAYA, V. M. and KREYNGOL'D, S. U.: Application of Luminescent Analysis to the Determination of Inorganic Compounds)	199
Buchbesprechungen	129
BUDEŠIŇSKÝ, B.: Beitrag zur Theorie der Auswahl von analytischen Säure-Basen-Reaktionen	29
BUHL, F. s. GREGOROWICZ, Z. BUKOVECZ, M. s. GERECS, Á. CHARLOT, G.: Quelques exemples du role des réactions chimiques en solution dans le développement de la chimie analytique	271
COURTOT-COUPÉZ, J.: Étude voltammétrique des systèmes oxydo-réducteurs de l'eau à une électrode de platine platiné ou poli. Applications à divers titrages acidimétriques	207
CSÁSZÁR, J.: Über bis-Ni(II)-salicylaldoxim	343
CSÁSZÁR, J.: Über 8-OH-Chinolin-Metallkomplexe	437
CSÁSZÁR, J. und FÜGEDI, K.: Über das Absorptionsspektrum der Übergangsmetallkomplexe einiger Mono- und Dioxime	451
CSISZÁR, B. s. BECK, M. T. DÉDEK, V. s. SVOBODA, V. DÉVAY, J. s. ERDEY-GRÚZ, T. DOBÓ, J. und FRIESE, K.: Beitrag zur strahlenchemischen Polymerisation von Cetylmethylacrylat (Kurzmittteilung)	253
Дунаевская, К. А. см. Дзиомко, В. М. DUNAIEVSKAYA, K. A. s. DZIOMKO, V. M. DUVAL, C.: Emploi de la thermogravimétrie et de la spectrophotométrie infrarouge pour suivre les réactions à l'état solide	281

Дзюмко, В. И. и Дунаевская, К. А.: Высокоизбирательные реагенты в ряду мультидентатных хелатов. — (DZIOMKO, V. M. and DUNAEVSKAYA, K. A.: Highly Selective Reagents Among Multidentate Chelating Agents)	223
Дятлова, Н. М. см. Ластовский, Р. П.	
DYATLOVA, N. M. s. LASTOVSKII, R. P.	
ERDEY, L., RÁDY, Gy. und GIMESI, O.: Analyse bleihaltiger Silberlegierungen	151
ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J. und SZEGEDI, R.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, IV. Wirkung eines Wechselstroms auf die Korrosion des Metallpaares Hg—Zn im Falle eines kathodengesteuerten Vorganges	355
ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, Gy. und MÉSZÁROS, L.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, V. Berechnung der durch Wechselstrom an der Quecksilberkathode verursachten Überspannungsänderung	363
Фадеева, В. И. см. Алимарин, И. П.	
FADEEVA, V. I. s. ALIMARIN, I. P.	
FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Polyoxychromone, III. Eine neue Synthese des Isoirigenins	103
FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Über die Ringisomerisationen der Isoflavone, III. Synthese des 3'-Methylisoirigenins und des 7,3'-Dimethylirigenins	109
FRIESE, K. s. DOBÓ, J.	
FÜGEDI, K. s. CSÁSZÁR, J.	
GERECS, Á., SOMOGYI, L. und BUKOVECZ, M.: Über das D-Mannose-2,4-dinitro-phenylhydrazon	371
GIBER, J. s. LENGYEL, S.	
GIMESI, O. s. ERDEY, L.	
GLABISZ, U. s. MINCZEWSKI, J.	
GREGOROWICZ, Z. und BUHL, F.: Neue Anwendungen von Redoxindikatoren in der indirekten Anionenanalyse	145
HANIC, F.: Die Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$	305
HANIC, F., MATIAŠOVSKY, K., STEMPELOVÁ, D., MALINOVSKY, M.: Die Kristallstruktur von AlF_3	309
HORÁNYI, Gy. s. ERDEY-GRÚZ, T.	
HORVÁTH, A. s. NÁDASY, M.	
JASKÓLSKA, H. and MINCZEWSKI, J.: Determination of Gallium and Indium by the Neutron Activation Method	9
JESENÁK, V. und TÖLGYESSY, J.: Über einige theoretische Fragen der radiometrischen Titration	397
KALVODA, R.: Neue Anwendungsmöglichkeiten der oszillographischen Polarographie	293
KASZTREINER, E. and VARGHA, L.: Methadone Analogues Containing the Xanthene Skeleton, I. Preparation of the Starting Materials and 9-(β -dimethylaminoethyl)-9-propionylxanthene	473
Колпакова, И. Д. см. Ластовский, Р. П.	
KOLPAKOVA, I. D. s. LASTOVSKII, R. P.	
KÖRMENDY, K. und VOLFORD, J.: Das Alkali-Einwirkungsprodukt des N-Bromäthylphthalimids	115
KÖRMENDY, K. und VOLFORD, J.: Über Reaktionen in Polyaminsynthesen mit Phthaliminoalkylhaloiden, II. Die Phthalamidinbildung	121
Крейнгольд, С. У. см. Божевольнов, Е. А.	
KREYNGOL'D, S. U. s. BOZHEVOL'NOV, E. A.	
Ластовский, Р. П., Дятлова, Н. М., Колпакова, И. Д., Темкина, В. Я. и Лаврова, О. Ю.: Новые комплексоны и возможности их применения в аналитической химии. — (LASTOVSKII, R. P., DYATLOVA, N. M., KOLPAKOVA, I. D., TEMKINA, V. YA. and LAVROVA, O. YU.: New Complexones and Their Applicability to Determinations in Analytical Chemistry)	229
Лаврова, О. Ю. см. Ластовский, Р. П.	
LAVROVA, O. YU. s. LASTOVSKII, R. P.	
LENGYEL, S. and GIBER, J.: Theory of the Influence of Silver Halide on the Electromotive Force of Galvanic Concentration Cells with Silver Halide Second Class Electrodes	235
LENGYEL, S., GIBER, J. and TAMÁS, J.: Determination of Ionic Mobilities in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions of Different Concentration at Various Temperatures	429
MÁRTA, F. s. SZABÓ, Z. G.	
MINCZEWSKI, J. und GLABISZ, U.: Das Chlorit als Oxydationsmittel in der Maßanalyse. Die Wirkung von Natriumchlorit als Oxydationsmittel. Bestimmung von Jodiden	133
MINCZEWSKI, J. s. JASKÓLSKA, H.	

MINENKO, A. s. RÖLLING, H. E.	
MÓRITZ, P.: On the Approximate Calculation of Critical Temperatures of Liquids	97
Надаши, М., Уйхиоу, А., Бабош, Б. и Хорват, А.: Производственное исследование по получению и нарушению эмульсии смолы-воды. — (NÁDASY, M., UJHIDY, A., BABOS, B. and HORVÁTH, A.: Verfahrenstechnische Untersuchung der Herstellung und Zerlegung einer Teer-Wasser-Emulsion)	377
OGNJANOV, I. s. BERNÁTH, G.	
PÁLYI, GY., PÉTER, F. and SZEBERÉNYI, I.: Polarographic Investigation of Xanthenetype Phthalein Derivatives, I. Reduction of the Quinoidal and Lacto Form of 3,6-Di-(diethylamino)-9-(2'-carboxyphenyl)-xanthidrol (Rhodamine B)	387
PÉTER, F. s. PÁLYI, GY.	
PETHŐ, Á. s. SCHAY, G.	
PHILIPP, B. und BARTELS, U.: Systematische Untersuchungen zur Titration von Doppelbindungen in Acrylderivaten	19
PLŠKO, E.: Über die Genauigkeit mikrophotometrischer Messungen von Spektrallinien	419
RÁDY, GY. s. ERDEY, L.	
Речензии книг	129
RÖLLIG, H., TROMMER, E. und MINENKO, A.: Beiträge zur Analytik von Kernspaltstoffen	159
Рябчиков, Д. И.: Комплексные соединения рения и их применение в анализе. — (RYABCHIKOV, D. I.: Complex Compounds of Rhenium and Their Application in Analysis)	183
SATO, M. s. BADOZ-LAMBLING, J.	
SCHAY, G. and PETHŐ, Á.: Über die mathematischen Grundlagen der Stöchiometrie	59
Серебрякова, Г. В. см. Божевольнов, Е. А.	
SEREBRYAKOVA, G. V. s. BOZHEVOL'NOV, E. A.	
SOMOGYI, L. s. GERECS, Á.	
SVOBODA, V. und DĚDEK, V.: Spektrochemische Analyse radioaktiver Substanzen, I. Messungen in Wechselstrombogen	407
SZABÓ, Z. G. and MÁRTA, F.: Effect of Nitric Oxide on the Thermal Decomposition of Propionaldehyde, II. Thermal Decomposition of Propionaldehyde in Presence of Nitric Oxide	69
SZABÓ, Z. G. and MÁRTA, F.: Effect of Nitric Oxide on the Thermal Decomposition of Propionaldehyde, III. Mechanism of the Effect of Nitric Oxide in the Thermal Decomposition of Propionaldehyde	81
SZEBERÉNYI, I. s. PÁLYI, GY.	
SZEGEDI, R. s. ERDEY-GRÚZ, T.	
TAMÁS, J. s. LENGYEL, S.	
Темкина, В. Я. см. Ластовский, Р. П.	
TEMKINA, V. YA. s. LASTOVSKII, R. P.	
THILLIEZ, G.: Dosage de l'or dans les minerais pauvres	315
TÓTH, J.: Gas-(Dampf-)adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivität, III.	39
TÖLGYESSY, J. s. JESENÁK V.	
TROMMER, E. s. RÖLLING, H. E.	
Тюдѣш, Ф. и Турчани, Б.: Органические молекулярные соединения, I. Кристаллические молекулярные соединения 1,4-хинонов с пиреном (предварительное сообщение). — (TÜDŐS, F. und TURCSÁNYI, B.: Organische Molekülverbindungen, I. Die kristallinen Molekülverbindungen des Pyrens mit 1,4-Chinonen. Vorläufige Mitteilung)	375
TURCSÁNYI, B. s. TÜDŐS, F.	
UJHIDY, A. s. NÁDASY, M.	
VAJASDY, I. s. ERDEY-GRÚZ, T.	
VÁRADY, J. s. FARKAS, L.	
VARCHA, L. s. KASZTREINER, E.	
VOLFORD, J. s. KÖRMENDY, K.	
Вороблев, В.: Одновременное определение м- и п-крезолов методом хроматографии на бумаге. — (VOROV'EV, V.: Simultaneous Determination of m- and p-Cresol by a Paper Chromatographic Method)	337
ZÁDOR, GY. s. ALMÁSSY, GY.	
Золотов, Ю. А.: Экстракция хелатных соединений и координационное число центрального атома. — (ZOLOTOV, YU. A.: Extraction of Chelate Compounds and the Coordination Number of the Central Atom)	327
Янишевская, В. М. см. Божевольнов, Е. А.	
YANISHEVSKAYA, V. M. s. BOZHEVOL'NOV, E. A.	



STABILITY OF AMINO-POLYCARBOXYLIC ACID— HYDROGEN PEROXIDE MIXED COMPLEXES, I.

STABILITY OF THE COMPLEX IRON(III)—1,2-DIAMINOCYCLOHEXANE
TETRAACETIC ACID—HYDROGEN PEROXIDE

M. T. BECK and B. CSISZÁR

(*Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, Szeged, Hungary,
and Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Kossuth University, Debrecen*)

Received September 2, 1960

It is well known that there are some amino-polycarboxylic acid—metal complexes, which form an even more stable complex with hydrogen peroxide. Of these, the complex Fe(III)—ethylenediaminetetraacetic acid—H₂O₂ was the most thoroughly investigated [1, 2, 3]. The stability constant of the mixed complex was also determined by RINGBOM and coworkers. This was possible, because in weak alkaline medium the mixed complex has an intensive violet colour, in contrast to the almost colourless Fe(III)—EDTA complex. From the pH dependence of the following equilibrium-constant"

$$K = \frac{[\text{Fe-EDTA-H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe-EDTA}][\text{H}_2\text{O}_2]}$$

it was concluded, that in the formation of the complex the perhydroxyl ion was effective and not the non-dissociated hydrogen peroxide. According to this, the real stability constant can be defined as follows:

$$K' = \frac{[\text{Fe-EDTA-H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe-EDTA}][\text{HO}_2^-]}$$

In the course of our experiments the stability constant of the mixed complex Fe(III)—1,2 diaminocyclohexane tetraacetic acid—H₂O₂ was determined by a method modified by us. For the sake of comparison some experiments were also carried out with the corresponding EDTA complex.

Experimental

Materials. 1.092 · 10⁻² mole/l iron(III) perchlorate solution, obtained from self-made twice crystallized iron(III) perchlorate. The solution was iodometrically standardized.

1.00 · 10⁻² mole/l 1.2 diaminocyclohexane tetraacetic acid (CHENTA) solution, prepared from Geigy c. p. substance by titration, adding NaOH in an amount needed for total dissolution.

2.273 · 10⁻² mole/l hydrogen peroxide solution, prepared from Merck c. p. substance. The solution was permanganometrically standardized.

1.0 mole/l potassium hydroxide.

Instruments. The light-adsorption of the solutions was determined with a Pulfrich photometer, applying a S 57 filter.

The determination of pH was carried out with an Adsul apparatus, with saturated calomel and glass electrodes.

The measurements were performed so that a weakly acidified solution, containing iron(III) perchlorate, CHENTA and hydrogenhyperoxide was introduced into a glass cuvette with planparallel walls of 3.5 thickness, the cuvette having a 100 ml volume mark. The volume of the solution was filled up to 100 ml and its extinction determined. After this the solution was gradually alkalinized by adding 1.0 mole/l NaOH, and the change in pH and the extinction were determined after the addition of each new alkali portion. It is to be noted that the change in the volume during alkalinization was so slight that it was left out of consideration when calculating the concentrations. The maximum duration of an experiment was 5 minutes, during this time the decomposition of hydrogen peroxide was negligible.

Results and discussion

In the experiments the correlation between pH and the extinction was determined at different concentrations. The results are given in Figs 1–5.

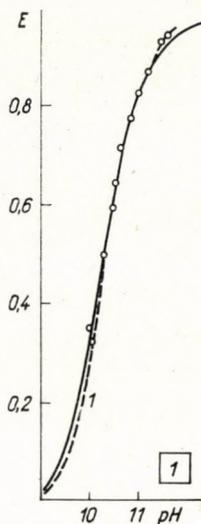


Fig. 1

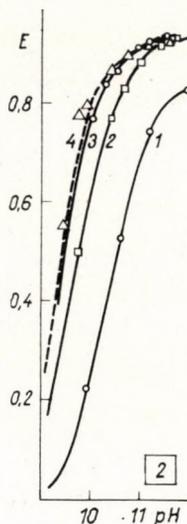


Fig. 2

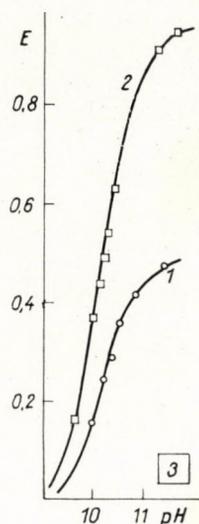


Fig. 3

Fig. 1 shows that CHENTA concentration does not influence the change in the extinction when increasing the pH: in case of two different CHENTA concentrations the concentration ratios being the same, identical curves are obtained.

On increasing the concentration of hydrogen peroxide the value of extinction measured at the same pH increased monotonously (Fig. 2).

The extinction of the solution increased proportionally to the increase of iron concentration (Fig. 3).

In Figs 4 and 5, data obtained with the Fe(III)—EDTA complex are given. It can be seen from Fig. 4 that — contrary to data obtained in the case of CHENTA — the extent of conversion depends on EDTA concentration. This can apparently be interpreted with the slighter stability of the Fe(III)—EDTA complex. This phenomenon has a distinguishing significance from the aspect of the spectrophotometric determination of iron suggested by RINGBOM and coworkers [3] for the authors do not emphasize the necessity of the presence of a sufficiently great excess of EDTA. According to our experiments this is the prerequisite of obtaining reliable results.

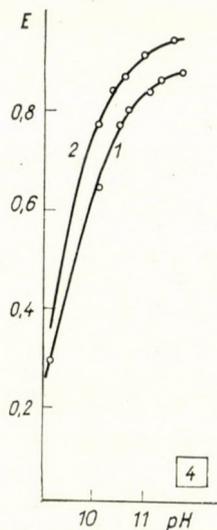


Fig. 4

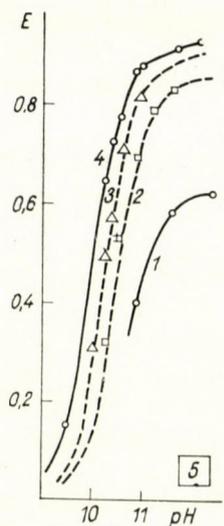


Fig. 5

Since preliminary calculations clearly indicated that in the case of the present system perhydroxyl ions are also effective from the point of view of the formation of a mixed complex, the stability constant was calculated in view of the following consideration:

The extinction of the Fe(III)—CHENTA complex at 530 $m\mu$ is negligible compared to the light-absorption of the Fe(III)—CHENTA— H_2O_2 complex. (It is worth mentioning that an attempt was made to determine the absorption spectra of mixed complexes with a Beckman B spectrophotometer, but partly due to the bubbling of the solution, and partly to the very considerable decomposition of hydrogen peroxide, and thus of the complex, happening at the time when the spectra were taken, this did not succeed. It is interesting that in CHENTA the decomposition of hyperoxide is more rapid than when applying EDTA. We wish to deal with this phenomenon in the future.) The concentration of the Fe(III)—CHENTA— H_2O_2 complex

Table I

$C_{Fe} \cdot 10^4$	$C_{CHENTA} \cdot 10^3$	$C_{H_2O_2} \cdot 10^3$	pH	E	$Fe(III)-CHENTA-$ $-H_2O_2 \cdot 10^4$	K
5.46	1.00	0.455	10.91	0.395	2.21	1228
5.46	1.00	0.455	11.60	0.578	3.24	823
5.46	1.00	0.455	11.90	0.620	3.47	738
5.46	1.00	2.273	10.31	0.320	1.79	624
5.46	1.00	2.273	10.58	0.524	2.94	835
5.46	1.00	2.273	10.90	0.680	3.81	827
5.46	1.00	2.273	11.20	0.788	4.41	822
5.46	1.00	2.273	11.60	0.860	4.82	805
5.46	1.00	4.547	10.00	0.337	1.89	667
5.46	1.00	4.547	10.31	0.535	3.00	767
5.46	1.00	4.547	10.50	0.630	3.53	759
5.46	1.00	4.547	10.78	0.770	4.31	686
5.46	1.00	4.547	11.10	0.860	4.82	871
5.46	1.00	9.094	9.51	0.150	0.85	346
5.46	1.00	9.094	10.30	0.644	3.61	617
5.46	1.00	9.094	10.42	0.722	4.04	698
5.46	1.00	9.094	10.60	0.770	4.31	607
5.46	1.00	9.094	10.81	0.865	4.85	852
5.46	1.00	0.094	11.00	0.875	4.90	618
5.46	1.00	9.094	11.20	0.910	5.10	678
5.46	1.00	9.094	11.60	0.938	5.25	658
10.92	2.00	4.547	9.65	0.320	1.79	554
10.92	2.00	4.547	10.05	0.730	4.09	682
10.92	2.00	4.547	10.20	0.870	4.87	657
10.92	2.00	4.547	10.30	0.980	5.49	664
10.92	2.00	4.547	10.40	1.088	6.09	667
10.92	2.00	4.547	10.50	1.270	7.11	794
10.92	2.00	4.547	11.40	1.820	10.02	1017

can be calculated in a simple manner when knowing the molar extinction coefficient. Its value was calculated from a measurement carried out with a great excess of hydrogen peroxide, and on applying a S 53 filter, it was 510. The concentration of Fe(III)–CHENTA was obtained as the difference of the concentration of total iron and mixed complexes. The concentration of perhydroxyl ion (knowing the concentration of total hydrogen peroxide) was calculated on the basis of the acidic dissociation constant of measured pH and hydrogenperoxide ($pK = 11.75$). In the calculations it was also taken into consideration that a part of hydrogen peroxide is present in the complex in a bound form. Obviously the method was similar as in the case of experiments with EDTA.

Table I summarizes data of measurements at different concentrations and equilibria constants calculated from these. As is to be seen from Table I the stability constant calculated from the equation

$$K = \frac{[\text{Fe(III)CHENTA-H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe(III)CHENTA}] [\text{HO}_2]}$$

is independent of the concentration of the reaction partners. The reproducibility of measurements is very good, above pH 1 a few very high values are found, because the glass-electrode applied did not make an accurate measuring in this range possible. The stability constant calculated as the mean value of measurements is

$$K = 741 \quad pK = 2.87.$$

The data of experiments with the Fe(III)–EDTA complex are not given in tabulated form. The value of the stability constant, determined by us ($K = 3980$) is in a very good agreement with the value given by RINGBOM and SIITONENS and SAXEN (4170).

On comparing the stability constants, it appears that the stability constant of the Fe(III)–EDTA–H₂O₂ complex is about five times greater than that of the complex Fe(III)–CHENTA–H₂O₂. This can be interpreted so that in the case of the original Fe(III)–EDTA and Fe(III)–CHENTA complexes, respectively, from which the mixed complex was formed by a substitutional reaction, the stability constants have just opposite ratios: the Fe(III)–CHENTA complex is more stable than that formed with EDTA

SUMMARY

Experiments were carried out in order to determine the stability constant of the Fe(III)—CHENTA—H₂O₂ complex. Therefore, the increase in extinction during the alkalinizing of a given reaction mixture was determined. From changes in extinction with the pH, the equilibrium-constant was calculated on the basis of the equation

$$K = \frac{[\text{Fe(III)—CHENTA—H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe(III)—CHENTA}] [\text{HO}_2]}$$

for the value of which 741 was obtained. This value is about a fifth of the stability constant of the complex Fe(III)—EDTA—H₂O₂.

LITERATURE

1. CHENG, K. L., LOTT, P. F.: *Anal. Chem.* **28**, 462 (1956).
2. SCHNEIDER, P., JANKO, J.: *Chem. Listy* **50**, 899 (1956).
3. RINGBOM, A., SIITONENS, SAXEN, B.: *Anal. Chim. Acta* **16**, 541 (1957).

Stabilität

der Mischkomplexe Aminopolycarboxylsäure—Wasserstoffperoxid, I

Stabilität des Eisen(III)—1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure—Wasserstoffperoxidcomplexes

M. T. BECK und B. CSISZÁR

Zusammenfassung. Versuche wurden mit dem Zwecke durchgeführt, um die Stabilitätskonstante des Komplexes Eisen(III)—1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CHENTA)—Wasserstoffperoxid zu bestimmen. Dabei ermittelten Verfasser die während der Alkalinisierung eines gegebenen Reaktionsgemisches einsetzende Extinktionserhöhung. Von den Extinktionsänderungen mit dem pH-Wert wurde die Gleichgewichtskonstante mittels der Gleichung

$$K = \frac{[\text{Fe(III)—CHENTA—H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe(III)—CHENTA}] [\text{HO}_2]}$$

berechnet, wobei man den Wert von 741 erhielt, der 1/5-Teil der Stabilitätskonstante des Komplexes Eisen(III)—EDTA—Wasserstoffperoxid darstellt.

**Стабильность
смешанных комплексов аминокислот
и перекиси водорода, I.**

Стабильность комплекса Fe(III)-1,2-диамино-циклогексантауксусная кислота — H₂O₂

М. БЕК и Б. ЧИСАР

Резюме. Авторы провели исследования для определения стабильности смешанного комплекса Fe(III)-ДЦТУ — H₂O₂. С этой целью установили увеличение экстинкции, наступающее в данной реакционной смеси при подщелачивании.

Изменения экстинкции по мере изменения величины рН, на основании уравнения:

$$K = \frac{[\text{Fe(III)} - \text{ДЦТУ} - \text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe(III)} - \text{ДЦТУ}] [\text{HO}_2]}$$

высчитали постоянную равновесия, величина которой оказалась равной 741. Эта величина представляет собой примерно пятую часть постоянной стабильности комплекса Fe(III) — ЭДТУ — H₂O₂.

Dr. Mihály T. BECK; Szeged, Beloiannis tér 7, Hungary
Béla CSISZÁR; Debrecen, L. Kossuth University, Hungary

DETERMINATION OF GALLIUM AND INDIUM BY THE NEUTRON ACTIVATION METHOD

H. JASKÓLSKA and J. MINCZEWSKI

(Department of Analytical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Institute of Nuclear Research,
Warsaw)

Received December 20, 1960*

The determination of trace amounts of gallium and indium in siliciferous materials, such as ores, is highly complicated. The handling of microgram amounts of these elements in the many successive operations required to separate them from accompanying elements, in the first place aluminium and iron (usually 10^4 to 10^5 -times as abundant in these materials) entails many difficulties and makes doubtful the complete separation of the element to be assayed which is necessary for subsequent colorimetric or other determination.

We have come up against this problem in devising a method for the spectrographic determination of gallium and indium in ores involving a previous extraction [1] and at the colorimetric determination of indium in ores with the aid of 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline [2].

The only methods which in such cases enable the true content of the elements in question to be determined are radiometric methods: isotopic dilution and neutron-activation. The latter is eminently suited for very small quantities, and is the subject of this paper.

The investigations concerned primarily siliciferous minerals of the fairly typical composition: 70–80% SiO_2 , 8–15% Al_2O_3 , 1–5% Fe_2O_3 and much smaller amounts (less than 1%) of several other elements and metallic lead.

Gallium and indium are among the elements which afford artificial radioactive isotopes whose characteristics meet the requirements of the neutron-activation method [3]. They each give two isotopes, of which ^{72}Ga and ^{116}In are (Table I) suitable for determinations. Their half-periods (Table I) are sufficiently long to permit work after cooling of samples and delivery to a laboratory, not in the immediate neighbourhood of the reactor.

As it may be seen from the data compiled, the activity of gallium, measured on the average seven hours after irradiation was accounted for exclusively by ^{72}Ga , and that of indium chiefly by ^{116}In . The fairly high energy of radiation together with the thin-layer (ca. 5 mg/sq. cm) method used in this work enabled self-absorption to remain relatively low.

* Presented at the Congress of Analytical Chemistry, Budapest, April 1961

Owing to these favourable qualities of the isotopes, the radiometric part of the work caused no special problems. The difficulty was in isolating these two elements from the raw material in a high radiochemical purity.

Table I
Characteristics of gallium and indium isotopes

Target nuclide	Cross section (barns)	Abundance in natural element K %	Isotope formed	Half period $t_{\frac{1}{2}}$	Maximum radiation energy MeV
^{69}Ga	1.4	60.2	^{70}Ga	20.2 min.	3.15
^{71}Ga	3.4	39.8	^{72}Ga	14.2 hrs.	
^{113}In	56	4.23	$^{114*}\text{In}$	49.0 days	3.3
^{115}In	145	95.77	^{116}In	54.1 min.	

The neutron-activation method was successfully evolved by SMALES, SMIT and IRVING [4] for the determination of indium traces in rocks and special minerals. It was legitimate to expect that the similarities between gallium and indium on the one hand, and dissimilarities in the behaviour of the ether extraction between their halogenides, on the other, would make it possible to devise a scheme which makes possible to determine both elements in one irradiated sample.

Both elements belong to group III of the periodic system, which is characterized by the ability to form halogenide complexes extractable with organic oxy-solvents, owing to formation of oxonium compounds. This extraction, however, does not allow gallium and indium to be separated from all the other elements, particularly from arsen, antimony, tin and zinc. Attempting to find other ways of extraction, we tested the extraction of complexes with acetylacetone. This method, devised for solutions in sulphuric acid [5, 6, 7, 8] appeared to be promising for the successful separation of the two elements from arsen, antimony, tin and zinc.

It was necessary to see how it would run in hydrochloric acid solution, as in this case good separation of layers had been noted. Solutions of sulphates gave permanent emulsions.

Table II shows the percentages of extraction with ethyl ether of the chlorides and bromides of all the elements that pass into the organic phase, extraction of the iodides of these elements, as well as extraction of the acetylacetones obtained in our work. Considering that gallium and indium were to be isolated from the irradiated solution as hydroxides, and lastly 8-hydroxyquinolinates were to be precipitated for the determinations, the scheme of the method is as follows:

Table II

Percentage of extraction of chlorides, bromides and iodides of various elements with ethyl ether, and of acetylacetonates from chloride solutions

Ion	Percentage of extraction			
	With ethyl ether from 6 N HCl	With ethyl ether from 5 N HBr	With ethyl ether from 1.5 N HI	With acetylacetonate from HCl sol., pH = 3
Ga ⁺³	97	96.7		83
In ⁺³	2	99.4	100	94
Fe ⁺³	99	97		5.7
Cu ⁺²		4.2	<10	from 33 to 82
Hg ⁺²	0.2	from 3 N — 2.3; from 6 N — 1.5	33	48
Zn ⁺²		from 4 N — 4.9; from 6 N — 3.6	33	0.7
As ⁺⁵	2—4			0.01
As ⁺³	68	63.1	from 6.9 N — 62	
Sb ⁺⁵	81	95.4		
Sb ⁺³		9.0	50	0.05
Sn ⁺⁴	17	78		0
Sn ⁺²	15—30	77.4	100	
Au ⁺³	95		from 6.9 N — 100	1.8
Te ⁺⁴	34	~2.0		0.9
Ti ⁺³	90—95	99.5	from 0.5 N — 100	1.1
Ge ⁺⁴	40—60			0.26
Mo ⁺⁶	80—90	25.0	from 6.9 N — 6.5	70
Se ⁺⁴		18.3		
Cd ⁺²		0.8	100	0

The scheme does not include the dissolution of the ore, prior to the irradiation of the sample. Dissolution of ore in a mixture of hydrofluoric and perchloric acids [9] results in complete dissolution of the sample without fear of loss of any of its components except silicon. The scant colourless sediment, occasionally observed during dissolution, was spectrographically shown to consist exclusively of silica. Hence, a specified part of the solution could be used for irradiation. As lead dissolves rapidly, it was irradiated in metallic form.

Experimental

Reagents and solutions

acetylacetonate — purified by washing with ammonia and water, and distillation [5];
ethyl ether;
8-hydroxyquinoline, 5% solution in ethanol;
hydroxylamine hydrochloride, 50% solution;
hydrochloric acid, concentrated, 6 N and 1 N;

hydrobromic acid, 5 *N*;
 sulphuric acid, concentrated;
 perchloric acid, 70%;
 hydrofluoric acid, concentrated;
 sodium hydroxide, 10 *N* and 1 *N* solutions;
 potassium iodide;
 acetate buffer (27.2 g CH₃COONa + CH₃COOH, completed to 100 ml with water);
 ethanol, 5% aqueous solution;
 GaCl₃ carrier solution, concentration 5 mg Ga/ml.;
 InCl₃ carrier solution, concentration 7 mg In/ml.;
 GaCl₃ standard solution, concentration 1 μg Ga/ml.;
 InCl₃ standard solution, concentration 1 μg In/ml.

Irradiation conditions

The samples were irradiated in the thermal column of the reactor "Ewa" in the Swierk Center of the Nuclear Research Institute with a neutron flux of an average density of $2.7 \cdot 10^{11}$ neutrons/sq. cm/sec.; however, the flux varied with particular series of samples, which caused differences in activity after irradiation.

Irradiation time was 15 hours, and the samples were irradiated in silicon ampoules.

Equipment for activity measurements:

BAT-25 window counter;

PD-66 electronic scaler.

Table III

Determination of percentage of extraction with acetylacetone of gallium, indium and accompanying elements from a hydrochloric acid solution
 (pH = 3 ± 0.2)

Element	Activity of the aqueous phase in counts/min.	Activity of the organic phase in counts/min.	Percentage of extraction from chloride solution	Percentage of extraction from sulphate solution according to literature ⁹	
				pH	extraction
Ga	36172	176004	83	3	93
In	403	6593	94	3	99
Mo	81580	189740	70	-0.8—2	90—98
	46600	111300	70.6		
Cu	66830	32140	33	0.5—2.7	10—87
	29060	44700	62		
	1533	6777	82		
Hg	2385	2930	55	no data	
	7635	6124	44		
Fe	4774	285	5.6	-0.3—1.5	10—99.9
	38734	2386	5.8		
Au	55800	1040	1.8	no data	
Tl	1529000	17040	1.1	no data	
Te	250400	2187	0.9	no data	
Zn	77700	574	0.7	4—6	10—60
Ge	389000	1035	0.26	no data	
Sb	389525	175	0.05	no data	
As	67931	10	0.01	no data	
Sn	5×10^4	0	0	no data	

Extraction of acetylacetonates of aluminium, indium and accompanying metals from solutions of chlorides

In determining the percentage of extraction of some elements from solutions in hydrochloric acid with the aid of acetylacetone, elements activated in a reactor were used.

With this in view, solutions of the corresponding chlorides were activated in the reactor's thermal column, adjusted to $\text{pH} = 3.0 (\pm 0.2)$, treated in 10 ml samples with an equal volume of acetylacetone and shaken (adjusting the pH of the aqueous layer as above). After separation of the organic and aqueous layers their volumes were determined, and one millilitre of each was evaporated on aluminium counting trays under an infrared lamp, their activities were measured, and, from these, the percentage of extraction was calculated. The results are shown in Table III.

For comparison, data of literature concerning extraction of sulphates are also included in Table III.

Determination of gallium and indium in ores and lead

Preparation of samples for irradiation

Ten per cent solutions of ore were prepared by repeatedly evaporating 2 g of ore with HF and HClO_4 [9], diluting with water and heating. A 1 ml aliquot of ore solution was placed in a quartz ampoule. Two other quartz ampoules were filled, each with 1 ml of the Ga standard solution, and two, with 1 ml of the In standard solution.

The ampoules were sealed, placed in an aluminium can and irradiated 15 hours in a flux of $2.7 \cdot 10^{11}$ neutrons/sq. cm./sec. The procedure was similar with lead, except that the ampoules were filled instead of a solution with 100 mg of filings.

Isolation of Ga and In from irradiated samples

The ampoules were opened, emptied and repeatedly rinsed with water. Lead filings were dissolved in nitric acid. Carrier solutions of Ga and In, of 2-ml volume, were added, the mixture stirred, the hydroxides precipitated with 1 N sodium hydroxide, the suspension centrifuged, the supernatant siphoned off, the sediment washed, dissolved in hydrochloric acid, neutralized to orange tint in presence of methylorange, completed to 10 ml with water, and shaken with 15 ml of acetylacetone. As the procedure altered the acidity of the aqueous phase, its pH was readjusted to about 3 (first change of colour from yellow to pink) with 1 N sodium hydroxide and hydrochloric acid. When the layers separated, the organic phase was washed three times with 5 ml volumes of solutions of hydrochloric acid of pH 3 and acetylacetone was evaporated to dryness.

The dry residue was dissolved in a few millilitres of water with addition of several drops of 1 N hydrochloric acid, the solution transferred into a small beaker, neutralized, treated with 2 ml of a 50% solution of hydroxylamine, heated several minutes till complete reduction of Fe^{3+} (checked against potassium thiocyanate), cooled, treated with one volume of concentrated hydrochloric acid and extracted with ethyl ether used in a volume larger by several millilitres than that of the solution to be extracted, and the ethereal and aqueous solutions containing Ga and In, respectively, were worked up separately. The ethereal solution was washed three times with small portions of 6 N hydrochloric acid and shaken repeatedly with 5 ml portions of water. The two aqueous fractions were combined and heated to remove ether. The aqueous solution from the ether extraction with hydrochloric acid, which contained indium, was heated to remove ether, $\text{In}(\text{OH})_3$ was precipitated with a 10 N solution of sodium hydroxide, the suspension centrifuged, and the supernatant discarded. The solid was dissolved in a few drops of 5 N HBr solution, diluted with 10 ml of 5 N HBr, In extracted with 15 ml of ether, the aqueous phase discarded and the ether solution washed three times, with several millilitres of 5 N HBr. The organic layer was diluted with several millilitres of ether to increase its volume, and washed three times with 1.5 N solution of KI and H_2SO_4 , freshly prepared. Indium was transferred from the ethereal phase into the aqueous by shaking the former twice with several millilitres of water, and the aqueous solution was heated to remove ether. Then gallium and indium were determined in their solutions with 8-hydroxyquinoline as follows: hydroxides were precipitated from either solution with 1 N NaOH, the precipitate centrifuged, the supernatant discarded, the solid dissolved in 6 drops of 6 N HCl, the solution diluted with 10 ml of water, heated to about 60° , treated with 2 ml of 8-hydroxyquinoline solution and, slowly, with 2 ml of acetate buffer solution with continuous stirring. The mixture was centrifuged, the solid oxinates were washed twice with hot 5% ethanol, transferred quantitatively to tarred aluminium counting trays, dried under an infrared lamp, weighed, and their activity measured.

Isolation of gallium and indium from standard solutions

Irradiated standard solutions of gallium and indium were mixed each with 2 ml gallium and indium carrier solution respectively and stirred. The hydroxides were precipitated, the suspension was centrifuged, the solid dissolved in a few drops of 6 N HCl, and Ga and In determined with 8-hydroxyquinoline as above.

Calculation of results

After precipitation of gallium and indium from standard solutions, the samples had been weighed, a correction was made for their chemical yield and the activity calculated by this correction was introduced into the formula:

$$\frac{M_X \text{ in the standard}}{M_X \text{ in the sample}} = \frac{A_X \text{ in the standard}}{A_X \text{ in the sample}}$$

where M is the weight of the element X , and A its activity.

The results obtained after irradiation of a number of samples of accompanying elements, standard mixtures, investigated silicates and lead, are compiled in Tables IV and V.

Table IV

Results obtained in control solutions containing the accompanying elements without gallium or indium

No.	Composition of the irradiated sample, $\mu\text{g/ml}$	Activity of irradiated sample	Carrier added		Measured in fraction		Notes
			Ga mg	In mg	Ga counts/min.	In counts/min.	
1	Cu-50; Zn-1500; Hg-200	4.3×10^5	10	14	15	26	activity of un-separated isotopes below the limit of detectability (100 counts/min.)
2	Cu-20; Zn-400; Hg-80 As-8; Sb-30 and Fe-700	2.5×10^6	10	—	80	—	„
3	Cu-100; Zn-2600; Hg-400 As-50; Sb-200; Fe-3000	1.2×10^6	10	14	57	32	„
4	As-50	6.8×10^4	10	14	10*		*Ga and In jointly isolated
5	Sn 2000	5×10^4	10	14	0*		*Ga and In jointly isolated
6	Ge 5000	1.3×10^5	10		6.5		
7	Te 2000	3.7×10^5	10		4		
8	Te 100	7.1×10^4	10		22		
9	Au 50	2×10^6	10		945		
10	Mo 5000	2.7×10^5	10		1099		

Table V

Determination of gallium and indium in standard mixtures, silicate samples and lead

No.	Sample composition in μg	Carrier added		Found		Found by spectrography
		Ga mg	In mg	Ga μg	In μg	
1	Cu-100; Zn-2600; Hg-400; Fe-3200; Ga-0.5; In-0.85	10	14	0.51	0.99	
2	Cu-100; Zn-2600; Hg-400; As-5; Sb-20; Fe-3200; Ga-1.0	10	—	0.98	—	
3	Silicate material No. 1 100 mg	10	—	2.08	—	1.2
4	Silicate material No. 1 100 mg	10	14	1.90	0	
5	Silicate material No. 2 100 mg	10	—	0.93	—	1.9
6	Silicate material No. 2 100 mg	10	—	1.19	—	
7	Silicate material No. 3 100 mg	10	—	1.85	—	2.8
8	Silicate material No. 3 100 mg	10	—	1.87	—	
9	Metallic lead No. 1 100 mg	—	14	—	1.95	1.2
10	Metallic lead No. 2. 100 mg	—	14	—	178	149

Checking of the radiochemical purity of the precipitates

The activity of gallium isolated from the ore and the standard solution was measured during several days. The curve $A = f(t)$ was plotted, and the half-period calculated:

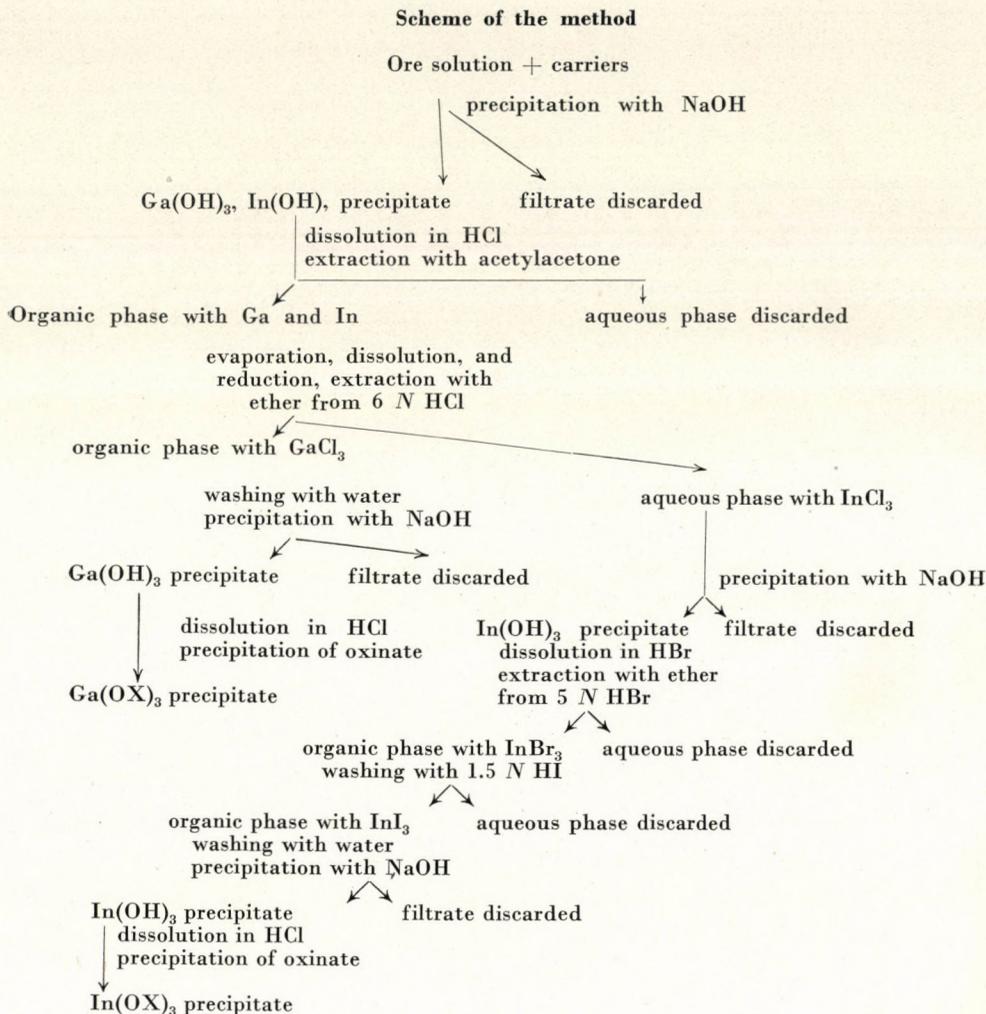
$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{t \cdot 0.693}{\ln \frac{A_0}{A_t}} = \frac{92 \cdot 0.693}{\lg \frac{1195}{13}} = 14.1 \text{ hrs}$$

Similar measurements were made for standard indium:

$$T = \frac{15 \cdot 0.693 \cdot 0.4343}{\lg \frac{16278}{13271}} = 51 \text{ min.}$$

Discussion

The extraction results compared in Tables II and III show that all accompanying elements other than gold and molybdenum can be completely separated from gallium and indium; residual amounts are of the magnitude of $10^{-3}\%$, and can be neglected when working with small amounts of ore (100 mg); their total activity (Table IV) is below the detection limit for gallium and indium, which ranges 100 counts/min. Gold and molybdenum, which cannot be completely eliminated by this method, require additional separation if present in amounts larger than 3 and 300 μg , respectively.



The method described gave with radiochemically pure gallium and indium recoveries of roughly 50%. Accurate determination of yields make corresponding corrections possible.

The error of the method averaged $\pm 10\%$. In order to avoid higher errors, the material must be activated in the thermal column of the reactor (fast neutrons may be conducive to other reactions [10], for instance (n, p) , (n, α) , standards and samples must be alike in concentration to ensure similar absorption of the neutron flux [11], standards and samples must be packed alike, and the carrier solution mixed thoroughly with the sample solution.

The time of analysis was on the average 3.5 hours, but since the samples were delivered from the reactor after varying intervals, the activity of samples was occasionally measured many hours after irradiation, which accounts

for differences in activity between exactly similar amounts of the same elements. Assuming the limit of detectability as 100 counts/min., the sensitivity of this method is, at 15-hrs. irradiation and 7-hrs. cooling, $1.2 \cdot 10^{-8}$ and $3.3 \cdot 10^{-8}$ g. for gallium and indium, respectively.

SUMMARY

To determine gallium and indium in various ores and lead, samples were activated with thermal neutrons and the activity of the corresponding radioisotopes, mainly ^{72}Ga and ^{116}In , was measured.

In isolating the elements, after addition of carriers, hydroxides were precipitated with sodium hydroxide and extracted with acetylacetone. Ether extraction caused separation of gallium, which was subsequently precipitated as a hydroxide and eventually isolated as oxinate, whose activity and weight was then determined.

Indium was precipitated after an acetylacetone extraction as hydroxide, then converted into bromide, extracted with ether as bromide and iodide, reprecipitated as hydroxide and lastly also converted into oxinate, with subsequent determination of weight and activity.

In the course of the work, the percentages of gallium, indium and accompanying elements, extracted with the aid of acetylacetone from solutions of chlorides were determined. The procedure evolved by the authors made possible a good separation of gallium and indium from all accompanying elements except gold and molybdenum, which, when present in amounts over 3 and 300 μg , respectively, had to be additionally separated.

The results obtained with standard solutions and from parallel determinations in the same samples proved that the error of the method averages $\pm 10\%$.

The time necessary for one determination was 3.5 hours from the opening of the ampoule.

The detection limit was $1.2 \cdot 10^{-8}$ g for gallium and $3.3 \cdot 10^{-8}$ g for indium, when samples were irradiated 15 hrs. in a flux of $2-3 \cdot 10^{11}$ neutrons/sq. cm./sec. and cooled 7 hrs.

LITERATURE

1. MINCZEWSKI, J.; MALESZEWSKA, H.; STECIAK, T.: in print.
2. MINCZEWSKI, J.; STOLARCZYK, U.; MARCZENKO Z.: in print.
3. HUGHES, D.; HARVEY, J.: Neutron Cross Sections (Mc. Graw Hill Book Comp., New York) 1955.
4. SMALES, A.; SMIT, R.; IRVING, H.: Analyst **82**, 539 (1957).
5. STEINBACH, J.; FREISER, H.: Anal. Chem. **25**, 881 (1953).
6. STEINBACH, J.; FREISER, H.: Anal. Chem. **26**, 375 (1954).
7. MCKAVENEY, J.; FREISER, H.: Anal. Chem. **29**, 290 (1957).
8. KRISHEN, A.; FREISER, H.: Anal. Chem. **31**, 923 (1959).
9. MINCZEWSKI, J.; CHWASTOWSKA, J.; MARCZENKO, Z.: in print.
10. PLUMB, R., LEWIS, J.: Nucl. **13**, 42 (1955).
11. CABELL, M.: Ind. Chem. Mfr. **33**, 345 (1957).

Bestimmung von Gallium und Indium durch die Neutronenaktivationsmethode

H. JASKÓLSKA und J. MINCZEWSKI

Zusammenfassung. Zur Bestimmung von Gallium und Indium in verschiedenen Erzen und in Blei wurden die Muster durch thermische Neutronen eingestrahlt, sodann die Aktivität der entsprechenden Radioisotopen, hauptsächlich die von ^{72}Ga und ^{116}In ermittelt.

Bei der Trennung der Elemente wurden Trägerstoffe den Mustern zugefügt, die Metallhydroxide mit Natriumhydroxid gefällt, und mit Acetylaceton extrahiert. Eine Ätherextraktion führte zur Abtrennung des Galliums, das nachfolgend als Hydroxid gefällt und eventuell als Oxinat isoliert wurde. Die Aktivität und das Gewicht des letzteren wurden sodann bestimmt.

Indium wurde nach einer Extraktion mit Acetylaceton als Hydroxid gefällt, dann zu Bromid überführt, als Bromid und Jodid mit Äther extrahiert, wiederum als Hydroxid gefällt, und ähnlicher Weise zu Oxinat umgewandelt, dessen Aktivität und Gewicht bestimmt wurden.

Im Verlauf dieses Vorganges wurden die aus den Chloridlösungen mit Acetylaceton extrahierten Gehalte an Gallium, Indium und Begleitelementen bestimmt. Die von den Verfassern entwickelte Methode ermöglichte eine gute Trennung des Galliums und Indiums von allen Begleitelementen, mit Ausnahme von Gold und Molybdän, welche — falls sie in Mengen über 3 μg bzw. 300 μg gegenwärtig sind — überdies abgetrennt werden müssen.

Die mit Standardlösungen und bei Parallelbestimmung in demselben Muster durchgeführten Untersuchungen bewiesen, daß der Durchschnittsfehler dieser Methode $\pm 10\%$ beträgt.

Vom Öffnen der Ampulle beginnend, ist etwa eine Zeit von 3.5 Stunden zu einer Bestimmung nötig.

Die Nachweisgrenze des Galliums betrug $1.2 \cdot 10^{-8}$ g bzw. die des Indiums $3.3 \cdot 10^{-8}$ g, wenn die Muster einer 15stündigen Bestrahlung von 2 bis $3 \cdot 10^{11}$ Neutronen/cm²/sec unterlagen und 7 Stunden gekühlt wurden.

Определение галлия и индия методом активации нейтронов

Х. ЯСКОЛСКА и Я. МИНЧЕВСКИ

Резюме. Для определения галлия и индия в рудах и свинце, образцы активировали термальными нейтронами и измеряли активность соответствующих радиоизотопов, главным образом ⁷²Ga и ¹¹⁶In.

Элементы отделяли таким образом, что после прибавки соответствующих носителей гидроокиси металлов выделяли гидроокисью натрия и извлекали ацетилацетоном. Галлий можно отделить эфирной экстракцией, осадить в виде гидроокиси и выделить в виде оксината; активность и вес последнего определимы.

Индий после ацетилацетонной экстракции осадил в виде гидроокиси, затем превратили в бромид и провели его извлечение эфиром в виде бромида и иодида, затем снова осадил в виде гидроокиси и превратили тоже в оксинат, активность и вес которого определимы.

В процессе исследований определили количество галлия, индия и сопутствующих элементов, отделенных ацетилацетонной экстракцией из раствора, содержащего хлориды. При помощи приема, разработанного авторами, галлий и индий хорошо отделимы от всех сопутствующих элементов, за исключением золота и молибдена, которые необходимо отделить в отдельности, если их количество превосходит 3—300 μg .

Средняя ошибка метода, согласно результатам, полученным в случае применения нормальных растворов, собственно на основании параллельных анализов тех-же образцов, составляет $\pm 10\%$.

Длительность одного определения, считая с момента раскрытия ампулы, равна 3,5 часам.

Предел определимости в случае галлия равен $1,2 \cdot 10^{-8}$ г, и в случае индия — $3,3 \cdot 10^{-8}$ г, если образцы облучены в течение 15 часов нейтронным потоком $2-3 \cdot 10^{11}$ излучением $2-3 \cdot 10^{11}$ нейтронов /см²/ сек, и охлаждены в течение 7 часов.

Halina JASKÓLSKA

Prof. Dr. Jerzy MINCZEWSKI

} Warszawa, ul. Koszykova 75, Polska

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR TITRATION VON DOPPELBINDUNGEN IN ACRYLDERIVATEN

(KURZMITTEILUNG)

B. PHILIPP und U. BARTELS

(Institut für Faserstoff-Forschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Teltow-Seehof)

Eingegangen am 23. Januar 1961*

Grundlage der titrimetrischen Bestimmung einer C=C-Doppelbindung in Vinylderivaten war stets eine der Anlagerungsreaktionen an diese Bindung, wobei entweder eine bekannte Menge an Reagens verwendet und der nicht zur Umsetzung verbrauchte Überschuß zurücktitriert wurde, oder aber nach Zusatz eines größeren, nur ungefähr festgelegten Überschusses an Reagenslösung eines der Reaktionsprodukte quantitativ bestimmt wurde. Hierbei mußte gewährleistet sein, daß erstens die Addition bei der betreffenden Vinylverbindung genügend rasch und vor allem quantitativ verläuft, daß zweitens störende Nebenreaktionen nur in vernachlässigbar geringem Umfange stattfinden, und daß drittens der Reagensüberschuß oder eines der Reaktionsprodukte in eindeutiger Weise durch eine alkalimetrische, oxydimetrische oder komplexometrische Titration erfaßt werden kann. Für einen systematischen Vergleich zogen wir folgende Methoden heran:

1. Addition von Sulfitionen
2. Anlagerung von Morpholin
3. Bromierung
4. Umsetzung mit Dodecylmercaptan
5. Anlagerung von Quecksilberionen.

Folgende Vinylverbindungen standen uns für diesen Vergleich mit einem Reinheitsgrad von über 99% zur Verfügung:

Acrylnitril, Acrylamid
Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, -propionsäure -buttersäure
Methylacrylat, Methylmethacrylat, Äthyl-, Propyl-, Butylacrylat
Vinylacetat

Sulfitanlagerung: Zunächst wurde die von TERENTJEV [1] speziell für Acrylnitril vorgeschlagene Ausführungsform nachgearbeitet, bei der Natriumsulfit in wässriger Lösung umgesetzt und die freiwerdenden OH-Ionen mit 0.1 n HCl gegen Thymolphthalein titriert werden. Wir erhielten auf diese Weise in allen Fällen signifikant zu niedrige Werte bei ausgesprochen schlechter

* Vorgesehen als Kurzmitteilung zum Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961. Ausführliche experimentelle Einzelheiten werden in der Faserforschung und Textiltechnik erscheinen.

Tabelle I

Gehaltsbestimmung von Acrylnitril durch Sulfitanlagerung aus verdünnter wässriger Lösung nach TERENTJEV

Reaktionsbedingungen	gefundener %-Gehalt (Mittelwert)	relative Standard- abweichg. %
0.25 n Sulfit, Dioxanzusatz gegen Indikator titriert	94.5	3.22
0.5 n Sulfit, Dioxanzusatz gegen Indikator titriert	96.3	—
0.25 n Sulfit, ohne Dioxanzusatz gegen Indikator titriert	99.4	0.28
potentiometrisch titriert	99.2	0.40
0.5 n Sulfit, ohne Dioxanzusatz gegen Indikator titriert	99.4	0.23
potentiometrisch titriert	99.0	0.40
0.25 n Sulfit, ohne Dioxan, Säureüberschuß, gegen Indikator mit NaOH zurücktitriert	103	2.5

Reproduzierbarkeit (Tabelle I). Hingegen waren Genauigkeit und Reproduzierbarkeit ausgezeichnet, wenn in rein wäßrigem Medium, also ohne Dioxanzusatz, titriert wurde. Eine Erhöhung der Sulfitkonzentration von 0.25 n auf 0.5 n blieb ohne Einfluß auf die Ergebnisse; eine potentiometrische Titration brachte eher eine Zunahme als eine Abnahme der Standardabweichung im Vergleich zur visuellen Endpunktbestimmung, ist also für die Betriebspraxis nicht zu empfehlen.

Fast gleichzeitig mit TERENTJEV publizierten CRITCHFIELD und JOHNSON [2] eine Arbeitsvorschrift, bei der eine wesentlich stärkere (2 m) Sulfitlösung mit einer bekannten Menge 1 n H_2SO_4 versetzt und die durch Reaktion mit der Doppelbindung hervorgerufene Aciditätsabnahme titriert wird. Die Autoren wandten die Methode erfolgreich an bei Acrylnitril, Acrylsäure, Methyl- und Äthylacrylat, während laut Angaben der Literatur [3] Amide und verschiedene substituierte Ester nicht vollständig umgesetzt werden sollen bzw. Nebenreaktionen eingehen. Bei unseren Substanzen fanden wir die Critchfield-Methode in den meisten Fällen sehr geeignet (vergl. Tabelle II), wenn eine geeignete Reaktionstemperatur und eine ausreichende Reaktionszeit angewandt werden, worauf vor allem bei längerkettigen Vinylcarbonsäuren und bei einigen Acrylestern zu achten ist. Acrylnitril selbst läßt sich auch aus sehr verdünnter Lösung bei Gegenwart des Polymeren ausgezeichnet bestimmen. Nicht brauchbar war die Methode unter allen von uns geprüften Reaktionsbedingungen bei Vinylacetat, wahrscheinlich infolge teilweiser Verseifung, sowie bei Methylvinylpyridin.

Anlagerung von Morpholin: Auch diese ebenfalls von CRITCHFIELD [4] mitgeteilte Methode bedient sich einer alkalimetrischen Endbestimmung, indem das nach Umsetzung mit Morpholin erhaltene tertiäre Amin mit methanolischer Salzsäure gegen einen Mischindikator titriert wird, nachdem vorher der nicht verbrauchte Morpholinüberschuß durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid zerstört wurde. Die in Tabelle III zusammengefaßten Ergeb-

Tabelle II

Doppelbildungsbestimmungen nach der Sulfit-Methode von CRITCHFIELD

Substanz	Sollgehalt %	Gefundene Mittelwerte %	Relative Standard- abweichg. v. %	Bemerkungen zur Reaktion
Acrylnitril	ca. 100	100.7	0.61	Temp. 25°; 5—10 min Reaktionszeit
Acrylnitril, wss. Lsg.	3.25	3.24	0.73	25°; 5—10 min
Acrylnitril in Suspension mit P. A. N.	3.25	3.23	0.62	25°; 5—10 min
Acrylamid	ca. 100	98.6	0.26	25°; 5—10 min
		87.0	—	98° 60 min
Acrylsäure	ca. 100	99.8	0.22	98°; 15 min
Methacrylsäure	ca. 100	99.7	0.23	98°; 3—60 min
		11—15	—	25°; 3—60 min
Vinyllessigsäure	ca. 100	99.5	0.32	98°; 30 min
		89.8	—	25°; 30 min
Vinylpropionsäure	ca. 100	100.9	0.78	98°; 3—60 min
Vinylbuttersäure	ca. 100	99.4	0.59	98°; 30—60 min
Methylacrylat	ca. 100	99.2	0.63	25°; 15 min
Methylmethacrylat	ca. 100	85—113	—	25°; 20—60 min
Äthylacrylat	ca. 100	98.9	0.70	25°; 30—60 min
Propylacrylat	ca. 100	99.5	0.51	25°; 60 min Zusatz von 15 ml Isopropanol zum Lösen
Butylacrylat	ca. 100	98.8	0.28	25°; 60—90 min Zusatz von Isopropanol
Vinylacetat	ca. 100	25.9	—	25°; 60 min
		8.3	—	98°; 60 min
Methylvinylpyridin	ca. 100	79 u. 77.2	—	25°; 60 min 1. Wert mit Zusatz von Isopropanol
		58.3	—	98°; 60 min 15 ml Isopropanol
		77.2	—	98°; 60 min

Tabelle III

Doppelbindungsbestimmung nach der Morpholin-Methode von CRITCHFIELD

Substanz	Soll-Gehalt %	gefunden (Mittel- werte) %	relative Standard- abweichg. v. %	Bemerkungen zur Reaktion
Acrylnitril	ca. 100	99.9	0.33	5 Min. Reaktionszeit bei 25°
Acrylamid	ca. 100	98.2		10 Min. Reaktionszeit bei 25°
Acrylsäure + 10 ml Methanol	ca. 100	99.8	0.20	30 Min. Reaktionszeit bei 98°
Methacrylsäure	ca. 100	99.7	0.30	30 Min. Reaktionszeit bei 98°
Vinylessigsäure	ca. 100	81—82	—	60 Min. Reaktionszeit bei 98°
Vinylpropionsäure	ca. 100	6—7	—	120 Min. Reaktionszeit bei 98°
Vinylbuttersäure	ca. 100	2	—	120 Min. Reaktionszeit bei 98°
Methacrylat	ca. 100	99.6	—	5—10 Min Reaktionszeit bei 25°
Methylmethacrylat	ca. 100	99.6	—	60 Min. Reaktionszeit bei 98°
Äthylacrylat	ca. 100	100.1	0.34	5—10 Min. Reaktionszeit bei 25°
Propylacrylat	ca. 100	99.7	0,37	5—10 Min. Reaktionszeit bei 25°
Butylacrylat	ca. 100	99.1	0.33	5—10 Min. Reaktionszeit bei 25°
Vinylacetat	ca. 100	99.5	—	30 Min. Reaktionszeit bei 25°
Methylvinylpyridin	ca. 100	98.5	0.36	30 Min. Reaktionszeit bet 25°

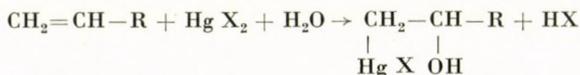
nisse bestätigen die Feststellung von CRITCHFIELD, wonach in der Reihenfolge Acrylnitril — Acrylester — Acrylsäure zunehmend schärfere Reaktionsbedingungen erforderlich sind, um eine quantitative Umsetzung zum tertiären Amin zu erzwingen. Mit steigender Kettenlänge nimmt bei den Vinylcarbonsäuren die Reaktionsfreudigkeit stark ab; nur mit Acrylsäure selbst erfolgt eine quantitative Umsetzung. Bei Vinylacetat war wegen starker Eigenfärbung des Reaktionsgemisches eine visuelle Titration nicht möglich; mit Hilfe der Polarisationsspannungstitration [5] konnte die Bestimmung des tertiärenamins einwandfrei durchgeführt werden. Bisherige Versuche, das Morpholin durch leichter zugängliche aliphatische Amine zu ersetzen, verliefen erfolglos.

Halogenierung: Wir vergleichen eine von CRITCHFIELD modifizierte Kaufmann-Methode [6] und die von ROWE und FURNAS [7] mitgeteilte PSDB-Methode. Bei ersterer wird die Bromierung am entsprechenden Carboxylatanion vorgenommen, das um Zehnerpotenzen rascher reagiert als die undissoziierte Säure oder der Ester. Das Verfahren ist am einfachsten anwendbar bei Vinylcarbonsäuren, die vor der Bromierung nur neutralisiert

werden, während bei Estern zuerst eine alkalische Verseifung erfolgen muß. Bei der PSDB-Methode dient als Bromierungsreagens Pyridinsulfat-Dibromid in Eisessig unter Verwendung von Mercuriacetat als Katalysator. In beiden Fällen wird eine abgemessene Menge an eingestelltem Bromierungsreagens vorgegeben, und der Überschuß jodometrisch zurücktitriert. Unsere in Tabelle IV zusammengefaßten Ergebnisse bestätigen die Brauchbarkeit der Bromierung nach CRITCHFIELD—KAUFMANN für alle Vinylcarbonsäuren, sowie für sämtliche Acrylester nach entsprechender Verseifung, wenn auch die in der Originalarbeit angegebene ausgezeichnete Reproduzierbarkeit von 0.1—0.2% von uns nicht erreicht werden konnte. Hingewiesen sei auf die Möglichkeit der Bestimmung von Acrylestern aus verdünnter wäßriger Lösung auch in Gegenwart des Polymeren. Die Methode versagt erwartungsgemäß bei Vinylacetat, sowie bei dem sehr schwer verseifbaren Acrylnitril. Die zu niedrigen Ergebnisse bei Acrylamid führen wir ebenfalls auf eine nicht ganz vollständige Verseifung zurück. Die PSDB-Methode (Tabelle IV) war bei ungefähr gleicher Reproduzierbarkeit für dieselben Substanzen anzuwenden wie die Bromierung nach KAUFMANN—CRITCHFIELD, außerdem für Acrylamid und Vinylacetat. Bei Acrylnitril ist auch diese Bromierungsmethode nicht brauchbar, da offenbar die intermediär stattfindende Hg-Anlagerung an die Doppelbindung auch bei Gegenwart sehr großer Mengen an Quecksilberacetat nicht vollständig verläuft.

Anlagerung von Dodecylmercaptan: Bei diesem von BEESING [8] mitgeteilten Verfahren läßt man im wäßrig-alkalischem Medium das Mercaptan im Überschuß mit der Doppelbindung reagieren und titriert dann das nicht verbrauchte Reagens jodometrisch zurück. Bei Acrylnitril, Acrylamid und Acrylestern verläuft diese Anlagerung in sehr kurzer Zeit quantitativ (vergl. Tabelle V), so daß sie sich zur Schnellbestimmung eignet. Acrylatanionen, Vinylacetat und Methylvinylpyridin reagieren langsam und unvollständig.

Anlagerung von Quecksilberionen: Nach WHITMORE [9] sind die entsprechend



gebildeten Hg-Anlagerungsprodukte in alkalischem Medium stabil, während mit Säuren die ungesättigte Verbindung zurückgebildet wird. Die von MARQUARDT und LUCE [10] auf dieser Grundlage entwickelte Doppelbindungsbestimmung — Entfernung des überschüssigen Hg-Salzes und Bestimmung der angelagerten Hg-Menge nach Zersetzung der Additionsverbindung — wurde von uns in der Weise vereinfacht, daß die überschüssigen Hg-Ionen in Gegenwart der Anlagerungsverbindung direkt komplexometrisch titriert werden [11]. Diese Methode ist anwendbar (Tabelle VI), wenn erstens eine

Tabelle IV
Doppelbindungsbestimmungen durch Bromierung

Substanz	Soll-Gehalt %	Kaufmann-Methode (modifiziert nach Critchfield)			PSDB-Methode	
		gefunden (Mittel- werte) %	relative Standard- abweichg. v. %	Bemerkungen zur Reaktion	gefunden (Mittel- werte) %	relative Standard- abweichg. v. %
Acrylnitril	ca. 100	30—40	—	24 Std. verseift 24 Std. bromiert	20 33	10 fache Hg-Menge
Acrylamid	ca. 100	97.4	0.57	1—2 Std. verseift 1—2 Std. bromiert	98.7	0.18
Acrylsäure	ca. 100	100.0	0.36	10 Min. bromiert	99.6	0.25
Methacrylsäure	ca. 100	99.4	0.68	15 Min. bromiert	100.3	0.20
Vinyllessigsäure	ca. 100	99.5	0.37	15 Min. bromiert	98.5	0.17
Vinylpropionsäure	ca. 100	100.3	0.22	15 Min. bromiert	103.0	0.49
Vinylbuttersäure	ca. 100	99.4	0.51	30 Min. bromiert	97.2	0.51
Methylacrylat	ca. 100	99.4	0.23	10 Min. verseift 15 Min bromiert	99.0	0.41
Methylmethacrylat	ca. 100	99.1	0.56	30 Min. verseift 3 Min. bromiert	99.0	0.41
Äthylacrylat 0.3% H ₂ O	ca. 100	99.0	0.29	5—10 Min. vers. 5—10 Min. brom.	98.4	0.26
Äthylacrylat verd. wss. Lsg.	ca. 1.50	1.48	0.96	5—10 Min. vers. 5—10 Min. brom.	1.49	—
Äthylacrylat verd Lsg. + Suspension von P. A. N.	ca. 1.50	1.44	1.30	5—10 Min. vers. 5—10 Min brom.	—	—
Propylacrylat	ca. 100	99.7	1.06	5—10 Min. vers. 5—10 Min. brom.	—	—
Butylacrylat (0.35% H ₂ O)	ca. 100	99.0	0.65	5—10 Min. vers. 5—10 Min. brom.	98.5	0.49
Vinylacetat	ca. 100	17—20	—	1 Std. verseift 2 Std. bromiert	99.5	0.35
		17—20	—	nicht verseift 2—4 Std. bromiert		
Methylvinylpyridin	ca.100	98.4	0.31	1 Std. verseift 1 Std. bromiert	99.1	0.30
		98.6	0.30	1 Std. bromiert	—	—

vollständige Umsetzung der Doppelbindung erfolgt und wenn zweitens das Hg in der Additionsverbindung wesentlich fester gebunden ist als im EDTA Komplex, da anderenfalls das an die Doppelbindung angelagerte Hg zum Teil beim Titrieren mit erfaßt würde (zu niedrige Werte!). Genau und gut reproduzierbar lassen sich außer Acrylestern auch Acrylsäure, Methacrylsäure und Vinyllessigsäure bestimmen. Bei Acrylnitril und in gewissem Maße auch

Tabelle V
Doppelbindungsbestimmung mit Dodecylmercaptan

Substanz	Sollgehalt %	gefunden (Mittel- werte) %	relative Standard- abweichg. v %	Bemerkungen zur Reaktion
Acrylnitril	ca. 100	99.9	0.41	2 Min. Reaktionszeit bei Zimmertemperatur
Acrylnitril wss. Lsg.	3.25	3.16	0.42	2 Min. „ „
Acrylnitril verd. Lsg. + Suspension mit P. A. N.	3.25	3.27	0.40	2 Min. „ „
Acrylamid	ca. 100	98.5	0.55	2 Min. „ „
Acrylsäure	ca. 100	5.5 23.6 31.0	—	2 Min. „ „ 30 Min. „ „ 60 Min. „ „
Methacrylsäure	ca. 100	6—13	—	15 Min. „ „
Methylacrylat	ca. 100	99.7	0.23	2 Min. „ „
Methylmethacrylat	ca. 100	99.6	0.33	15 Min. „ „
Äthylacrylat	ca. 100	100.4	0.72	2 Min. „ „
Äthylacrylat verd. wss. Lsg	1.5	1.49	0.82	2 Min. „ „
Äthylacrylat verd. Lsg. + Suspension mit P. A. N.	1.5	1.47	0.68	2 Min. „ „
Propylacrylat	ca. 100	100.1	0.3	2 Min. „ „
Butylacrylat	ca. 100	100.1	0.24	2 Min. „ „
Vinylacetat	ca. 100	66.7 60.7 —	—	2 Min. „ „ 20 Min. „ „ 18 Std. „ „
Methylvinylpyridin	ca. 100	2.4 18.8 49.5	—	2 Min. „ „ 60 Min. „ „ 120 Min. u. 98° Reaktions- temperatur

bei Acrylamid nehmen wir einen unvollständigen Verlauf der Anlagerungsreaktion an, da hier auch nach MARQUARDT and LUCE, sowie mit der durch Hg katalysierten PSDB-Methode zu niedrige Ergebnisse erhalten wurden. Bei den längerkettigen Vinylcarbonsäuren, dem Methacrylat und dem Vinylpyridin vermuten wir dagegen in erster Linie eine ungenügende Stabilität der Anlagerungsverbindung als Ursache der unbefriedigenden Titrationsergebnisse.

Zum Schluß sollen für die einzelnen Verbindungen die nach unseren Erfahrungen geeignetsten Methoden nochmals herausgestellt werden. Für

Tabelle VI

Doppelbildungsbestimmung durch Hg-Anlagerung und komplexometrische Endbestimmung

Substanz	Soll-Gehalt %	gefunden (Mittelwerte) %	relative Standard- abweichung v. %
Acrylnitril	ca. 100	7	—
Acrylamid	ca. 100	93—94	—
Acrylsäure	ca. 100	99.6	0.33
Vynlessigsäure	ca. 100	99.7	0.50
Vinylpropionsäure	ca. 100	21.5	—
Vinylbuttersäure	ca. 100	44.1	—
Methylacrylat	ca. 100	99.5	0.43
Methylmethacrylat	ca. 100	61.0	—
Methacrylsäure	ca. 100	99.4	0.33
Äthylacrylat	ca. 100	98.7	0.19
Butylacrylat	ca. 100	98.7	0.39
Vinylacetat	ca. 100	93—102	—
2-Methyl-5-vinylpyridin	ca. 100	84—88	—

Acrylnitril ist zur Reinheitskontrolle die Sulfitanlagerung aus verdünnter wäßriger Lösung ohne Dioxanzusatz mit anschließender Titration gegen Thymolphthalein zu empfehlen, die bei besserer Reproduzierbarkeit einfacher und billiger durchführbar ist als die ebenfalls brauchbare Umsetzung mit Morpholin oder Dodecylmercaptan. Letztere ist trotz des schwer zugänglichen Reagens vorzuziehen für eine rasche Bestimmung geringer Mengen an Monomeren in Gegenwart des Polymeren.

Bei *Acrylamid* erwies sich die PSDB-Methode als am besten reproduzierbar, die Umsetzung mit Mercaptan als besonders rasch durchführbar.

Bei *Acrylestern* können prinzipiell alle hier diskutierten Methoden verwendet werden. Am besten reproduzierbar war die Hg-Anlagerung mit anschließender komplexometrischer Titration, die auch eine Bestimmung geringer Mengen aus verdünnter Lösung erlaubt.

Für alle hier untersuchten *Vinylcarbonsäuren* eignen sich besonders die beiden Bromierungsmethoden, zwischen denen hinsichtlich Reproduzierbarkeit, Zeitaufwand und Kosten kein wesentlicher Unterschied besteht, sowie die Sulfitmethode nach CRITCHFIELD, die bei etwa gleicher Reproduzierbarkeit billiger durchführbar ist, aber einen etwas größeren Zeitaufwand erfordert.

Bei *Vinylacetat* ist eine gut reproduzierbare quantitative Umsetzung am ehesten zu erzielen bei der PSDB-Methode.

Für *Methylvinylpyridin* sind beide Bromierungsmethoden, die Hg-Anlagerung mit komplexometrischer Rücktitration und die Umsetzung mit Morpholin gleichermaßen brauchbar.

ZUSAMMENFASSUNG

An einer Reihe von Acrylderivaten (z. B. Acrylnitril, Äthyl-, Butyl-, Propylacrylat, Acryl- und Methacrylsäure, Vinyllessig-, Vinylpropion- und Vinylbuttersäure sowie 2-Methyl-5-Vinylpyridin u. a.) wurden verschiedene Titrationsmethoden (z. B. Bromanlagerung, Anlagerung von Sulfit und Titration des freigesetzten NaOH, Anlagerung von sekundären Aminen (Morpholin) und Umsetzung mit Dodecylmercaptan) verglichen und jeweils die Grenzen der Anwendbarkeit der einzelnen Methoden sowie die günstigsten Arbeitsbedingungen festgelegt. Eine komplexometrische Methode zur raschen Bestimmung von Doppelbindungen in Acrylestern wurde auf Grundlage der Hg-Addition entwickelt.

LITERATUR

1. TERENTJEV, A. P., OBTEMPPSAJA, S. I.: Z. anal. chim. **11** 638 (1956);
TERENTJEV, A. P., OBTEMPPSAJA, S. I., BUSLANOVA, M. M.: Zav. Labor **24**, 157 (1958).
2. CRITCHFIELD, F. E., JOHNSON, J. B.: Anal. Chemistry **28**, 73 (1956).
3. MITCHELL, J. jr, KOLTHOFF, J. K., PROSKAUER, E. S., WEISSBERGER, A.: (Interscience Publishers, New York, London).
4. CRITCHFIELD, F. E., FUNK, G. L., JOHNSON, J. B.: Anal. Chemistry **28**, 76 (1956).
5. PHILIPP, B.: Chem. Techn. **9**, 581 (1957).
6. CRITCHFIELD, F. E.: Anal. Chemistry **31**, 1406 (1959).
7. ROWE, FURNAS, BLISS: Anal. Chemistry **16**, 371 (1944). Ref.: Riddle, Monomeric acrylic ester Chapter VII; S. 203—221 Determination of Purity of Monomeric Acrylic Esters by the Pyridine Sulfate Dibromide Method.
8. BEESING, D. W., TYLER, P. W., KURTZ, D. M., HARRISON, S. A.: Anal. Chemistry **21**, 1073 (1949).
9. WHITMORE, F. C.: Organic Compounds of Mercury (New York, Chemical Catalog) 1921. S. 31—32.
10. MARQUARDT, R. P., LUCE, E. N.: Anal. Chemistry **20**, 751 (1948).
11. BARTELS, U., HOYME, H.: Faserforschung u. Textiltechnik **10**, 345 (1959).

Systematic Investigations on the Titration of the Double Bonds of Acrylic Derivatives

B. PHILIPP and U. BARTELS

Summary. Various methods of titration (e. g. by bromine addition, sulphite addition and determination of the liberated sodium hydroxide by titration, addition of secondary amines, as morpholine, and conversion into dodecylmercaptane) were compared with each other in the case of a series of acrylic derivatives (as e. g. acryl nitrile, ethyl, butyl, propyl acrylate, acrylic and methacrylic acids, vinylacetic acid, vinylpropionic acid, vinylbutyric acid, 2-methyl-5-vinylpyridine, etc.). In each case, the limits of applicability of the single methods, and the optimum conditions of operation were established. A complexometric method was evolved for the quick determination of the double bonds of acrylates on the basis of the principle of mercury addition.

Систематические испытания титрования двойных связей акриловых производных

Б. ФИЛИП и У. БАРТЕЛС

Резюме. Авторы провели сравнение различных методов титрования (например, определение титрованием присоединения брома и сульфита, освободившейся окиси натрия, присоединения вторичных аминов (морфолина) и превращения при помощи додецилмеркаптана) в ряде акриловых производных (например, акрилонитрила, этил-бутилового, пропилового акрилатов, акриловой и метакриловой кислот, винилуксусной, винилпропионовой и винилмасляной кислот, 2-метил-5-винилпиридина, и т. д.).

В каждом случае установили пределы применимости отдельных методов и оптимальные условия работы. Разработали комплексометрический метод для быстрого определения двойных связей сложных эфиров акриловой кислоты на основании принципа присоединения ртути.

Dr. Burkart PHILIPP }
Dr. Ursula BARTELS } Teltow-Seehof, Kantstraße 55, DDR.

BEITRAG ZUR THEORIE DER AUSWAHL VON ANALYTISCHEN SÄURE-BASEN-REAKTIONEN

B. BUDEŠINSKÝ

(Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Prag)

Eingegangen am 8. März 1961*

Säure-Basen-Reaktionen sind vom theoretischen Standpunkt aus schon eingehend studiert worden. Zahlreiche Autoren haben sich mit dem Studium der Abhängigkeit des Säure-Basen-Charakters von der Natur des Lösungsmittels befaßt [1]. Die beste Lösung dieses Problems stammt von BRÖNSTEDT [2] und WYNNE-JONES [3]. Trotz der begrenzten Gültigkeit dieser Theorien für nur ähnliche Stoffe, sind sie für die analytische Auswahl der säure-basischen Reaktionen wertvoll. Die analytische Anwendung dieser Theorien braucht aber eine Ergänzung, nämlich vom Standpunkt des quantitativen Verlaufs der Reaktionen eine allgemeine Relation zwischen zulässigen Konzentrationen und Ionisationskonstanten der beteiligten Komponenten herzustellen. Eine solche Relation zu finden, ist Ziel dieser Arbeit.

Zahlreiche Autoren haben schon eine Nachbarfrage gelöst. Sie haben die Theorie des Titrationsfehlers ausgearbeitet, die auf der Empfindlichkeit der benützten Indikation und auf dem zulässigen Unterschied zwischen Äquivalenz- und Inflektionspunkt beruht [4—9]. JACIMIRSKIJ [10] hat für die Reaktionen der Maßanalyse eine allgemeine Interpretation gegeben, die von den freien Reaktionsenthalpien ausgeht. Für das von uns verfolgte Problem sind aber diese Lösungen ungeeignet, da sie einerseits sehr wenig allgemein und andererseits, in einer allgemeineren Adaptation, für praktische Zwecke mathematisch sehr kompliziert sind. Als bequemster Weg zur Lösung dieses Problems hat sich die Aufstellung der Quantitätsbedingung für den Äquivalenzpunkt gezeigt.

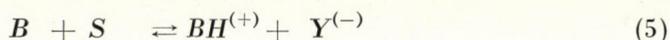
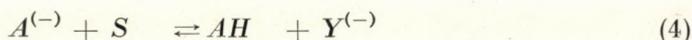
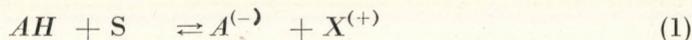
Kriterium der analytischen Anwendung von Säure-Basen-Reaktionen

Für das Ableiten des Kriteriums setzt man eine Säure AH , eine Base B und ein Lösungsmittel S voraus. Für Säure-Basen-Reaktionen muß das Lösungsmittel als Protonenüberträger dienen, wobei es gleichgültig ist, ob es ein gebundenes Proton enthält oder nicht. In unseren weiteren Ausführungen

* Vorgetragen auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961

haben wir mit einem protonenhaltigen Lösungsmittel gerechnet. Für nicht-protonenhaltige Lösungsmittel gelten unsere Ausführungen auch, aber natürlich unter Wegfallen der Spezialausdrücke für protonenhaltige Lösungsmittel.

Wenn man im obengenannten System nur protonenübertragende Reaktionen voraussetzt, so können sie mit folgenden sechs Gleichungen ausgedrückt werden:



Bezeichnet man die analytische Konzentration der Säure mit c_A , die der Base mit c_B , die des dissoziierbaren Protons mit c_H und jene des Lösungsmittels mit c_S , so erhält man:

$$c_A = (A) + (AH) \quad (7)$$

$$c_B = (B) + (BH) \quad (8)$$

$$c_H = (AH) + 2x + (BH) + (S) \quad (9)$$

$$c_S = x + (S) + y, \quad (10)$$

wo x , y und die Glieder in Rundklammern aktuelle Konzentrationen ausdrücken. Die Ionenladungen sind einfachheitshalber zu vernachlässigen. Weil:

$$c_A = c_H - c_S, \quad (11)$$

folgt aus (9) und (10):

$$c_A = (AH) + (BH) + x - y. \quad (12)$$

Weiter schreibt man:

$$K_A = \frac{(A)x}{(AH)} \quad (13)$$

$$K_B = \frac{(BH)}{(B)x} \quad (14)$$

$$K_S = x \cdot y. \quad (15)$$

Für die Bezeichnung der Basenionisation benutzt man die Brönstedtsche Basizitätskonstante, weil sie eine allgemeinere Bedeutung besitzt, als die gewöhnliche Basendissociationskonstante. Genaue Werte der Ionisationskonstanten sind natürlich durch die Debye-Hückelsche Gleichung gegeben [11].

Für analytische Anwendung säurebasischer Reaktionen ist von größter Bedeutung, daß ihr Verlauf am Äquivalenzpunkt, bei

$$c_A = c_B, \quad (16)$$

genügend quantitativ sei. Als Maß der Quantität wählen wir den Bruchteil der Säure und Base Pc_A , welcher ins Reaktionsendprodukt BH nicht übergegangen ist. Dieser Bruchteil kann natürlich in allen Teilreaktionen des säurebasischen Systems (1)–(6) zerstreut sein.* Bezeichnet man die Veränderungen von Konzentrationen in Teilreaktionen mit Indexen 1–6 (Anfangsprodukte haben Bezeichnung $-$, Endprodukte $+$), so erhält man:

$$(AH) = c_A - (AH)_1 - (AH)_3 + (AH)_4 \quad (17)$$

$$(A) = (A)_1 + (A)_3 - (A)_4 \quad (18)$$

$$(B) = c_A - (B)_2 - (B)_3 - (B)_5 \quad (19)$$

$$(BH) = (BH)_2 + (BH)_3 + (BH)_5 \quad (20)$$

$$x = x_1 - x_2 - x_6 \quad (21)$$

$$y = y_4 + y_5 - y_6 \quad (22)$$

Daraus folgt:

$$Pc_A = c_A - (AH)_1 - (AH)_3 + c_A - (B)_2 - (B)_3 + x_1 - x_2 \quad (23)$$

und beim Einsetzen aus (17), (19) und (21):

$$Pc_A = (AH) - (AH)_4 + (B) + (B)_5 + x + x_6 \quad (24)$$

Weil $(V)_n = (W)_n^{**}$, so setzt man für $(AH)_4$ und $(B)_5$ aus (22) ein, somit erhält man:

$$Pc_A = (AH) + (B) + x + y_5 - y_6 + x_6 \quad (25)$$

* Die Bedingung: $Pc_A = (AH) + (B)$ ist ungenügend, weil dann die Teilreaktionen (4)–(6) unberücksichtigt sind.

** $(V)_n, (W)_n$ ist die allgemeine Bezeichnung der Konzentrationsveränderungen in Teilreaktionen.

Aus den solvolytischen Reaktionen (4) und (5) ist ersichtlich, daß:

$$y_5 - y_6 = \left(\frac{K_A K_B - 1}{K_A K_B + 1} \right) y = Ky. \quad (26)$$

Wenn man in (25) x_6 vernachlässigt (siehe*), so wird

$$Pc_A = (AH) + (B) + x + Ky \text{ sein.} \quad (27)$$

Durch Eliminierung von (AH) , (A) , (BH) , (B) und y aus (7), (8), (12)–(15), bei gleichzeitiger Gültigkeit der Bedingung (16), erhält man:

$$c_A = \frac{c_A x}{K_A + x} + \frac{c_A K_B x}{1 + x K_B} + x - \frac{K_S}{x}. \quad (28)$$

Durch Eliminierung derselben Größen aus (7), (8), (13)–(15) und (27), bei Erfüllung der Bedingung (16), ergibt sich:

$$Pc_A = \frac{c_A x}{K_A + x} + \frac{c_A}{1 + x K_B} + x + \frac{K K_S}{x}. \quad (29)$$

Durch Subtrahieren von (29) aus (28) erhält man:

$$1 - Pc_A = \frac{c_A (K_B x - 1)}{1 + K_B x} - \frac{K_S (1 + K)}{x}. \quad (30)$$

Aus dieser, für x quadratischen Gleichung, nach Vernachlässigung des Gliedes $4K_B K_S Pc_A (1 + K)$ und nach Einsetzen für K aus (26), erhält man ein einziges, praktisch bedeutsames Resultat:

$$x = \frac{1}{P} \left[\frac{2}{K_B} + \frac{K_A K_B K_S}{c_A (K_A K_B + 1)} \right], \quad (31)$$

das mit der bekannten Gleichung (28) die allgemeine Lösung des Auffindens einer allgemeinen Relation zwischen zulässigen Konzentrationen und Ionisationskonstanten für analytisch anwendbare Säurebasenreaktionen bedeutet.

* Würden wir x_6 nicht vernachlässigen, so würde

$$y_5 - y_6 + x_6 = 2y_5 - y = \frac{K_A K_B - 1 - c_S K_A K_S}{K_A K_B + 1 + c_S K_A K_S} \text{ sein,}$$

wo das Glied $c_S K_A K_S$ gewöhnlich um einige Grade kleiner ist, als das größte Glied im Zähler oder Nenner.

Praktische Anwendungen

Die Gültigkeit der oben abgeleiteten Beziehungen wollen wir jetzt an einigen praktischen Beispielen prüfen. Da bei praktischen säurebasischen Bestimmungen größtenteils die Grundfrage vorliegt, von welcher Schwäche Säure oder Base sein kann um noch bestimmt werden zu können, so bringt diese Ansicht manche Vereinfachungen mit sich, so daß wir z. B. in (27) das letzte Glied noch vernachlässigen können.

Bestimmung von Säuren

Unseren obigen Ausführungen nach vereinfacht sich die Gleichung (28), wegen der kleinen Werte von K_S und der höheren Potenzen des x , zu:

$$K_A + \frac{x^2(1 + c_A K_B)}{c_A + K_B K_S}. \quad (32)$$

In (31) kann man schreiben:

$$\frac{K_A K_B}{K_A K_B + 1} \doteq 1, \quad (33)$$

so daß wir beim Einsetzen der so vereinfachten Gleichung (31) für x in (32) erhalten:

$$K_A = \frac{1}{P^2} \left(\frac{2}{K_B} + \frac{K_S}{c_A} \right)^2 \left(\frac{1 + c_A K_B}{c_A + K_B K_S} \right). \quad (34)$$

Im Falle, daß $K_B \rightarrow \infty$, so wird

$$K_A = \frac{K_S}{P^2 c_A} \text{ sein}^*. \quad (35)$$

In Abb. 1 ist dann für $P = 10^{-3}$ die Relation zwischen dem zulässigen K_A und Konzentrationen c_A ausgedrückt. So gilt Kurve 1 für Reaktionen sehr starker Basen ($K_B \rightarrow \infty$) in Wasser, Kurve 2 für Reaktionen von Natrium-

* Nach ROLLER [5] ist in diesem Falle der prozentuelle Fehler, verursacht durch den Unterschied zwischen Äquivalenz- und Inflektionspunkt, gleich:

$$E_i = -300 \frac{K_S}{c_A K_A}.$$

Nach Einsetzen für $K_S/c_A K_A$ aus (35) bekommen wir $E_i = -300P^2$, d. h. für $P = 10^{-3}$ $E_i = -3 \cdot 10^{-4}$, wodurch die Richtigkeit unserer Ausführungen bestätigt ist.

methylat in absolutem Methylalkohol ($K_B = 5 \cdot 10^{14}$ *; $K_S = 2 \cdot 10^{17}$) und Kurve 3 für Reaktionen von Natriumäthylat in absolutem Äthanol ($K_B = 1.75 \cdot 10^{17}$ **; $K_S = 8 \cdot 10^{-20}$).

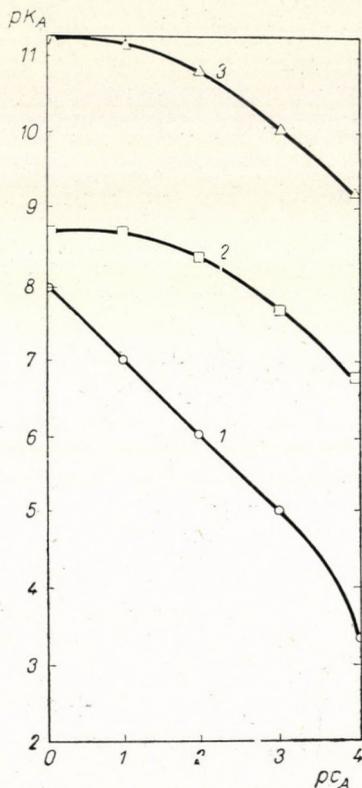


Abb. 1. Relationen zwischen den zulässigen K_A und Konzentrationen c_A von Säuren für $P = 10^3$. Kurve 1 gilt für Reaktionen von sehr starken Basen in Wasser, Kurve 2 für Reaktionen von Natriummethylat in absolutem Methanol und Kurve 3 für Reaktionen von Natriumäthylat in absolutem Äthylalkohol

Bestimmung von Basen

In diesem Falle kann man das zweite Glied in eckigen Klammern der Gleichung (31) vernachlässigen, so daß:

$$x = \frac{2}{PK_B}. \quad (36)$$

* Berechnet aus den Leitfähigkeitsmessungen von HLASKO [12].

** Berechnet aus den Leitfähigkeitsmessungen von CARRARA [13].

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in (28) erhalten wir:

$$K_A K_S K_B^3 + (2P^{-1} K_S + c_A K_A) K_B^2 - 4P^{-2} (K_A + c_A) K_B - 8P^{-3} = 0. \quad (37)$$

Diese für K_B kubische Gleichung reduzieren wir durch die gewöhnliche Substitution

$$K_B = z - \frac{2P^{-1} K_S + c_A K_A}{3K_A K_S} \quad (38)$$

zu

$$z^3 + pz + q = 0, \quad (39)$$

wo

$$p = - \frac{12P^{-2} K_A K_S (K_A + c_A) + (2P^{-1} K_R + c_A K_A)^2}{9K_A^3 K_S^3} \quad (40)$$

$$q = \frac{(2P^{-1} K_S + c_A K_A)^3 + 12P^{-2} K_A K_S (2P^{-1} K_S + c_A K_A) (K_A + c_A) - 72P^{-3} K_A^2 K_S^2}{9K_A^3 K_S^3}. \quad (41)$$

Da gewöhnlich:

$$\left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3 < 0,$$

was den Fall des *Casus irreducibilis* der kubischen Gleichung bedeutet, wird eine Lösung mit Hilfe der goniometrischen Funktionen vorteilhaft. Dann gilt:

$$\cos \varphi = - \frac{q}{2} \sqrt[3]{-\left(\frac{3}{p}\right)^3} \quad (42)$$

und die einzige praktisch wichtige Wurzel ist:

$$z = 2 \cos \frac{\varphi}{3} \sqrt[3]{-\frac{p}{3}} \quad (43)$$

woraus wir mittels Gleichung (38) die Größe von K_B leicht errechnen.

Wenn $K_A \rightarrow \infty$, vereinfacht sich (28) zu

$$K_B = \frac{K_S + x c_A - x^2}{x^3 - x K_S} \quad (44)$$

und durch Einsetzen für x aus (36) erhalten wir:

$$K_B^2 (2P^2 K_S + P^3 K_S) + 2P^2 K_B c_A - 4P - 8 = 0, \quad (45)$$

wo die Glieder $P^3 K_S$ und $4P$ vernachlässigbar sind, so daß eine einzige praktisch wichtige Wurzel aus dieser Gleichung

$$K_B = \frac{\sqrt{P^4 c_A^2 + 16P^2 K_S} - P^2 c_A}{2P^2 K_S} \text{ ist.} \quad (46)$$

Wenn

$$P^4 c_A^2 \gg 16P^2 K_S \quad (47)$$

so kann man den Ausdruck unter der Ableitung zum Quadrat erfüllen, da in diesem Falle

$$\frac{8K_S^2}{c_A} \rightarrow 0, \quad (48)$$

so daß die Gleichung (46) lauten wird:

$$K_B \doteq \frac{1}{P^2 c_A}, \quad (49)$$

was in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Fall bei Säuren steht, siehe Gl. (35).**

Auf Abb. 2 ist dann für $P = 10^{-3}$ die Relation zwischen den zulässigen $K'_B (= K_B K_S)$ und Konzentrationen c_A ausgedrückt. Kurve 1 gilt für Reaktionen von sehr starken Säuren (K_A) in Wasser, Kurve 2 für Reaktionen von Überchlorsäure in wasserfreier Ameisensäure ($K_A = 5,2 \cdot 10^{-1}$ und $K_S = 1,7 \cdot 10^{-6}$) und Kurve 3 für Reaktionen von Überchlorsäure in wasserfreier Essigsäure ($K_A = 1,6 \cdot 10^{-4}$ und $K_S = 3,5 \cdot 10^{-13}$). Die benutzten Werte der Konstanten sind der Arbeit von IZMAJLOW [1] entnommen.

Da die Literatur keine genügende Übereinstimmung der Werte von Ionisationskonstanten (siehe z. B. [1, 14]) enthält, wurden die Kurven in Abb. 1 und 2 nicht nach der Debye—Hückelschen Gleichung korrigiert. Trotzdem sind die errechneten Werte in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung sowie mit den zulässigen Werten, gefunden nach den Inflexions- und Indikationsfehlern von KOLTHOFF, FURMANN [15] und ROLLER [5]. Den Inflexionsfehler und nach dem Typus der Indikation kann man auch den Indikationsfehler für das abgeleitete Kriterium z. B. nach den Beziehungen von ROLLER [5] errechnen.

Für die fruchtbare Diskussion und kritischen Ratschläge zu dieser Arbeit spreche ich Herrn Ing. J. KÖRBL meinen aufrichtigen Dank aus.

** Die Übereinstimmung ist ersichtlich, wenn man statt der Basizitätskonstante die gewöhnliche Ionisationskonstante von Basen K'_B einsetzt, d. h. $K_B = K'_B/K_S$.

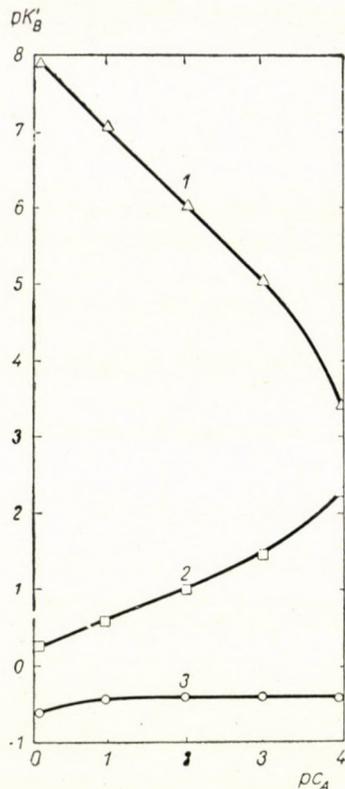


Abb. 2. Relationen zwischen den zulässigen K'_B und Konzentrationen c_A von Basen für $P = 10^{-3}$. Kurve 1 gilt für Reaktionen von sehr starken Säuren in Wasser, Kurve 2 für Reaktionen von Überchlorsäure in wasserfreier Ameisensäure und Kurve 3 für Reaktionen von Überchlorsäure in wasserfreier Essigsäure

ZUSAMMENFASSUNG

Als Kriterium der analytischen Anwendung der Säure-Basen-Reaktionen wurde eine allgemeine Grundrelation zwischen Ionisationskonstanten und zulässigen Minimalkonzentrationen der beteiligten Komponenten abgeleitet. Die Gültigkeit der abgeleiteten Relation wurde an einigen Beispielen von wäßrigen und nichtwäßrigen Systemen bewiesen.

LITERATUR

1. IZMAJLOW, N. A.: *Elektrokhimija rastvorov* (Izd. kharkov. gosud. Universiteta, Kharkow) 1959.
2. SHATENSTEIN, A. I.: *Teorija kislot is osnovanij* (GNTI, Moskwa) 1949.
3. WYNNE—JONES, W. F. K.: *Proc. Roy. Soc.* **140**, 440 (1933).
4. EASTMAN, E. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 332; (1925) **50**, 418 (1928); **56**, 2646 (1934).
5. ROLLER, P. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1 (1928); **54**, 3485 (1932); **57**, 98 (1935).
6. MURGULESCU, I. G., DRAGULESCU, C.: *Z. phys. Chem.* **A 185**, 375 (1939); **A 190**, 174 (1942).
7. GROVE—RASMUSSEN, K. V.: *Dansk Tidsskr. Farm.* **30**, 221 (1956).

8. BISHOP, E.: *Anal. Chim. Acta* **22**, 205 (1960).
9. KILPI, S.: *Z. phys. Chem. A* **173**, 223 (1935).
10. JACIMIRSKIJ, K. B.: *Schur. anal. Khim.* **7**, 206 (1952).
11. DEBYE, P., HÜCKEL, E.: *Physik. Zeitschr.* **24**, 185, 305 (1923).
12. HLASKO, M., KADENCOWNA, M., SALITOWNA, A.: *Roczn. chemi* **9**, 9 (1929).
13. CARRARA, G.: *Gazz. chim. ital.* **24**, (2) 513 (1894), **26**, (1) 119 (1896).
14. REMICK, A. E.: *Electronic Interpretations of Organic Chemistry* (J. Wiley, New York) 1946, S. 325.
15. KOLTHOFF, I. M., FURMAN, N.: *Potentiometric Titrations* (J. Wiley, New York) 1931

Contribution to the Theory of the Choice of Acid-Base Analytical Reactions

B. BUDĚŠINSKÝ

Summary. As a criterion of the analytical applicability of acid-base reactions, a general fundamental correlation was evolved between the ionization constants and the tolerable minimum concentrations of the participating components. The validity of the evolved correlation was proved by some examples of aqueous and non-aqueous systems.

Данные к теории выбора кислотно-щелочных аналитических реакций

Б. БУДЕШИНСКИ

Резюме. В качестве критерия применяемости кислотно-щелочных аналитических реакций автор вывел основную зависимость между ионизационными постоянными участвующих компонентов и их допустимыми минимальными концентрациями. Действительность выведенной зависимости подтверждает на нескольких примерах водных и безводных систем.

Dr. Bretislav BUDĚŠINSKÝ; Institut für Kernforschung der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Rež u Prahy, p. Klecany, ČSSR.

GAS-(DAMPF-)ADSORPTION AN FESTEN OBERFLÄCHEN INHOMOGENER AKTIVITÄT, III*

J. TÓTH

(Wissenschaftliches Laboratorium für Erdölförderung, Nagykanizsa)

Eingegangen am 24. Oktober 1960

In unserer Mitteilung II wurden die üblichen Isothermengleichungen erster Art auf Grund der Charakteristik $\Delta\lambda$ gedeutet und abgeleitet. Nach der Erfahrung können diese Beziehungen bei niedrigeren und höheren relativen Drücken nicht mehr angewendet werden. Wie bereits in unserer Mitteilung I erwähnt wurde, läßt sich dies darauf zurückführen, daß die $\psi(a)$ -Funktionen der üblichen Gleichungen bzw. die expliziten Ausdrücke der zu diesen Funktionen gehörigen Charakteristiken $\Delta\lambda$ den Änderungen der wahren Charakteristik nicht mehr treu folgen. Zur Feststellung dieses Tatbestandes wurden auf Grund der Differentialanalyse einer Anzahl von Isothermen erster Art die durch die Gleichung

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

definierten Charakteristiken bzw. die expliziten Formen der Funktionen $\psi(a)$, die in den zu diesen Charakteristiken gehörenden und temperaturunabhängigen Differentialgleichungen

$$\frac{a_d}{a_a} \equiv \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1 = \psi(a) \quad (2)$$

vorkommen, bestimmt. In Kenntnis dieser Funktionen führte die Lösung der Differentialgleichungen vom Charakter (2) zu neuen Isothermen-Beziehungen, die sich größenordnungsmäßig genauer als die üblichen Gleichungen erwiesen.

Es werden bereits durch die Verbesserung der Gleichung (16) unserer Mitteilung II (in der Folge als Gl. II/16 bezeichnet) Charakteristiken $\Delta\lambda$ bzw. Funktionen $\psi(a)$ erreicht, die der Wirklichkeit ziemlich nahekommen:

$$\psi(a) = \frac{a_d}{a_a} = m_2 \frac{a}{a_u - a}, \quad (3)$$

* Mitteilung II: Acta Chim. Hung. 31, 393 (1962).

wo m_2 und a_u Konstanten darstellen und aus der linearen Transformation der Gleichung (3) ermittelt werden können:

$$\frac{1}{\frac{a_d}{a_a}} = \frac{a_u}{m_2} \frac{1}{a} - \frac{1}{m_2}. \quad (4)$$

Die Konstanten m_2 und a_u — wie es mit den Konstanten der Funktion $\psi(a)$ stets der Fall ist — sind temperaturunabhängig. Die explizite Form der Differentialgleichung wird aus (3) unter Berücksichtigung der Gleichung (2) erhalten:

$$\frac{dp_r}{p_r} = \frac{m_2 da}{a_u - a} + \frac{da}{a}. \quad (5)$$

Nach Integration von (5) erhalten wir die neue Isothermengleichung:

$$p_r = \frac{C_4 a}{(a_u - a)^{m_2}}, \quad (6)$$

wo C_4 eine Integrationskonstante darstellt. Die lineare Transformation von (6):

$$\left(\frac{a}{p_r}\right)^{\frac{1}{m_2}} = -\frac{a}{C_4^{\frac{1}{m_2}}} + \frac{a_u}{C_4^{\frac{1}{m_2}}}. \quad (7)$$

kann in einem sehr breiten Druckbereich angewendet werden. Dies läßt sich auch physikalisch begründen, da sich die Charakteristik $\Delta\lambda$ auf Grund der Gleichungen (1), (3) und (6) folgendermaßen gestaltet:

$$\Delta\lambda = RT \ln \left[\frac{m_2}{C_4} (a_u - a)^{m_2-1} \right]. \quad (8)$$

Gleichung (8) ergibt für den Grenzwert $a = 0$ gleicherweise einen realen (endlichen) $\Delta\lambda$ -Wert, doch enthält sie nicht mehr die physikalisch unrichtige Annahme II/20 der Langmuirschen Gleichung und ergibt Charakteristiken, die mit der Belegung abnehmen.

So wurde durch die mathematische Verfeinerung der Gleichung (3) vom Typ $a_d/a_a = \psi(a)$ der physikalische Inhalt der Langmuirschen Gleichung verfeinert, der in der neuen Isothermengleichung (6) zum Ausdruck kommt. Mit Hilfe der sich durch die Kombination von II/12 und (3) ergebenden Beziehung:

$$a = \frac{a_u p_r}{p_r + m_2 \exp\left(-\frac{\Delta\lambda}{RT}\right)} \quad (9)$$

kann die Konstante C_4 interpretiert, und in Kenntnis der Charakteristik $\Delta\lambda$ auch die Temperaturabhängigkeit der Isotherme verfolgt werden; m_2 stellt eine dimensionslose Konstante dar und hängt von der Struktur des Adsorbens und der Beschaffenheit des Adsorbats ab und kann auf Grund von Gl. (4) aus der Isotherme ermittelt werden. Der Erfahrung nach liegt der Wert dieser Konstante stets über 1. Gleichung (9) kann als eine durch die Konstante m_2 erweiterte Langmuirsche Gleichung betrachtet werden, da sie für den Fall von $m_2 = 1$ mit der Langmuirschen Gleichung identisch wird.

Gleichfalls durch eine Verbesserung der Funktion $\psi(a)$ nach (10)

$$\psi(a) = \frac{a_d}{a_a} = \frac{a^m}{a_u^m - a^m} \quad (10)$$

können wir zu der genauesten Adsorptionsisothermengleichung erster Art gelangen, die in einem um etwa zwei Größenordnungen höheren relativen Druckbereich, als die ursprüngliche Beziehung angewendet werden kann. Die Ermittlung der in Gleichung (10) vorkommenden Konstanten kann aus der linearen Transformation

$$\log \left[\frac{1}{\frac{a_d}{a_a}} + 1 \right] = m \log a_u - m \log a \quad (11)$$

durchgeführt werden, wo m und a_u selbstredend von der Temperatur unabhängig sind, und für m stets die Ungleichheit

$$0 < m < 1$$

gilt. Aus (10) und (2) ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dp_r}{p_r} = \frac{a^{m-1}}{a_u^m - a^m} da + \frac{da}{a}, \quad (12)$$

deren Integration die nachstehende Isothermengleichung ergibt:

$$a = \frac{a_u p_r}{(b' + p_r^m)^{\frac{1}{m}}}, \quad (13)$$

wo b' eine Integrationskonstante darstellt. Die lineare Transformation von (1) ergibt:

$$\left(\frac{p_r}{a} \right)^m = \frac{1}{a_u^m} p_r^m + \frac{b'}{a_u^m}. \quad (14)$$

Die lineare Transformation kann in einem noch breiteren Druckbereich angewendet werden als (7) und aus der Richtungstangente der Geraden kann eine von der Temperatur in der Tat unabhängige monomolekulare Belegung bestimmt werden (siehe Tabelle I). Die physikalische Interpretation der Konstante b' ist auf Grund der sich aus den Gleichungen II/12 und (10) ergebenden Beziehung

$$a = \frac{a_u p_r^{1/m}}{\left[p_r \exp\left(-\frac{\Delta\lambda}{RT}\right) \right]^{1/m}} \quad (15)$$

möglich, werden nämlich in (15) Zähler und Nenner des Bruches mit $p_r^{(1-1/m)}$ multipliziert, so erhält man eine mit (13) völlig identische Gleichung, worin die Konstante b' durch folgende Beziehung interpretiert ist:

$$b' = \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta\lambda}{RT}\right) p_r^{(1-m)}} \quad (16)$$

Man ersieht deutlich, daß in den neuen Gleichungen eine Adsorptionswärme vorkommt, die sich mit der Belegung ändert und auch die Inhomogenität der Oberfläche zum Ausdruck bringt. Durch diesem Umstand kann die große Leistungsfähigkeit der Gleichungen somit auch physikalisch gedeutet werden.

Die Isothermengleichung (13) läßt sich auch auf einem Wege ableiten, der anschaulicher als (12) sein dürfte, wobei auch die physikalische Rolle der Konstante m hervorgehoben werden kann: Die Gleichung (14) unserer Mitteilung I wies nach, daß die Langmuirsche Isotherme durch folgende Differentialgleichung formuliert werden kann:

$$\frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1 \equiv \frac{a_d}{a_a} = c p_r, \quad (17)$$

wo

$$c = \frac{p_0}{b}$$

ist. Wenn somit nach (17) die Langmuirsche Gleichung gilt, so weist die Funktion a_d/a_a gegen p_r Proportionalität auf. Die Erfahrung ergab, daß (17) an Adsorbentien stark inhomogener Aktivität (Aktivkohlen) nur in kleinen Druckbereichen gilt, und daß entlang der vollen Isotherme mit der Beziehung:

$$\frac{a_d}{a_a} = \text{konst. } p_r^m \quad (18)$$

$$0 < m < 1$$

Tabelle I

Anwendbarkeit der Gleichungen (13), (6) und (25) auf Grund der bei 20, 40, 60 und 90° C ermittelten Isothermen des Propans an Nuxit AL Kohle

Temperatur 20°	Gleichgewichtsdruck, mm Hg	Gemessenes Adsorbat, n, ml/g	Abweichung, %			
			nach [13]	nach [6]	nach [25]	nach LANGMUIR
			$a_u = 123 \text{ n ml/g}$ $m = 0.446$	$\frac{1}{m_2} = 0.227$	$m_3 = 1.55$	
	1.8	14.6	-8.2	-37	+30	-92
	4.0	21.8	-1.4	-24	+20	-88
	10.3	31.8	+7.0	-6.2	0.0	-80
	29.5	46.2	+8.0	+6.9	-8.0	-63
	37.0	49.7	+7.6	+8.2	-8.0	-59
	115	68.7	+4.4	0.0	-3.5	-33
	224	79.4	+1.8	-7.2	+0.9	-18
	305.5	83.6	+1.7	-6.0	0.0	-12
	642.5	92.5	+1.6	-2.8	-5.0	-2.2
	1137	98.3	+0.7	+5.0	-4.0	+1.3
	2022	105.3	-1.0	-5.0	+3.1	+0.3
	3376	109.8	-1.9	0.0	-4.1	-0.4
40°			$a_u = 130 \text{ n ml/g}$ $m = 0.446$	$\frac{1}{m_2} = 0.227$	$m_3 = 1.55$	
	16.5	22.5	+1.8	-1.3	0.0	-76
	35.0	32.9	0.0	-0.9	0.0	-70
	60.0	41.1	+1.2	+1.7	-3.1	-58
	108.5	51.5	0.0	-1.2	0.0	-46
	184	60.8	0.0	-5.0	+3.8	-34
	441	74.9	0.0	-4.9	+3.6	-15
	686.2	81.5	0.0	-5.8	+1.6	-7.0
	1311	90.5	+1.0	-5.6	-3.1	-1.4
	2303	96.9	+1.4	+1.3	-7.4	0.0
	3447	101.0	+2.0	+8.5	-9.2	+1.1
	5191	106.2	+1.0	+2.5	-10.5	-0.7
60°			$a_u = 126 \text{ n ml/g}$ $m = 0.446$	$\frac{1}{m_2} = 0.227$	$m_3 = 1.55$	
	10.3	14.3	-14	-38	+40	-82
	24.4	21.1	-2.8	-19	+1.8	-71
	43.4	27.4	+0.7	-10	-5.2	-62
	76.5	35.0	+2.8	+2.8	-5.2	-51
	127.8	43.1	+1.6	-1.4	-3.8	-41
	220.4	52.0	+1.5	0.0	0.0	-28
	416.2	62.6	+1.8	-1.3	+3.3	-15
	704	71.0	+1.1	0.0	+4.7	-5.6
	1391	81.4	+1.0	0.0	+2.9	0.0
	2721	90.6	0.0	0.0	+0.8	+0.8
	4831	98.3	-0.2	-2.0	+10.0	-1.1
90°			$a_u = 128 \text{ n ml/g}$ $m = 0.446$	$\frac{1}{m_2} = 0.227$	$m_3 = 1.55$	
	61.5	18.2	+1.1	-11	-8.0	-55
	100.3	24.1	0.0	-8.7	-3.3	-47
	177	31.6	+1.0	-2.8	-4.5	-35
	227.8	35.3	+0.6	-2.0	+7.5	-29
	417.6	44.9	0.0	0.0	-5.3	-16
	733	54.4	+0.2	0.0	-1.1	-7.0
	1211	63.1	0.0	0.0	+2.0	-1.3
	1938	71.0	0.0	0.0	+0.7	+1.1
	2637	75.7	+0.8	0.0	-2.3	+1.7
	3709	81.2	0.0	0.0	-5.0	-0.9
	4953	85.9	0.0	+3.0	+6.5	-0.8

die empirisch festgestellten Änderungen gut verfolgt werden können. Wird die in (18) vorkommende Konstante mit $1/b'$ bezeichnet, so gelangen wir durch die Kombination der Gleichungen (18) und (10) unmittelbar zu der Gleichung (13), und selbstredend liefert auch die Lösung der Differentialgleichung (18) das selbe Ergebnis. Das Vorkommen der Konstanten m in Gleichung (18) ist zweifelsohne auf die Inhomogenität der Oberfläche zurückzuführen, da infolge der Konstanz von c Gl. (17) nur an homogenen Oberflächen näherungsweise gültig sein kann. Wenn auch m in physikalischen Größen nicht formulierbar ist so bleibt sein zahlenmäßiger Wert ohne Zweifel eine Funktion der Oberflächenstruktur: für den Fall von $m = 1$ erhalten wir die auf die homogene Oberflächen anwendbare Langmuirsche Gleichung, während für jeglichen Fall der Ungleichheit $0 < m < 1$ die Isotherme (13) angewendet werden kann. Die zahlenmäßige Ermittlung von m ist auch aus der linearen Transformation der Gleichung (18):

$$\log \frac{a_d}{a_a} = m \log p_r + \text{konst.} \quad (19)$$

möglich, und die Werte, die nach den Gleichungen (19) und (11) berechnet wurden, können sich nur innerhalb der Rechen- und Versuchsfehler voneinander unterscheiden. Bei Gültigkeit von (13) ändert sich die netto Adsorptionswärme entlang der Isotherme auf Grund von (18) und (1) nach der Gleichung:

$$\Delta\lambda = RT \ln \left[\frac{\text{konst.}}{p_r^{(1-m)}} \right], \quad (20)$$

während der explizite Ausdruck der Charakteristik $\Delta\lambda$ erhalten wird, wenn die nach p_r aufgelöste Form von (13) und die Gleichung (10) in Gleichung (1) eingesetzt werden:

$$\Delta\lambda = RT \ln \left[\frac{a^{m-1} (a_u^m - a^m)^{1/m-1}}{b'^{1/m}} \right]. \quad (21)$$

Ähnlich wie die Langmuirsche Gleichung kann auch die Williams-Henrysche Isotherme verbessert werden, wenn an Stelle der Beziehung II/22 die nachstehende Beziehung angesetzt wird:

$$\frac{a_d}{a_a} = k_4 a^{m_3}, \quad (22)$$

wo k_4 und m_3 Konstanten darstellen, die aus der Gleichung:

$$\log \frac{a_d}{a_a} = \log k_4 + m_3 \log a \quad (23)$$

ermittelt werden können.

Der mathematische Mehrwert von (22) im Gegensatz zu II/22 besteht darin, daß sie bei geringen Belegungen die Proportionalität von II/22 mit guter Näherung beibehält, doch liegt eine Tendenz vor, auch die Änderungen bei höheren Mengen an adsorbiertem Stoff zu verfolgen.

Auf Grund von (2) und (22) erhalten wir die Differentialgleichung der Isotherme:

$$\frac{dp_r}{p_r} = (k_4 a^{m_3} + 1) \frac{da}{a}. \quad (24)$$

Durch Integration ergibt sich die »verbesserte« Williams—Henrysche Gleichung:

$$\ln \frac{a}{p_r} = C_5 - k_4 \frac{a^{m_3}}{m_3}, \quad (25)$$

wo C_5 eine Integrationskonstante darstellt.

Durch die Erfahrung wurde es in der Tat bestätigt, daß die Gerade $\ln a/p_r$ gegen a^{m_3} in einem wesentlich größeren Bereiche des Druckes und der Belegung als die ursprüngliche Gleichung II/24 angewendet werden kann (siehe Tab. I). Auch die Gestaltung der Charakteristik ist interessant, sie wird aus den Gleichungen (2), (22) und (25) erhalten:

$$\Delta\lambda = RT \left[\ln k_4 a^{(m_3-1)} - \frac{k_4 a^{m_3}}{m_3} + C_5 \right]. \quad (26)$$

Diese Gleichung verlor zwar — ähnlich wie (26—21) — die wichtige physikalische Eigenschaft, auch für den Grenzwert von $a = 0$ einen endlichen Wert zu ergeben, doch wenn (22) anwendbar ist, so folgt (26) der wahren Charakteristik von den geringsten bis zu den höchsten Werten der Belegung.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichung (25) ergibt sich durch die aus den Gleichungen II/12 und (22) folgende Beziehung:

$$a = \left(\frac{p_r}{k_4} \right)^{\frac{1}{m_3}} \exp \left(\frac{\Delta\lambda}{m_3 RT} \right). \quad (27)$$

Die Konstanten k_4 und m_3 werden wiederum durch die individuellen Eigenschaften des Adsorbats bedingt (Aktivität, Inhomogenität), und somit erübrigt sich ihre nähere Interpretation.

Es kommt sehr oft vor, insbesondere an Silikagel- und Aluminogeladsorbentzen, daß die genaueste Isothermendifferentialgleichung im Bereich der meßbaren Belegung durch den linearen Ausdruck:

$$\frac{a_d}{a_a} = k_5 a + k_6 \quad (28)$$

beschrieben wird. Bei Gültigkeit von (28) kann die geeignete Isothermengleichung auf die bekannte Weise ermittelt werden: Auf Grund von (2) und (28) gilt:

$$\frac{dp_r}{p_r} = k_5 da + \frac{(1 + k_6)}{a} da. \quad (29)$$

Durch Integration von (29) wird nachstehende Isothermengleichung erhalten:

$$\ln \frac{a^{m_4}}{p_r} = C_6 - k_5 a, \quad (30)$$

$$m_4 = 1 + k_6,$$

die den Meßergebnissen in der Tat gut folgt (siehe Tab. I und II).

Die Charakteristik:

$$\Delta\lambda = RT \left[\ln \frac{k_5 a + k_6}{a^{m_4}} - k_5 a + C_6 \right] \quad (31)$$

enthält selbstredend auch hier die absurde Annahme von $\lim_{a=0} \Delta\lambda = \infty$, doch wenn sich die Gültigkeit von (28) über den Meßbereich erstreckt, wird nicht beansprucht, daß (31) auch bei den ungemessenen kleinen Belegungen der Charakteristik $\Delta\lambda$ folge. Durch diese Feststellung wollen wir die Schwierigkeit hervorheben, die stets auftaucht, wenn wir einer Isotherme gegenüberstehen, die sich auf einen relativ geringen Bereich der Belegung erstreckt. Hierbei kann der Verlauf der Charakteristik $\Delta\lambda$ — der eine Funktion erster Ordnung der Struktur und Oberfläche des Adsorbens darstellt — im Belegungsbereich der Isotherme solche Feinheiten aufweisen, daß es unmöglich wird, mit einer einzigen Funktion $\psi(a)$ bzw. mit einer einzigen Charakteristik $\Delta\lambda$ die wahren Werte zu verfolgen, die außerhalb des gemessenen Bereichs der Isotherme bei extrem niedrigen oder hohen Belegungen liegen. So steht es z. B. außer Zweifel, daß die Gleichungen (21), (27) und (31) bei Belegungen, die dem Nullwerte nahe liegen, nicht mehr gelten können ($\lim_{a=0} \Delta\lambda = \pm \infty$), doch wenn die ersten und letzten Meßergebnisse der Isotherme bereits in den Gültigkeitsbereich der entsprechenden Funktion $\psi(a)$ fallen, steht die Verwendbarkeit der geeigneten Isothermengleichung außer Zweifel. Aus diesem Grund soll immer wieder betont werden, daß es zur Deutung und richtigen Beschreibung der Adsorptionsisotherme von allergrößter Wichtigkeit ist, die Charakteristik $\Delta\lambda$ nach Gleichung (1) mindestens im Belegungsbereich der fraglichen Isotherme zu kennen.

Tabelle II

Anwendbarkeit der Gleichung (30) auf Grund der an Silikagel bei -54° , -34.4° , 0 und $+30^\circ$ ermittelten Isothermen von SO_2

Temperatur $-54^\circ C$	Gleichgewichtsdruck mm Hg	Gemessenes Adsorbat, mm ³ Flüssigkeit	Abweichung, % nach [30] $m_4 = 1.91$
	0.24	114	-18
	0.52	154	-5.8
	0.90	186	+0.5
	1.62	241	0.0
	2.63	297	-0.7
	4.51	367	-0.5
	8.67	465	+0.9
$-34.4^\circ C$			$m_4 = 1.91$
	0.51	98.5	-10
	1.36	145	-1.4
	2.86	204	-1.0
	4.88	253	+1.6
	7.53	307	-0.7
	11.5	373	+1.3
$0^\circ C$			$m_4 = 1.91$
	7.48	141	-0.7
	10.5	166	-1.8
	14.5	189	0.0
	18.7	210	+0.5
	24.1	235	0.0
	31.1	260	+0.8
	37.5	283	0.0
	47.5	311	0.0
	59.4	344	-1.7
$+30^\circ C$			$m_4 = 1.91$
	4.8	60.3	+0.5
	9.3	82.6	+1.8
	15.0	106	0.0
	25.9	137	-0.7
	39.7	166	-0.6
	38.9	198	-1.0
	69.4	219	-4.1

Die Oberflächenstruktur und die Aktivität der Adsorbentien mögen recht unterschiedlich sein, und aus diesen können die Charakteristiken $\Delta\lambda$ bzw. die Funktionen $\psi(a) = a_d/a_a$ zahlreiche, im Prinzip unendlich viele, Varianten aufweisen. Dementsprechend sollte für jedes Adsorbat (System aus Adsorbens und Adsorptiv) eine andere Isothermengleichung angewendet

werden. In diesem Aufsatz wurden nur die am häufigsten vorkommenden Typen der möglichen Funktionen und Isothermengleichungen beschrieben, doch wurde hiermit der Weg gezeigt, auf welchem auf Grund der hier unbehandelt gebliebenen, aber in der Praxis möglicherweise vorkommenden anderen $\psi(a)$ -Funktionen die richtigen Isothermengleichungen und Charakteristiken $\Delta\lambda$ berechnet werden können.

In den Tab. I und II wurde die Leistungsfähigkeit der Gleichungen (6), (13), (25) und (30) vorgeführt, wobei die Szepesyschen [1—2] Propanisothermen an Nuxit Al Kohle und die Mc. Gavack-Patrichschen [3] Schwefeldioxidisothermen an Silikagel gemessen wurden. In den Tabellen wurden die prozentuellen Differenzen zwischen den gemessenen und den mit Hilfe der neuen Gleichungen berechneten adsorbierten Stoffmengen angeführt. Zum Vergleich dienen dabei die nach der Langmuirschen Gleichung bestimmten Abweichungen. Die Berechnungen wurden in der Weise durchgeführt, daß die Meßpunkte in der linearen Transformation der Gleichungen dargestellt und durch die Punkte nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate eine Gerade gezogen wurde, wobei die Punkte dieser Geraden als die berechneten Punkte betrachtet wurden.

Es wurde bereits erwähnt, daß auf Grund der Gleichungen (9), (15) und (27) die Temperaturabhängigkeit der Isothermen verfolgt werden kann. Es bedarf hierzu selbstredend der Kenntnis der Charakteristik $\Delta\lambda$. Die Bestimmung dieser Charakteristik ist im Prinzip durch die Differentialanalyse einer einzigen Isotherme nach Gl. (1) möglich. Es kommt aber häufig vor, daß der gemessene Belegungsbereich einer Isotherme so klein ist, daß lediglich die Bestimmung eines Abschnittes der Charakteristik $\Delta\lambda$ möglich ist. Aus diesem Grunde geht man hierbei zweckmäßigerweise derart vor, daß — ähnlich wie bei der Bestimmung der Polányischen Charakteristik ε — die Berechnung auf Grund zweier extremer Isothermen — einer unterhalb und einer oberhalb der kritischen Temperatur — durchgeführt wird. In Kenntnis der Funktionen $\psi(a)$ und $\Delta\lambda$ kann bereits die Auswahl derjenigen geeigneten Isothermengleichung getroffen werden, die die Umrechnung auf die dazwischenliegenden Temperaturen ermöglicht. Mit Hilfe dieser Methode können einerseits die Berechnungen in einem viel breiteren Bereich der Temperatur und der Belegung vorgenommen werden, als mit Hilfe der Dubinischen Gleichungen, andererseits kann durch die richtige Wahl der Isothermenbeziehung die Genauigkeit fast beliebig erhöht werden. Sollte die Bestimmung der Charakteristik $\Delta\lambda$ nur auf Grund einer einzigen Isotherme möglich sein, so ist die Umrechnung auf eine andere Temperatur noch immer möglich, doch läßt sich ein zuverlässiges Ergebnis nur in dem Belegungsbereich erreichen, in welchem die Differentialanalyse mit genügender Genauigkeit durchgeführt werden konnte. Zur Versinnlichung der Genauigkeit der Berechnungen wurden auf Abb. 1 auf Grund der bei 40° — d. h., bei einer einzigen Temperatur —

ausgemessenen Szepesyschen [2] Propanisotherme die auf 20, 60 und 90° umgerechneten Isothermen dargestellt. Die kontinuierlichen Linien stellen die gemessenen Isothermen dar, während die bezeichneten Punkte die berech-

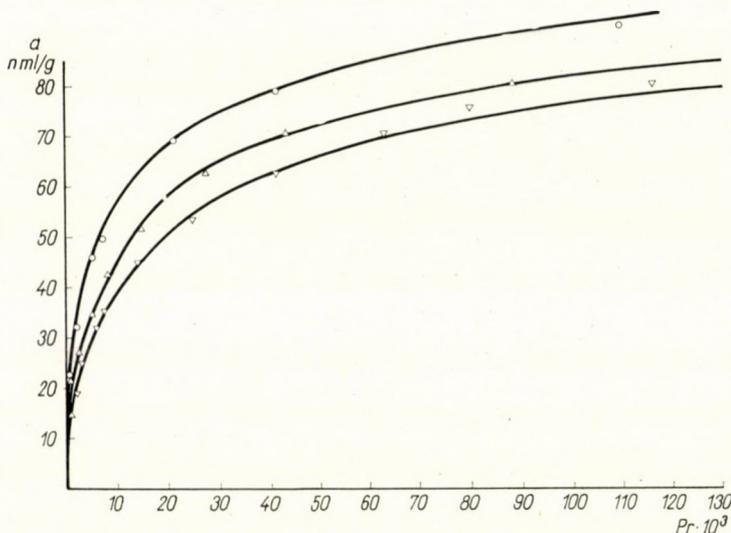


Abb. 1. Vergleich der mit Hilfe der Gl (32) berechneten und der ausgemessenen Isothermen
 ○○ 20°; △△ 40°; ▽▽ 60°

neten Werte angeben. Die Berechnungen wurden mit folgender Form der Gleichung (15) durchgeführt:

$$p_r = \frac{a^m}{a_u^m - a^m} \exp\left(-\frac{\Delta\lambda}{RT}\right). \quad (32)$$

Die Werte von m und a_u wurden aus der Isotherme bei 40° errechnet und die Differentialanalyse der gleichen Isotherme dient auch zur Bestimmung der Charakteristik $\Delta\lambda$ nach Gleichung (1). Bei der Umrechnung auf eine andere Temperatur wurde mit Hilfe der Gleichung (32) der zu einem gegebenen Wertepaar $\Delta\lambda - a$ gehörige Druck p_r berechnet. In der gleichen Weise kann die Berechnung mit einer beliebigen anderen Gleichung durchgeführt werden, wenn die empirisch ermittelte Funktion $\psi(a)$ zur Verwendung irgendeiner Gleichung berechtigt.

Im vorangehenden befaßten wir uns ausschließlich mit der Deutung von Isothermen I. Art, doch können auch die Isothermen III. Art auf Grund eines völlig gleichen Gedankenganges behandelt werden. Das Verhältnis

a_d/a_a kann in diesem Fall auf Grund der Abb. 2 nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$\frac{a_d}{a_a} = 1 - \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da}. \quad (33)$$

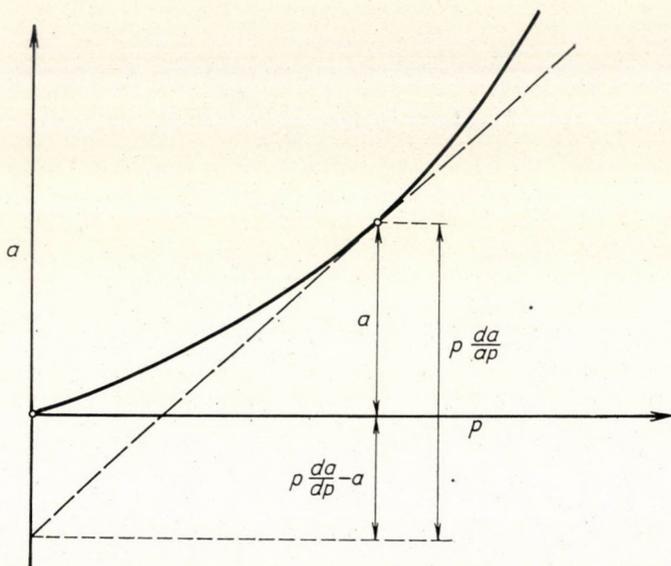


Abb. 2. Graphische Deutung der Beziehung (33)

Für die Änderung der netto Adsorptionswärme kann somit folgende Gleichung angeschrieben werden:

$$\lambda - Q = \Delta\lambda = RT \ln \left[\left(1 - \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} \right) \frac{1}{p_r} \right]. \quad (34)$$

Die Gleichung $a_d/a_a = \psi(a)$ ist selbstredend auch hier unabhängig von der Temperatur, doch ist der Charakter der Funktion $\psi(a)$ etwas abweichend von den Beziehungen, die bei den Isothermen I. Art beobachtet wurden. Bei von unten konvexen, monoton zunehmenden Isothermen nimmt der Differentialquotient mit Erhöhung von p_r über alle Grenzen hinaus zu und übersteigt stets das Verhältnis a/p_r . Als eine Folge hiervon ist der Wert von

$$\frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} = \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da}$$

stets kleiner als die Einheit, wobei die Einheit nur auf dem linearen Anfangsabschnitt angenähert wird. Demgemäß ist entlang der Isotherme

$$0 \leq \frac{a_d}{a_a} = \psi(a) < 1, \quad (35)$$

wobei die Funktion von unten konkav ansteigt und gegen Null als Grenzwert konvergiert. Die charakteristische Änderung der Funktion $\psi(a)$ soll an den

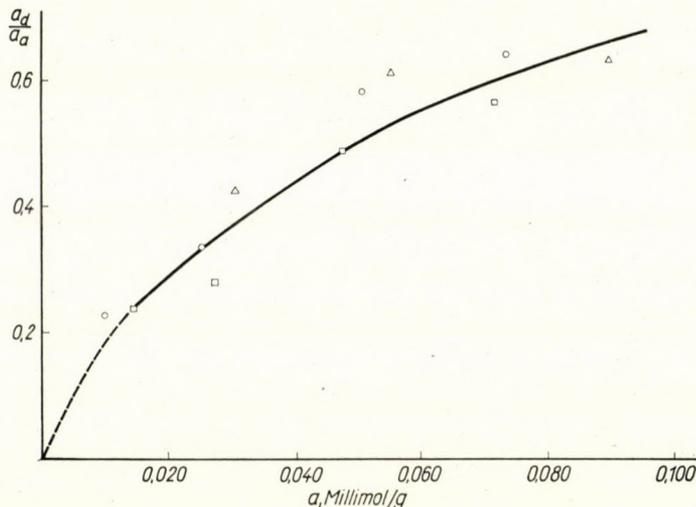


Abb. 3. Die Beziehung $\frac{a_d}{a_a} = \psi(a)$, berechnet aus den gemessenen Isothermen des Joddampfes an Silikagel, bei 158.3° (○), 178.4° (□) bzw. 198.5° (△)

am Silikagel gemessenen Joddampf-Isothermen von CAMERON [4] vorgeführt werden. Auf Abb. 3 wurde das Verhältnis a_d/a_a in Abhängigkeit von a dargestellt, wobei die Berechnungen auf Grund der bei 158.3, 178.4 und 198.5° gemessenen Isothermen vorgenommen wurden. Die Änderung der Funktion $\psi(a)$ entspricht in vollem Maße der oben angeführten Beziehung.

Auf Grund der für die Funktion $\psi(a)$ angegebenen verschiedenen expliziten Beziehungen können auf Grund der Gleichung $a_d/a_a = \psi(a)$ im Prinzip auch hier unendlich viele Isothermengleichungen abgeleitet werden. Im nachstehenden sollen einige wichtige Funktionentypen behandelt werden.

Analog der Freundlichschen Gleichung können wir in einem längeren oder kürzeren Bereich der Belegung folgende Gleichung ansetzen:

$$\frac{a_d}{a_a} = B_1 = \text{konst.} \quad (36)$$

Auf Grund von (33) erhalten wir dann durch die Lösung der Differentialgleichung:

$$1 - \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} = B_1$$

folgende Isotherme

$$a = Hp_r^N, \quad (37)$$

wo

$$N = \frac{1}{1 - B_1} \quad (38)$$

ist, und H eine Integrationskonstante darstellt. Da $0 < B_1 < 1$ ist, so ist $N > 1$. Die Änderung der netto Adsorptionswärme entlang der Charakteristik kann mit Hilfe der Gleichung:

$$\Delta\lambda = RT \ln \frac{B_1 H^N}{a^M} \quad (39)$$

verfolgt werden, während der physikalische Sinn der Konstante N auf Grund von II/12 durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$N = \frac{1}{1 - p_r \exp\left(\frac{\Delta\lambda}{RT}\right)} \quad (40)$$

Die Leistungsfähigkeit der Gleichung (37) ist ungefähr die gleiche, wie die der auf die Isothermen erster Art anwendbaren Freundlich'schen Gleichung.

Ähnlich der Gleichung (22) kann durch die Beziehung:

$$\frac{a_d}{a_a} = K_4 a^{M_3} \quad (41)$$

die Funktion $\psi(a)$ in einem breiten Bereich der Belegung mit hinreichender Genauigkeit verfolgt werden. Jetzt gilt jedoch an Stelle der Ungleichheit $m_3 > 1$ die Ungleichheit $0 < M_3 < 1$. Unter Berücksichtigung von (33) erhalten wir durch die Lösung der Differentialgleichung (41) folgende Isotherme:

$$\ln \frac{a}{p_r} = C'_5 + \frac{K_4 a^{M_3}}{M_3}, \quad (42)$$

wo C'_5 eine Integrationskonstante darstellt. Die Gleichung der Charakteristik $\Delta\lambda$ lautet:

$$\Delta\lambda = RT \left[\ln \frac{K_4}{a^{1-M_3}} + \frac{K_4 a^{M_3}}{M_3} + C'_5 \right]. \quad (43)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Isotherme kann auf Grund von II/12 durch die Beziehung:

$$a = \left(\frac{p_r}{K_4} \right)^{1/M_3} \exp \left(\frac{\Delta\lambda}{M_3 RT} \right) \quad (44)$$

verfolgt werden. Für den Fall von $M_3 = 1$ gelangen wir zu einer der Williams—Henry'schen Gleichung analogen Beziehung, die sich nur im Vorzeichen von der auf die Isothermen I. Art verwendbaren Gleichung II/24 unterscheidet.

Durch den Zusammenhang

$$\frac{a_d}{a_a} = \frac{a}{a + k_7} \quad (45)$$

gelangen wir zu einer der Langmuir'schen Isotherme entsprechenden Beziehung. Über die Gültigkeit von (45) entscheidet die Verwendbarkeit der linearen Transformation:

$$\frac{1}{\frac{a_d}{a_a}} = 1 + \frac{k_7}{a}, \quad (46)$$

und Gleichung (46) dient zugleich zur Bestimmung der Konstanten k_7 . Durch Integration von (45) erhalten wir die Isothermengleichung:

$$a = \frac{k_7 p_r}{B - p_r}, \quad (47)$$

wo B eine Integrationskonstante darstellt. Der physikalische Mangel von (45) besteht darin, daß diese Gleichung, gleich der Langmuir'schen, entlang der Isotherme einen konstanten Wert für $\Delta\lambda$ voraussetzt:

$$\Delta\lambda = RT \ln \frac{1}{B} = \text{konst.} \quad (48)$$

Aus der Gleichung II/12 ergibt sich eine Form der Isotherme (47), die $\Delta\lambda$ und T enthält, und die gleichzeitig auch die physikalische Deutung der Konstanten B in sich schließt:

$$a = \frac{k_r p_r}{\exp\left(\frac{-\Delta\lambda}{RT}\right) - p_r} \quad (49)$$

Die Erfahrung weist darauf hin, daß auf die an inhomogenen Oberflächen gemessenen Isothermen III. Art — gleich der Gleichung (18) — die Beziehung:

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

gut verwendet werden kann, nur gilt für diesen Fall an Stelle von $0 < m < 1$ die Ungleichheit $m > 1$. Dabei wird durch m in gleicher Weise die Inhomogenität der Oberfläche gekennzeichnet, wie es bereits im Zusammenhang mit der Beziehung (18) erwähnt wurde. Die Lösung der Differentialgleichung (50) führt mit der Bezeichnung $\text{konst.} = 1/b''$ formell zu einer der Gleichung (13) analogen Isotherme:

$$a = \frac{a_r p_r}{(b'' - p_r^m)^{\frac{1}{m}}}, \quad (51)$$

wo a_r eine Integrationskonstante darstellt. Die lineare Transformation von (51) verfolgt die Meßergebnisse der Isothermen III. Art unter allen Gleichungen am genauesten und im breitesten Druckbereich. Auf Grund eines Vergleiches der Gleichungen (50) und (51) kann die Funktion $\psi(a)$ der Isotherme mit der Gleichung:

$$\psi(a) = \frac{a_d}{a_a} = \frac{a^m}{a_r^m + a^m} \quad (m > 1) \quad (52)$$

formuliert werden, d. h. die Konstanten a_r und m sind temperaturunabhängig, was auch durch die Erfahrung bestätigt wurde. Die Interpretierung der Konstanten b'' entspricht völlig der Gleichung (16), und auch der explizite Ausdruck der Charakteristik unterscheidet sich lediglich im Vorzeichen von der Gleichung (21):

$$\Delta\lambda = RT \ln \left[\frac{a^{m-1}}{b''^{\frac{1}{m}}} (a_r^m + a^m)^{\frac{1}{m}-1} \right]. \quad (53)$$

Die hervorragende Leistungsfähigkeit der Isotherme (51) soll durch die Daten der Tab. III veranschaulicht werden, wo die Meßergebnisse der bereits erwähnten Joddampf-Isothermen von Reyerson und Cameron mit den auf Grund der Isotherme (51) berechneten Werten verglichen worden sind.

Tabelle III

Gleichgewichtsdruck mm Hg	Gemessenes Adsorbat n Mol/g	Nach Gl. [51] berechnete adsorbierte Menge n Mol/g	Abweichung, %
198.5° C			
122	0.0100	0.0099	-1.2
168	0.0140	0.0142	+1.7
315	0.0320	0.0318	+1.0
422	0.0530	0.0530	+0.5
557	0.121	0.121	-0.6
m = 1.40			
178.4° C			
105	0.0162	0.0161	+1.0
168	0.0291	0.0293	-1.0
238	0.0439	0.0440	-0.5
318	0.0916	0.0928	+1.2
422	0.339	0.325	+4.5

Unsere Methode zur Ableitung der alten und neuen Gleichungen sowie zur Bestimmung der expliziten Form der Charakteristiken $\Delta\lambda$ kann zusammenfassend als ein »umgekehrtes« Dubinin-Verfahren bezeichnet werden. Es ist nämlich bekannt, daß von Dubinin für die Charakteristiken ε hypothetische Beziehungen angesetzt worden sind, woraus dann die Isothermengleichungen abgeleitet wurden. Das von uns verwendete Verfahren kann als eine Umkehrung des Dubininschen Verfahrens aufgefaßt werden. Wir machen für die Isothermen (genauer für die Funktionen $\psi(a)$ in den Differentialgleichungen der Isothermen) hypothetische Ansätze, woraus dann die Charakteristiken $\Delta\lambda$ ermittelt werden. Die Richtigkeit des für die Funktion $\psi(a)$ gemachten hypothetischen Ansatzes wird durch die Anwendbarkeit der durch Integration gewonnenen Isothermengleichung unmittelbar entschieden, und so führt an Stelle der Voraussetzung, die Erfahrung zu der expliziten Form der Charakteristik $\Delta\lambda$.

In unserer Mitteilung II wurde erwähnt, daß die Bestimmung der Charakteristik auf Grund von *prinzipiellen* Überlegungen eine fast unüberwindbare Aufgabe darstellt, und so ist die Ermittlung der $\psi(a)$ -Funktionen auf Grund der *Erfahrung*, infolge der Schwierigkeiten der prinzipiellen Bestimmung, eine zwingende Notwendigkeit. Der wesentliche Unterschied zwischen der Methode von Dubinin und dem in unserer Mitteilung beschriebenen Verfahren kann somit in der Weise formuliert werden, daß wir auf Grund der empirischen Daten der Isotherme zu den die Isothermen bestimmenden Charakteristiken gelangen, und nicht umgekehrt: von hypothetischen Charakteristiken ausge-

hend zu den Isothermengleichungen. Dieser Unterschied und die Anwendbarkeit unserer Methode entspringt im Wesen dem Umstande, daß wir an Stelle der Funktion ε die Charakteristik $\Delta\lambda$ formuliert und dadurch den Mangel der ersteren, der in unserer Mitteilung I beschrieben wurde, beseitigt haben.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde nachgewiesen, daß mit Hilfe der in der Mitteilung II angewendeten Differentialgleichung:

$$\frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1 = \psi(a)$$

nicht nur die üblichen, vielmehr auch eine Anzahl von neuen Isothermengleichungen der Adsorption I. Art abgeleitet werden können, die in um Größenordnungen breiteren Druckbereichen, als die alten Gleichungen angewendet werden können. Die auf die Isothermen III. Art anwendbaren Beziehungen können in gleicher Weise von der Differentialgleichung:

$$1 - \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} = \psi(a)$$

abgeleitet werden.

All die üblichen und neuen Gleichungen können derart umgeformt werden, daß sie die netto Adsorptionswärme $\Delta\lambda$ und die Temperatur in expliziter Form enthalten. Somit kann in Kenntnis der Charakteristik $\Delta\lambda$ die Temperaturabhängigkeit der Isothermen mit diesen neuen Gleichungen äußerst genau und in einem großen Bereich der Belegung verfolgt werden.

LITERATUR

1. SZEPESY, L.: Kandidatsdissertation 1959.
2. SZEPESY, L.: Magyar Kém. Foly. **60**, 20 (1960).
3. MC GAVACK, J., PATRICK, W. A.: J. Am. Chem. Soc. **42**, 946 (1920).
4. REYERSON, L. H., CAMERON, A. E.: J. Phys. Chem. **39**, 181 (1935).

Gas (Vapour) Adsorption on Solid Surfaces of Inhomogenous Activity, III.

J. TÓTH

Summary. It was proved that on using the differential equation

$$\frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1 = \psi(a)$$

applied in communication II, it is possible to derive, in addition to the conventional adsorption isotherm equations, also a number of other Ist type equations of a new form, which latter can be applied in pressure ranges higher by some orders of magnitude than the earlier equations. In a similar way, the correlations which can be applied to isotherms of type III, can be derived from the differential equation

$$1 - \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} = \psi(a).$$

It is possible to convert all conventional and new type equations in a way that the net heat of adsorption $\Delta\lambda$ and the temperature occurs in them in an explicit form. Thus, in the knowledge of the characteristic $\Delta\lambda$, the dependence of the isotherms on temperature can be followed very precisely and within a broad range of coatedness.

Адсорпция газа (пара) на твердых поверхностях с неоднородной активностью, III.

Й. ТОТ

Резюме. Автор показал, что при помощи применяемого в сообщении II. дифференциального уравнения

$$\frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1 = \psi(a)$$

можно вывести не только традиционные, но и целый ряд новых адсорпционных изотерм уравнений I-го типа, которые по степени своей величины могут применяться в диапазоне более увеличенных давлений, чем старые уравнения. Аналогичным образом из дифференциального уравнения.

$$1 - \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} = \psi(a)$$

могут быть выведены функции, применимые относительно изотерм III-го типа.

Все традиционные и новые уравнения преобразуемы таким образом, чтобы в них чистая адсорпционная теплота $\Delta\lambda$ и температура фигурировали в явном виде. Таким образом при знании характеристики $\Delta\lambda$ новыми уравнениями очень точно и в большом диапазоне покрытости можно следить за температурной функцией изотерм.

József Tóth; Nagykanizsa, Vár u. 8

ÜBER DIE MATHEMATISCHEN GRUNDLAGEN DER STÖCHIOMETRIE

G. SCHAY und Á. PETHŐ

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

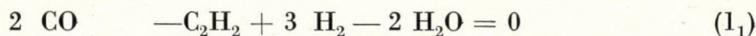
Eingegangen am 29. November 1960, umgearbeiteter Text eingegangen am 22. November 1961

Im Folgenden soll ganz allgemein die Frage untersucht werden, wie viele unabhängige Reaktionsgleichungen unter mit ihren Bruttoformeln vorgegebenen chemischen Komponenten stöchiometrisch angegeben werden können [1, 2]. Es kann natürlich vorkommen, daß sich gegebenenfalls überhaupt keine Reaktionsgleichung anschreiben läßt, sicherlich nicht, wenn nicht jede vorkommende Atomart mindestens in zwei der angegebenen Komponenten enthalten ist, da ja jede chemische Reaktion einer Umgruppierung der vorhandenen Atome entspricht. Wenn aber auch nur eine mögliche Gleichung angeschrieben werden kann, so hat es nur Sinn, nach der Zahl der *unabhängigen* Gleichungen zu fragen, da ja jede Gleichung mit einem beliebigen Faktor multipliziert werden kann, und so aus einer einzigen ausgehend unendlich viele konstruiert werden können.

Wenn in einem System chemischer Reaktionen eine Reaktionsgleichung als die Linearkombination der übrigen darstellbar ist, in der Weise, daß man die letzteren mit passenden Beiwerten multipliziert und addiert, so werden die Reaktionen linear zusammenhängend, im entgegengesetzten Fall aber linear unabhängig genannt. Es kann ebenso auch nach der Abhängigkeit oder Unabhängigkeit der Komponenten selbst gefragt werden, dazu müssen dann ihre Bildungsreaktionen aus den Atomen herangezogen werden. Die Fragestellung kann in der chemischen Thermodynamik (hinsichtlich der Zahl der unabhängigen Komponenten z. B. im Zusammenhang mit der Phasenregel von Gibbs) und in der Reaktionskinetik von Bedeutung sein, abgesehen von ihrem didaktischen Interesse. Will man nämlich mit vorgegebenen Komponenten eine Reaktionsgleichung anschreiben, so sucht man für gewöhnlich die richtigen stöchiometrischen Zahlen durch Probieren zu finden, was besonders beim Anfänger ein Gefühl der Unsicherheit erweckt. Es scheint daher lohnend, ein einwandfreies mathematisches Verfahren hierfür anzugeben. Dies ist, wie im Folgenden auseinandergesetzt wird, mit Hilfe der Matrizenrechnung zu erreichen.

I. Über die Abhängigkeit chemischer Reaktionen bzw. Komponenten

1. Das betrachtete System bestehe aus r chemischen Reaktionen zwischen k Komponenten. Man kann die einzelnen Reaktionen kennzeichnen mit Hilfe von Spalten-Vektoren von k Dimensionen, bestehend aus den stöchiometrischen Zahlen der vorkommenden Komponenten, und das ganze System durch eine Matrix R_r^k vom Typ $k \times r$ (mit k Zeilen und r Spalten) darstellen. Die Reaktionsgleichungen müssen zu diesem Zweck mit 0 auf der rechten Seite (d. h. mit negativen stöchiometrischen Zahlen für verschwindende Komponenten) angeschrieben werden, und es ist auch immer dieselbe Reihenfolge für die Komponenten einzuhalten. Kommt eine der vorhandenen Komponenten in einer Gleichung nicht vor, so erhält sie die stöchiometrische Zahl 0. Es wird z. B. dem Reaktionssystem



die Matrix

$$R_r^k = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 0 & -1 \\ -1 & 0 \\ 3 & -1 \\ -2 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

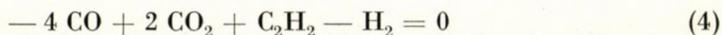
zugeordnet.

2. Wendet man das eben angegebene Verfahren auf die Bildungsreaktionen der im betrachteten System vorkommenden Komponenten an, so ist jede von ihnen mit einem Spalten-Vektor von a Dimensionen zu charakterisieren, wo a die Zahl der im ganzen System vorkommenden verschiedenen Atomarten angibt. Der Gesamtheit der Komponenten ist eine Matrix R_k^a vom Typ $a \times k$ zuzuordnen, wobei für die Komponenten dieselbe Reihenfolge (Reihenfolge der Spalten) wie oben einzuhalten ist. Im System (1) treten die Atomarten C, H und O auf, die Vektoren der Komponenten CO, CO₂, C₂H₂, H₂ und H₂O werden also der Reihe nach von den Spalten der Matrix

$$R_k^a = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

dargestellt.

3. Die maximale Anzahl der im fraglichen System möglichen unabhängigen Reaktionen wird durch den Rang der Matrix R_r^k , mit $\varrho(R_r^k)$ bezeichnet, angegeben*. Für (2) gilt $\varrho(R_r^k) = 2$, die unter (1) angegebenen Reaktionen sind daher linear unabhängig. Fügt man aber auch noch die Reaktion



hinzu, so sind die drei Reaktionen nicht mehr unabhängig, denn es ist für dieses neue System ebenfalls nur:

$$\varrho(R_r^k) = \varrho \begin{bmatrix} 2 & 1 & -4 \\ 0 & -1 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \\ 3 & -1 & -1 \\ -2 & 1 & 0 \end{bmatrix} = 2. \quad (5)$$

Es soll noch die Bedingung dafür erörtert werden, daß sich eine gegebene Reaktion in einem System zusammenhängender Reaktionen als Linearkombination der übrigen darstellen läßt. Sie lautet: der Rang der Matrix des Reaktionssystems muß unverändert bleiben, wenn man aus ihr den Spaltenvektor der fraglichen Reaktion wegläßt**. Die Reaktion (4) kann z. B. als Linearkombination der in (1) angeschriebenen dargestellt werden, indem man (1_1) mit $\lambda_1 = -1$ und (1_2) mit $\lambda_2 = -2$ multipliziert und dann addiert. Die Zahlen λ sind durch Auflösen des linearen Gleichungssystems zu erhalten***,

$$\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 0 & -1 \\ -1 & 0 \\ 3 & -1 \\ -2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -4 \\ 2 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix},$$

* Unter dem Rang einer Matrix versteht man den Grad der höchsten aus ihr zu bildenden und nicht verschwindenden Determinante. Über ihre Berechnung s. den Anhang. Den folgenden Ausführungen liegt die Tatsache zugrunde, daß der Rang einer Matrix mit der maximalen Anzahl der linear unabhängigen Spalten- bzw. Zeilen-Vektoren übereinstimmt.

** Dieser Satz ist auch maßgeblich zur Entscheidung der Frage, ob sich die unbekannte Wärmetönung einer Reaktion aus den bekannten Wärmetönungen gegebener Reaktionen nach dem Heßschen Satz berechnen läßt. Dies ist nur dann möglich, wenn die fragliche Reaktion eine Linearkombination der übrigen ist, und diese Darstellung liefert dann auch zugleich die unbekannte Reaktionswärme [3, 4].

*** Bezüglich der Schreibweise s. die Definition des Matrizenproduktes unter II.

auf dessen linker Seite die Matrix R_r^k nach (2), auf der rechten der Vektor der Reaktion (4) steht. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt gemäß der bekannten Regel von Cramer: da $\varrho(R_r^k) = 2$ ist, wählt man irgendeine nicht verschwindende Determinante aus der linken Matrix, z. B.:

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$$

und löst nun das dazu gehörige System:

$$\begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -4 \\ 2 \end{bmatrix}$$

und erhält unmittelbar: $\lambda_1 = -1$ und $\lambda_2 = -2$.

4. Die maximale Anzahl der unabhängigen Komponenten wird durch den Rang der Matrix R_k^a angegeben. Im System (1) ist diese Zahl gleich 3, da nach (3) $\varrho(R_k^a) = 3$ gilt. Es sei hierzu bemerkt, daß allgemein $\varrho(R_k^a) \leq a$ zu sein hat. Im angeführten Fall besteht zwar Gleichheit, das ist jedoch nicht immer der Fall, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht: es seien die Komponenten C_2H_2 und C_6H_6 angegeben, dann wird

$$\varrho(R_k^a) = \varrho \begin{bmatrix} 2 & 6 \\ 2 & 6 \end{bmatrix} = 1,$$

obwohl $a = 2$ ist. Auf die hier gegebene Weise ist die Anzahl der unabhängigen Komponenten im Zusammenhang mit der Phasenregel von Gibbs zu bestimmen [5].

II. Zusammenhänge zwischen den Matrizen R_r^k und R_k^a

Wir beginnen mit folgender Definition: ein System von Reaktionsgleichungen wird *vollständig* genannt, wenn sich sämtliche Reaktionen, die unter den gegebenen Komponenten überhaupt aufgeschrieben werden können, als Linearkombinationen der angegebenen darstellen lassen. Damit kann unsere ursprüngliche Fragestellung auch folgendermaßen formuliert werden: zur gegebenen Matrix R_k^a ist eine entsprechende R_r^k derart zu konstruieren, daß sie ein vollständiges System darstelle. Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür, daß eine Matrix vom Typ $k \times r$ einem vollständigen System entspricht, lauten wie folgt:

1. Das Produkt* der beiden Matrizen hat Null zu sein (Nullmatrix, deren sämtliche Elemente verschwinden):

$$R_k^a \cdot R_r^k = 0. \quad (6)$$

2. Zwischen den Rängen der beiden Matrizen und der Zahl der Komponenten hat die Beziehung zu bestehen:

$$\varrho(R_k^a) + \varrho(R_r^k) = k. \quad (7)$$

Der Beweis ergibt zugleich auch den Hinweis zur Konstruktion der Matrix R_r^k . Es sei zunächst daran erinnert, daß in einer stöchiometrisch richtigen (auf Null reduzierten) Gleichung die algebraische Summe jeder der einzelnen Atomzahlen Null zu sein hat. Gibt man also k Komponenten, d. h. die Matrix $R_k^a = [r_{ij}]$ an, so stellt irgendein Vektor $[x_1, x_2, \dots, x_k]$ von k Dimensionen dann, und nur dann, eine stöchiometrisch mögliche Reaktion dar, wenn die Bedingung zutrifft:

$$\begin{bmatrix} r_{11} & \cdots & r_{1k} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ r_{a1} & \cdots & r_{ak} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

In Anbetracht der Definition des Matrizenproduktes ist damit die erste der angegebenen Bedingungen bewiesen, da die Spalten-Vektoren der Matrix R_r^k partikuläre Lösungen des Gleichungssystems (8) darstellen.

Um die zweite Bedingung zu beweisen, müssen wir uns auf eine bekannte Tatsache aus der Theorie der linearen Gleichungssysteme berufen: zwischen der Zahl der linear unabhängigen Lösungen i , dem Rang $\varrho(R_k^a)$ der Matrix des Gleichungssystems und der Zahl der Unbekannten k besteht die Beziehung:

$$i + \varrho(R_k^a) = k. \quad (9)$$

* Das allgemeine Element der Matrix A , das an der Kreuzung der i -ten Zeile und j -ten Spalte steht, sei a_{ij} , dann wird das Produkt von $A = [a_{ij}]$ und $B = [b_{ij}]$ definiert durch:

$$A \cdot B = C, \quad C = \left[c_{ij} = \sum_{v=1}^k a_i^v b_{vj} \right].$$

Es ist klar, daß Matrizen nur dann miteinander multipliziert werden können, wenn die Zeilenlänge ($= k$) der vorderen mit der Spaltenlänge der hinteren Matrix übereinstimmt. Die Matrizen R_k^a und R_r^k genügen dieser Bedingung.

Die Vollständigkeit eines Systems von Reaktionen ist nunmehr der Forderung gleichwertig, daß die allgemeine Lösung von (8) mit den Linearkombinationen der Spalten-Vektoren von R_r^k übereinstimmt. Da die Spalten-Vektoren von R_r^k partikuläre Lösungen von (8) darstellen, ergeben ihre Linearkombinationen dann und nur dann die allgemeine Lösung von (8), wenn die Anzahl der linear unabhängigen unter ihnen, d. h. der Rang von R_r^k mit der Zahl der linear unabhängigen Lösungen von (8) übereinstimmt:

$$i = \varrho(R_r^k). \quad (10)$$

Aus dem Vergleich von (10) und (9) geht (7) unmittelbar hervor.

Aus dem obigen Beweisgang ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Konstruktion der Matrix R_r^k der Auflösung des linearen Gleichungssystems (8) gleichkommt. Dies kann in der schon angedeuteten Weise, nach der Regel von Cramer durchgeführt werden. Nehmen wir als Beispiel wieder die in (1) vorkommenden Komponenten, dargestellt durch die Matrix (3)*. Es ist mithin folgendes lineare Gleichungssystem zu lösen:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Wir wählen als nicht verschwindende Determinante z. B.:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 1 & 2 & 0 \end{vmatrix} \neq 0,$$

* Die Komponenten CO , CO_2 , C_2H_2 , H_2 und H_2O sind die Hauptbestandteile des bei der partiellen Oxydation des Methans entstehenden Gasgemisches. Die Frage der unabhängigen Reaktionen wurde für diesen Fall von P. BENEDEK behandelt [6]. Zu dieser Mitteilung sei bemerkt:

1. Unsere Gl. (9) wird in einer Form angeschrieben, in der statt $\varrho(R_k^a)$ einfach a gesetzt wird, was nicht immer zutrifft (s. I. 4).

2. Obwohl der Begriff des vollständigen Systems implizit benutzt wird, bleibt außer acht, daß dieses auf unendlich viele Weisen darstellbar ist: gerade das hiesige System (1) wird nicht als »ein«, sondern schlechthin als »das« System bezeichnet, das nach unserer Definition als vollständig zu betrachten ist.

womit das aufzulösende Gleichungssystem lautet:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 1 & 2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_4 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 2 & 2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_3 \\ x_5 \end{bmatrix}, \quad (12)$$

wo die stöchiometrischen Zahlen x_1, x_2 und x_4 die Unbekannten sind, während x_3 und x_5 beliebige Zahlen (Parameter) sein können.

Die allgemeine Lösung von (12) lautet somit:

$$x_1 = -4x_3 + x_5$$

$$x_2 = 2x_3 - x_5$$

$$x_4 = -x_3 - x_5$$

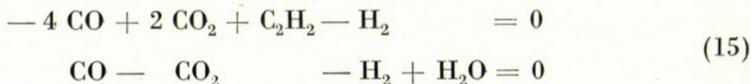
und die allgemeine Lösung von (11), in vektorieller Form geschrieben:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix} = x_3 \begin{bmatrix} -4 \\ 2 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} + x_5 \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} = x_3 \mathbf{e}_1 + x_5 \mathbf{e}_2. \quad (13)$$

Die Matrix

$$\begin{bmatrix} -4 & 1 \\ 2 & -1 \\ 1 & 0 \\ -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (14)$$

mit den Spalten-Vektoren \mathbf{e}_1 und \mathbf{e}_2 , repräsentiert mithin jedenfalls ein vollständiges System von Reaktionen für diesen Fall, und zwar:



Um die Frage zu beantworten, wie man zu anderen vollständigen Systemen gelangen kann, müssen wir von einem Satz über den Rang von Matrizen Gebrauch machen: der Rang bleibt unverändert, wenn eine Zeile oder eine Spalte mit einer von Null verschiedenen Zahl multipliziert, oder ein Vielfaches einer Zeile bzw. einer Spalte zu einer anderen Zeile bzw. Spalte addiert wird. Man erhält mithin aus (14) eine andere, ebenfalls ein vollständiges System darstellende Matrix, wenn man eine Spalte mit einer von Null verschiedenen Zahl multipliziert, oder ein Vielfaches einer Spalte zu einer anderen addiert. Bilden wir z. B. aus (14) die Matrix, deren Spalten die Vektoren $-e_1 - 2e_2$ und e_2 darstellen, so ist das entsprechende vollständige System von Reaktionen das schon unter (1) angeführte. (Hätten wir nur eine der Reaktionen (I_1) oder (I_2) angegeben, so wäre ein solches »System« auch vollständig gewesen.) Die Vervollständigung läßt sich — nach dem erwähnten Satz über den Rang einer Matrix — auf unendlich viele Weisen durchführen, von denen die angegebene nur eine von allen gleichwertigen darstellt.*

Anhang: Über die Bestimmung des Ranges einer Matrix

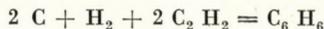
Es folgt aus der Definition, daß der Rang einer Matrix unberührt bleibt von jeder Umformung, die die Anzahl der unabhängigen Zeilen- bzw. Spaltenvektoren unverändert läßt: wir können also ein Vielfaches einer Zeile bzw. Spalte zu einer anderen Zeile bzw. Spalte addieren. Auf diese Weise ist eine Umformung der ursprünglichen Matrix in eine andere gleichen Ranges möglich, in welcher in den einzelnen Zeilen und Spalten nur höchstens je eine von Null verschiedene Zahl steht. Die Anzahl dieser von Null verschiedenen Elemente liefert gerade den Rang der Matrix.

Als Beispiel bestimmen wir den Rang der Matrix (2):

$$\varrho \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 0 & -1 \\ -1 & 0 \\ 3 & -1 \\ -2 & 1 \end{bmatrix} = \varrho \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & -1 \\ -1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \varrho \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ -1 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = 2,$$

wobei wir entsprechende Vielfache der dritten Zeile zur Ersten, Vierten und Fünften, dann die Vielfachen der Ersten zur Zweiten, Vierten und Fünften addiert haben.

* Ein Beispiel für ein nicht vollständiges Reaktionssystem:



ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Eigenschaften von Matrizen und der Methoden der Matrizenrechnung wird die Frage in allgemeiner Form diskutiert, wie viele unabhängige Reaktionsgleichungen unter — mit ihren Bruttoformeln vorgegebenen — chemischen Komponenten stöchiometrisch angegeben werden können. Auf derselben Grundlage kann auch die Zahl der unabhängigen Komponenten, im Sinn der Phasenregel von Gibbs, eindeutig festgelegt werden. Das mathematische Verfahren zur Auffindung eines in diesem Sinn vollständigen Gleichungssystems wird angegeben.

LITERATUR

1. CHRISTIANSEN, J. A.: *Advances in Catalysis*, Edited by FRANKENBURG, KOMAREWSKY, RIDEAL, Vol. V., 1953. S. 311.
2. PETHŐ, Á.: Diplomarbeit an der Fakultät für Angewandte Mathematik der Eötvös Loránd Universität zu Budapest, 1956.
3. PETHŐ, Á., SCHAY, G.: *Acta Chim. Hung.* **4**, (1954) 21.
4. PETHŐ, Á.: *Publ. of the Math. Inst. of the Hung. Ac. Sci.* **3**, (1958) 101.
5. GIBBS, J. W.: *Collected Works*. Vol. I, 1906, S. 140.
6. BENEDEK, P.: 218. Publikation der Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet (Versuchsanstalt für Mineralöl und Erdgas), Veszprém, 1960. S. 128.

On the Mathematical Fundamentals of Stoichiometry

G. SCHAY und Á. PETHŐ

Summary. On the basis of the properties of the matrices and of the methods of matrix calculation, the problem is discussed as to what is the number of independent reaction equations of chemical components expressed by their overall formulae established by stoichiometry. On a similar basis, the number of independent components can unequivocally be given according to the phase rule of Gibbs. A mathematical method is presented for evolving a system of equations which is complete in this sense.

О математических основах стехиометрии

Г. ШАЙ и А. ПЕТЕ

Резюме. На основании свойств матриц и методов матричных расчетов авторы обсуждают вопрос, сколько независимых реакционных уравнений можно привести стехиометрически для химических компонентов, показанных в их валовой формуле. На этой-же основе соответственно закону фаз Гибса однозначно определимо число независимых компонентов. Приводят математический метод для выведения совершенной с данной точки зрения системы уравнений.

Prof. Dr. Géza SCHAY }
 Dr. Árpád PETHŐ } Budapest II. Pustaszeri út 59—67.

EFFECT OF NITRIC OXIDE ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF PROPIONALDEHYDE, II.*

THERMAL DECOMPOSITION OF PROPIONALDEHYDE IN PRESENCE OF NITRIC OXIDE

Z. G. SZABÓ and F. MÁRTA

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

Received January 13, 1961

Investigations with nitric oxide were always carried out in such a way that first nitric oxide of the required amount was introduced into the reaction vessel evacuated to a standard vacuum, then the pressure of nitric oxide was read on an α -bromo-naphthalene manometer at a low nitric oxide concentration, and after having the reaction vessel closed the whole system was brought to the former vacuum and propionaldehyde carried in.

First we have investigated the dependence of the effect of nitric oxide on the initial concentration of propionaldehyde so that measurements were carried out at different nitric oxide pressures at four initial values of aldehyde pressure (100, 150, 200, 250 mm). It seems necessary to mention that on investigating the effect of nitric oxide at the given initial aldehyde pressures, the concentration of NO was never changed but in one direction. Instead, greater and smaller amounts were alternately applied and experiments without nitric oxide were also carried out. Carrying out the measurements in this way, the results were reproducible in each case.

a) The dependence of the effect of nitric oxide on the initial aldehyde concentration, further the effect of nitric oxide on the decomposition rate of propionaldehyde are shown in Fig. 1. It is to mention here that $F(I)$ is the quotient of the half-times of reactions with and without nitric oxide.

We shall deal later with the question whether it is right to apply the influencing factor in this sense, here we only note that its use largely promotes the quick survey and evaluation of experimental results and makes it possible to compare our results with those obtained by Hinshelwood's school operating with half-times.

As can be seen from Fig. 1, the reaction rate first decreases with the increase of nitric oxide concentration, passes a minimum and then exceeds the rate of reaction observed without nitric oxide. It also appears that the experimental points obtained at different aldehyde pressures scatter within the limit of error of the measurement and it is impossible to establish any correlations

* Part I: *Acta Chim. Hung.* **31**, 415 (1962).

with the initial concentration. The observations of STAVELEY and HINSHELWOOD [1] and later of SMITH and HINSHELWOOD [2] on the decomposition of propionaldehyde, that the effect of nitric oxide alters the changes in the initial aldehyde pressure apparently contradict our previous statement. But the above authors plotted only the half-times, obviously applying identical nitric oxide concentrations, as functions of the identical aldehyde pressures which actually have an increasing trend when increasing the aldehyde concentration. However, just from the figure of SMITH and HINSHELWOOD, where they plotted

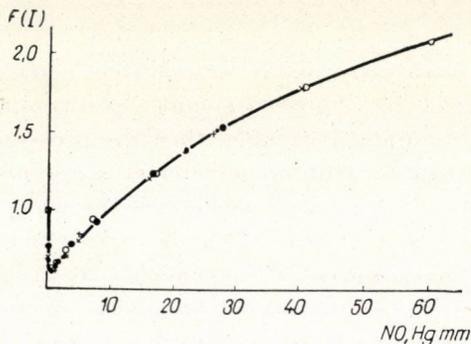


Fig. 1. Changes of $F(I)$ plotted against nitric oxide concentration
 ○ 100 mm of aldehyde ● 150 mm of aldehyde
 × 200 mm of aldehyde + 250 mm of aldehyde

the changes of half-times of reactions in the presence and absence of nitric oxide, leading to maximum inhibition against the initial aldehyde concentration, it can be seen that in both cases the course of the dependence of half-times on initial concentrations is nearly the same.

However, if we consider the quotients of the corresponding half-times, the sharp course of the curve, as a function of the initial concentration ceases and there is only a slight slope. Such a small dependence of nitric oxide concentration near the minimum rate is observed in our case, too, but as a function of the initial concentration the curve has no course at all. Consequently this cannot be considered as a regular deviation but as an irregular scattering of values within the limit of experimental errors, as Fig. 2 shows. From this it follows that since the effect of nitric oxide is independent of the initial concentration of aldehyde, nitric oxide has to react with a radical which does not react directly with the initial substance. On the basis of the already described mechanism, this radical would be C_2H_5CO , which actually does not react directly with the initial substance, and cannot be the ethyl radical, which reacts with the aldehyde molecule. The correctness of this statement can easily be

seen, but we must make some reservations as to its general validity since the independence of the effect of nitric oxide of the initial concentration, as will later be seen, is not always a proof of nitric oxide reacting with a radical which in itself does not react directly with the initial substance. A more detailed interpretation and proof of this presumption will be given later on.

Another fact, experienced in experiments performed in the presence of nitric oxide is that here the overall order of reaction is also unequivocally $3/2$. In connection with this, SMITH and HINSELWOOD also assert that in the presence of nitric oxide the reaction order ranges between $3/2$ and 2. According

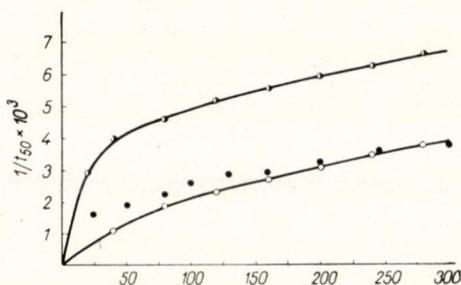


Fig. 2. Dependence of half-times on initial concentration in the presence and absence of nitric oxide [2]

● without NO; ○ with NO

to our investigations the reaction order is $3/2$, both in the inhibiting and catalytic phases. This can also be seen from Table I showing the rate constants calculated according to the $3/2$ order at three different nitric oxide concentrations.

The numerical value of rate constants, as can be seen, alters with the nitric oxide concentration. On dividing the rate constants obtained at different nitric oxide concentrations with those obtained without nitric oxide we obtain the same $F(I)$ value as determined from the ratio of half-times. This correlation is shown by Table II.

Therefore, on the basis of the previous considerations, it is quite indifferent whether the $F(I)$ value expressing the effect of nitric oxide concentration is given by the ratio of half-times or by that of the rate constants.

Taking into account that the effect of nitric oxide on the decomposition rate of propionaldehyde is not unidirectional but bilateral, the rate dependence of nitric oxide concentration cannot be given by a power expression of this latter, since it would express a linear dependence on the concentration. But in the present case this cannot be said of the effect of nitric oxide. Thus, in order to express the rate dependence on the nitric oxide concentration, the most convenient method is an expression containing the dependence on the NO

Table I

(128) 515° C; $P_{\text{aldehyde}} = 150$ mm; $P_{\text{NO}} = 0.18$ mm

t	ΔP	$k \cdot 10^3$
32 sec.	1.33	1.66
1 min. 12 sec.	3.55	1.67
1 min. 54 sec.	5.54	1.58
2 min. 34 sec.	7.23	1.68
3 min. 8 sec.	8.35	1.54
3 min. 59 sec.	10.91	1.59
5 minutes.	13.56	1.59
6 minutes.	16.31	1.62
7 minutes.	18.84	1.59
8 minutes.	20.89	1.58
9 minutes.	22.96	1.60
10 minutes.	24.89	1.62
12 minutes.	28.98	1.58
14 minutes.	32.92	1.57
16 minutes.	36.92	1.58
18 minutes.	40.94	1.61
20 minutes.	44.98	1.60
25 minutes.	53.22	1.66
30 minutes.	59.49	1.56
40 minutes.	72.82	1.61
50 minutes.	81.60	1.59
60 minutes.	91.29	1.60
80 minutes.	103.02	1.60
	mean value:	1.60

(130) 515° C; $P_{\text{aldehyde}} = 150$ mm; $P_{\text{NO}} = 5.2$ mm

t	ΔP	$k \cdot 10^3$
34 sec.	2.58	3.02
1 min. 1 sec.	4.95	2.55
1 min. 33 sec.	6.65	2.64
2 min. 7 sec.	9.23	2.45
2 min. 55 sec.	12.93	2.62
3 min. 33 sec.	15.88	2.71
4 min. 17 sec.	19.02	2.67
5 minutes.	21.78	2.60
6 minutes.	26.01	2.62
7 minutes.	30.06	2.66
8 min. 7 sec.	34.02	2.65
9 min. 10 sec.	38.23	2.81
10 minutes.	40.02	2.73
12 minutes.	46.10	2.60
14 minutes.	52.07	2.66
16 minutes.	56.88	2.75
18 min. 40 sec.	62.69	2.51
20 min. 30 sec.	65.57	2.67
25 minutes.	72.77	2.58
30 minutes.	79.42	2.52
40 minutes.	90.58	2.42
50 minutes.	97.60	2.42
60 minutes.	105.98	2.59
	mean value:	2.61

(137) 515° C; $P_{\text{aldehyde}} = 150$ mm; $P_{\text{NO}} = 48.5$ mm

t	ΔP	$k \cdot 10^3$
22 sec.	4.39	6.81
49 sec.	8.62	6.52
1 min. 15 sec.	14.06	6.67
1 min. 41 sec.	18.52	6.70
2 min. 18 sec.	24.11	6.51
2 min. 44 sec.	28.05	6.53
3 min. 8 sec.	31.56	6.56
3 min. 48 sec.	37.36	6.65
4 min. 18 sec.	41.09	6.58
5 minutes.....	46.37	6.64
6 minutes.....	52.30	6.52
7 minutes.....	58.72	6.59
8 minutes.....	64.51	6.61
9 minutes.....	69.10	6.54
10 minutes.....	73.99	6.61
12 minutes.....	82.07	6.57
14 minutes.....	90.03	6.77
16 minutes.....	95.57	6.68
18 minutes.....	100.20	6.62
20 minutes.....	104.08	6.54
25 minutes.....	112.58	6.52
27 minutes.....	115.92	6.63
33 minutes.....	122.85	6.70
205 minutes.....	148.20	6.59
	mean value:	6.61

Table II

NO	0.18 mm	5.2 mm	48.5 mm
$F(I) = \frac{k_{\text{NO}}}{k}$	0.77	1.21	3.19
$F(I) = \frac{t_{1/2}^{(0)}}{t_{1/2}^{(\text{NO})}}$	0.78	1.22	3.19

concentration according to a more complicated, experimentally observed effect. Such an expression is the so-called "influencing factor" deduced by SZABÓ and his co-workers from a general reaction scheme, starting from the study of possible elementary steps between the influencing substance and the substrate. The direct correlation of this "influencing factor" with the reaction mechanism will be proved later. It is mentioned here only to illustrate how the influencing factor expresses the dependence of decomposition rate on the nitric oxide concentration:

$$F(I) = \frac{1 + \beta I}{\sqrt{1 + 2\delta_1 I + \delta_2 I^2}} \quad (1)$$

where

$F(I)$ = the influencing factor (factor of influence)

I = the concentration of the influencing substance

β = the ratio of rate constants of chain carrying elementary processes

δ_1 and δ_2 = the ratio of rate constants of the rupture processes.

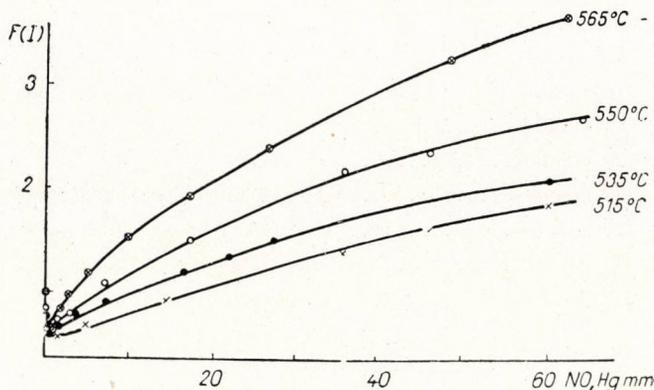


Fig. 3. Effect of temperature on measurements in the presence of nitric oxide

This expression is suitable for describing the previously mentioned NO effect on the rate, *i. e.* the transition from inhibition to catalysis.

b) The effect of temperature was also studied in experiments carried out in the presence of nitric oxide. The results are shown in Fig. 3

From Fig. 3 it can be seen that the inhibition increases with rising temperature but at the same time the extent of catalysis decreases. It also appears that values of rate minima at single various temperature values shift towards higher nitric oxide concentrations as the temperature increases. This latter phenomenon can easily be interpreted since at higher temperatures, owing

to the more frequent primary step the radical concentration is also higher, and to "catch" it more nitric oxide is necessary. On the basis of this mechanism the cause of absolute decrease in the rate minima can also be given. We shall interpret this phenomenon on describing the mechanism.

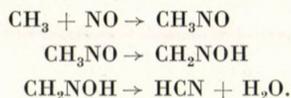
We have connected the study of the effect of inert, and the previously mentioned gases, with that of nitric oxide. These investigations suggested that even under such conditions a heterogeneous reaction cannot be considered since in each case the extent of the effect of nitric oxide was the same even in the presence of an inert gas or gaseous reaction product, too. In Table III we summarize the $F(I)$ values found with different gases.

Table III

550° C; $P_{\text{aldehyde}} = 150$ mm

	19.5 mm NO 54 mm N ₂	53 mm N ₂ + 16 mm NO	50 mm C ₂ H ₆ 7.5 mm NO
$F(I)$	1.31	1.21	0.92
	19.5 mm NO	16 mm NO	7.5 mm NO
$F(I)$	1.31	1.21	0.92

In connection with the interpretation of the effect of nitric oxide we have already pointed out some problems [3] given from the different points of view of several authors. But there is another important question, about which there are some differences in opinion. This is the following. Undoubtedly in different cases nitric oxide has either inhibiting, or catalytic effects, or even both in the same process. However, the question, what happens to the nitric oxide itself after it has taken part in the process, remains unsolved. There are some opinions that after reacting with different radicals NO is destroyed or transferred into another product, and after this from the point of view of the original effect it can be left out of consideration. This is a rather conservative viewpoint. We do not wish to enumerate the whole literature: here we mention only a few, more important investigations. FREEMAN and DANBY assumed the consumption of nitric oxide. They interpret the disappearance of nitric oxide *e. g.* in the case of methyl radical with the following reactions



STAVELEY and HINSHELWOOD studied the effect of nitric oxide in the decomposition of dimethyl ether [4] and diethyl ether [5]. In the first equation

regarding the curve of the whole change of pressure it appeared that nitric oxide exerts its effect on the reaction rate, in this case: inhibition, only for a certain time, after this the curve of the changes of pressure has the same shape as in the absence of nitric oxide. The results are summarized in Fig. 4.

The shape of the curve of the pressure change actually indicates that the equalizing of the reaction rates can be interpreted only by the disappearance of nitric oxide from the system. But further experimental data of these authors

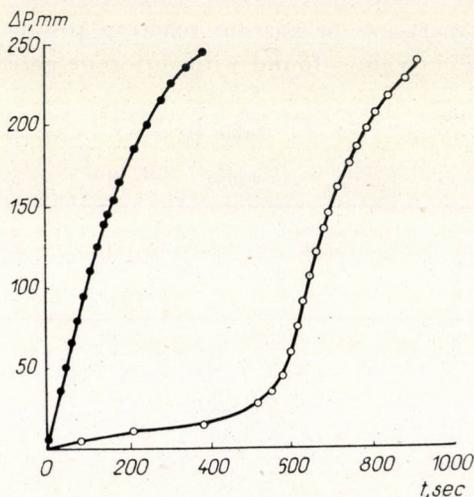
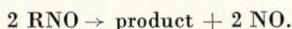


Fig. 4. Decomposition of dimethyl ether with and without nitric oxide
● without NO ○ with NO

contradict this, *i. e.* after the equalizing of the rates a new amount of ether is introduced into the reaction space, the previously mentioned nitric oxide effect was observed. In our opinion these two experimental data are quite contradictory to each other. *E. g.* ECHOLS and PEASE [6] found that only a small amount (5%) of nitric oxide is consumed and this is present in the form of a complex, due to the reaction $R + NO = RNO$, and this complex may again decompose resulting in nitric oxide.

These latter authors are placed between the conception of the Hinshelwood school and that of those who in contrast to this conception assume that nitric oxide is recovered in the course of reactions, *i. e.* it is not consumed. *E. g.* TAYLOR and VESSELOVSKY [7] also regard the possible decomposition of CH_3NO into ethane and nitric oxide. It is interesting that recently FREEMAN and DANBY [8] again investigated the effect of nitric oxide on the decomposition of diethyl ether and they assume that nitric oxide is regenerated according to the reaction:



At the same time they also accept the consumption of nitric oxide described previously.

In connection with this problem, on the basis of our investigations the following can be said.

We never experienced in either cases that the rate of the inhibited reaction at any moment during the course of the reaction would approach the rate of reaction without nitric oxide. Therefore, at a nitric oxide concentration causing a certain rate-decrease, this was always during the whole reaction lower than the rate value of the reaction without nitric oxide. This can quite well be seen from Fig. 5.

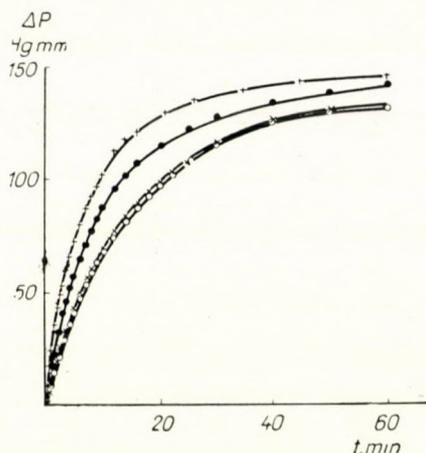


Fig. 5. Decomposition of propionaldehyde at concentrations without nitric oxide and at different NO concentrations

Curves $\Delta P-t$
 ● without nitric oxide ○ 1.2 mm nitric oxide
 × 0.8 mm nitric oxide + 21.5 mm nitric oxide

It can be concluded from our experiments that the effect of nitric oxide manifests itself during the complete course of the reaction and that no consumption of NO takes place.

A more convincing experimental evidence against the consumption of nitric oxide is yielded by our experiences, when after an experiment with a given nitric oxide concentration a new dosis of identical amount of aldehyde was introduced into the reaction vessel and the reaction was repeated. In this case, without introducing fresh nitric oxide effect was the same as previously. In both cases the strict agreement of the effect of nitric oxide is a decisive proof that in the present case oxide is not consumed irreversibly in the sense as had been found by HINSHELWOOD and his co-workers during the decomposition

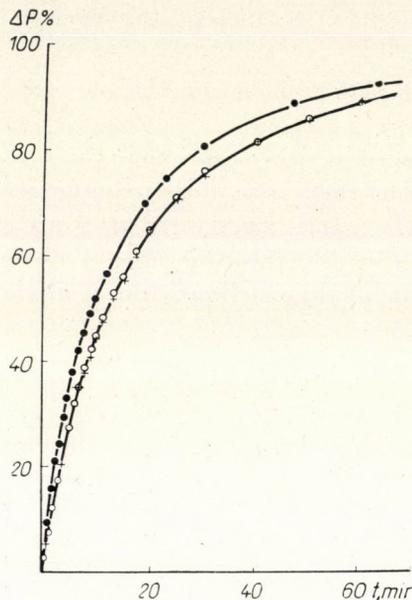


Fig. 6. 550° C. ● 100 mm of aldehyde; × 100 mm of aldehyde; × 4.7 mm of NO; ○ 106 mm aldehyde again

of dimethyl ether. The experimental fact found by us, namely that the effect of nitric oxide manifests itself during the whole reaction, is proved by Fig. 6.

SUMMARY

It is pointed out by experimental data that the overall reaction order is $3/2$ even in the presence of nitric oxide. The effect of nitric oxide appears only in changes in the magnitude of the overall rate constant, in that smaller concentrations of nitric oxide decrease and its higher concentrations increase this constant.

It was found that the effect of nitric oxide on the reaction is independent of the initial concentration of propionaldehyde.

The experiments proved that nitric oxide exerts its effect so that it itself in the meanwhile remains unconsumed. After the termination of reaction, the decomposition of new portions of aldehyde added to the system: end-product + nitric oxide, takes place strictly in the same way as the amount of nitric oxide applied in the previous experiment had done.

LITERATURE

1. STAVELEY, L. A. K., HINSHELWOOD, C. N.: *J. Chem. Soc.* **1936**, 812.
2. SMITH, J. R. E., HINSHELWOOD, C. N.: *Proc. Roy. Soc.* **A180**, 237 (1942).
3. MÁRTA, F.: *Acta Chim. Hung.* **31**, 415 (1962).
4. STAVELEY, L. A. K., HINSHELWOOD, C. N.: *Proc. Roy. Soc.* **A159**, 192 (1937).
5. STAVELEY, L. A. K., HINSHELWOOD, C. N.: *Proc. Roy. Soc.* **A154**, 335 (1936).
6. ECHOLS, L. S., PEASE, R. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1024 (1939).
7. TAYLOR, H. A., VESSELOVSKY, V. V.: *J. Phys. Chem.* **39**, 1095 (1935).
8. FREEMAN, G. R., DANBY, C. J., HINSHELWOOD, C. N.: *Proc. Roy. Soc.* **A245**, 28 (1958).

Wirkung des Stickstoffmonoxids auf die thermische Zersetzung des Propionaldehyds, II.

Thermische Zersetzung des Propionaldehyds in Gegenwart von Stickstoffmonoxid

Z. G. SZABÓ und F. MÁRTA

Zusammenfassung. Es wurde auf Grund von Versuchsangaben festgestellt, daß die Reaktionsordnung der Bruttoreaktion in Gegenwart von Stickstoffmonoxid $3/2$ beträgt. Die Wirkung des Stickstoffmonoxids offenbart sich nur in Änderungen der Größenordnung der Reaktionskonstante der Bruttoreaktion, indem diese Konstante durch geringere Stickstoffmonoxidkonzentrationen erniedrigt, durch höhere Konzentrationen jedoch erhöht wird.

Es wurde ferner gefunden, daß die Einwirkung des Stickstoffmonoxids auf die Reaktion von der Anfangskonzentration des Propionaldehyds unabhängig ist.

Die Versuche bewiesen, daß das Stickstoffmonoxid seine Wirkung auf solche Weise ausübt, daß es selbst während der Reaktion nicht verbraucht wird. Nach Beendigung der Reaktion verlief nämlich die Zersetzung der zum System Endprodukt + Stickstoffmonoxid zugefügten neuen Stickstoffmonoxidosen in genau der gleichen Weise, wie dies in den früheren Versuchen beobachtet wurde.

Действие окиси азота на термическое разложение пропилового альдегида, II.

Термическое разложение пропилового альдегида в присутствии окиси азота

З. Г. САБО и Ф. МАРТА

Резюме. На основании экспериментальных данных авторы показали, что порядок валовой реакции в присутствии окиси азота равен $3/2$. Действие окиси азота проявляется только в изменениях величины константы валовой реакции, поскольку окись азота меньшей концентрации снижает, в большей-же увеличивает эту константу.

Установили, что действие окиси азота на реакцию независимо от начальной концентрации пропилового альдегида.

Опыты подтвердили, что окись азота действует таким образом, что она сама не используется. Разложение новых доз окиси азота, прибавленных после окончания реакции к системе окончательного продукта и окиси азота, происходит таким-же образом, как это наблюдалось в предварительных опытах.

Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ }
Dr. Ferenc MÁRTA } Szeged, Beloiannisz tér 7, Hungary

EFFECT OF NITRIC OXIDE ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF PROPIONALDEHYDE, III.*

MECHANISM OF THE EFFECT OF NITRIC OXIDE IN THE THERMAL DECOMPOSITION OF PROPIONALDEHYDE

Z. G. SZABÓ and F. MÁRTA

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

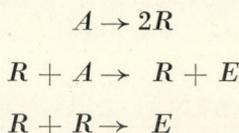
Received January 13, 1961

From our earlier papers [1, 2] it appears clearly that the effect of nitric oxide on the thermal decomposition of propionaldehyde is not a process which occurs according to a simple mechanism. Previously [1, 2] we had shortly outlined some attempts to interpret the effect of nitric oxide, in general, and also the objections which arose in this connection. We can regard as a common shortcoming of all these interpretations that they did not succeed in establishing an actual reaction scheme reflecting the experimental results, particularly then when nitric oxide has a double effect. The problem can be more simply and quantitatively solved in the light of the theorem of radical stabilization evolved by Z. G. SZABÓ.

Taking into account that the reactions, where the aforementioned effect of nitric oxide appears, are chain reactions taking place through free radicals, the theorem says that the character of the effect of nitric oxide is determined by the kind of reaction between chain-carrying radicals and nitric oxide. Nitric oxide forms a more or less stable complex, with chain-carrying radicals, and these stabilized and non-stabilized radicals react either with each other or with the molecule of the initial substance, *i. e.* as a result of the stabilization of radicals new propagating and rupturing steps arise, the rate of which may considerably differ from those of the corresponding reactions of the non-stabilized radicals. In this way the same substance may exert two entirely opposite effects, depending only on its concentration, in that the reactions occurring through the original, non-stabilized radicals or those through stabilized radicals will be the rate-determining steps. On the basis of this theory SZABÓ, and his co-workers [3] evolved a general reaction scheme suitable to interpret the catalytic and inhibiting effects in homogeneous chain reactions, and they used all the mathematical restrictions and advantages offered by the four-stage mechanism [4]. From this general reaction scheme we shall now select some statements applicable for the cases determined by our experimental results, and by them the evaluation will be performed.

* Part II: *Acta Chim. Hung.* **32**, 69 (1962).

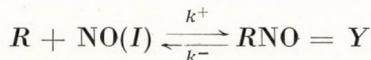
When the decomposition of propionaldehyde is not influenced by nitric oxide, as has previously been seen, the following rate-controlling reaction steps may be assumed:



where A is the concentration of propionaldehyde, R that of ethyl radicals and E that of the end products. We saw that by these steps and considering the condition $\frac{dR}{dt} = 0$, the following expression is obtained for the rate equation of the decomposition:

$$-\frac{dA}{dt} = k_2^1 \frac{2k_1}{k_4^1} A^{3/2}. \quad (1)$$

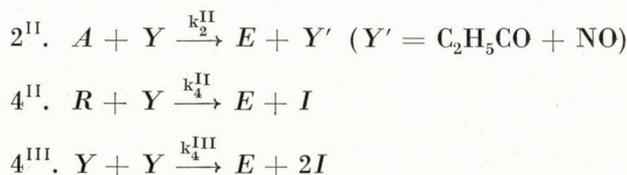
When some influencing substance I is added to the reaction mixture, in the present case nitric oxide, it reacts with the radicals formed during the process according to the reaction



i. e., as had been otherwise mentioned, on combining with chain-carrying radicals it forms together with them a complex of certain stability, defined by the equilibrium always established

$$K = \frac{k^-}{k^+} = \frac{[R][\text{NO}]}{[\text{RNO}]}.$$

But in this case the following elementary acts must be added to the elementary steps of the non-influenced reaction:



where 2^{II} designs the chain-carrying process together with step 2^{I} of the non-influenced scheme. 4^{II} and 4^{III} are the chain breaking steps together with 4^{I} step of the non-influenced scheme. The relation of these steps and their

rates, respectively, determine, and this is a function of the nitric oxide concentration, which step will be rate-determining. Consequently, either inhibition or catalysis will take place.

The new completed and now complete reaction scheme can be described by the differential equation system:

$$-\frac{dA}{dt} = 2k_1A + k_2^I RA + k_2^{II} AY$$

$$\frac{dR}{dt} = 2k_1A - k_4^I R^2 - k_4^{II} RY - k^+ RI + k^- Y$$

(where A is the concentration of initial substance, R that of the ethyl radical, Y that of RNO and I that of nitric oxide). The fourth member of the equation system expresses that processes 4^{II} and 4^{III} rupture the chain during the regenerating of I (i. e. of nitric oxide). To solve this equation system summing equations for R and Y , and on applying Bodenstein's theorem we obtain the following differential equation:

$$2k_1A - (k_4^I R^2 + 2k_4^{II} RY + k_4^{III} Y^2) = 0.$$

Assuming for the reaction $R + I \rightleftharpoons Y$ the equilibrium always established and accordingly carrying out the substitution $Y = \frac{RI}{K}$ in stationary state we shall have:

$$\frac{2k_1A - (k_4^I + 2k_4^{II} I/K + k_4^{III} I^2/K^2) R^2}{1 + I/K} = 0$$

and thus,

$$R = \sqrt{\frac{2k_1A}{k_4^I + 2k_4^{II} I/K + k_4^{III} I^2/K^2}}$$

in an influenced case we have the following expression for the rate equation of the reaction

$$-\frac{dA}{dt} = 2k_1A + (k_2^I + k_2^{II} I/K) \sqrt{\frac{2k_1A}{k_4^I + 2k_4^{II} I/K + k_4^{III} I^2/K^2}} A. \quad (2)$$

On assuming that the velocity of the starting step is lower than that of the chain steps, this equation can be simplified:

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{(k_2^I + k_2^{II} I/K) \sqrt{2k_1}}{\sqrt{k_4^I + 2k_4^{II} I/K + k_4^{III} I^2/K^2}} A^{3/2}. \quad (3)$$

On comparing this rate expression with that of the reaction non-influenced by nitric oxide it appears that they are analogous, the only difference is that instead of the rate constant of the non-influenced reaction

$$k_2^1 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4^1}}$$

the expression

$$\frac{(k_2^1 + k_2^{11} I/K) \sqrt{2k_1}}{\sqrt{k_4^1 + 2k_4^{11} I/K + k_4^{111} I^2/K^2}}$$

appears. The ratio of these two rate constants, *i. e.* the influencing factor already mentioned

$$F(I) = \frac{1 + \beta I}{\sqrt{1 + 2\delta_1 I + \delta_2 I^2}} \quad (4)$$

gives the extent of the influence. The constants in the expression $F(I)$:

$$\beta = \frac{k_2^{11}}{k_2^1} \frac{1}{K}, \quad \delta_1 = \frac{k_4^{11}}{k_4^1} \frac{1}{K}, \quad \delta_2 = \frac{k_4^{111}}{k_4^1} \frac{1}{K^2}$$

give the ratio of the chain propagating and rupturing steps of the non-influenced and influenced reactions.

The connection between the influencing factor and the half-times [5], already referred to, can be illustrated by the following simple connections. We have seen that the rate equation of the influenced reaction is:

$$-\frac{dA}{dt} = k_2^1 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4^1}} A^{3/2} F(I), \quad (5)$$

the integral of which:

$$2 \left(\frac{1}{\sqrt{A}} - \frac{1}{\sqrt{A_0}} \right) = k_2^1 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4^1}} F(I) t. \quad (6)$$

This equation renders possible to express the half-time in an explicit form. In equation (6) fulfilling the substitution of $A = \frac{A_0}{2}$ we obtain the following connection:

$$\frac{2}{\sqrt{A_0}} (\sqrt{2} - 1) = k_2^1 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4^1}} F(I) t_{1/2}^{(1)} \quad (7_1)$$

On dividing this with the equation of the non-influenced equation (here apparently $F(I)_{I=0} = 1$)

$$\frac{2}{\sqrt{A_0}} (\sqrt{2} - 1) = k_2^1 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4^1}} t_{1/2}^{(0)} \quad (7_0)$$

we obtain

$$t_{1/2}^{(1)} = \frac{1}{F(I)} t_{1/2}^{(0)}. \quad (8)$$

This expression really expresses explicitly the half-time of the influenced process as a function of the concentration of the influencing substance. Equ. (8) can be put into a form more easy to treat:

$$F(I) = \frac{t_{1/2}^{(0)}}{t_{1/2}^{(I)}} \quad (8a)$$

This equation makes it possible to compare the influencing factor $F(I)$ with the experimental results, and further to determine from this comparison the value of the constants β , δ_1 and δ_2 of the influencing factor. Some simple connection serves as basis for this comparison existing between the characteristic data of influencing factor and its constants. These characteristic data and expressions, respectively, deduced easily from the expression of the influencing factor (4) are the following:

a) The initial steepness of the curve obtained when differentiating according to $I F(I)$ on presuming that ($I = 0$)

$$m = \left. \frac{\partial F(I)}{\partial I} \right|_{I=0} = \beta - \delta_1. \quad (9)$$

b) The place of the extreme value of influencing; according to

$$\frac{dF(I)}{dI} = 0 \quad I_{\text{extr.}} = \frac{\beta - \delta_1}{\delta_2 - \beta\delta_1} \quad (10)$$

i. e. the nitric oxide concentration where the $F(I)$ curve has a minimum.

c) The limiting value of the influencing factor for the case $I \rightarrow \infty$

$$F_\infty = \lim_{I \rightarrow \infty} F(I) = \frac{\beta}{\sqrt{\delta_2}} \quad (11)$$

when $\beta I \gg 1$ and $\delta_2 I^2 \gg 1 + 2\delta_1 I$

d) The extreme value of the influencing factor:

$$F(I)_{\text{tr.}} = \sqrt{\frac{\beta^2 + \delta_2 - 2\beta\delta_1}{\delta_2 - \delta_1^2}} \quad (12)$$

It seemed practical to use equations (9—12) in a sense that by eliminating δ_1 and δ_2 for β a quadratic equation can be deduced:

$$(1 + \beta I)^2 = \left| \frac{t_{\frac{1}{2}}^{(0)}}{t_{\frac{1}{2}}^{(1)}} \right|^2 \left[1 + 2(\beta - m)I + \frac{I^2}{F^2} \cdot \beta^2 \right] \quad (13)$$

and to determine from this the value. Knowing β , constants δ_1 and δ_2 can easily be determined. Then with these values we calculate $F(I)$ at different nitric oxide concentrations and compare them with the experimental values. Several attempts were required to similarly determine constants β , δ_1 and δ_2 , since the value of $F(I)_\infty$ is unknown because its exact experimental determination would only be possible at far higher nitric oxide concentrations than those applied by us.

Thus, performing the calculations with constants β , δ_1 and δ_2 , the value of $F(I)$ was determined by equ. (4) at the nitric oxide concentrations where the measurements were made. The accordance of the calculated and experimentally determined values of $F(I)$ at all four temperatures is shown in Fig. 1 and in Tables I—IV.

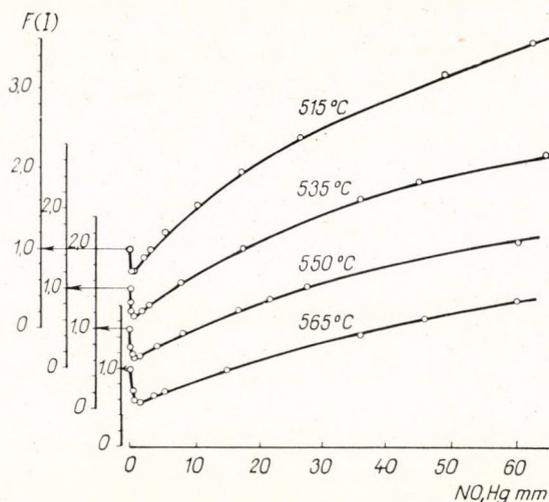


Fig. 1

Table I*Values of the influencing factor experimentally found and calculated by expression (4) : 515° C*

$$\beta = 1.3; \quad \delta_1 = 4.1; \quad \delta_2 = 0.003$$

NO, mm	$F(I)_{\text{experimental}}$	$F(I)_{\text{calculated}}$
0.00	1.00	1.00
0.18	0.78	0.78
0.22	0.76	0.76
0.52	0.71	0.72
0.80	0.72	0.74
2.00	0.90	0.87
3.00	0.99	0.97
5.20	1.21	1.18
10.00	1.55	1.54
17.00	1.97	1.94
26.40	2.40	2.39
48.50	3.21	3.20
62.00	3.62	3.61

Table II*Values of the influencing factor experimentally found and calculated by expression (4): 535° C*

$$\beta = 0.85; \quad \delta_1 = 3.1; \quad \delta_2 = 0.0017$$

NO, mm	$F(I)_{\text{experimental}}$	$F(I)_{\text{calculated}}$
0.00	1.00	1.00
0.10	0.84	0.85
0.20	0.74	0.77
0.38	0.68	0.71
0.45	0.66	0.70
0.65	0.66	0.69
1.80	0.74	0.73
3.10	0.80	0.80
7.20	1.11	1.10
17.30	1.52	1.50
36.00	2.17	2.11
45.00	2.37	2.32
64.00	2.72	2.71

Table III

Values of the influencing factor experimentally found and calculated by expression (4) : 550° C

$$\beta = 0.65; \quad \delta_1 = 2.75; \quad \delta_2 = 0.0011$$

NO, mm	$F(I)_{\text{experimental}}$	$F(I)_{\text{calculated}}$
0.00	1.00	1.00
0.20	0.77	0.78
0.38	0.68	0.70
0.65	0.62	0.66
0.90	0.60	0.64
1.00	0.63	0.64
1.30	0.64	0.64
1.60	0.68	0.65
3.80	0.80	0.74
7.70	0.93	0.91
16.40	1.24	1.22
21.50	1.40	1.37
27.50	1.55	1.52
60.00	2.12	2.15

Table IV

Values of the influencing factor experimentally found and calculated by expression (4) : 565° C

$$\beta = 0.50; \quad \delta_1 = 2.30; \quad \delta_2 = 0.0007$$

NO mm	$F(I)_{\text{experimental}}$	$F(I)_{\text{calculated}}$
0.00	1.00	1.00
0.25	0.74	0.76
0.60	0.62	0.67
1.60	0.57	0.61
3.70	0.66	0.66
5.00	0.71	0.71
14.60	0.97	0.99
36.00	1.43	1.46
46.00	1.66	1.64
60.00	1.90	1.87

As it appears, the accordance of the experimental data with those calculated according to equ. (4) of the influencing factor is satisfactory. As a consequence of this we must state that the mechanism presumed by us for the interpretation of the effect of nitric oxide is correct, since the expression

of the influencing factor (4) was deduced on the basis of this scheme, and substituting the nitric oxide concentrations measured, it truly expresses the experimentally measured values in the whole range of the curve. As the constants β , δ_1 and δ_2 are partly products and quotients composed from rate and equilibrium constants, it is quite obvious that they can be plotted according to the Arrhenius function. The linearity observed on plotting is eminently important, because the former determination of the constants was carried out not by direct kinetical measurements but by bringing into accordance the experimentally found and theoretically calculated influencing factors.

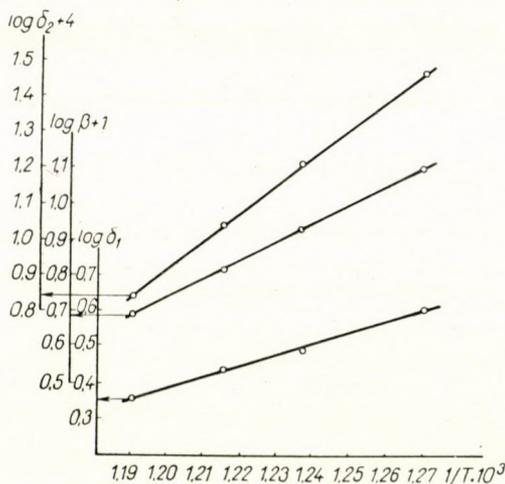


Fig. 2. Temperature dependence of constants β , δ_1 and δ_2

If during this process the dependence of the influencing factor on nitric oxide were contained by an expression similar to the experienced one, and following from the mechanism — dependence only in its form, which would not have anything in common with the mechanism of the process, it necessarily would appear in the Arrhenius-function of constants β , δ_1 and δ_2 . However, on plotting these three constants according to the Arrhenius function (Fig. 2) an unequivocally excellent linearity appears and this fact must be considered as the one supporting the consistency of the assumed mechanism in the process.

On interpreting the dependence of $F(I)$ on nitric oxide it was understood that the effect of nitric oxide is independent of the initial concentration of propionaldehyde. Actually the influencing factor only contains the dependence on the nitric oxide concentration and is independent of the concentration of propionaldehyde. At first this statement may appear strange, since one often comes across the opinion that the extent of inhibition depends on the concentration of the initial substance, or is independent of it, according to the

fact whether the inhibitor removes the radical reacting directly, or that reacting indirectly with the initial molecule. In our case the inhibitor stabilizes the radical reacting directly with the aldehyde molecule, therefore, it may be expected that the influencing factor also depends on the initial concentration of aldehyde. But this is not so. Nevertheless, this is no contradiction. First, the mechanism of influencing is not the destruction of the radical but its transformation. Secondly, the dependence of influencing on the concentration of the initial substance was given by certain concrete mechanisms and is not a general characteristic of the mechanism of inhibited reactions. This is to be seen from the reaction scheme evolved by SZABÓ and his co-workers [3] which may result in an effect depending on, or independent of the concentration of the initial substance, but they distinguish the two cases by other conditions, namely, by the molecularity of the rupturing reactions.

As can be stated from the Table in the mentioned paper [3], the influencing factor depends only on the concentration of the influencing substance if the order of reaction in both the influenced and non-influenced cases is $3/2$ and besides this, constants $k_4^I k_4^{III}$ of the rupturing reactions are bimolecular. This condition prevails, as has been previously discussed, in the decomposition of propionaldehyde, too, and this also proves the correctness of the assumed mechanism relying on experimental data. From the Table in [3] it also appears that under other conditions the influencing factor is a function not only of the influencing substance, but of the initial concentration of the initial substance.

As was seen, in the presence of nitric oxide the rate of the reaction can be expressed by the following equation:

$$-\frac{dA}{dt} = k_2^I \sqrt{\frac{2k_1}{k_4^I}} A^{3/2} F(I).$$

It summarizes the dependence on nitric oxide in the influencing factor, therefore, we must say that the dependence on nitric oxide concentration has no reaction order. On the other hand, since in the investigations of the inhibiting and catalytic phenomena it often appears that the authors assume certain dependence on the concentration of the influencing substance according to some reaction order, especially in order to interpret the zone after the minimum of catalysis or inhibition, respectively, it is useful to examine that expression (4) of the influencing factor $F(I)$ could be reconciled with a dependence according to some reaction order. The changes of the value of the influencing factor in the present case indicate that this is possible. Namely, at a nitric oxide pressure range of 15–200 mm, in expression $F(I)$ owing to $\beta_1 \gg 1$ and $2 \delta_1 I \gg 1 + \delta_2 I^2$ by a rough approach

$$F(I) \approx \frac{\beta I}{\sqrt{2\delta_1 I}} = \frac{\beta}{\sqrt{2\delta_1}} \sqrt{I}$$

is given. This shows that in this phase the influencing factor behaves largely as an expression proportional to \sqrt{I} . A closer examination of the question is possible when plotting $\log F(I)$ against $\log I$. If $F(I) = CI^\nu$ then $\log F(I) = \log C + \nu \log I$. On this basis, by plotting $\log F(I)$ against $\log I$, from the fact of local linearity we may draw conclusions on the order of the reaction. This plotting is to be seen in Fig. 3.

It can be stated that in the nitric oxide pressure range of 15–200 mm, an adequate linearity is present and from the slope a value of about 0.45 is

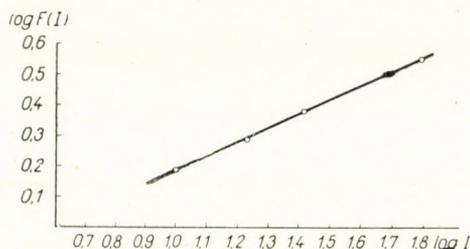


Fig. 3. Dependence of $\log F(I)$ on $\log (I)$

obtained for exponent ν . By analysing experimental data this reveals itself undoubtedly in a reaction order of 0.5.

Our experimental observation that nitric oxide introduced into the reacting system exerts its effect not by being destructed during the reaction, is also proved by, and is in accordance with the mechanism of the reaction, where during the particular steps nitric oxide is actually re-formed by the simultaneous formation of reaction products.

On the basis of the assumed mechanism, the interpretation of the effect of nitric oxide on the decomposition of propionaldehyde must be based on the ratio of the new elementary steps brought about by nitric oxide and of the original steps, whose ratio depends on the nitric oxide concentration. Therefore, the two entirely opposite effects of nitric oxide, as it appears from the afore-mentioned, can simply and reasonably be interpreted. Accordingly the inhibition at low nitric oxide concentrations is so caused, that the frequency of the reaction



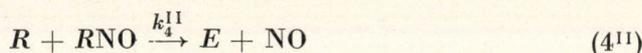
owing to the decrease in the concentration of radicals R becomes smaller, which cannot be compensated even by including the reaction-step



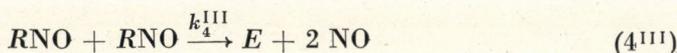
for, besides the original rupturing reaction



the chain is ruptured also by elementary reactions



and



i. e. a more considerable increase of the rupturing rate results in a decrease of the rate of the process, since this rate-decrease is not compensated by the relative increase caused by reaction (2^{II}). At a certain nitric oxide concentration the rate decrease disappears. Then the decreasing effect of the rupturing reaction (4^{II}) does not compensate the acceleration resulting from reaction (2^{II}), therefore, the rate begins to rise, it may even become higher than that of the pure reaction, but it does not increase infinitely, because rupturing (4^{III}) which becomes ever more dominating with increasing nitric oxide concentrations compensates the increase of the numerator towards infinity with the increase of the denominator towards infinity in the same order. Obviously, in the zone where the catalytic effect dominated the reaction causing inhibition also exists, but in this case the reaction steps increasing the rate of the process predominate, while in the inhibited zone those resulting in its decrease are overwhelming.

The effect of temperature on the influenced reaction, mentioned above (see Part II), which appeared so that with the rise of temperature the extent of inhibition increased, and higher nitric oxide concentration was required to reach a minimum, while the extent of catalysis decreased with the increase of temperature as compared with the rate of the original process, can easily be interpreted. One must consider the temperature dependence of β , *i. e.* that of chain-carrying steps (2^I) and (2^{II}), and that of the rupturing reactions (δ_1) and (δ_2). From this it can be seen that the decrease of the value of β (of chain-propagating steps) with the increase of temperature exceeds that of the chain-rupturing steps, especially as compared with δ_1 , the decisive role of which in the rate of process was previously pointed out. But this leads to the experimentally observed phenomenon, *viz.*, at a lower temperature the curve has a more marked steepness, earlier change and a stronger catalysis, while at higher temperature a more restricted initial steepness, later change and weaker catalysis appear.

Lastly, to prove that it is not necessary to include a molecular reaction in the reaction mechanism for the interpretation of the nitric oxide effect,

and that catalysis is effected by the direct reaction of nitric oxide with the initial molecule, as the Hinshelwood-school presumes, it is superfluous, in our opinion, to bring more evidences. Perhaps it would be useful to point out that the effect of nitric oxide on the thermal decomposition of propionaldehyde

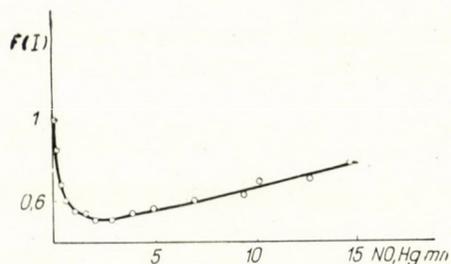


Fig. 4. Comparison of calculated influencing factors with data of measurements by STAVELEY and HINSHELWOOD [6]

can be interpreted in the way followed by us, just on the basis of the data of measurement of STAVELEY and HINSHELWOOD [6]. This is shown in Fig. 4 and Table V.

Table V

Values of the influencing factor calculated on the basis of the data of measurements by STAVELEY and HINSHELWOOD and by expression (4).

$$\beta = 0.36; \quad \delta_1 = 2.31; \quad \delta_2 = 0.001$$

NO mm	$F(I)_{\text{experimental}}$	$F(I)_{\text{calculated}}$
0.00	1.00	1.00
0.18	0.86	0.79
0.38	0.68	0.68
0.51	0.60	0.64
1.00	0.55	0.57
1.53	0.54	0.54
1.95	0.50	0.53
2.90	0.51	0.53
3.90	0.54	0.55
4.90	0.56	0.56
6.90	0.60	0.60
9.40	0.63	0.65
10.10	0.70	0.67
12.70	0.71	0.72
14.70	0.78	0.78

It can be stated that the reaction mechanism suggested by us, assumed on the basis of Z. G. SZABÓ's theorem on radical stabilization, truly reflects the effect of nitric oxide on the decomposition of propionaldehyde. Thus, the agreement of this mechanism with the experimental results proves its correctness. On the basis of this mechanism it can be seen that the double effect of nitric oxide in the decomposition of propionaldehyde is caused by the concurrence of new elementary steps entering into the process, with the original steps and with each other, respectively. Thus, depending on the concentration of nitric oxide in a certain zone those reaction steps predominate which result in the decrease of the rate, while in another zone those which lead to its increase.

The assumed reaction mechanism gives a very good interpretation of the mechanism from a unitary viewpoint in full accordance with experimental data. Therefore, it is not necessary *e. g.* to assume a molecular reaction to interpret the inhibition which is inevitable if we begin by assuming that the chains are totally ruptured by nitric oxide, although this assumption is also incorrect as proved by the latest experiments with isotopes, even when nitric oxide exerts only a hindering effect on the velocity. But it is also superfluous to assume for the interpretation of the catalysis, that nitric oxide starts chains by directly reacting with the initial substance, for then the rate would be proportional to the concentration of nitric oxide, which is not true with propionaldehyde.

SUMMARY

It can be stated that the reaction mechanism suggested by us, established on the basis of the radical stabilization theory truly reflects the effect of nitric oxide during the decomposition of propionaldehyde, thus the accordance of mechanism with the experimental results stands for the correctness of the former. On the basis of this mechanism it appears that the double effect of nitric oxide is due to the concurrence of new elementary steps with the original ones and with each other, respectively. Therefore, depending on the nitric oxide concentration, in a certain phase reaction steps leading to a decrease of rates, while in another phase those leading to an increase of rates predominate.

This reaction mechanism interprets from a unitary viewpoint the course of reaction vividly and in accordance with experimental data. It is superfluous, therefore, to assume *e. g.* a molecular reaction to interpret the inhibition, if we start from the presumption that nitric oxide totally breaks the chains down, although this assumption is also incorrect, as was proved by recent investigations with isotopes, even when the nitric oxide exerts only an inhibiting effect on rates. Similarly, for the interpretation of catalysis it is not necessary to assume that nitric oxide starts chains by directly reacting with the initial substance, since in this case the rate must be proportional to the concentration of nitric oxide, and in the case of propionaldehyde this is not so.

LITERATURE

1. MÁRTA, F.: *Acta Chim. Hung.* **31**, 415 (1962).
2. SZABÓ, Z. G., MÁRTA, F.: *Acta Chim. Hung.* **32**, 69 (1962).
3. SZABÓ, Z. G., HUHN, P., BERGH, Á.: *Magyar Kém. Foly.* **61**, 137 (1955).
4. SZABÓ, Z. G.: *Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl.* **1**, 11 (1952).
5. HUHN, P., MÁRTA, F.: *Acta Phys. et Chem. (Szeged)* **4**, 38 (1958).
6. STAVELEY, L. A. K., HINSHELWOOD, C. N.: *J. Chem. Soc.* **1936**, 812.

Wirkung des Stickstoffmonoxids auf die thermische Zersetzung des Propionaldehyds, III.

Mechanismus der Wirkung des Stickstoffmonoxids bei thermischer Zersetzung des Propionaldehyds

Z. G. SZABÓ und F. MÁRTA

Zusammenfassung. Es wurde festgestellt, daß der von den Verfasser auf Grund der Theorie der Radikalstabilisierung entwickelte Reaktionsmechanismus die Wirkung des Stickstoffmonoxids bei der thermischen Zersetzung des Propionaldehyds auf eine richtige Weise wiedergibt, unterstützt die Übereinstimmung des Mechanismus mit den Versuchangaben die Richtigkeit des angenommenen Mechanismus. Auf Grund dieses Mechanismus kann scheinbar die zweifache Wirkung des Stickstoffmonoxids jener Tatsache zugeschrieben werden, daß die neuen elementaren Schritte mit den ursprünglichen Schritten bzw. auch mit einander konkurrieren. So finden in Abhängigkeit von der Konzentration des Stickstoffmonoxids in einer gewissen Phase der Reaktion solche Reaktionschritte statt, die die Geschwindigkeit herabsetzen, während in einer andere Phase jene Schritte überwiegend sind, die die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

Der angeführte Reaktionsmechanismus erklärt den Verlauf der Reaktion von einem einheitlichen Standpunkt auf lebhafte und mit den Versuchangaben gut übereinstimmende Weise. Daher ist es z. B. überflüssig, für die Inhibierung eine molekulare Reaktion anzunehmen, wenn man voraussetzt, daß das Stickstoffmonoxid die Ketten vollkommen zerstört, obwohl diese Annahme, wie vor kurzem durch Isotopenuntersuchungen festgestellt wurde, übrigens ganz richtig ist, auch wenn das Stickstoffmonoxid nur eine inhibierende Wirkung auf die Geschwindigkeit ausübt. In ähnlicher Weise ist es nicht nötig, bei Erklärung der Katalyse anzunehmen, das Stickstoffmonoxid erzeuge Ketten auf solche Weise, daß es mit der Ausgangssubstanz reagiert. In diesem Falle müßte die Geschwindigkeit mit der Konzentration des Stickstoffmonoxids proportional sein, dies ist beim Propionaldehyd jedoch nicht der Fall.

Действие окиси азота на термическое разложение пропилового альдегида, III.

Механизм действия окиси азота при термическом разложении пропилового альдегида

З. Г. САБО и Ф. МАРТА

Резюме. Показано, что выдвинутый авторами на основании теории стабилизации радикалов механизм реакции правильно отражает действие окиси азота на термическое разложение пропилового альдегида, и таким образом соответствие механизма экспериментальным данным подтверждает правильность предполагаемого механизма. На основании этого механизма кажется, что двухнаправленное действие окиси азота обуславливается тем, что новые элементарные процессы конкурируют с оригинальными, собственно друг с другом. Таким образом, в зависимости от концентрации окиси азота в определенной фазе реакции происходят процессы тормозящие скорость реакции, в других-же фазах преобладают процессы, направленные на повышение скорости реакции.

Данный механизм реакции с единой точки зрения ярко, соответственно экспериментальным данным объясняет прохождение реакции. Поэтому например, является лишним предполагать молекулярную реакцию для торможения, исходя из предположения, согласно которому окись азота полностью разрывает цепи. Это предположение впрочем оказывается правильным — как это в последнее время показано при помощи изотопов —, даже в том случае, если окись азота оказывает на скорость только тормозящее действие. Аналогично для объяснения катализа не надо предполагать, что окись азота индуцирует образование цепей таким образом, что вступает в реакцию с исходным веществом, ибо в последнем случае скорость должна бы быть пропорциональной концентрации окиси азота, чего однако в случае пропилового альдегида не наблюдается.

Prof. Dr. Zoltán G. SZABÓ }
Dr. Ferenc MÁRTA } Szeged, Beloiannisz tér 7

ON THE APPROXIMATE CALCULATION OF CRITICAL TEMPERATURES OF LIQUIDS

P. MÓRITZ

(Department of Inorganic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received February 2, 1961

Many methods are known for calculating critical temperatures of liquids (see *e. g.* [1, 2, 3]). Into one of these groups can those methods be enumerated which relate critical temperatures with other physical constants characterizing the liquids. Among these the most important ones are based on the relation between the critical temperature and the normal boiling point. According to PAWLEWSKI [4] the difference of the critical temperature T_c measured in °K and of T_b the normal boiling point also measured in °K is constant in a homologous series

$$T_c - T_b = \text{const.}$$

But this difference is constant only in first approximation and is, according to MITRA [5], for n-paraffinic hydrocarbons

$$T_c - T_b = 180 - 214 \cdot n^{-1.5}$$

where n is the number of carbon atoms. Critical temperatures are, according to JATKAR, LIVINGSTON [7], furthermore according to MEISSNER and REDDING [8] linear functions of the normal boiling point

$$T_c = a T_b + \beta$$

where constants a and β are different in various series of homologues. A special case of this is the rule of Guldberg and Guye [9]

$$T_b/T_c = 2/3$$

which can be derived by putting $a = 3/2$, $\beta = 0$. The relation between critical temperatures and normal boiling points can be expressed in the form

$$T_b^p/T_c^q = an + b$$

too, where a , b , p and q are constants. Many special cases of this are known. If $p = q = 1$, $a = 0$, $b = 2/3$, we get again the Guldberg and Guye rule. According to VARSHNI [10] for n-paraffins $p = q = 8$, $a = 6.95 \cdot 10^{-3}$,

$b = 2.35 \cdot 10^{-3}$. According to VARSHNI and MITRA [11] likewise for n-paraffins $p = 3/4$, $q = 1$, $a = 0$, $b = 0.1570$.

The ratio of normal boiling points to critical temperatures of n-paraffins is, according to VARSHNI, a function of the molecular weight. The ratio T_b/T_c is, according to THOMAS [13] and to RIEDEL [14], a linear function of a quantity which can be calculated by adding increments characteristic for atoms and atom groups. According to LYDERSEN [15] this ratio is a function of second degree of this quantity.

According to WATSON [16] T_b/T_c is for non-polar liquids a universal function of the molecular weight and of the normal boiling point.

According to BRIGGS and DRAKE [17] results in better accordance with experimental values can be obtained on assuming that critical temperature is a linear function of the product of the boiling point (in °C) and of the density of the liquid measured at or extrapolated for 20° C. According to MARSCHNER and BEVERLY [18], the quantity $1/T_c$ is a linear function of $1/T_b$. In other words it means (and this is in accordance with the result [12] of VARSHNI) that the ratio T_b/T_c is, even in a homologue series, not constant but a function of the normal boiling point. Critical temperatures can be calculated according to LORENZ [19] from the melting point T_0 (measured in °K by a method analogous to the Guldberg and Guye rule). The critical temperature is, according to PRUD'HOMME, approximately the sum of the melting and the normal boiling temperature: $T_c \cong T_0 + T_b$.

Critical temperatures can also be calculated from the parachor [21, 22, 23] and from molecular refraction [24], and, respectively, from taking these latter two quantities together [23]. Critical temperatures can be calculated from the constants of the van der Waals' equation of state starting from values of these constants determined on the one hand directly from measurements [25], on the other hand indirectly on the basis of the parachor [26] or of increments [27, 28]. Critical temperatures can be obtained according to LAUTIÉ [29] as a ratio of two quantities calculated by adding increments. Critical temperatures can be calculated according to KARAPETYANTS [30] and VARSHNI [31, 32, 33] from critical pressures, and on the other hand, according to GUYE [34] from critical pressures and from molecular weights. LUTSKII [37] calculates critical temperatures from polarizabilities and dipole moments.

The graphical method of Kordes is also known [38] which is, due even to its graphical character, a method of greater uncertainty and requires more experimental data.

The second group of methods for the approximative determination of critical temperatures comprises such methods which express critical temperatures in a homologous series of compounds by the number of carbon atoms occurring in them, or by the molecular weight M (this is essentially the same).

The correlations of Talati [39] are *e. g.* for n-paraffins

$$T_c = 243.6\sqrt{n} - 15.0 \cdot n \quad \text{and}$$

$$T_c = 244.4\sqrt{n} - (M + n).$$

Also for n-paraffins according to KURATA and ISIDA [40]

$$1/T_c = 0.000543 + 0.002909 \left(\frac{1}{2n} + \frac{1}{n^{1/2}} \right)$$

and

$$1/T_c = 0.000702 + 0.004190 \cdot n^{-2/3},$$

according to VARSHNI and SRIVASTAVA

$$T_c = 644.5 \cdot \log(n + 2) - 75.$$

A number of correlations for n-paraffins are known, which represent particular cases of the general equation

$$\log(T_c + a) = b \cdot \log(n + c) + d \quad (1)$$

In the equation of Gupta [42] $c = 0$, in the equations of Corner [43], of Grunberg and Nissan [44], and of Pawlow [45] $a = 0$, but in Aten's equation $a = c = 0$. MERCKEL [47] modified equation (1) by introducing a function of second degree of the number of carbon atoms as follows:

$$\log T_c = 0.159 \cdot \log[(n - 1)^2 - (n - 1)] + 1 + 2.4957.$$

Since most of above equations were investigated only for n-paraffins and since more universal equations are either complicated or give less reliable results, the equations mentioned above and given first by CORNER for the determination of critical temperatures of n-paraffins with a number of carbon atoms from $n = 3$ to 8 were investigated in the present paper to generalize them for different kinds of compounds, *i. e.* for calculating critical temperatures in other homologous series of compounds. The most convenient equation was obtained by putting into equation (1) $a = 0$ and this is formally analogous to the equation published in a previous paper of the author for the calculation of critical volumes [48].

Thus, the logarithmic values of critical temperatures of different types of compounds can be approximated by the formula:

$$\log T_c = b \cdot \log(n + c) + d. \quad (2)$$

Table I

	T _c , °K		δ, °K	Literature
	observed	calculated		
ethane	305.4	296.6	-8.8	[15]
propane	369.9	374.2	+4.3	[15]
n-butane	425.17	428.6	+3.4	[15]
n-pentane	469.8	472.1	+2.3	[15]
n-hexane	507.9	508.8	+0.9	[15]
n-heptane	540.2	540.8	+0.6	[15]
n-octane	569.4	569.6	+0.2	[15]
n-nonane	595.0	595.5	+0.5	[15]
n-decane	619.0	619.4	+0.4	[15]
n-undecane	640	641.8	+1.8	[15]
n-dodecane	659	662.7	+3.7	[15]
cyclopropane	406.7*	405.3	-1.3	[28]
cyclobutane	464.4*	465.1	+0.7	[28]
cyclopentane	511.8	512.9	+1.1	[28]
cyclohexane	553.2	553.3	+0.1	[28]
cycloheptane	558.4*	588.4	±0.0	[28]
cyclooctane	620.2*	620.0	-0.2	[28]
cyclononane	648.9*	649.8	+0.9	[28]
cyclodecane	675.0*	675.3	+0.3	[28]
benzene	562	563.9	+1.9	[1]
toluene	594.0	593.3	-0.7	[1]
ethylbenzene	619.6	618.4	-1.2	[1]
n-propylbenzene	638.8	640.4	+1.6	[1]
n-butylbenzene	662.0*	660.3	-1.6	[28]
ethanol	516.0	510.1	-5.9	[1]
n-propanol	537.0	536.8	-0.2	[1]
n-butanol	561.0	561.9	+0.9	[1]
n-pentanol	581.7*	585.6	+3.9	[23]
n-hexanol	606.3*	608.1	+1.8	[23]
n-heptanol	627.9	629.6	+1.7	[23]
n-octanol	650.3*	650.3	±0.0	[23]
n-nonanol	671.0*	670.1	-0.1	[23]
n-decanol	689.9*	689.0	-0.9	[23]
acetic acid	594.8	592.4	-2.4	[1]
propionic acid	612.0	613.1	+1.1	[1]
butyric acid	628.0	631.1	+3.1	[1]
n-valeric acid	651.0	647.7	-3.3	[1]
methyl formate	487.2	480.8	-6.4	[1]
ethyl formate	508.5	506.4	+2.1	[1]
methyl acetate	506.9	506.4	-0.5	[1]
propyl formate	538.1	530.7	-7.4	[1]
ethyl acetate	523.3	530.7	+7.4	[1]
methyl propionate	530.6	530.7	-0.1	[50]
propyl acetate	549.4	553.4	+4.0	[1]
ethyl propionate	546.1	553.4	+7.3	[50]
methyl butyrate	554.5	553.4	-1.1	[1]
amyl formate	575.8	574.9	-0.9	[15]
butyl acetate	579.1	574.9	-4.2	[15]
propyl propionate	578.0	574.9	-3.1	[15]
ethyl butyrate	569.8	574.9	+5.1	[15]
methyl valerate	566.9	574.9	+8.0	[15]
propyl butyrate	599.8	595.5	-4.3	[15]
ethyl caprylate	648.5	652.7	+4.2	[15]
ethyl pelargonate	674.0	670.4	-3.6	[15]

* Calculated by other approximative methods.

where b , c and d are constants characteristic for each homologous series. The approximate value of constant c was determined graphically, those of b and d by the "zero-sum" method [49].

As a result, the following equations were obtained for the logarithmic values of critical temperatures:

$$\text{n-paraffins: } \log T_c = 0.3352 \log (n - 1) + 2.4722$$

$$\text{cycloparaffins: } \log T_c = 0.3393 \log (n - 1) + 2.5057$$

$$\text{alkylbenzenes: } \log T_c = 0.2274 \log (n - 2) + 2.6143$$

$$\text{aliphatic n-alcohols: } \log T_c = 0.4337 \log (n + 6) + 2.3160 \quad n = 1$$

$$\text{aliphatic acids: } \log T_c = 0.2738 \cdot \log (n + 6) + 2.5263$$

$$\text{esters: } \log T_c = 0.4411 \cdot \log (n + 6) + 2.2836.$$

A comparison of the observed and calculated data of critical temperatures is presented in Table I. The mean deviation ranges about 2.5 °K, *i. e.* 0.5%, which does not exceed the accuracy of data, *i. e.* the deviations of data published by different authors.

Thanks are expressed to Professor J. PROSZT for his interest in this work.

SUMMARY

The logarithmic values of critical temperatures in the homologous series of n-paraffins, cycloparaffins, n-alkylbenzenes, aliphatic n-alcohols, aliphatic acids and esters can be calculated from the number of carbon atoms by equations of type (2).

LITERATURE

1. KOBE, K. A., LYNN, R. E., jr.: Chem. Rev. **5**, 117 (1953).
2. PARTINGTON, J. R.: An Advanced Treatise on Physical Chemistry, (Longmans, London) 1949, Vol. 1. pp. 648-649.
3. WEISSBERGER, A.: Physical Methods of Organic Chemistry 2. Ed. (Interscience, New York) 1949, Vol. 1, part 1. pp. 233-242.
4. OSTWALD, W.: Lehrbuch der allgemeinen Chemie (Engelmann, Leipzig) 1903. Vol. 1. p. 339.
5. MITRA, S. S.: J. Chem. Phys. **22**, 156 (1954).
6. FRANCIS, A. W.: Ind. Eng. Chem. **49**, 1787 (1957).
7. see 2 pp. 646-648.
8. MEISSNER, H. P., REDDING E. M.: Ind. Eng. Chem. **34**, 521 (1942).
9. GULDBERG, C. M.: Z. phys. Chem. **5**, 374 (1890).
10. VARSHNI, Y. P.: Naturwiss. **40**, 622 (1953).
11. VARSHNI, Y. P., MITRA, S. S.: Z. phys. Chem. **203**, 380 (1954).
12. VARSHNI, Y. P.: J. Chem. Phys. **21**, 2235 (1953).
13. THOMAS, L. H.: J. Chem. Soc. **1949**, 3411.
14. RIEDEL, L.: Chem.-Ing.-Tech. **24**, 353 (1952).
15. LYDERSEN, A. L.: Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contributions. College of Engineering. The University of Wisconsin. Engineering Experiment Station Report No. 3. (Madison, Wisconsin). April 1955.
16. WATSON: Ind. Eng. Chem. **23**, 360 (1931).
17. BRIGGS, D. K. H., DRAKE, W. P.: Nature **180**, 1353 (1957).
18. MARSCHNER, R. F., BEVERLY, J. B.: J. Chem. Educ. **33**, 604 (1956).

19. LORENZ: Z. anorg. Chem. **94**, 240, 255, 265 (1916); **103**, 243 (1918).
20. PRUD'HOMME: J. Chim. Phys. **18**, 270, 307, 359 (1920); **19**, 188 (1921—22), **21** 243 (1924).
21. HERZOG, R.: Ind. Eng. Chem. **36**, 997 (1944).
22. LEWIS, D. T.: J. Chem. Soc. **1938**, 261.
23. MEISSNER, H. P.: Chem. Eng. Progress **45**, 149 (1949).
24. WAN, S. W.: J. Phys. Chem. **45**, 903 (1941).
25. see e. g. 2) p. 688.
26. MICHAEL—THODOS: A. I. Ch. E. **49** Symposium Ser. No. 7. p. 131.
27. VAN LAAR, J. J.: J. Chem. Phys. **14**, 3 (1916).
28. THODOS, G.: A. I. Ch. E. Journal **1**, 165 (1955); **2** 347, 508 (1956).
29. LAUTIÉ, R.: J. Chim. Phys. **34**, 452 (1937).
30. KARAPETYANTS, M. Kh.: Zhur. Fiz. Khim. **29**, 938 (1955).
31. VARSHNI, Y. P.: J. Chem. Phys. **22**, 150 (1954).
32. VARSHNI, Y. P.: Curr. Sci. **22**, 140 (1953).
33. VARSHNI, Y. P.: Naturwiss. **41**, 12 (1954).
34. GUYE, Ph.: J. Phys. **9**, 312 (1890).
35. GRUNBERG, L.: J. Chem. Phys. **22**, 154 (1954).
36. MITRA, S. S.: J. Sci. and Ind. Research **13** B, 371 (1954).
37. LUTSKII, A. E.: Zhur. Fiz. Khim. **31**, 377 (1957).
38. KORDES, E.: Z. Elektrochem. **57**, 731 (1953).
39. TALATI, A. M.: C. A. **52**, 14266/c (1958).
40. KURATA, M., ISIDA, S.: J. Chem. Phys. **23**, 1126 (1955).
41. VARSHNI, Y. P., SRIVASTAVA, S. N.: Sci. and Cult. **19**, 308 (1953); C. A. **48**, 6763/c. (1954).
42. GUPTA, V. S.: J. Chem. Phys. **24**, 164 (1956).
43. CORNER, J.: Trans. Faraday Soc. **41**, 617 (1945); Proc. Cambr. Phil. Soc. **42**, 328 (1946).
44. GRUNBERG, L., NISSAN, A. H.: Nature **161**, 170 (1948).
45. PAWLOW: J. Russ. Phys. Chem. Soc. **49**, 322/c (1917).
46. ATEN, A. H. W. jr.: J. Chem. Phys. **5**, 264 (1937).
47. MERCKEL: Proc. K. Akad. Wetens. Amsterdam **40**, 164 (1937).
48. MÓRITZ, P.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. (in press).
49. CAMPBELL, N.: Phil. Mag. **39**, 177 (1920).
50. TIMMERMANS, J.: Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds (Elsevier, New York), 1950.

Ein annäherndes Verfahren zur Berechnung der kritischen Temperatur von Flüssigkeiten

P. MÓRITZ

Zusammenfassung. Der logarithmische Wert der kritischen Temperatur von Flüssigkeiten kann in der homologen Reihe der n-Paraffine, Cycloparaffine, n-Alkylbenzole, aliphatischen n-Alkohole, aliphatischen Säuren und Ester aus der Zahl der Kohlenstoffatome, mit Hilfe der in der Abhandlung angegebenen Zusammenhänge (2) berechnet werden.

Приближенный метод для расчета критической температуры жидкостей

П. МОРИЦ

Резюме. Логарифм критической температуры в гомологическом ряде n-парафинов, циклопарафинов, n-алкилбензолов, алифатических n-алкоголей, алифатических кислот и сложных эфиров может быть высчитанным из числа углеродных атомов при помощи зависимостей (2), приведенных в работе.

Dr. Péter MÓRITZ; Budapest XI. Gellért tér 4.

POLYOXYCHROMONE, III*.

EINE NEUE SYNTHESE DES ISOIRIGENINS

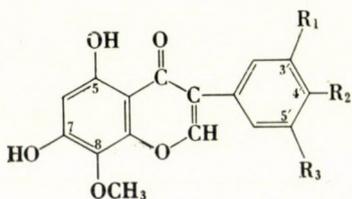
L. FARKAS und J. VÁRADY

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest

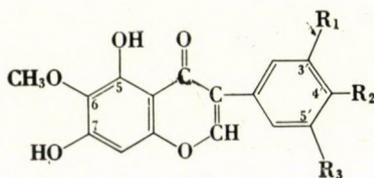
Eingegangen am 10. Februar 1961

Unlängst berichteten wir, daß das Isotectorigenin [1] (**Ia**) durch Ringumkehr in Tectorigenin (**IIa**) umgewandelt werden kann. Es ist daher zu erwarten, daß durch die Synthese des Isoirigenins (**Ib**) auch das Problem der Herstellung des Irigenins (**IIb**) gelöst werden kann.

Einem Vorbericht von BAKER und Mitarb. [2] nach ließen genannte Autoren das 2,4,6-Trihydroxy-3-methoxy-phenyl-(3'-hydroxy-4',5'-dimethoxybenzyl)-keton in Pyridin mit Oxalesterchlorid reagieren und erhielten dabei den 2-Carbonsäureäthylester der Verbindung **Ib**, aus dem durch Verseifung und Decarboxylierung das Isoirigenin (**Ib**) gewonnen werden konnte. Nähere experimentelle Daten stehen jedoch hierüber bis heute nicht zur Verfügung.



Ia: $R_1=R_3=H$; $R_2=OH$
Ib: $R_1=OH$; $R_2=R_3=OCH_3$



IIa: $R_1=R_3=H$; $R_2=OH$
IIb: $R_1=OH$; $R_2=R_3=OCH_3$

Wir versuchten daher die Darstellung der Verbindung **Ib** auf einem anderen Wege. Wir stellten das 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-phenyl-(3'-hydroxy-4',5'-dimethoxybenzyl)-keton aus dem 1,3-Dihydroxy-2,5-dimethoxybenzol [3] und 3,4-Dimethoxy-5-benzyloxy-benzylcyanid mit Hilfe der Hoesch-Synthese her. Zur Darstellung des Benzylcyanidderivates wurde 3,4-Dimethyl-5-benzyl-gallusaldehyd [4] mit Hippursäure kondensiert. Nach alkalischer Hydrolyse des erhaltenen Oxazolonderivats wurde das Oxim der entstandenen Brenztraubensäure gebildet. Aus den Oxim erhielten wir durch Wasserabspaltung, nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode, das zur Synthese notwendige Benzylcyanidderivat.

* Mitteilung II: *Acta Chim. Hung.* **22**, 449 (1960).

Der Ringschluß wurde mit *o*-Ameisensäureäthylester [5] in Pyridin in Gegenwart von Piperidin als Katalysator durchgeführt. Der Schmelzpunkt des durch partielle Demethylierung erhaltenen Isoirigenins (**Ib**) zeigte gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

Beschreibung der Versuche*

3,4-Dimethyl-5-benzyl-gallusaldehyd

In die Lösung von 10 g Natriummetall in 300 ml abs. Alkohol wurden unter dauerndem Schütteln bei Raumtemperatur 50 g 3,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-gallusaldehyd in 3–4 Anteilen eingetragen. In die so entstandene klare Lösung des Natriumsalzes des 3,4-Dimethyl-gallusaldehyds ließen wir nach 5 Minuten 40 ml Benzylchlorid einlaufen und kochten das Gemisch dann auf dem Wasserbade 5 Stdn. am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und das ausgeschiedene ölige Produkt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zuerst mit 10%iger NaOH-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und schließlich über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers blieb ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das nach dem Erkalten bald kristallin erstarrte. (40 g, Schmp. 55–57°.) Dieses Produkt kann zur Synthese des Azlaktons ohne weitere Reinigung verwendet werden. Eine geringe Menge lieferte aus Methanol umkristallisiert farblose, gut entwickelte Nadeln; Schmp.: 70–71°. Literatur-Schmp.: 50–51° [4].

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (272,3). Ber.: C 70,57, H 5,92. Gef.: C 70,57, H 5,96%.

2-Phenyl-4-(3,4-dimethoxy-5-benzyloxybenzal)-oxazolone-5

32 g des rohen 3,4-Dimethyl-5-benzyl-gallusaldehyds wurden mit 45 g Hippursäure, 20 g wasserfreiem Natriumacetat und 200 ml Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 3 Stdn. erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurden die ausgeschiedenen Kristalle auf einem Glasfrittenfilter abgesaugt, mit wenig Methanol gespült, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Das erhaltene Azlaktone bildet gelbe Kristallbalken. Schmp.: 140°. Ausbeute: 40 g.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ (415,4). Ber.: N 3,37. Gef.: N 3,37%.

3,4-Dimethoxy-5-benzyloxy-phenylbenztraubensäureoxim

5.5 g des Azlaktons wurden in eine Lösung von 6 g KOH in 24 ml Wasser eingetragen über einem Asbestdrahtnetz unter dem Rückflußkühler im schwachen Stickstoffstrom bis zum Abklingen der Ammoniakbildung gekocht (ca. 3–4 Stdn.). Die dunkle Lösung des Kaliumsalzes der gebildeten 3,4-Dimethoxy-5-benzyloxy-phenylbenztraubensäure ließ man abkühlen und vermischt sie dann bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 3 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 15 ml Wasser. Aus der nunmehr hell gewordenen alkalischen Lösung fällte man nach 2 Stdn. durch vorsichtiges Zutropfen von 10%iger Salzsäure das Oxim fraktioniert aus. Die Ausscheidung war zuerst ölig, erstarrte jedoch alsbald zu Kristallen. Nach Absaugen wurde das Produkt mit Wasser gewaschen und getrocknet (4 g). Beim Ansäuern der Mutterlauge schied Benzoesäure aus. Das in farblosen Balken kristallisierende Oxim zersetzt sich bei 186°. Die Reaktion wurde auch mit den 10fachen Stoffmengen durchgeführt, die prozentuelle Ausbeute war die gleiche.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$ (345,3). Ber.: N 4,05. Gef.: N 4,05%.

3,4-Dimethoxy-5-benzyloxybenzylcyanid

34 g 3,4-Dimethoxy-5-benzyloxyphenyl-benztraubensäureoxim wurden bei 45–50° in 4–5 Anteilen in 60 ml Essigsäureanhydrid so eingetragen, daß die nächste Zugabe immer erst nach Abklingen der anfangs stürmischen Reaktion erfolgte. Nachdem die Umsetzung beendet war, erwärmten wir das Reaktionsgemisch noch 20 Minuten auf dem Wasserbade, kühlten dann ab und gossen es in 400 ml kaltes Wasser. Nach der Zersetzung des Essigsäure-

* Schmelzpunkte unkorrigiert

anhydrids wurde das Gemisch unter Kühlung mit 20%iger NaOH-Lösung schwach alkalisch gemacht und das ausgeschiedene ölige Produkt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene hellgelbe Öl (25 g) trocknete man im Vakuumexsikkator über CaCl_2 und verwendete es zur nächsten Phase (Hoesch-Synthese) ohne weitere Reinigung.

2,4-Dioxy-3,6-dimethoxyphenyl-(3'-oxy-4',5'-dimethoxybenzyl)-ketimin-HCl

Ein aus 25 g rohem 3,4-Dimethoxy-5-benzyloxybenzylcyanid, 20 g 1,3-Dihydroxy-2,5-dimethoxybenzol [3], 10 g wasserfreiem, fein pulverisiertem ZnCl_2 und 300 ml abs. Äther hergestelltes Gemisch wurde bei 0° unter Kühlung mit trockenem HCl-Gas gesättigt und für die Nacht in einen Kühlschrank gestellt. Am nächsten Tage wurde der Äther vom Öl abgossen, letzteres zweimal mit je 20 ml abs. Äther ausgewaschen, dann mit 200 ml Wasser vermischt und auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Das Öl erstarrte nach dieser Behandlung alsbald zu Kristallen. Nach dem Absaugen wurden die Ketimin-HCl-Kristalle zuerst mit Wasser, dann mit Methanol gewaschen und schließlich getrocknet. Die erhaltenen gelben Rhomboeder (30 g) zersetzen sich bei 250° .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ (399,8). Ber.: N 3,50. Gef.: N 3,48%.

2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-3'-hydroxy-4',5'-dimethoxybenzylketon

A) 10 g Ketimin-HCl wurden in 75 ml 5%iger NaOH-Lösung bei Raumtemperatur unter Schütteln gelöst und vorsichtig mit 200 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und dann abkühlen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, gut abgepreßt, mit wenig in Salzeis abgekühltem Methanol gespült und schließlich getrocknet. Der Schmp. der hellgelben glänzenden Kristallsäulen (8 g) lag bei $197-198^\circ$. FeCl_3 -Reaktion in Methanol: violett.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (364,3). Ber.: $(\text{CH}_3\text{O})_4$ 34,07. Gef.: $(\text{CH}_3\text{O})_4$ 34,10%.

B) 5 g Ketimin-HCl wurden in 25 ml 5%iger NaOH-Lösung gelöst und 1 Std. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt (es entwickelte sich Ammoniak). Die dunkle Lösung wurde dann abgekühlt und mit 10%iger Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Öl kristallisierte nach kurzer Zeit. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (4 g). Schmp.: $180-185^\circ$. Nach Umkristallisieren aus Methanol-Wasser erhielt man glänzende Kristallsäulen vom Schmp. $192-195^\circ$. FeCl_3 -Reaktion in Methanol: violett. Der Schmelzpunkt der mit den beiden unterschiedlichen Verfahren hergestellten Ketone zeigte keine Depression.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (364,3). Ber.: $(\text{CH}_3\text{O})_4$ 34,07. Gef.: $(\text{CH}_3\text{O})_4$ 34,15%.

7,3'-Dihydroxy-5,8,4',5'-tetramethoxyisoflavon

Ein Gemisch aus 2 g 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-3'-hydroxy-4',5'-dimethoxybenzylketon, 6 ml frisch destilliertem Ortoameisensäureäthylester, 20 ml abs. Pyridin und 2 ml wasserfreiem Piperidin wurde auf dem Ölbad unter dem Rückflußkühler 10 Stdn. in mäßigem Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 25 ml kaltes Wasser gegossen und mit 10%iger Salzsäure angesäuert (Kongo). Am nächsten Tage schüttelten wir das Gemisch mit 200 ml (5×40 ml) heißem Äthylacetat aus. Die vereinigten Äthylacetat-extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und auf 10 ml eingengt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle wurden nach dem Absaugen mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet (0,9 g). Schmp. $265-267^\circ$. Nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Entfärbungskohle erhielten wir fast farblose rhomboedrische Kristalle vom Schmp. $266-267^\circ$. FeCl_3 -Reaktion in Methanol: negativ.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (374,3). Ber.: $(\text{CH}_3\text{O})_4$ 33,16. Gef.: $(\text{CH}_3\text{O})_4$ 33,20%.

7,3'-Diacetoxy-5,8,4',5'-tetramethoxyisoflavon

0,0483 g 7,3'-Dihydroxy-5,8,4',5'-tetramethoxyisoflavon, 0,05 g wasserfreies Natriumacetat und 1 ml Essigsäureanhydrid wurden 1,5 Stdn. hindurch gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 10 ml kaltes Wasser gegossen und zuerst 1 Tag bei Raumtem-

peratur und dann 3 Tage im Kühlschrank stehen gelassen. Das abgesaugte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Produkt (0,05 g) wurde aus wenig Methanol umkristallisiert. Farblose Säulen; Schmp.: 132–133°. FeCl_3 -Reaktion in Methanol: negativ.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ (458,4). Ber.: $(\text{CH}_3\text{O})_4$ 27,08. Gef.: $(\text{CH}_3\text{O})_4$ 26,95%.

3,5,7,3'-Trihydroxy-8,4',5'-trimethoxyisoflavon (Isoirigenin) (Ib)

1 g 7,3'-Trihydroxy-5,8,4',5'-tetramethoxyisoflavon wurde in 15 ml frisch destilliertem trockenem Nitrobenzol unter gelinden Erwärmen vollkommen gelöst und bei 50–60° mit einer Lösung von 0,4 g wasserfreiem AlCl_3 in 5 ml frisch destilliertem trockenem Nitrobenzol versetzt. Das Reaktionsgemisch stellte man sofort in ein auf 105° geheiztes Ölbad und hielt es $1\frac{1}{4}$ Stdn. bei dieser Temperatur. Zur Ausschaltung der Luftfeuchtigkeit wurde ein CaCl_2 -Röhrchen verwendet. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in 50 ml kaltes Wasser gegossen, mit 10%iger Salzsäure versetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Das zurückgebliebene wäßrig-ölige Gemisch kristallisierte nach Zugabe von wenig Methanol in der Kälte aus. Nach Stehen über Nacht wurde das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an freier Luft getrocknet (0,9 g). Die nach Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser (1 : 3) erhaltenen nahezu farblosen Säulen enthielten 1 Mol H_2O und schmolzen bei 105–107°. FeCl_3 -Reaktion in Methanol: grün.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (378,3). Ber.: H_2O 4,76. Gef.: H_2O 4,55%.

Bei einem anderen Versuch führten wir das Umkristallisieren nach folgender Methode durch: 0,9 g des lufttrockenen kristallwasserhaltigen Produkts wurden unter Erwärmen in 15 ml Äthylacetat gelöst, die Lösung mit 70 ml Benzol vermischt und das Gemisch auf 15–20 ml eingeeengt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen schwach drappfarbigen kristallwasserfreien Säulen schmolzen bei 158–159° und zeigten mit FeCl_3 in Methanol eine grüne Färbung. Literatur-Schmp.: 158–159°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (360,3). Ber.: $(\text{CH}_3\text{O})_3$ 25,84. Gef.: $(\text{CH}_3\text{O})_3$ 25,70%.

5,7,3'-Triacetoxy-8,4',5'-trimethoxyisoflavon (Isoirigenitriacetat)

Ein Gemisch aus 0,034 g kristallwasserfreiem 5,7,3'-Trihydroxy-8,4',5'-trimethoxyisoflavon, 0,03 g wasserfreiem Natriumacetat und 1 ml Essigsäureanhydrid wurde $1\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht und dann in 10 ml kaltes Wasser gegossen. Nach 2 Tagen wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,037 g). Nach Umkristallisieren aus Alkohol entstehen farblose Säulen; Schmp.: 145–146°. FeCl_3 -Reaktion in Methanol: negativ. Literatur-Schmp.: 146,5–147° [2].

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (486,4). Ber.: $(\text{CH}_3\text{O})_3$ 19,14. Gef.: $(\text{CH}_3\text{O})_3$ 18,92%.

5-Hydroxy-7,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon (Isoirigenin-dimethyläther)

Ein aus 0,1 g 5,7,3'-Trihydroxy-8,4',5'-trimethoxyisoflavon, 0,06 ml Dimethylsulfat, 2 ml Aceton (über K_2CO_3 getrocknet) und 0,1 g wasserfreiem, fein zerriebenem K_2CO_3 bestehendes Gemisch wurde 30 Minuten gekocht und dann mit so viel Wasser versetzt, daß die anorganischen Salze in Lösung gingen und die Kristallisation des organischen Stoffes eben begann. Nach dem Erkalten wurde das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,07 g). Aus Alkohol umkristallisiert scheiden blaßgelbe lange Kristallnadeln aus. Schmp.: 162–163°. FeCl_3 -Reaktion in Methanol: grün.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (388,4). Ber.: $(\text{CH}_3\text{O})_5$ 39,95. Gef.: $(\text{CH}_3\text{O})_5$ 39,87%.

5-Acetoxy-7,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon

Das Gemisch von 0,017 g 5-Hydroxy-7,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon, 0,02 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 ml Essigsäureanhydrid wurde $\frac{1}{2}$ Std. gekocht und nach Abkühlen in Wasser gegossen. Am nächsten Tage wurde die ausgeschiedene feste Substanz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,018 g). Nach Umkristallisieren aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp.: 199–200°. FeCl_3 -Reaktion in Methanol: negativ.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9$ (430,4) Ber.: $(\text{CH}_3\text{O})_5$ 36,05. Gef.: $(\text{CH}_3\text{O})_5$ 35,92%.

5,7,8,3',4',5'-Hexamethoxyisoflavon (Isoirigenintrimethyläther)

0,1 g 7,3',-Dihydroxy-5,8,4',5'-tetramethoxyisoflavon wurde mit 3 ml Aceton (über K_2CO_3 getrocknet), 0,1 ml Dimethylsulfat und 0,2 g wasserfreiem, gut zerriebenem K_2CO_3 drei Stunden im Sieden erhalten. Nach Abkühlen wurden die anorganischen Salze abfiltriert, mit Aceton abgespült und die Lösung eingeeengt. Der Rückstand wurde mit ungefähr 2 Tln. Wasser versetzt, mit Aktivkohle heiß behandelt und filtriert. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und getrocknet (Ausbeute 0,07 g). Die farblosen Nadeln schmolzen bei 150–151°. $FeCl_3$ -Reaktion in Methanol: negativ.

$C_{21}H_{22}O_8$ (402.34). Ber.: $(CH_3O)_6$ 46,27. Gef.: $(CH_3O)_6$ 46,26%.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Ringschluß wurde aus dem 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-phenyl-(3'-hydroxy-4',5'-dimethoxy-benzyl)-keton das 7,3'-Dihydroxy-5,8,3',4',5'-pentamethoxy-isoflavon erhalten. Die partielle Demethylierung lieferte das Isoirigenin (5,7,3'-Trihydroxy-8,3',4',5'-tetramethoxy-isoflavon).

Verfasser sprechen für die Unterstützung vorliegender Arbeit der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, und für die Durchführung der Mikroanalysen Frll. Dipl. Chemiker I. BATTÁ ihren aufrichtigen Dank aus.

LITERATUR

1. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Chem. Ber. **93**, 1269 (1960).
2. BAKER, W., DOWNING, D. F., FLOYD, A. J., GILBERT, B., OLLIS, W. D., RUSSEL, R. C.: Tetrahedron Letters No 5, 6–10 (1960).
3. GEISSMAN, T. A., HALSALL, T. G.: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1280 (1951).
4. SPÁTH, E., RÖDER, H.: Mh. Chem. **43**, 94 (1922).
5. SATHE, V. R., VENKATARAMAN, K.: Curr. Sci. **18**, 373 (1949).

Polyoxychromones, III.

New Synthesis of Isoirigenine

L. FARKAS and J. VÁRADY

Summary. 7,3'-Dihydroxy-5,8,3',4',5'-pentamethoxy-isoflavone was prepared by ring closure from 2,4-dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-(3'-hydroxy-4',5'-dimethoxy-benzyl)-ketone. On partial demethylation, 5,7,3'-trihydroxy-8,3',4',5'-tetramethoxy-isoflavone, isoirigenine was obtained.

Полиоксихромоны, III.

Новый синтез изоиригенина

Л. ФАРКАШ и Й. ВАРАДИ

Резюме. Из 2,4-дигидрокси-3,6-диметоксифенил-(3'-гидрокси-4',5'-диметокси-бензил)-кетона замыканием кольца авторы получили 7,3'-дигидрокси-5,8,3',4',5'-пентаметокси-изофлавоны. Частичным деметилированием последнего продукта получили 5,7,3'-тригидрокси-8,3',4',5'-тетраметокси-изофлавоны, т. е. изоиригенин.

Dr. Lóránd FARKAS }
József VÁRADY } Budapest XI. Gellért tér 4.

ÜBER DIE RINGISOMERISATIONEN DER ISOFLAVONE, III*

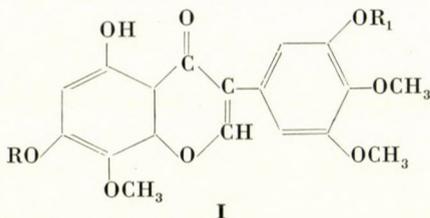
SYNTHESE DES 3'-METHYL-ISOIRIGENINS UND DES 7,3'-DIMETHYL-IRIGENINS

L. FARKAS und J. VÁRADY

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest

Eingegangen am 21. Februar 1961

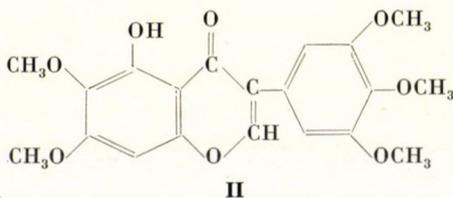
In einer früheren Arbeit [1] berichteten wir, daß das 5,7,4'-Trihydroxy-8-methoxy-isoflavin (Isotektorigenin) durch Ringisomerisation mit Kalilauge in 5,7,4'-Trihydroxy-6-methoxy-isoflavin (Tektorigenin) umgewandelt werden kann.



Ia: R = R₁ = H

Ib: R = R₁ = CH₃

Ic: R = H R₁ = CH₃



Im Zuge der in vorliegender Mitteilung beschriebenen Arbeiten wurde nun versucht, das im Vergleich zum Isoirigenin (**Ia**) viel leichter zugängliche 7,3'-Dimethyl-isoirigenin (**Ib**) durch Isomerisation in das synthetisch bisher noch nicht hergestellte 7,3'-Dimethyl-irigenin (**II**) umzuwandeln.

Zur Darstellung der Verbindung **Ic** wurde das 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-phenyl-(3',4',5'-trimethoxybenzyl)-keton mit Hilfe der Hoesch-Synthese aus 1,3-Dihydroxy-2,5-dimethoxy-benzol [2] und 3,4,5-Trimethoxybenzylcyanid [3] hergestellt. Den Ringschluß führten wir mit o-Ameisensäureäthylester [4] in Pyridin in Gegenwart von Piperidin als Katalysator durch. Schließlich wurde durch partielle Demethylierung das 3'-Methyl-iso-

* Mitteilung II: Chem. Ber. **93**, 1269 (1960).

irigenin (**Ic**) erhalten. Die Ringisomerisation der Verbindung **Ic** in alkalischem Medium gelang nicht, jedoch lagert sich das teilweise methylierte Derivat dieser Verbindung, das 5-Hydroxy-7,8,3',4',5-pentamethoxyisoflavin (**Ib**) auf Wirkung von Kaliumäthylat mit 90%iger Ausbeute zu 7,3'-Dimethylisoirigenin (**II**) um, das sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem teilweise methylierten Derivat des natürlichen Irogenins [5] erwies.

Beschreibung der Versuche*

3,4,5-Trimethoxybenzylcyanid

Zur Herstellung des 3,4,5-Trimethoxy-benzylcyanids wurde das durch BAKER und ROBINSON [3] ausgearbeitete Verfahren wesentlich abgeändert. 50 g 2-Phenyl-4-(3',4',5'-trimethoxybenzyl)-oxazol-5 [3] und eine Lösung von 75 g KOH in 250 ml Wasser wurden im Stickstoffstrom 3 Stdn. gekocht. (Nach dieser Zeit entwickelte sich kein NH_3 mehr.) Die dunkle Lösung des Kaliumsalzes der gebildeten 3,4,5-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure wurde abgekühlt und bei Raumtemperatur mit der Lösung von 25 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 50 ml Wasser zersetzt. Das hell gewordene Reaktionsgemisch wurde auf 40° erwärmt, für 1 Std. bei Raumtemperatur beiseite gestellt und mit 10%iger Salzsäure auf Kongo vorsichtig angesäuert. Nach Absaugen, Waschen (Wasser) und Trocknen der ausgeschiedenen kristallinen Substanz erhielten wir 55 g rohes 3,4,5-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäureoxim, das zu einem Teil aus Benzoesäure bestand. Das trockene Gemisch wurde in 5–6 Anteilen bei $45-50^\circ$ in 100 ml Essigsäureanhydrid eingetragen, wobei wir nach Zugabe der einzelnen Anteile jeweils abwarteten, bis die stürmische Reaktion abgeklungen war. Nachdem dies auch nach Eintragen des letzten Anteils der Fall war, wurde das Gemisch 10 Minuten hindurch auf ein Wasserbad gestellt, dann abkühlen gelassen und in 500 ml kaltes Wasser gegossen. Nach Zersetzung des Essigsäureanhydrids wurde das Gemisch mit 10%iger NaOH-Lösung unter Kühlung schwach alkalisch gemacht und das ausgeschiedene, alsbald kristallinisch erstarrende Öl nach 1 Std. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (32 g). Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert schmolzen die farblosen Säulen des erhaltenen 3,4,5-Trimethoxybenzylcyanids (26 g) bei 88° . Literatur-Schmp.: 77° [3].

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (207.2). Ber.: N 6,76. Gef.: N 6,77%.

2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-3',4',5'-trimethoxy-benzylketon

In die mit 250 ml abs. Äther hergestellte Lösung von 19,5 g 1,3-Dihydroxy-2,5-dimethoxybenzol [2] und 25 g Trimethylhomogallussäurenitril [3] wurden 10 g fein pulverisiertes, wasserfreies ZnCl_2 eingetragen, das Gemisch unter dauerndem Rühren mit trockenem HCl-Gas gesättigt und übernacht in einen Kühltank gestellt. Am nächsten Tage wurde der ätherische Anteil vom ausgeschiedenen Öl dekantiert, das Öl durch Vermischen mit 3×20 ml abs. Äther ausgewaschen und nach Zugabe von 400 ml Wasser 1 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Keton abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (45 g). Schmp.: $175-180^\circ$. Nach Umkristallisieren aus heißem Methanol mit Zugabe von Wasser erhielten wir nahezu farblose hexaedrische Säulen vom Schmp.: $183-184^\circ$. FeCl_3 -Reaktion in Methanol: violett.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (378,4). Ber.: $(\text{CH}_3\text{O})_5$ 41,00. Gef.: $(\text{CH}_3\text{O})_5$ 41,07%.

7-Hydroxy-5,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavin. 5,3'-Dimethylisoirigenin

Ein Gemisch aus 2 g 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-3',4',5'-trimethoxybenzylketon, 6 ml Ortoameisensäureäthylester, 20 ml abs. Pyridin und 2 ml wasserfreiem Piperidin wurde unter dem Rückflußkühler 10 Stdn. hindurch in einem Ölbad in mäßigem Sieden erhalten. Nach der Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch in 25 ml kaltes Wasser gegossen und mit 10%iger Salzsäure auf Kongo angesäuert. Die ausgeschiedene kristalline Substanz wurde

* Schmelzpunkte unkorrigiert.

nach 2 Tagen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (1,1 g). Schmp.: 245–247°. Die nach Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhaltenen fast farblosen Rhomboeder schmelzen (nach schwachem Sintern bei 245°) bei 250–251°. FeCl₃-Reaktion in Methanol: negativ.
C₂₀H₂₀O₈ (388,4). Ber.: (CH₃O)₅ 39,95. Gef.: (CH₃O)₅ 40,09%.

7-Acetoxy-5,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon

0,037 g 7-Hydroxy-5,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon, 0,03 g wasserfreies Natriumacetat und 0,5 ml Essigsäureanhydrid wurden 1½ Stdn. gekocht, nach dem Erkalten mit 5 ml Wasser versetzt und zuerst 2 Stdn. bei Raumtemperatur und dann 12 Stdn. im Kühlschrank stehen gelassen. Das ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,35 g). Nach Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die dünnen, farblosen, verfilzten Nadeln bei 144–145°. FeCl₃-Reaktion in Methanol: negativ.

C₂₂H₂₂O₉ (430,4). Ber.: (CH₃O)₅ 36,05. Gef.: (CH₃O)₅ 35,84%.

5,7,8,3',4',5'-Hexamethoxyisoflavon. 5,7,3'-Trimethyl-isoirigenin

Ein Gemisch aus 0,1 g 7-Hydroxy-5,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon, 3 ml Aceton (über K₂CO₃ getrocknet), 0,1 ml Dimethylsulfat und 0,2 g fein pulverisiertem wasserfreiem K₂CO₃ wurde 3 Stdn. im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurden die anorganischen Salze abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen, und die acetonische Lösung schließlich auf 2 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 2 Tln. Wasser wurde die Lösung heiß mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen farblosen Nadeln zeigten einen Schmp. von 150–151°. FeCl₃-Reaktion in Methanol: negativ.

C₂₁H₂₂O₈ (402,4). Ber.: (CH₃O)₆ 46,27. Gef.: (CH₃O)₆ 46,22%.

5,7-Dihydroxy-8,3',4',5'-tetramethoxyisoflavon. 3'-Methylisoirigenin (Ic)

0,2 g 7-Hydroxy-5,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon wurden unter gelindem Erwärmen in 3 ml frisch destilliertem, trockenem Nitrobenzol vollkommen gelöst und bei 50–60° mit der Lösung von 0,08 g wasserfreiem AlCl₃ in 1 ml frisch destilliertem, trockenem Nitrobenzol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unverzüglich in ein auf 105° geheiztes Ölbad gestellt und für 1¼ Stdn. bei dieser Temperatur belassen. (Die Luftfeuchtigkeit wurde mit Hilfe eines CaCl₂-Röhrchens ferngehalten.) Das Gemisch wurde hierauf abgekühlt, in 10 ml kaltes Wasser gegossen, mit 5 ml 10%iger Salzsäure versetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Die ausgeschiedene feste Substanz wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,19 g). Die nach Umkristallisieren aus Alkohol erhaltenen kurzen, gedrungenen Kristallnadeln schmelzen bei 205–206°. FeCl₃-Reaktion in Methanol: smaragdgrün.

C₁₉H₁₈O₈ (374,3). Ber.: (CH₃O)₄ 33,16. Gef.: (CH₃O)₄ 33,16%.

5,7-Diacetoxy-8,3',4',5'-tetramethoxyisoflavon

Das Gemisch von 0,0218 g 5,7-Dihydroxy-8,3',4',5'-tetramethoxyisoflavon, 0,02 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,8 ml Essigsäureanhydrid wurde 1½ Stdn. im Sieden erhalten und nach dem Erkalten mit 10 ml kaltem Wasser versetzt. Am nächsten Tage wurde die ausgeschiedene feste Substanz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,024 g). Nach Umkristallisieren aus Methanol bildeten sich gut entwickelte, große Säulen von Schmp.: 156–157°. FeCl₃-Reaktion in Methanol: negativ.

C₂₃H₂₂O₁₀ (458,4). Ber.: (CH₃O)₄ 27,08. Gef.: (CH₃O)₄ 27,01%.

5-Hydroxy-7,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon. 7,3'-Dimethylisoirigenin (Ib)

0,1 g 5,7-Dioxy-8,3',4',5'-tetramethoxyisoflavon, 0,06 ml Dimethylsulfat, 2 ml Aceton (über K₂CO₃ getrocknet) und 0,1 g fein pulverisiertes wasserfreies K₂CO₃ wurden 30 Minuten hindurch gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig mit nur so viel Wasser versetzt, daß die anorganischen Salze in Lösung gingen, und sich das organische Produkt dann nach Zugabe von mehr Wasser in kristalliner Form ausschied. Nach 2 Stdn. wurde die Substanz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,08 g). Schmp.: 160°. Nach

Umkristallisieren aus Alkohol blaßgelbe, lange Kristallnadeln, Schmp.: 163–164°. FeCl₃-Reaktion in Methanol: grün.

C₂₀H₂₀O₈ (388,4). Ber.: (CH₃O)₅ 39,95. Gef.: (CH₃O)₅ 39,80%.

5-Acetoxy-7,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon

Ein Gemisch aus 0,017 g 5-Hydroxy-7,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon, 0,02 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 ml Essigsäureanhydrid wurde 30 Minuten hindurch im Sieden erhalten und nach dem Erkalten mit 5 ml kaltem Wasser versetzt. Das ausgeschiedene feste Produkt wurde nach Stehen über Nacht abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,018 g). Aus Alkohol umkristallisiert lieferte es farblose Plättchen mit dem Schmp.: 199–200°. FeCl₃-Reaktion in Methanol: negativ.

C₂₂H₂₂O₉ (430,4). Ber.: (CH₃O)₅ 36,05. Gef.: (CH₃O)₅ 36,09%.

5-Hydroxy-6,7,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon. 7,3'-Dimethylirigenen (II)

Die mit 2,5 ml 2%igem Kaliumäthylat (2 g Kalium-Metall in 100 ml abs. Alkohol) hergestellte Lösung von 0,025 g 5-Hydroxy-7,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon wurde 12 Minuten hindurch gekocht, die Lösung dann in einem Eis-Salz-Gemisch abgekühlt und mit 10%iger Salzsäure vorsichtig angesäuert. Nach 30 Minuten wurde die ausgeschiedene feste Substanz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,023 g). Aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert schmolzen die nahezu farblosen, gut entwickelten langen Nadeln bei 165–166°. FeCl₃-Reaktion in Methanol: grün. Der Misch-Schmp. mit 5-Hydroxy-7,8,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon (143–145°) zeigte eine Depression von 20°. Der Misch-Schmp. des so erhaltenen und des durch direkte Methylierung des natürlichen Irogenins gewonnenen Irogenindimethyläthers zeigte demgegenüber keine Depression. Schmp. des natürlichen 7,3'-Dimethylirigenins: 163° [5].

C₂₀H₂₀O₈ (388,4). Ber.: (CH₃O)₅ 39,95. Gef.: (CH₃O)₅ 39,82%.

5-Acetoxy-6,7,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon

Ein Gemisch aus 0,34 g 5-Hydroxy-6,7,3',4',5'-pentamethoxyisoflavon, 0,04 g wasserfreiem Natriumacetat in 1 ml Essigsäureanhydrid wurde 1 Std. hindurch im Sieden erhalten, nach dem Abkühlen in 10 ml kaltes Wasser gegossen, die ausgeschiedene feste Substanz am nächsten Tage abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (0,03 g). Die nach Umkristallisieren aus Alkohol erhaltenen farblosen festen Kristalle zeigten den Schmp. von 191–192°. FeCl₃-Reaktion in Methanol: negativ. Schmp. des natürlichen 7,3'-Dimethylirigenins: 191° [6].

C₂₂H₂₂O₉ (430,4). Ber.: (CH₃O)₅ 36,05. Gef.: (CH₃O)₅ 35,96%.

Verfasser sprechen der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die Unterstützung vorliegender Arbeit, ferner Frl. Dipl. Chemiker I. BATTÁ für die Durchführung der Mikroanalysen ihren aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es gelang, aus dem 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-phenyl-(3',4',5'-trimethoxybenzyl)-keton durch Ringschluß das 7-Hydroxy-5,8,3',4',5'-pentamethoxy-isoflavon herzustellen. Die partielle Demethylierung dieser Verbindung führte zum 3'-Methylisoirigenin. Diese Verbindung isomerisiert nicht, ihr partial methyliertes Derivat, das 5-Hydroxy-7,8,3',4',5'-pentamethoxy-isoflavon lagert sich jedoch mit Kaliummethylat zu 5-Hydroxy-6,7,3',4',5'-pentamethoxy-isoflavon um. Dieses letztere Produkt war in jeder Hinsicht mit dem natürlichen 7,3'-Dimethyl-irigenin identisch.

LITERATUR

1. FARKAS, L., VÁRADY, J.: Chem. Ber. **93**, 1269 (1960).
2. GEISMAN, T. A., HALSALL, T. G.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1280 (1951).
3. BAKER, W., ROBINSON, R.: J. Chem. Soc. **1929**, 152.
4. SATHE, V. R., VENKATARAMAN, K.: Curr. Sci. (India) **18**, 373, (1949).
5. DE LAIRE, G., TIEMANN, F.: Ber. **26**, 2010 (1893).
6. BAKER, W.: J. Chem. Soc. **1928**, 1022.

On Ring Isomerizations of Isoflavones, III.

Synthesis of 3'-Methyl-isoirigenine and 7,3'-Dimethylirigenine

L. FARKAS and J. VÁRADY

Summary. Starting out from 2,4-dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-(3',4',5'-trimethoxybenzyl)-ketone, it was possible to obtain, by ring closure, 7-hydroxy-5,8,3',4',5'-pentamethoxy-isoflavone. The partial demethylation of this latter compound gave 3'-methyl-isoirigenine. On treatment with potassium ethylate, this compound did not react but the product of its partial methylation, 5-hydroxy-7,8,3',4',5'-pentamethoxy-isoflavone could be isomerized to 5-hydroxy-6,7,3',4',5'-pentamethoxy-isoflavone. This latter substance proved to be identical in every respect with the natural 7,3'-dimethyl-irigenine.

О превращениях кольца изофлавонов, III.

Синтез 3'-метил-изоиригенина и 7,3'-диметилиригенина

Л. ФАРКАШ и И. ВАРАДИ

Резюме. Замыканием кольца из 2,4-дигидрокси-3,6-диметоксифенил-(3',4',5'-триметоксибензил)-кетона авторам удалось получить 7-гидрокси-5,8,3',4',5'-пентаметоксиизофлавоном. В результате частичного деметилирования данного соединения получили 3'-метил-изоиригенин. Последнее соединение само нет, но его частично метилированный продукт, 5-гидрокси-7,8,3',4',5'-пентаметоксиизофлавоном при помощи этилата калия изомеризуется в 5-гидрокси-6,7,3',4',5'-пентаметокси-изофлавоном. Этот последний продукт с всех точек зрения оказался идентичным естественному 7,3'-диметил-иригенину.

Dr. Lóránd FARKAS }
 József VÁRADY } Budapest XI. Gellért tér 4

DAS ALKALI-EINWIRKUNGSPRODUKT DES N-BROMÄTHYLPHTHALIMIDS

K. KÖRMENDY und J. VOLFORÐ

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 17. März 1961

Unsere Untersuchungen über in Gabriel-Synthesen entstehende Zwischenprodukte zeigen, daß das *N*- β -Bromäthyl-phthalimid (**I**) mit Alkali nicht, wie GABRIEL [1] vermutete, eine achtegliedrige cyclische »Anhydro- β -oxyäthyl-phthalaminsäure« (**II'**) liefert, sondern 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-*o*-carbonsäure (**II**).

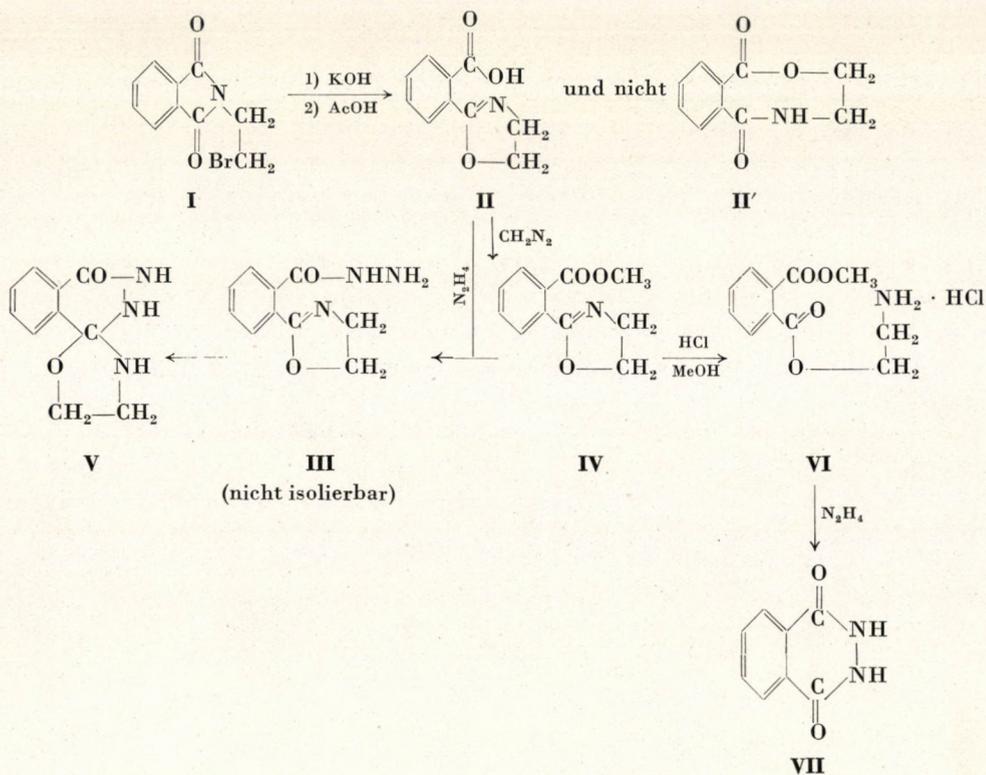
Das Produkt ist nämlich eine salzartige, mit Diazomethan methylierbare Verbindung amphoterer Charakters, das mit Hydrazin behandelt kein Phthalylhydrazid (**VII**) liefert wie dies für Struktur **II'** zu erwarten wäre, sondern ein (wahrscheinlich über das Hydrazid **III** der Säure **II** entstehende) säure- und alkalilösliches Oxazolidinylidenderivat (**V**) desselben. Das UV-Absorptionsspektrum des Produktes **II** weist nämlich ein bei 207 $m\mu$ liegendes scharfes und ein bei 230—235 $m\mu$ befindliches verschwommenes Maximum auf. Die entsprechenden Maxima befinden sich im Spektrum des 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolins bei 206 bzw. 240 $m\mu$, während 2-Methyl- Δ^2 -oxazolin nur ein Maximum bei 204 $m\mu$ besitzt (vgl. Abb. 1—3, S. 117).

Tabelle I

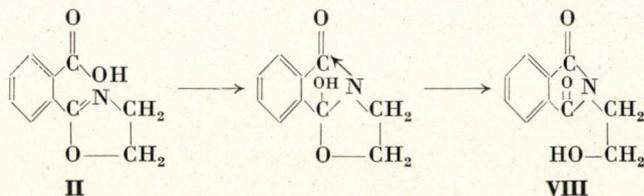
Verbindung	λ_{\max} ($m\mu$)	ϵ_{\max}	Ref.
Benzol	198	8 000	[2]
Benzoessäure	230	10 000	[3, 4]
Benzonitril	224	13 000	[5]
Imidazol	210	5 000	[6]
2-Methyl- Δ^2 -oxazolin	204	1 900	
2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin	206	11 000	
	240*	10 000	
2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin- <i>o</i> -carbonsäure (II).	207	14 400	
	235*	6 900	
II . Kalium Salz	206	13 000	
»Phthalazinon« (V)	214	40 800	
	216	41 000	

* Arom. E. Band.

Im Einklang mit der Formulierung **II** spaltet sich die »Anhydrobase« in Wasser unter vorübergehendem Anstieg des pH von 4,8 auf 5,1 und dann erfolgreichem Rückgang auf 4,1 zum β -Aminoäthylhalbester und anschließend zu Phthalsäure auf. Mit Diazomethan ergibt die »Anhydrobase« einen Methyl-ester (**IV**), der mit methanolischer Salzsäure in einen Methyl- und β -Aminoäthyl-Mischester der Phthalsäure (**VI**) übergeht, der mit Hydrazin glatt Phthalsäurehydrazid (**VII**) liefert. Letzteres sollte nach der Gabrielschen Formulierung direkt aus **II'** entstehen.



Die Gabrielsche Anhydrobase erweist sich somit als 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-*o*-carbonsäure (**II**). Ihre thermische Umwandlung zu *N*- β -Hydroxyäthylphthalimid (**VIII**) ist mit dieser Struktur, als folgend formulierbarer Vorgang, zwanglos vereinbar:



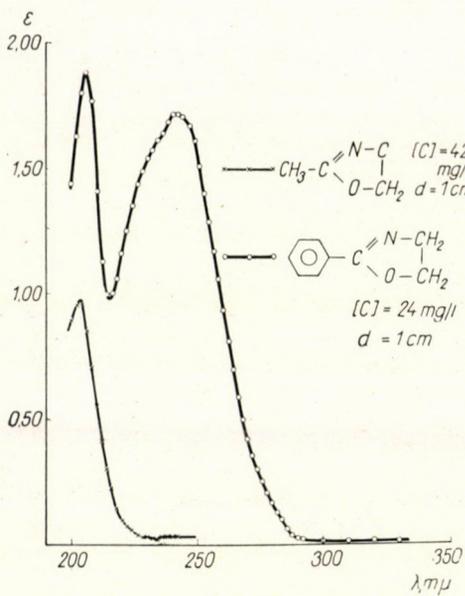


Abb. 1

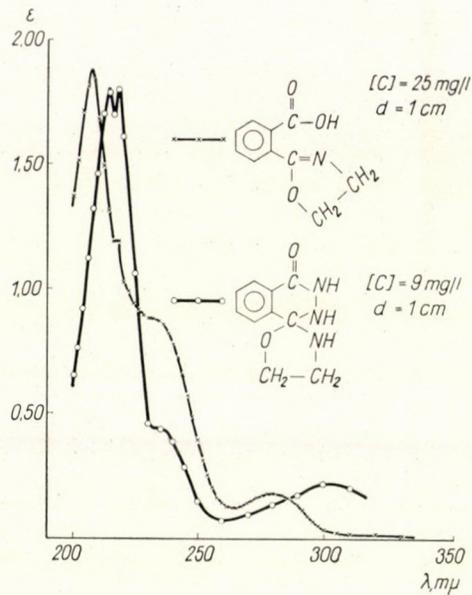


Abb. 2

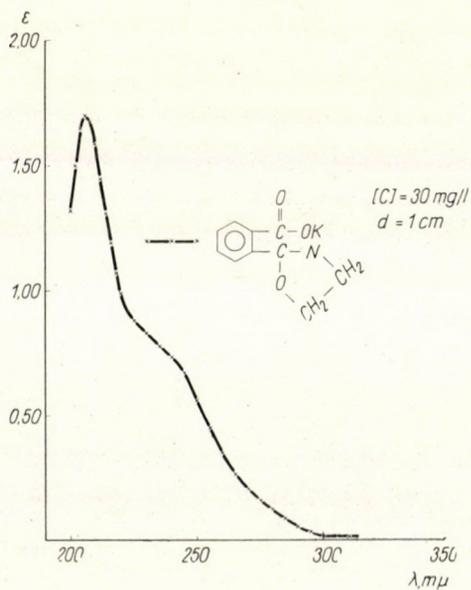
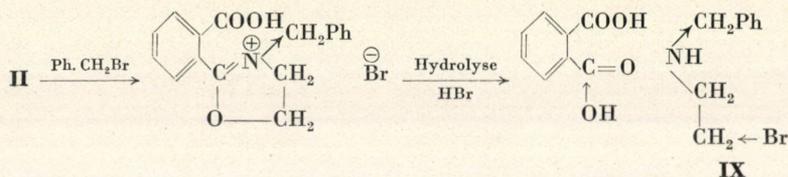


Abb. 3

GABRIEL schloß auf eine Formel II' der »Anhydrobase« daraus, daß die Verbindung mit Benzylbromid β -Bromäthyl-benzylamin (IX) liefert. Das sek. Amin scheint jedoch in Wirklichkeit nach



zu entstehen.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-*o*-carbonsäure (II)

Fein gepulvertes β -Bromäthylphthalimid (10 g) wurde in 20 ml lauwarmer 30%iger Kalilauge unter Schütteln und gelegentlichem Erwärmen aufgelöst, dann die trübe Lösung klarfiltriert und in Eis gestellt. Beim Ansäuern mit 6 ml 50%iger Essigsäure erfolgte auf weitere Kühlung in Eis-Kochsalz-Mischung (unter eventuellem Anreiben) Kristallabscheidung. Das Produkt wurde nach einigen Std. abgesaugt und mit 10 ml Aceton ausgewaschen. Ausb. 73–82%. In Wasser kaum löslich. Aus abs. Alkohol umgelöst, Schmp. 141–142°. Die Substanz ist, von Feuchtigkeit geschützt, einige Wochen haltbar. Die gesättigte wässrige Lösung besitzt bei 16° ein pH von 4,7–4,8, das sich beim Kochen gemäß Tabelle II verschiebt.

$C_{10}H_9O_3N$ (191,18). Ber.: C 62,84; H 4,71. Gef.: C 62,60; 62,45; H 4,75; 4,65%.

Tabelle II

	pH bei 16°
Bei 16° gesättigte Lösung II.	4.8
Bis 80° erwärmt	5.1
Bis 100° erwärmt	4.8
Nach 2 Min. Kochen	4.7
Nach 5 Min. Kochen	4.5
Nach 20 Min. Kochen	4.1

Das Kaliumsalz wurde durch Vermischen einer Lösung von 10 g I in 50 ml abs. Alkohol mit einer kochenden abs. alkoholischen Lösung von 6 g Kaliumhydroxid nach Abfiltrieren des Kaliumbromids und Einengen des Filtrats auf etwa 30 ml in sich langsam abscheidenden perlmutterglänzenden Plättchen erhalten. Ausb. 7 g. — Ein reineres Salz wurde durch Aufschlammung von 2 g II in 4 ml Wasser und Zutropfen einer 50-proz. wässr. Kaliumhydroxidlösung in etwa 10% Überschuß erhalten. Auf Zugabe von etwas Äther und gelegentlichem Anreiben setzte die Kristallisierung ein. Das mit Alkohol gewaschene Produkt konnte aus Alkohol mit Äther umgelöst werden.

$C_{10}H_8O_3NK$ (229,27). Sulfatasche ber.: 38,0. Gef.: 38,2; 38,3%.

Das salzsaure Salz wurde aus 5 g I nach GABRIEL [1] hergestellt. Farbloses Krystallpulver (2,6 g) vom Schmp. 92°. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Natriumacetat reine II ab.

$C_{10}H_9O_3N \cdot HCl$ (227,65). Ber.: N 6,16. Gef.: N 6,05; 6,12%.

Der Methylester (IV): Eine Aufschlammung von 8 g fein pulverisiertem **II** in 20 ml abs. Äther wurde einer aus 10 g Nitrosomethylharnstoff mit 30 ml 50-proz. Kaliumhydroxid in 100 ml abs. Äther bereitete Diazomethanlösung zugetropft. Nach Stehen über Nacht wurden ausgeschiedene Polymethylenflocken abfiltriert und der Äther im Vakuum entfernt. Ausb. 6,7 g gelblich-braunes viskoses Öl, welches infolge seiner chemischen Instabilität nicht in reinem Zustande hergestellt werden konnte.

Wurde aber 1 g dieses Produkts **IV** in 2 ml 20%iger Salzsäure unter vorsichtigem Anwärmen in Lösung gebracht und dann die Lösung bei 40° eingetrocknet, so kristallisierte aus der konz. methanolischen Lösung des Rückstands auf Zusatz von Äther das *Hydrochlorid des Methyl- und β -Aminoäthyl-Mischesters der Phthalsäure (VI)*, Plättchen vom Schmp. 131°, keine Depression mit dem von GABRIEL [1] auf anderem Wege erhaltenem Präparat.

$C_{11}H_{13}O_4N \cdot HCl$ (259.68). Ber.: C 50.87; H 5.39. Gef.: C 50.40; H 5.35%.

Von diesem Produkt wurden 0,2 g in 5 ml Alkohol mit 0,2 ml 60%iger Hydrazinlösung 30 Min. gekocht. Aus der nach Abkühlung angesäuerten Lösung schied sich Phthalsäurehydrazid vom Schmp. 345° ab.

β -Aminoäthylhalbester der Phthalsäure. In 20 ml Wasser wurden 5 g **II** unter Kochen aufgelöst, dann die Lösung bei 40° eingetrocknet. Der Rückstand kristallisierte aus wenig Wasser (u. U. im Exsiccator über konz. Schwefelsäure). Farblose, wasserlösliche Nadeln vom Schmp. 150°, Zers. Keine Depression mit dem von GABRIEL beschriebenen Halbester. Ausb. 3–4 g.

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209.20). Ber.: N 6.70. Gef.: N 6.90; 6.84%.

Das Hydrochlorid von **II** wurde mit der doppelten Menge Wasser bis zur Lösung aufgeköcht. Das beim Abkühlen erscheinende Produkt läßt sich aus Wasser umlösen. Schmp. 192°, Zers. Ausb. 0,8 g. Keine Depression mit dem nach [1] gewonnenem Literaturpräparat.

$C_{10}H_{11}O_4N \cdot HCl$ (245.67). Ber.: N 5.70. Gef.: N 5.64%.

Der freie Halbester in etwa der achtfachen Menge Alkohol mit dem halben Gewicht an 60%, Hydrazin 30 Min. gekocht und dann mit Salzsäure schwach angesäuert, ergab 1,56 g bei 342° schmelzendes Phthalsäurehydrazid **VII** (ber. 1,62 g).

spiro-4,2'-Oxazolidinyliden-1,2,3,4-tetrahydrophthalazin-(1)-on (V):

(a) Eine Suspension von 2,3 g **II** in 15 ml Alkohol ging auf Zusatz von 1 ml 60%iger Hydrazinlösung schnell in Lösung, die anschließend noch 30 Min. gekocht wurde. Das beim Erkalten erscheinende Produkt wurde aus viel Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln, 1,6 g. Schmp. 254°, unter Rotfärbung.

Auch 0,5 g Äthylamidderivat der **II** [7] ergaben in 5 ml Alkohol mit 0,5 ml 60%iger Hydrazinlösung versetzt 0,3 g, aus Wasser in Nadelchen kristallisierendes, bei 254° schmelzendes **V**.

(b) Eine alkoholische Lösung von 0,5 g **IV** lieferte mit Hydrazin ebenfalls 0,3 g **V** vom Schmp. 254°. Keine Depression mit den Präparaten (a) beider Herstellungsweisen.

Unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser. In verd. Alkalien ohne Färbung löslich und mit Mineralsäuren wieder abscheidbar. In konz. Mineralsäuren ohne Veränderung löslich.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ (205.20). Ber.: N 20.5. Gef.: N 20.10; 20.22%.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Alkali-Einwirkungsprodukt des β -Bromäthylphthalimids ist nicht — wie S. GABRIEL seinerzeit vermutete — ein Oxyäthyl-phthalaminsäure-lakton (**II'**), sondern 2-Phenyl-2'-oxazolin-o-carbonsäure (**II**). Die Gegenwart der Oxazolingruppe konnte durch die UV-Absorption, ferner durch Abbau mit Hydrazin erwiesen werden.

LITERATUR

- GABRIEL, S.: Ber. **38**, 2389 (1905).
- GILLAM, A. E., STERN, E. S.: An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry. (London) 1958.
- WOLF, K. L., HEROLD, W.: Z. physik. Chem. **B. 13**, 201 (1931);
WOLF, K. L., STRASSER, O.: Z. physik. Chem. **B. 21**, 389 (1933).

4. MOSER, C. M., KOHLENBERG, A. I.: J. Chem. Soc. **1951**, 804;
UNGNADÉ, H. E., LAMB, R. W.: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3789 (1952).
5. DOUB, L., VANDENBELT, J. M.: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2714 (1947), **71**, 2414 (1949).
6. BRAUDE, E. A.: Ann. Repts. Chem. Soc. **42**, 105 (1945).
7. KÖRMENDY, K.: Acta Chim. Hung. **17**, 255 (1958).

On the Product of *N*-Bromoethyl Phthalimide Formed on the Effect of Alkali

K. KÖRMENDY and J. VOLFFORD

Summary. The product forming from β -bromoethyl phthalimide on the effect of alkali is not oxyethyl phthalaminic lactone (II') as earlier presumed by S. GABRIEL, but 2-phenyl- Δ^2 -oxazoline-*o*-carboxylic acid (II). The presence of the oxazoline group was successfully proved by ultraviolet absorption and by decomposition with hydrazine.

О продукте *N*-бромэтилфталевого имида, образующегося при действии щелочей

К. КÖРМЕНДИ и Я. ВОЛЬФОРД

Резюме. Продукт, образующийся из β -бромэтил-фталевого имида при действии щелочей, не представляет собой оксиэтилфталаминокислый-лактон (II'), как это в свое время предполагал С. Габриел, а является 2-фенил- Δ^2 -оксазолин-*о*-карбоновой кислотой. (II). Присутствие оксазолиновой группы авторам удалось доказать ультрафиолетовой абсорпцией, а также разложением, проведенным при помощи гидразина.

Károly KÖRMENDY }
János VOLFFORD } Budapest VIII. Múzeum körút 4/b

ÜBER REAKTIONEN IN POLYAMINSYNTHESEN MIT PHTHALIMINOALKYLHALOGENEN, II.*

DIE PHTHALAMIDINBILDUNG

K. KÖRMENDY und J. VOLFORÐ

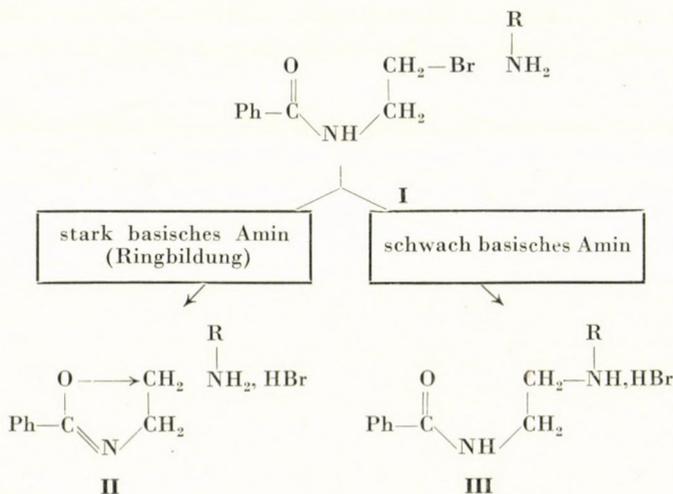
(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 17. März 1961

Die Phthalamidinbildung aus *N*- β -Bromäthyl-phthalimid wurde in unserer früheren Mitteilung [1] als eine von schwachen Basen bewirkte Heraus-spaltung von β -Bromäthylamin bewertet. Wir finden nun, daß die *N*-aroylierten β -Bromäthylamine (z. B. I) in allen Fällen über das entsprechende Oxazolinderivat (II) in Phthalamidine (z. B. IX) übergehen, wobei nicht β -Bromäthylamin sondern β -Äthanolamin als Spaltprodukt auftritt.

A. Die Oxazolinbildung

N-Acylierte β -Bromäthylamine erleiden bekanntlich in Gegenwart stark basischer Amine $I \rightarrow II$ Ringschluß zu Oxazolinen unter innermolekularem Bromwasserstoffverlust. Schwach basische Amine setzen sich mit dem Bromid I durch Alkylierung (d. h. zwischenmolekularem Bromwasserstoffverlust) schneller um:



* Mitteilung I: Acta Chim. Hung. 17, 255 (1958).

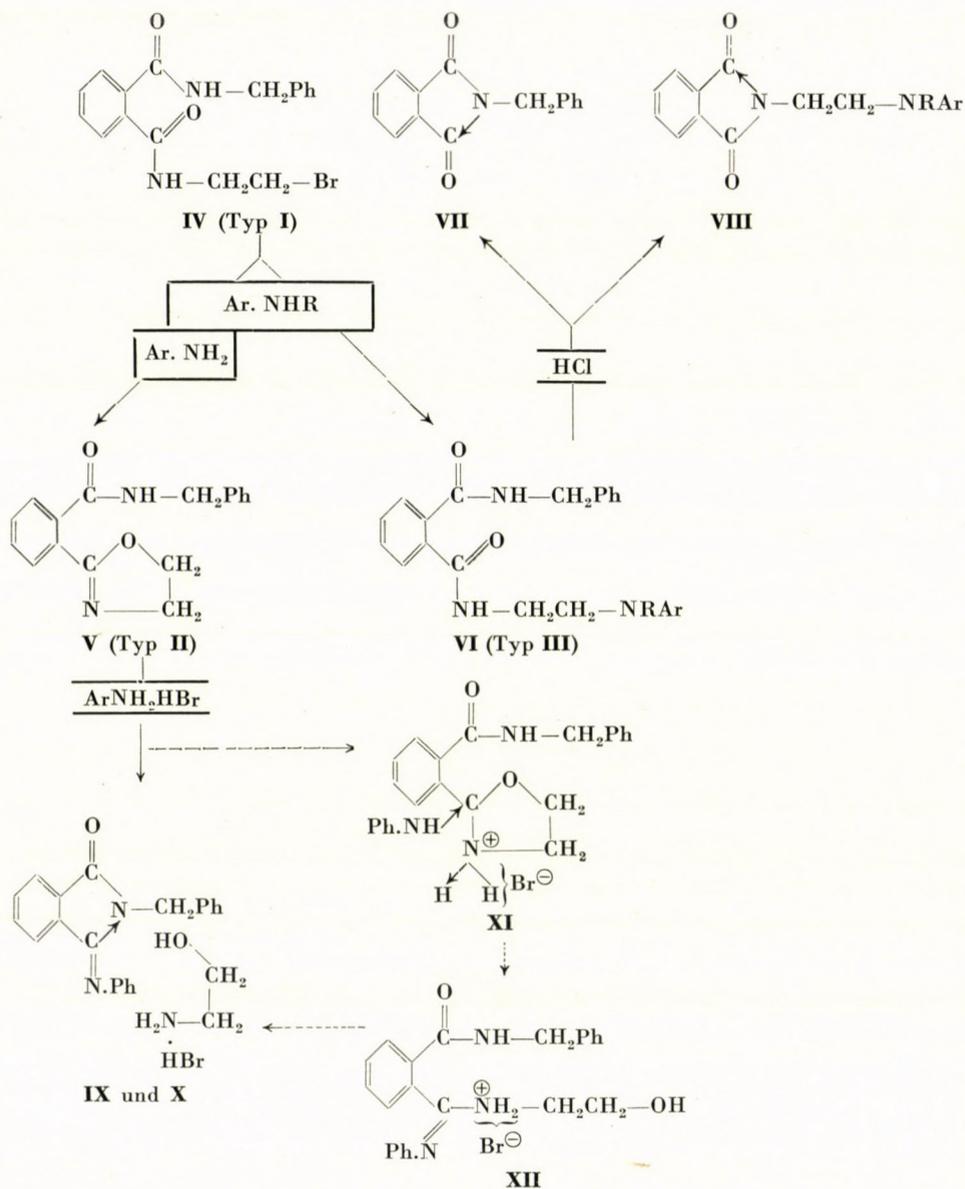
So entsteht nach unseren — im Versuchsteil detaillierten — Versuchen aus *N*-Benzoyl- β -bromäthylamin (**I**) mit wässrigem Äthanolamin, Cyclohexylamin, wie auch mit Alkalien, 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin (**II**), während mit Anilin vornehmlich (*N*-Benzoyl- β -aminoäthyl)-anilin (**III**) erhalten wird (s. Tabelle)

Tabelle

Reagenz	$-\log K_b$	Molverhältnis	Produkt	Ausbeute
Wäßr. NaOH		1 : 3	II	ungefähr 60%
		1 : 1.2		83%
Alkohol. Na-Äthylat		1 : 1	II	quantitativ
Wäßr. Äthanolamin	4.56	1 : 1.1	II	75%
Cyclohexylamin in Alkohol		1 : 1.1	II	61%
Anilin	9.42	1 : 3	II	—
			III	71.1%

Acceptore an der *N*-Acylgruppe steigern die Neigung des *N*-Acyl- β -bromäthylamins zu Oxazolinringschluß. Das *p*-Nitroderivat des Bromids **I** reagiert achtmal schneller als **I** selbst [2]. Das in *o*-Stellung mit *N*-Benzylcarbamino-Gruppe substituierte Bromid **I**, also das *N*-Benzyl-*N'*- β -bromäthylphthalsäure-diamid (**IV**) erleidet wahrscheinlich aus diesem Grunde vornehmlich Oxazolinringschluß zu **V**, selbst mit schwachen aromatischen Primäraminen. Sekundäramine (wie das *N*-Methylanilin vom K_b $5.0 \cdot 10^{-10}$ oder *N*-Äthylanilin vom K_b $1.0 \cdot 10^{-9}$) bewirken jedoch Alkylierung zu **14** bzw. 29% zu dem asymmetrisch *N,N'*-substituierten Säurediamid **VI**, welches dann bei der anschließenden Säurebehandlung teils das *N*-Benzyl-, teils das *N*- β -Arylaminoäthyl-derivat des Phthalimids (**VII** bzw. **VIII**) liefert.

Das 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-*o*-carbonsäure-benzylamid (**V**) [1] erleidet in Alkohol, mit Anilin gekocht, zwar keine Veränderung, wohl aber tritt Oxazolinringsspaltung und neuerlicher Ringschluß zu dem entsprechend substituierten *N*-Benzylphthalamidin (**IX**) unter Herausspaltung von β -Äthanolamin (**X**) ein, wenn das Anilin in Form seines Hydrobromids verwendet wird. Diese Spaltung erfolgt über ein Gleichgewicht zwischen dem Anilinium- und dem Oxazoliniumsalz. Alkylammoniumsalze sind bereits zu stark basisch, d. h. sie lassen das Gleichgewicht nicht in Richtung des sich spaltenden Oxazoliniumsalzes verschieben: mit Äthylammoniumbromid konnte nämlich die Ausbeute an Phthalamidin in auch sechsfacher Reaktionsdauer nur über 40% gesteigert werden.



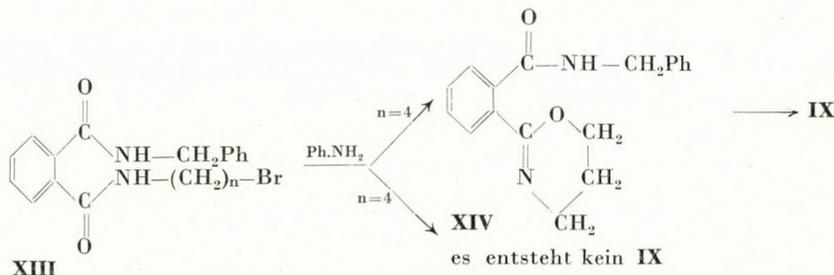
Es scheint somit die Oxazoliniumsalzbildung dafür verantwortlich zu sein, daß in Gegenwart von Salzen schwacher Basen das im Ringschluß **I** → **II** entstehende Oxazolin als solche nicht erhalten bleibt, sondern mit der freiwerdenden schwachen Base zu Phthalamidin **IX** weiterreagiert. Starke Amine lassen ihre Salze von dem Oxazolin nicht in dieser Weise zerlegen, d. h. ihre Basizität verhindert die Weiterreaktion des **II** zu **IX** [3].

B. Mechanismus der Phthalamidinbildung

Man wird wohl annehmen dürfen, daß die Phthalamidinbildung des *N*- β -Bromäthyl-*N'*-benzyl-phthalsäurediamids (IV) in Gegenwart von Anilinsalzen über protonkatalysierte Addition des Anilins an die C=N-Doppelbindung des Oxazolinrings vor sich geht. Diesem Schritt folgt die Ringspaltung etwa nach XII und die ringschließende Transamidierung zu Phthalamidin IX unter Herausspaltung von Äthanolamin (X).

Zugunsten dieses Wegs kann angeführt werden, daß das *N*- γ -Brompropyl-Homologe des IV (XIII, $n = 3$) mit Anilin ebenfalls Phthalamidin IX liefert, während das zweithomologe *N*- δ -Brombutyl-Derivat (XIII, $n = 4$) schon nicht fähig ist in Phthalamidin zu übergehen.

Im ersten Falle kann sich nämlich das dem Oxazoliniumsals analoge Pentoxazoliniumsals (XIV) als Zwischenprodukt noch heranbilden und sich unter Aufnahme von Anilin und Abspaltung von Propanolamin in gewohnter Weise zu Phthalamidin weiterverwandeln. Im zweiten Falle scheinen der Heranbildung des entsprechenden Siebenringes schon Schwierigkeiten im Wege zu stehen, die die Phthalamidinbildung nicht zulassen.



Beschreibung der Versuche

N- β -Phenylaminoäthyl-benzamid (III)

Eine Lösung von 11,4 g (0,05 mol) *N*- β -Bromäthyl-benzamid (I) in 15,5 g (0,15 mol) Anilin wurde am Wasserbad 4 Stdn. erwärmt. Nach anschließendem Zusatz von konz. Ammoniak wurde der Anilinüberschuß mit Wasserdampf vertrieben und der erstarrte Rückstand abfiltriert. Das über Phosphorpentoxid im Vakuumexsiccator getrocknete (12,4 g) Rohprodukt wurde dann in 60 ml Benzol gelöst und aus der Lösung mit 5%iger Salzsäure ausgeschüttelt. Der Salzsäureextrakt wurde — nach vorangehender Behandlung mit Tierkohle — mit konz. Ammoniak versetzt. Das als farblose Pulver ausfallende Benzamid (8,6 g = 71,7%) schmolz nach Umlösen aus 50%iger Alkohol, bei 127° und zeigte mit einem nach [4] hergestellten Literaturpräparat keine Depression. Das bei der Salzsäureextraktion in der Benzollösung zurückbleibende, in Säure nicht lösliche Produkt wurde nicht näher untersucht. Aus dem mit Wasserdampf erhaltenen Destillat ließ sich durch Ätherextraktion nur Anilin vom Sp.₁₂ 80–82° isolieren. Phenylloxazolin konnte unter den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Ringschluß des *N*- β -Bromäthylbenzamids (I) zu 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin (II)

(a) Mit Natronlauge konnte nach GABRIEL [5] eine Oxazolinausbeute von 45–60% erzielt werden. Folgende Abänderung ergab befriedigendere Erfolge. In 10 ml 10%iger Natronlauge (0,024 mol) wurden 4,56 g (0,2 mol) des Bromäthylbenzamids zu beginnendem Sieden

erwärmt, und dann bis Abkühlung zu Raumtemperatur mechanisch geschüttelt. Das Produkt wurde nach Aussalzen mit 3×20 ml Äther herausgelöst, dann die getrocknete ätherische Lösung eingedampft. Der Rückstand destillierte beim Unterdruck der Wasserstrahlpumpe: Ausb. 2.4 g (83%).

(b) Mit alkoholischem Natriumäthylat, wobei 11.4 g (0.05 mol) des Bromäthylbenzamid mit einer Lösung von 1.15 g (0.05 g-At) Natrium in 30 ml abs. Alkohol aufgeköcht wurden. Nach Abfiltrieren des Natriumbromids wurde auch das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand einer Extraktion mit Äther unterworfen. Aus der ätherischen Lösung liessen sich durch Eindampfen 7.30 g eines gelblichen, leicht beweglichen Öls erhalten (ber. 7.35 g), welches bei 12 Torr bei 112° reines Oxazolin (6.90 g) lieferte.

(c) Mit Äthanolamin (3.7 g, d. i. 0.06 mol) wurden 11.4 g (0.05 mol) Bromäthylbenzamid in 50 ml Wasser noch 5 Min. nach erfolgter Lösung weiter gekocht. Aus der abgekühlten Lösung wurden durch Aussalzen und Ätherextraktion 5.5 g (75%) Oxazolin erhalten.

(d) Mit Cyclohexylamin (4 g = 0.04 mol) wurden 8.4 g (0.037 mol) Bromäthylbenzamid in 15 ml Alkohol 30 Min. gekocht. Aus der unter vermindertem Druck eingedampften Lösung wurde nach Auflösung des Rückstands in 20 ml Wasser und üblicher Aufarbeitung 3.3 g (61%) reines Phenylloxazolin erhalten.

ω -Bromalkylphthalimide

β -Bromäthyl-phthalimid, nach [6] hergestellt, schmolz— nach einmaligem Umkristallisierung aus 70%igem Methanol — bei $81-82^\circ$.

γ -Brompropyl-phthalimid. Eine Lösung von 404 g (2.0 mol). 1.3-Dibrompropan in 1 l Aceton wurde bei 80° Badtemperatur unter Rühren innerhalb 4 Stdn. in vier Portionen mit 185 g (1.0 mol) Phthalimidkalium versetzt und dann für weitere 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wurde vom ausgeschiedenen Kaliumbromid abfiltriert, und schließlich bei 110° Badtemperatur unter 12 Torr eingedampft. (Die überdestillierende acetonsche 1.3-Dibrompropanlösung kann wieder verwendet werden.) Der braune, viskose Rückstand kristallisierte zögernd aus 140 ml Alkohol, Ausb. 210–220 g, Schmp. $71-73^\circ$. Nochmaliges Umkrystallisieren ergab farblose Prismen vom Schmp. $72-73^\circ$.

Umsetzung zu *N*-Benzyl-*N'*- γ -brompropyl-phthalsäurediamid (XIII, $n = 3$)

Eine Lösung von 2.68 g (0.01 mol) des Imids in 7 ml lauwarmem Alkohol wurde mit 1.07 g (0.01 mol) Benzylamin vermischt und bei Raumtemperatur aufbewahrt, bzw. bei etwaiger Wiederabscheidung des Imids erneut angewärmt. Das Säurediamid erschien zunächst als flockiger Niederschlag. Das Gemisch wurde in Eis gestellt, und nach 1 Stunde filtriert. Ausb. 2.2–3.0 g. Aus Alkohol: farblose Plättchen vom Schmp. 145° .

$C_{18}H_{19}O_2N_2Br$ (375.27). Ber.: C 57.62; H 5.10. Gef.: C 57.50; H 5.14%.

δ -Brombutyl-phthalimid, nach [7] hergestellt. Aus 324 g 1.4-Dibrombutan und 139 g Phthalimidkalium in acetonischer Lösung, 142 g aus Alkohol einmal umkristallisiertes Produkt vom Schmp. 80° .

Umsetzung zu *N*-Benzyl-*N'*- δ -brombutyl-phthalsäure diamid (XIII, $n = 4$): In 12 ml abs. Alkohol wurden 2.82 g (0.01 mol) des Imids mit 1.07 g (0.01 mol) Benzylamin unter Erwärmen gelöst. Nach 30 Min. wurde die Lösung in Eiswasser gestellt, mit dem Imid geimpft und nach weiteren 30 Min. das unverändert ausgeschiedene Material abfiltriert. Nach einigen Tagen erschien das Diamid als lange Nadeln in der Lösung. Ausb. 0.9 g. Aus Alkohol zweimal umgelöst. Schmp. 140° (Sintern bei 125°), aus wässrigem Aceton farblose Platten, Schmp. 141° (Sintern bei 130°).

$C_{19}H_{21}O_2N_2Br$ (389.3). Ber.: C 58.61; H 5.44. Gef.: C 58.47; H 5.38%.

Von diesem Produkt wurden 0.002 Mol mit 0.004 Mol Anilin in 3 ml Alkohol einige Stdn. erwärmt. Schwache Gelbfärbung, aus der erkaltetem Lösung schieden farblose Plättchen aus. Aus Alkohol zweimal umgelöst, Schmp. 125° . Das näher nicht untersuchte Produkt war halogenfrei und ergab mit Hydrazin Phthalylhydrazin. Phthalamidin ließ sich unter den Reaktionsprodukten nicht nachweisen.

2-Benzyl-3-phenyl-phthalamidin (IX)

(a) Eine Lösung von 1.0 g 2-Phenyl- β -oxazolin- α -carbonsäure-benzylamid (V) und 1 g Anilin in 6 ml Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht blieb beim Abkühlen klar und lieferte nach Abtreibung des Lösungsmittels und des Anilins mit Wasserdampf 0.95 g einer cremefarbenen Substanz, die aus Alkohol oder Ligroin umkristallisiert (farbloses Kristallpulver vom Schmp. 101°) mit der Ausgangssubstanz identisch war. Keine Schmp.-Depression. Wurden

dagegen 0.7 g (0.025 mol) **V** mit 0.5 g Anilin unter Zusatz von 0.05 g Anilinhydrobromid in 4 ml Alkohol 3 Stdn. gekocht, so schieden aus der gelben Lösung über Nacht 0.07 g 2-Benzyl-3-phenylphthalamidin (**IX**) in gelben Nadeln aus. Schmp. (und Misch-Schmp. mit einem nach [1] hergestellten Präparat), 139–140°. Ausb. 8%. — Wurde obige Menge in 5 ml Alkohol mit der äquimolekularen Menge (0.43 g) Anilinhydrobromid erwärmt, so kristallisierte das Amidin schon nach 10 Min. und konnte aus der 30 Min. gekühlten Lösung in 95%iger Ausb. als gelbe Nadeln abfiltriert werden. (Aus dem mit Äther versetzten alkoholischen Filtrat schieden Platten des Äthanolaminbromhydrats (**X**), Schmp. 96°, ab, die nach Schotten-Baumann benzoiliert, Dibenzoylcholinamin ergaben. (Aus verd. Alkohol kristallisierende Nadeln vom Schmp. 91°).

Kochte man dagegen 0.7 (0.025 mol) **V** mit 0.5 g Anilin unter Zusatz von 0.32 g (0.025 mol) Äthylamin-hydrobromid in 4 ml Alkohol 3 Stdn., so erfolgte keine Kristallisation und bei der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnten durch Umlösen des Rückstandes aus wäßrigem Alkohol nur 0.12 g (15%) gelbe Nadeln des **IX** erhalten werden. Schmp. u. Misch-Schmp. 139°.

(b) Eine Lösung von 1.125 g (0.003 mol) *N*-Benzyl-*N'*- γ -brompropylphthalsäurediamid (**XIII**, $n = 3$) und 0.56 g (0.006 mol) Anilin in 5 ml Alkohol ergab nach 3-stünd. Erwärmen 0.56 g (60%) gelbe, aus Alkohol einmal umkristallisierte bei 140° schmelzende Nadeln des Amidins **IX**. Keine Depression.

$C_{21}H_{16}ON_2$ (312.36). Ber.: N 8.97. Gef.: N 8.95; 9.08%.

Das homologe Säurediamid **XIII**, $n = 4$, ergab unter gleichem Umständen kein Amidin **IX** (siehe weiter oben).

2-Benzyl-3-äthyl-phthalamidin

Eine Lösung von 2.10 g (0.075 mol) 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin-*o*-carbonsäurebenzylamid und 0.96 g (0.075 mol) Äthylaminbromhydrat in 10 ml Alkohol wurde nach 3-stdg. Kochen unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit 18 ml bei 60–90° siedendem Ligroin in der Wärme extrahiert. Das beim Abkühlen ausscheidende unveränderte Material (1.25 g, Schmp. 101°) wurde abfiltriert und die Mutterlauge mit der in Ligroin unlöslichen Substanz vereinigt. Nach Verjagung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand aus 8 ml 70%igem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 90° erhalten. Ausb. 0.48 g (24%). — Die Mutterlaugen ergaben beim Eindampfen und anschließendem Auszug des Rückstandes mit Ligroin noch 0.1 g des bei 101° schmelzenden Ausgangsmaterials (welches somit zu 65% zurückgewonnen wurde).

$C_{17}H_{16}ON_2$ (264.3). Ber.: C 77.25; H 6.10. Gef.: C 77.12; H 6.16%.

Wurden 0.264 g (0.001 Mol) des obigen Amidins mit 8 ml 20%iger Salzsäure 15 Min gekocht, so schieden sich beim Erkalten der Lösung 0.220 g Benzylphthalamid **VII** ab (ber. Menge 0.237 g). Schmp. 117°. Aus dem salzsauren Filtrat konnten durch Benzoilierung nach Schotten-Baumann *N*-Äthylbenzamid, farblose Nadeln vom Schmp. u. Misch-Schmp. 70° isoliert werden.

N-Benzyl-*N'*- β -methylphenylaminoäthyl-phthalsäurediamid

Aus der 3 Stdn. gekochten Lösung von 25.3 g (0.07 mol) *N*-Benzyl-*N'*- β -bromäthylphthalsäurediamid (**IV**) und 15 g *N*-Methylanilin in 60 ml Alkohol schieden sich beim Stehen 4 g (15%) farblose, aus Alkohol umkristallisierbare Nadelchen vom Schmp. 167° ab.

$C_{24}H_{25}N_3O_2$ (387.5). Ber.: C 74.2; H 6.46; N 10.86. Gef.: C 73.8; H 6.44; N 11.08%.

Das Gemisch von 0.775 g (0.002 mol) obigen Diamids, und 6 ml Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 in 2 ml Wasser wurde 15 Min gekocht, nach Abkühlen des Benzylphthalamid (0.25 g, Schmp. 117°) abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand kristallisierte aus Wasser in grüngelben Plättchen (0.2 g), die aus Alkohol nochmals umgelöst bei 110° schmolzen und mit authentischem — nach NEWMAN [8] aus β -Bromäthylphthalamid und *N*-Methylanilin hergestellten und nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol bei 109° schmelzenden — β -(Methylphenylamino) — äthylphthalamid keine Depression zeigten.

Letztere Verbindung konnte in bequemer Weise auch folgendermaßen hergestellt werden: 2 g Bromäthylaminhydrobromid wurden mit 2.7 g *N*-Methylanilin 1 Std. am Wasserbade erwärmt, dann mit 1.5 g Phthalsäureanhydrid bis zum beginnenden Blasenwerfen über freier Flamme zusammengeschmolzen. Die dunkelrote Schmelze ließ sich aus 5 ml Methanol kristallisieren. Ausb. 1.99, Schmp. 110°. Keine Depression mit dem vorangehend erhaltenen Präparaten.

$C_{17}H_{16}N_2O_2$ (280.32). Ber.: N 9.98. Gef.: N 10.14; 10.10%.

Das *N*-Benzyl-*N'*- β -äthylphenylaminoäthyl-phthalsäurediamid wurde aus 2.16 g IV mit 1.46 g *N*-Äthylanilin durch 3-stdg. Kochen in 5 ml Äthanol gewonnen. Das ausscheidende Produkt kristallisierte aus vielem Alkohol in kleinen Nadelchen vom Schmp. 197°, Aush. 0.7 g (29%).

$C_{26}H_{27}N_3O_2$ (401.5). Ber.: C 74.80; H 6.78; N 10.47. Gef.: C 74.52; H 6.72; N 10.59; 10.35%.

ZUSAMMENFASSUNG

N-Aralkyl-*N'*- β -bromäthyl-phthalsäureamide ergaben mit primären aromatischen Aminen umgesetzt Alkylen- α - ω -diamine gar nicht oder in nur mäßiger Ausbeute. Die Ursache ist nicht die Herausspaltung von β -Bromäthylamin, wie wir früher [1] die Reaktion formulierten, sondern die vorübergehende Entstehung von schwach-basischen Aminosalzen, die dann unter Herausspaltung von β -Hydroxyäthylamin zu Phthalamidin weiterreagieren.

LITERATUR

1. KÖRMENDY, K.: Acta Chim. Hung. **17**, 255 (1958).
2. HEINE, H. W.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 3708 (1956).
3. RISTENPART, E.: Ber. **29**, 2526 (1896).
4. GABRIEL, S., STELZNER, R.: Ber. **28**, 2934 (1895).
5. GABRIEL, S., HEYMANN, TH.: Ber. **23**, 2495 (1890).
6. Organic Syntheses, Vol. **32**, 19.
7. DRAKE, N. L., GARMAN, J. A.: J. Am. Chem. Soc. **71**, 2426 (1949).
8. NEWMAN, H. E.: Ber. **24**, 2200 (1891).

Reactions in Polyamine Syntheses with Phthaliminoalkyl Haloids, II.

Phthalamide Formation

K. KÖRMENDY and J. VOLFORD

Summary. On converting *N*-aralkyl-*N'*- β -bromoethylphthalic diamides with primary aromatic amines, alkylene- α - ω -diamines are not obtained or only in a low yield. This is however not due to splitting of β -bromo-ethylamine, as presumed on the basis of the reaction equation suggested in a previous communication [1], but rather to an intermediate formation of slightly basic amine salts which latter then react further and yield phthalamidine under splitting of β -hydroxy ethylamine.

Реакции с фталъимино-галоидалкилами в синтезах полиаминов, II.

Образование фталъамидина

К. КӨРМЕНДИ и Я. ВОЛЬФОРД

Резюме. При превращении *N*-аралкил-*N'*- β -бромэтил-диамидов фталевой кислоты с первичными ароматическими аминами не образуются, или же образуются только с небольшим выходом алкилен- α - ω -диамины. Причиной этого является не выщепление β -бром-этиламина, как это мы считали в реакционном уравнении, приведенном в предварительной нашей работе [1], а переходное образование слабо-щелочных солей аминов, которые затем реагируют при выщеплении β -гидрокси-этиламина и превращаются в фталъамидин.

Károly KÖRMENDY }
 János VOLFORD } Budapest VIII. Múzeum körút 4/b

WOLFGANG SCHNEIDER: Lexikon alchemistisch-pharmazeutischer Symbole
Verlag Chemie, 1962, 137 Seiten

Das kleine Buch gibt auf 26 Seiten den Faksimiledruck eines 1755 erschienen Werkes, in welchem eine große Zahl der alchemistischen Zeichen mit den entsprechenden lateinischen und deutschen Wörtern erklärt wird. Dies war damals notwendig, da die Chemiker und Pharmazeuten des Phlogiston-Zeitalters keine Zeichen mehr benützen und die mit Zeichen überfüllten älteren Werke ohne »Wörterbuch« nicht mehr richtig verstehen konnten. Für den heutigen Chemikern sind jedoch die alten deutschen, noch mehr die lateinischen Ausdrücke auch schon unverständlich, weshalb das Buch mit einem ausgezeichneten erläuternden Wörterbuch ergänzt wurde, das jedem, der sich für die Geschichte der Chemie interessiert, sehr gute Dienste leistet, um so mehr, da seit sehr langer Zeit kein derartiges Werk erschienen ist und die älteren kaum mehr zu beschaffen sind. Es wäre nützlich gewesen, auch eine zusammenfassende Tabelle der früheren Maße und ihrer Umrechnung im Buch zu geben.

F. SZABADVÁRY

Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, Volume II. Edited
by Dr. L. LÁNG. Collaborators Dr. A. BARTECKI (Poland), Dr. J. SZŐKE,
Dr. G. VARSÁNYI, M. VIZESY
Akadémiai Kiadó, Budapest, und Academic Press, New York, 1961.
408 Seiten

Nach dem einleitenden und I. Band des Werkes [s. diese Zeitschr., **28**, 458 (1961)] erschien im Juli 1961 der zweite Band der Sammlung von Absorptionsspektren. In diesem Band werden, in ähnlicher Form wie vordem, Absorptionsspektren von weiteren 179 Substanzen im Sichtbaren und Ultravioletten wiedergegeben, nach Messungen von 24 ungarischen und 6 polnischen Forschern. Es werden nicht nur die Spektren abgebildet, sondern auch die Meßdaten mitgeteilt, vielfach für dieselbe Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln bzw. bei verschiedenen pH-Werten. Ähnlich wie im ersten Band, handelt es sich auch hier um einen weiten Kreis von Verbindungen und Typen; ausgehend von Metallkomplexen, über verschieden substituierte Benzolderivate bis zu kondensierten und heterocyclischen aromatischen Verbindungen. Diese Vielseitigkeit ist die Widerspiegelung der einschlägigen Arbeiten ungarischer und polnischer Wissenschaftler, die das Sammelwerk laufend zusammenfassend darzustellen wünscht.

Der erste Band enthielt nur ungarische Ergebnisse, die nun mit jenen der polnischen Kollegen bereichert werden konnten. Es ist der erste Schritt in der von dem Redaktionsausschuß schon im einleitenden und auch im ersten Band angedeuteten Richtung, der Sammlung einen immer weiteren internationalen Charakter zu verleihen. Im Vorwort zum vorliegenden Band fordert der Ausschuß alle Forscher, die auf dem Gebiet der Absorptionsspektroskopie tätig sind, zur Mitarbeit bzw. zur Einsendung von verfügbarem Material auf. Es handelt sich nicht um ursprüngliche Veröffentlichungen, sondern um das leichtere und übersichtlichere Zugänglichmachen der Ergebnisse von anderwärts schon erschienenen Arbeiten.

Die Art und Weise der Datenmitteilung ist derart gehalten, daß jeder Interessierte sie für seine eigene Arbeit sofort verwenden kann. Das Werk erreicht dieses Ziel tatsächlich, davon zeugt die Tatsache, daß der erste Band schon sehr bald eine zweite Auflage erleben konnte

und daß von nun an sich auch die Academic Press an der Verbreitung beteiligt. In Zukunft sollen regelmäßig weitere Bände erscheinen, so daß die neueren Daten laufend gesammelt veröffentlicht werden, wodurch die erwünschte Vollständigkeit der wertvollen Folge erreicht wird.

G. SCHAY

E. A. MOELWYN-HUGHES: *Physical Chemistry* (Second Revised Edition)
Pergamon Press: 1961, Oxford—London—New York—Paris,
pp. VII + 1333, price 84 s.

The literature of physical chemistry in English is proud of a great deal of excellent standard works. Authors in the United Kingdom and the United States know how to treat the subject-matter, generally recognized to belong to physical chemistry, according to various interesting and often very useful points of view. Perhaps the most remarkable is in this respect that the majority of authors attempt to build up the so greatly differing chapters of physical chemistry into a complete entity or, at least, to present these chapters according to a somewhat uniform conception. It is very interesting to compare the first titles of chapters of some standard works (see Table on p. 131).

This comparison immediately shows that not only a compromise-like solution between two opposite aspects is to be sought for, but the number of contrasts which might be bridged over and brought together is greater. One has to make conform the exquisite and exact treatment of a reference book with the mood of presentation required by a textbook and with the mental capacities of students. The inductive method, based on experimental observations must be varied with the deductive method which starts from general rules. One must find a good compromise in application of mathematics in the formulation of laws, and even earlier, on the way leading to these formulations. The endeavour to reach the above mentioned uniform treatment is thus not an easy way to follow, since to carry it out strictly means to reject a considerable part of the subject expounded up to now in physical chemistry, owing to the fact that today still a great deal of experimental facts or individual regularities cannot be put in the frames of a physical chemistry constructed unitarily.

I believe that it would be easy to find even more contrasts which the authors have to reckon with, if they wish to write an up-to-date physical chemistry, *other* than those standing on the shelves of libraries, perhaps even in a greater number than is required.

Although the author does not mention it, I think that these problems, complications and possible compromises were always in the mind of Dr. E. A. MOELWYN-HUGHES, lecturer in physical chemistry at the University of Cambridge, when he says in the preface to this book that he had been dissatisfied with text-books on physical chemistry, even as a student. This discontent led him to write a new textbook, subject of the present review. The difficulty of the battle fought when compiling the book is clear from a remark in the preface, mentioning that the author had discussed the different points of view of how to expand the theme with nearly a thousand students, trusting, that the subject would best be formed in the fire of open criticism of Cambridge students. And the task faced by E. A. MOELWYN-HUGHES, to write a different, because new, unitarily constructed physical chemistry based on full mathematical rigour was not easy at all. The level is best reflected by the first lines of Chapter I:

“Physical chemistry deals with all chemical phenomena which can be studied quantitatively. It is based on accurate data provided by experiment, and is thus essentially a laboratory subject. Data, however, when systematically examined, suggest hypotheses; hypotheses cohere into theories; theories, in turn, gain in power and clarity when they can be expressed in mathematical form. Every theory which thus emerges must be critically tested in the light of the facts it was intended to explain, and, where possible, in the light of such new experiments as may be suggested by it. This is the only order of development which has scientific sanction, and is the one which, throughout this work, is not only followed but is particularly stressed.”

To perform this enormous task the author takes his means from the arsenal of statistical mechanics. For him the partition functions are not only *one of* the possibilities to describe and formulate physico-chemical laws, but they are a widely used tool of general application. A consistent accomplishment of this conception brings about that the physical chemistry thus formed, the content of which is in good accordance with that of a standard work, as a whole, is more a chemical physics, using continental terminology. The author succeeded in solving his difficult task in an astonishingly clear, yet excellently exact form, to systematize concisely his bulky

MOELWYN-HUGHES	HINSELWOOD	ADAM	MOORE
I. Experimental foundations of the kinetic molecular theory	THE WORLD AS A MOLECULAR CHAOS	I. Atomic theory and isotopes	I. The description of physico-chemical systems
II. Mathematical formulation of the kinetic molecular theory	I. Atoms and molecules	II. Nuclear reactions	II. The first law of thermodynamics
III. Experimental foundations of the quantum theory	II. Molecular chaos and entropy	III. Gases: liquefaction of gases: very low temperatures	III. The second law of thermodynamics
IV. Mathematical formulation of the quantum theory	III. Thermodynamic principles	IV. The kinetic theory of gases	IV. Thermodynamics and chemical equilibrium
V. The chemical elements	IV. Aggregation of molecules to solids and liquids	V. Quantum theory	V. Changes of state
VI. Chemical thermodynamics	V. Factors governing physical and chemical equilibrium	VI. More complex atomic spectra: the four quantum numbers: Pauli's exclusion principle and the periodic table: X-ray spectra	VI. Solutions and phase equilibria
VII. Intermolecular energy	CONTROL OF THE CHAOS BY THE QUANTUM LAWS	VII. Solids	VII. The kinetic theory
VIII. Partition functions	VI. The quantum rules	VIII. Liquids	VIII. The structure of the atom
IX. Monoatomic molecules; the dispersion of light	VII. The absolute position of equilibria	IX. Thermodynamics	IX. Nuclear chemistry and physics
X. Diatomic molecules; the absorption of light	THE ELECTRICAL BASIS OF MATTER	X. Statistical basis of thermodynamics	X. Particles and waves
XI. Triatomic molecules; the Raman effect	VIII. The nature of atoms	XI. Heterogeneous equilibria	XI. The structure of molecules
XII. Polyatomic molecules the scattering of X-rays and electrons	IX. Description of states by wave	XII. Electrochemistry	XII. Chemical statistics
XIII. The crystalline state	X. Electrical phenomena in molecules and in space	XIII. Velocity of homogeneous reactions	XIII. Crystals
XIV. The gaseous state	FORCES	XIV. Molecular spectra	XIV. Liquids
XV. The metallic state	XI. The building of atoms and molecules	XV. Photochemistry	XV. Electrochemistry
XVI. The liquid state	XII. Interatomic forces and molecular properties	XVI. Chain reactions	XVI. Surface chemistry
XVII. The dissolved state	XIII. Forces between molecules and between ions	XVII. Surface chemistry	

and diverse subject-matter and treat it in a well-readable manner. The reviewer is of the opinion that DR. MOELWYN-HUGHES undertook a pioneer work on writing this book, and gave hints of how physical chemistry would look when science will be able to describe mathematically the macroscopic properties of substances of interest for practising chemists, by means of partition functions, starting from atomic constants.

The book is broader in content than physical chemistry textbooks are, in general. The author exposes the problems in a detailed manner, often approaching them from different aspects. Just by this presentation of the matter it is a very good textbook for students, who have already had a good training. And just owing to the variety of material it can be read with profit by post-graduates who are interested in more details and also by lecturers in physical chemistry who can find here their own topics summarized in a high-level form. The book contains a great number of tables too, which are only mere illustrations of the text. The author did not wish to substitute the so great number of tabulated compilations, but the frequent references (otherwise so often disregarded in textbooks) are useful for further studies.

The second edition is enlarged by more than thirty pages as compared with the first. Chapters XVII (The dissolved state), XVIII (The ionic state), XIX (The interfacial state) and XXII (The kinetics and reactions of gaseous systems) were considerably revised. Some overlooked parts and unfortunate wordings of the first edition were rewritten by the author. These are hardly to be found in the present edition (*e.g.* on page 236 he writes that to obtain deuterium acidulated solutions are electrolysed). The reviewer thinks that a more detailed Index, where for example Principle of Indeterminacy will stand also under Principle of Uncertainty, would increase the usefulness of a third edition.

Z. G. SZABÓ

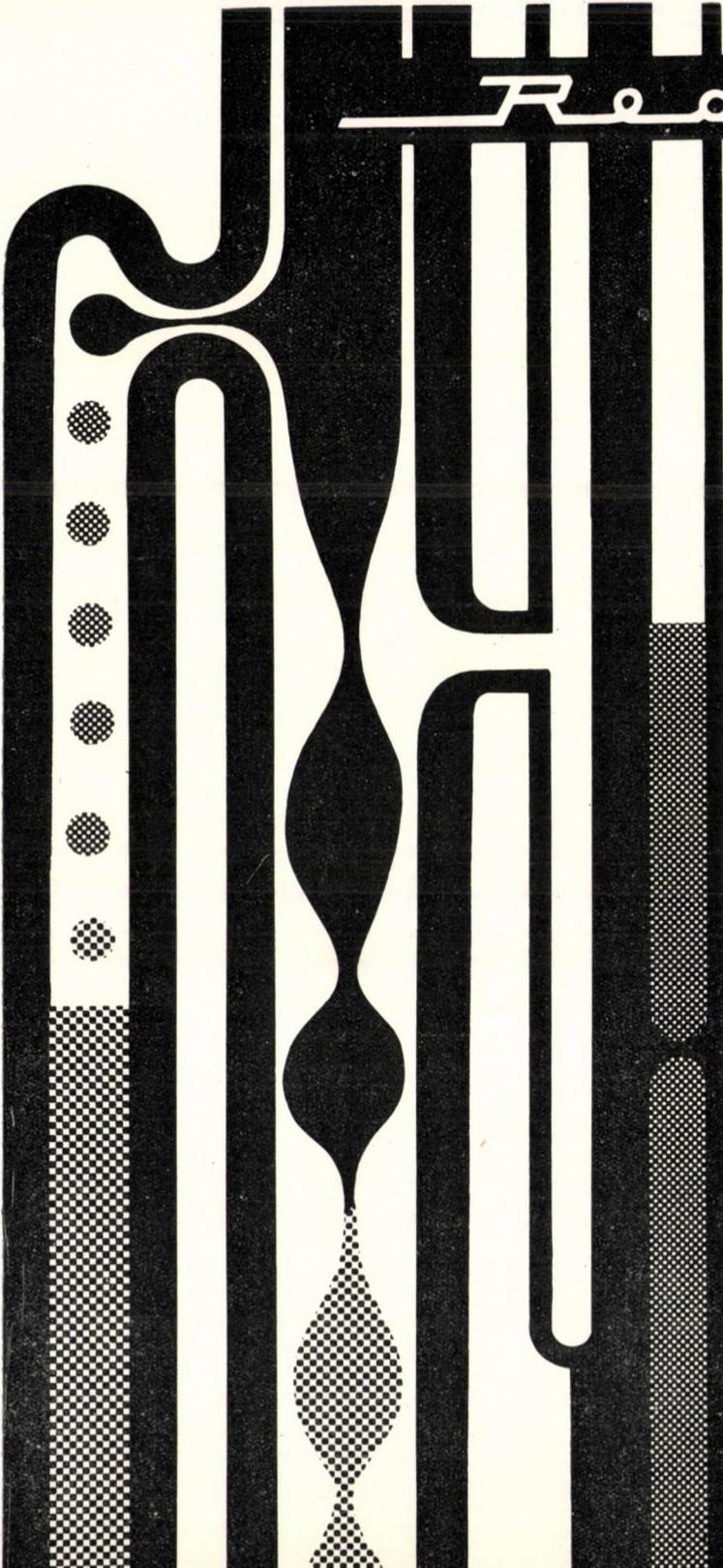
Printed in Hungary

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. V. 29. — Terjedelem: 11,50 (A/5) ív, 25 ábra

62.55458 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György



Reanal

Inorganic
and
Organic
Chemicals
for
Laboratory
Use

*Guaranteed Reagents
for Analytical Use
Fine Chemicals
for Scientific
and Industrial Use*

Biochemicals:

Amino Acids
and Derivatives
Peptides
and Derivatives
Enzymes
Nucleoproteides
Purines
Indicators and Indicator
Papers
Tetrazolium Salts
Photochemicals
Radiochemicals
Microscopical
and Biological Stains
Carbohydrates
"Selection" Reagents
for Chelatometry
"Solvolum" Standard
Volumetric Solutions

REANAL

FACTORY OF LABORATORY
CHEMICALS
BUDAPEST

EXPORTED BY

MEDIMPEX

Hungarian Trading Company
for Pharmaceutical Products
Budapest, 4. P. O. B. 41.
Hungary



FOR GASTRIC OR DUODENAL ULCERS

GASTROBAMAT

tablets

A potent associaton of an antacid and antispasmodic drug
(Gastripon) and of the tranquillizer meprobamate

By diminishing the gastric acid production and reducing the nervosity
of the patient GASTROBAMAT eliminates the conditions favorable
to the genesis of an ulcer

For treatment and prophylaxis

UNITED WORKS FOR PHARMACEUTICAL AND DIETETIC PRODUCTS
BUDAPEST

LITERATURE BY MEDIMPEX BUDAPEST 4 POB 41 HUNGARY

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

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "Kultúra" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest I., Fő utca 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre fascicules seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultúra» (Budapest I., Fő utca 32. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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

«Acta Chimica» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют один том. 4 томов публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

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

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY — НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
BECK, M. T. and CSISZÁR, B.: Stability of Amino-polycarboxylic acid—Hydrogen peroxide Mixed Complexes, I.	1
JASKÓLSKA, H. and MINCZEWSKI, J.: Determination of Gallium and Indium by the Neutron Activation Method	9
PHILIPP, B. und BARTELS, U.: Systematische Untersuchungen zur Titration von Doppelbindungen in Acrylderivaten	19
BUDĚŠINSKÝ, B.: Beitrag zur Theorie der Auswahl von analytischen Säure-Basen-Reaktionen	29
PHYSIKALISCHE CHEMIE. KATALYSE — PHYSICAL CHEMISTRY. CATALYSIS — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КАТАЛИЗ	
TÓTH, J.: Gas-(Dampf)-adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivität, III.	39
SCHAY, G. und PETHŐ, Á.: Über die mathematischen Grundlagen der Stöchiometrie	59
SZABÓ, Z. G. and MÁRTA, F.: Effect of Nitric Oxide on the Thermal Decomposition of Propionaldehyde, II. Thermal Decomposition of Propionaldehyde in Presence of Nitric Oxide	69
SZABÓ, Z. G. and MÁRTA, F.: Effect of Nitric Oxide on the Thermal Decomposition of Propionaldehyde, III. Mechanism of the Effect of Nitric Oxide in the Thermal Decomposition of Propionaldehyde	81
MÓRITZ, P.: On the Approximate Calculation of Critical Temperatures of Liquids	97
ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Polyoxychromone, III. Eine neue Synthese des Isoirigenins	103
FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Über die Ringisomerisationen der Isoflavone, III. Synthese des 3'-Methylisoirigenins und des 7,3'-Dimethylirigenins	109
KÖRMENDY, K. und VOLFORD, J.: Das Alkali-Einwirkungsprodukt des N-Bromäthylphthalimids	115
KÖRMENDY, K. und VOLFORD, J.: Über Reaktionen in Polyaminsynthesen mit Phthaliminoalkylhaloiden, II. Die Phthalamidinbildung	121
Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг	129

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSÚRÖS 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, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza. A kéziratok elkészítésére vonatkozó „Tájékoztató”-t a szerkesztőség kívánatra díjmentesen elküldi az érdeklődőknek.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető a belföld számára az „Akadémiai Kiadó”-nál (Budapest V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-46), a külföld számára pedig a „Kultúra” Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest I. Fő utca 32. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy annak külföldi képviselőiteinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Vier Hefte bilden einen Band. Jährlich erscheinen 4 Bände.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

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

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY,
T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FOLDI, M. FREUND, Á. GERECs,
GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, S. LENGYEL,
K. PCLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, F. TUDÓS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÚROS

TOMUS 32.

FASCICULUS 2.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1962

ACTA CHIM. HUNG.

DAS CHLORIT ALS OXYDATIONSMITTEL IN DER MASSANALYSE

DIE WIRKUNG VON NATRIUMCHLORIT ALS OXYDATIONSMITTEL. BESTIMMUNG VON JODIDEN

J. MINCZEWSKI und U. GLABISZ

*(Technische Hochschule, Warszawa, Abteilung für Analytische Chemie und
Technische Hochschule, Szczecin, Abteilung für Anorganische Chemische Technologie)*

Eingegangen am 20. Dezember 1960,
umgearbeiteter Text eingegangen am 24. September 1961

Im ersten Teil dieser Arbeit [1] wurde festgestellt, daß eine verdünnte (ca. 0.1 n) Natriumchloritlösung eine genügende Stabilität aufweist, um als Oxydationsmittel in der Maßanalyse auch in stark saurem Medium (5.5 n HCl-Lösung) angewendet zu werden. Diese Feststellung steht im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren über den Oxydationsprozeß mittels Chlorits, aber nur in alkalischen, neutralen oder schwach sauren Medien. Sie wurden jedoch durch unsere Versuche selbst bei Reduktoren von hohem Redoxpotential unterstützt. Die Oxydation von Fe^{2+} und Sb^{3+} verlief z. B. quantitativ und für die Maßanalyse mit befriedigender Geschwindigkeit.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen haben wir die Bedingungen der volumetrischen Bestimmungen für einige Reduktoren ermittelt. Die Endergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Weitere Versuche über die Anwendung des Chlorits als Oxydationsmittel sollten zur Aufklärung des Oxydationsvorganges zwischen Chlorit und oxydierter Substanz führen. Den Arbeitsverlauf und die Schlußfolgerungen behandelt diese Mitteilung.

Reagenzien und Apparatur

Eine 0.1 n NaClO_2 -Lösung wurde aus etwa 80%igem technischem Natriumchlorit bereitet. Die Titration erfolgte potentiometrisch in einem Elektrodensystem: Platin-Kalomel-Elektrode. Als Meßgerät wurde ein ungarischer pH-Meter Typ »Orion« mit Direktablesung oder ein Kompensationsapparat polnischer Herkunft, Type »Ridan«, angewandt.

Ausführung der Titration

10 ml 0.1 n Reduktionslösung wurde in einem Reagenzglas mit elektrischem Rührer mit der betreffenden Säure- oder Pufferlösung auf 100 ml ergänzt. Zur Titration benützte man eine blanke Platinelektrode und eine gesättigte Kalomel-Elektrode. Nach Bedarf führte man eine Vorreduktion durch, wie z. B. bei Fe^{3+} oder Cu^{2+} . Der Oxydant (Chloritlösung) wurde portionsweise eingeführt. Die Ablesung des Potentialwertes erfolgte sofort nach der Zugabe des Natriumchlorits und das zweite Mal nach der Stabilisierung des Potentialwertes. Bei leichtoxydierenden Substanzen wurde die Titration in Kohlendioxidatmosphäre durchgeführt.

In gleicher Weise verfuhr man mit Chlorwasser und Chlordioxid-Wasserlösung als Oxydierreagens. Bei Versuchen über Chloritzersetzung in saurem Medium und über das gegenseitige Verhalten der Verbindungen: ClO_2 -HCl und Cl_2 -HCl wurden Säurelösungen

ohne Reduktor angewandt. Den Endpunkt der Titration bestimmten wir nach der Methode von HAHN und WEILER [2]. Zu den spektrophotometrischen Messungen gelangte der englische Spektrophotometer »Uvispec«, Marke Hilger zur Anwendung.

Oxydationswirkung des Chlorits

Bei Ausführung der Oxydationsversuche mittels Chlorits in Säurelösungen von verschiedenen Konzentrationen stellte sich heraus, daß man den größten Potentialsprung und seine schnellste Stabilisierung in 5.5 n HCl-Lösung erhält. Diese Säurekonzentration wurde als die geeignetste für weitere Titrierversuche angewandt. Eine Ausnahme hiervon bilden Sulfite, bei denen die Titration in Acetatlösung (Pufferlösung) bessere Resultate ergab (Tab. I).

Tabelle I

Optimale Bedingungen der Verwendung des Natriumchlorits als Oxydationsmittel in der Volumetrie

No.	Bestimmung von	Reaktion	Optimale Bedingungen	
			Reaktionslösung	Katalysator
1.	Sulfiten	$2 \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NaClO}_2 = \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$	0.2 m Acetat-Pufferlösung pH 4.5	—
2.	Jodiden	$4 \text{KJ} + \text{NaClO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaCl} + 2 \text{J}_2 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1–4 n H_2SO_4 -Lösung	—
3.	Jodiden	$2 \text{KJ} + \text{NaClO}_2 + 4 \text{HCl} = \text{NaCl} + 2 \text{JCl} + 2 \text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$	5,5 n HCl-Lösung	—
4.	Eisen	$4 \text{FeCl}_2 + \text{NaClO}_2 + 4 \text{HCl} = \text{NaCl} + 4 \text{FeCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$	5.5 n HCl-Lösung	—
5.	Arseniten	$2 \text{HAsO}_2 + \text{NaClO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NaCl}$	5.5 n HCl-Lösung	—
6.	Kupfer	$2 \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{NaClO}_2 + 4 \text{HCl} = 4 \text{CuCl}_2 + \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$	5.5 n HCl-Lösung unter Kohlendioxid	—
7.	Antimon	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{NaClO}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{NaCl}$	5.5 n HCl-Lösung	OsO_4
8.	Hydrazin	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaClO}_2 = \text{N}_2 + \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$	5.5 n HCl-Lösung	KJO_3
9.	Rhodaniden	$4 \text{KCNS} + 6 \text{NaClO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{HCN} + 6 \text{NaCl} + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$	5.5 n HCl-Lösung	—

Bei der Oxydation von Reduktoren mit hohem Potential, in stark sauren Schwefelsäure- und Überchlorsäurelösungen konnten wir sofort nach der Zugabe von Chlorit einen steilen Potentialsprung und dann die gleich folgende, langsame Senkung des Potentialwertes beobachten. In 5.5 n HCl-Lösungen dagegen erfolgte die Potentialwertstabilisierung sofort. Dies wird am Beispiel

von Fe^{2+} vorgestellt, das in 5.5 n HCl- und 2 n H_2SO_4 -Lösung titriert, für beide Fälle einen grundverschiedenen Potentialverlauf zeigt (Abb. 1).

Denselben Verlauf aber, wie im zweiten Fall, erhielten wir bei der Titration von Fe^{2+} mit Chlor- und Chlordioxid-Wasserlösung (Abb. 2). Aus dieser

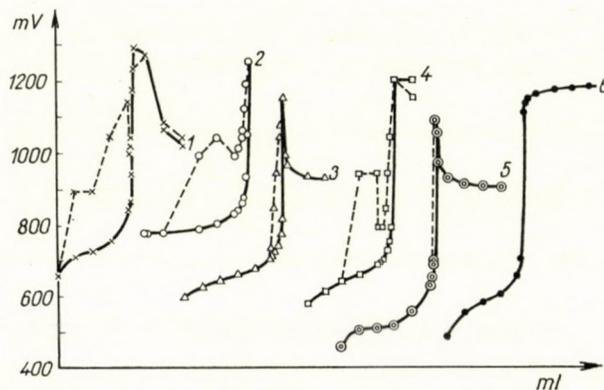
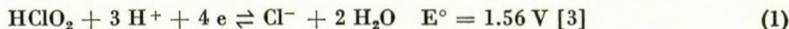


Abb. 1. Oxydation vom Fe^{2+} mittels Chlorits in sauren Lösungen

1. in 5.5 n HClO_4 -Lösung; 2. in 5.5 n H_2SO_4 -Lösung; (bei Kurven 1—5: - - - - Potentialwert gemessen gleich nach dem Eintropfen des Chlorits; — Potentialwert im Stabilzustand;) 3. in 2 n H_2SO_4 -Lösung; 4. in 2 n HCl-Lösung; 5. in 5.5 n H_3PO_4 -Lösung; 6. in 5.5 n HCl-Lösung;

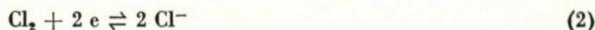
Übereinstimmung (heftiger Potentialzuwachs nach Zugabe von Chlorit und rasch darauf folgende Senkung) kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß sich in Anwesenheit von H_2SO_4 in der Reaktionslösung Chlordioxid gegebenenfalls mit Chlor gemischt bildet.

Die Erklärung für den Fall 5.5 n HCl-Konzentration geben folgende Umstände: die hohe Wasserstoffionenkonzentration schafft die günstigen Bedingungen in der Reaktionslösung für die Entstehung der schwach dissoziierbaren chlorigen Säure aus den ClO_2^- -Ionen. Diese Verbindung ist ein starkes Oxydiermittel:



Aber für diesen Reaktionsverlauf besteht dieselbe Möglichkeit in Anwesenheit einer beliebigen starken anorganischen Säure und somit müßte die Überchlorsäure im Oxydationsprozeß die geeignetste sein. Die Entstehung der chlorigen Säure kann also nicht die spezielle Wirkung von Chlorwasserstoffsäure bedingen.

Im Laufe unserer Untersuchungen über den Chloritzerfall stellten wir fest, daß das Chlorit in hochkonzentrierten HCl-Lösungen (5.5 n), dem Potentialkurvenverlauf gemäß, ebenso reagiert wie das System:



Der Potentialwert dieser Reaktion beträgt 1.21 V [4] und stimmt genau mit dem von uns experimentell gefundenen Wert für den Chloritzerfall unter obengenannten Bedingungen (Abb. 3) überein.

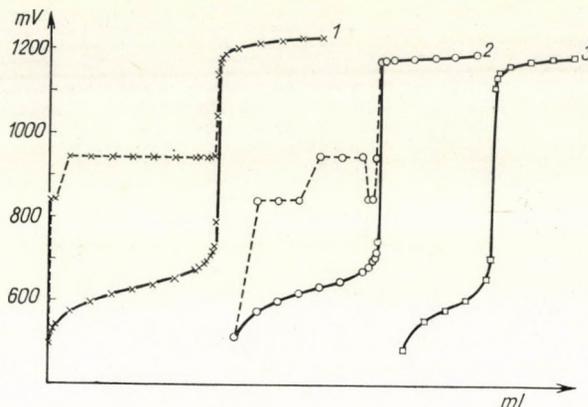


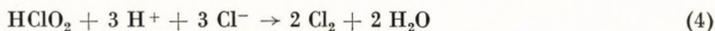
Abb. 2. Oxydation von Fe^{2+} mittels Chlor-, Chlordioxid-Wasserlösung und Chloritlösung in 5.5 n HCl

1. Chlorwasser; 2. Chlordioxidlösung; ----- Potentialwert gemessen gleich nach dem Eintropfen des Chlorits; — Potentialwert im Stabilzustand; 3. Chloritlösung;

Demnach könnte der Chloritzerfall folgenden Verlauf haben:



— in der ersten Phase bildet sich die undissoziierbare chlorige Säure,



— die in der zweiten Phase von Chloridionen reduziert wird.

Dieselben Folgerungen kann man aus dem Verlauf der Titrierkurve nach dem Endpunkt ziehen. Unter den erwähnten Reaktionsbedingungen geht sie in allen Fällen beim Potentialwert von 1.2 V in eine Asymptote über.

Der Oxydationsvorgang in HCl-Lösung scheint infolgedessen durch das in der Reaktionslösung erscheinende Chlor (aus Chlorit) bewirkt zu werden. Die Zwischenstadien verlaufen so rasch, daß sie bei der potentiometrischen Titration nicht zu erfassen sind. Im obengenannten Falle würde das Chlor »in statu nascendi« wirken.

In 2 n HCl-Lösung verläuft die Reaktion langsamer und in diesem Falle kann auf der Potentialkurve das Erscheinen von Chlor festgestellt werden.

Unserer Meinung nach könnte nur diese Annahme bezüglich des Oxydationsvorganges mittels Chlorits bei hohen HCl-Konzentrationen die spezifische Lage der Chlorwasserstoffsäure erklären.

In Lösungen anderer Säuren (vor allem Schwefelsäure) verläuft die Reaktion nur in Anwesenheit von Reduktoren mit niedrigem Redoxpotential wie J^- , Sn^{2+} quantitativ.

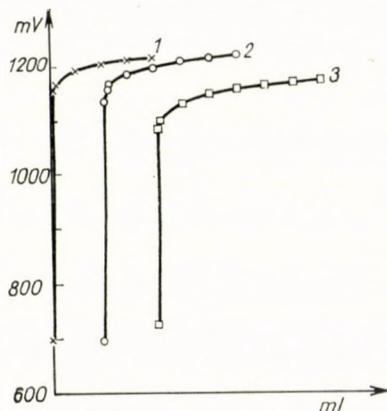
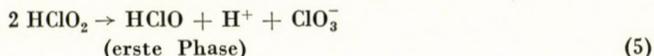
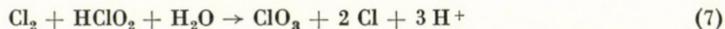
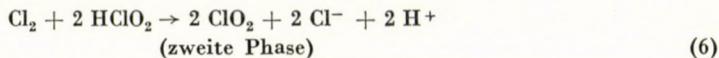


Abb. 3. Titrierkurve von 5.5 n HCl-Lösung mittels Chlor-, Chlordioxid-Wasserlösung und Chloritlösung
1. Chlorwasser; 2. Chlordioxid-Wasserlösung; 3. Chloritlösung

Nach TAUBE und DODGEN [5] nimmt der Chloritzerfall im sauren Medium ohne Chloridionen folgenden Verlauf:



bei hoher Wasserstoffionenkonzentration würde Chlor eines der Reaktionsprodukte statt unterchloriger Säure sein.



Das Endprodukt des Chloritzerfalls ist also eigentlich das Chlordioxid mit Beimischung von Chlor und Chlorat, wobei letzteres bei Erhöhung des Säuregrades verschwindet.

Das Oxydieragens bei der Oxydation mittels Chlorits in saurem Medium, in Abwesenheit von Chloridionen, kann demnach die aus ClO_2^- bei hoher Wasserstoffionenkonzentration entstehende chlorige Säure sein, oder auch die Zerfallprodukte des Chlorits, vor allem das Chlordioxid.

Unsere Ergebnisse bieten nicht die Möglichkeit zu unterscheiden, welches von den obengenannten Reaktionsprodukten diese Rolle spielt.

Den quantitativen Verlauf dieser Reaktion bestimmt das Geschwindigkeitsverhältnis beider Prozesse: das der Oxydation und das des Zerfalls zu Chlordioxid als Endprodukt. Bei der Annahme, daß chlorige Säure der Oxydant

ist, müßte die Oxydationsgeschwindigkeit größer sein, als die des Zerfalls, oder annähernd gleichwertig, wenn Chlordioxid das Oxydiermittel ist. Andernfalls würde die Desorption von ClO_2 aus der Reaktionslösung erfolgen und somit der quantitative Reaktionsverlauf ausgeschlossen sein.

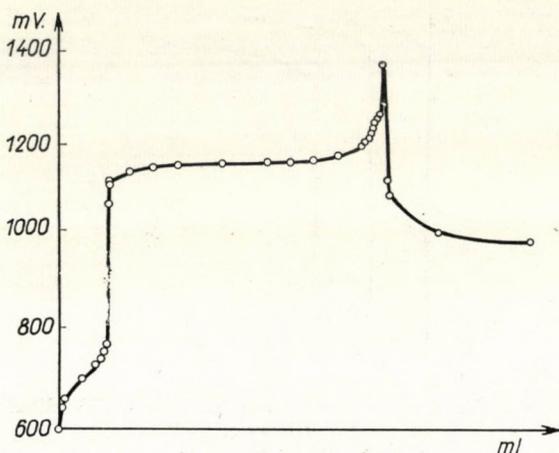


Abb. 4a. Oxydation von Jodiden in H_2SO_4 -Lösung

Bestimmung von Jodiden

Infolge der günstigen Redoxpotentialwertunterschiede können Jodide mittels Chlorits quantitativ und mit großer Genauigkeit neben Bromiden und Chloriden bestimmt werden. Bei der Bearbeitung dieser Methode gelang es uns, den Oxydationsvorgang dieser Reaktion zu klären.

Eine oxydimetrische Methode zur Jodidbestimmung wurde von YNTEMA und FLEMING [6] angegeben. Sie behaupten, daß das Chlorit in einer Pufferlösung vom pH-Wert 5—6 die Jodide zu Jodaten quantitativ oxydiert.

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir festgestellt, daß unter den obenerwähnten Bedingungen eine Ausscheidung von Chlordioxid stattfindet. Stöchiometrische Berechnungen der Titration könnten annähernd der Oxydation von Jodid zu Jodat entsprechen, die Ausscheidung von gasförmigem ClO_2 schließt jedoch die von YNTEMA und FLEMING angenommene quantitative Bestimmung völlig aus.

Während weiterer Untersuchungen stellten wir folgendes fest (Abb. 4).

1. In sauren Lösungen (HCl und H_2SO_4 -Lösungen im großen Säuregradbereich) oxydiert das Chlorit die Jodide zu Jod quantitativ (I. Potentialsprung). Dabei ist zu bemerken, daß der Potentialwert am Endpunkt der Reaktion



von der angewandten Säure abhängt, u. zw. in HCl -Lösung beträgt er 700 mV

und in H_2SO_4 -Lösung steigt er auf 900—950 mV. Die Höhe dieser Potentialwerte gibt schon einige Hinweise vom weiteren Reaktionsverlauf zwischen Chlorit und dem ausgeschiedenen Jod.

2. Unter gewissen Bedingungen und zwar in einem Milieu von hoher HCl-Konzentration (ca 5.5 n HCl) kann das ausgeschiedene Jod zu einer höhe-

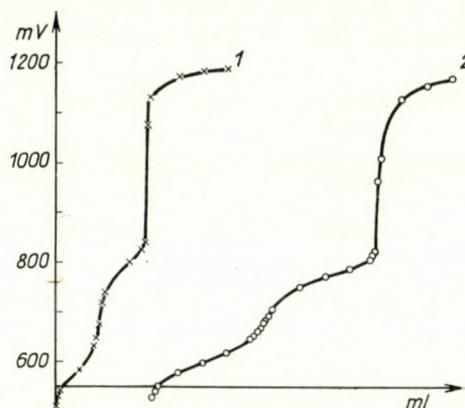


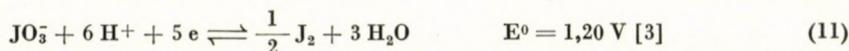
Abb. 4b. Oxydation von Jodiden in 5.5 n HCl-Lösung
1. 0.1 n NaClO_2 -Lösung; 2. 0.01 n NaClO_2 -Lösung

ren Stufe quantitativ oxydiert werden: zu J^+ , also zu Jodchlorid oder besser gesagt zu dem Komplexion $(\text{JCl}_2)^-$. Dieser Übergang ist in der Analytik gut bekannt bei der J^- Oxydation mittels Jodats in hochkonzentrierten HCl-Lösungen, bei denen die Stabilität des Komplexions $(\text{JCl}_2)^-$ wächst. Die Oxydation von J^0 zu J^+ in 2 n und 1 n HCl-Lösungen sowie auch in H_2SO_4 - und Pufferlösungen vom pH-Wert 5—6 verläuft nicht quantitativ. Der Endpunkt entspricht der Ausscheidung von ClO_2 in der Reaktionslösung und nicht dem Reaktionsendpunkt zwischen Reduktor und Chlorit.

Als Unterlage für diesen Standpunkt über den quantitativen Oxydationsverlauf von Jodiden zu Jodchlorid in 5.5 n HCl-Lösung dienen die stöchiometrischen Berechnungen unserer Versuchsergebnisse und auch die Analyse der Potentialwerte aller für diesen Fall möglichen Redoxsysteme.



(in 4 n HCl-Lösung $E_r^\circ = 1.0235 \text{ V [7]}$),



In allen drei Systemen stellt das Jod die reduzierte Form vor. Wie von uns festgestellt wurde, ist das elementare Jod, sogar bei pH 5—6, das Urprodukt der Jodidoxydation.

Den geringsten Redoxpotentialwert zeigt das System [10], das zum Komplexion $(JCl_2)^-$ führt. Der Potentialwert des Systems [11] beträgt 1.20 V.

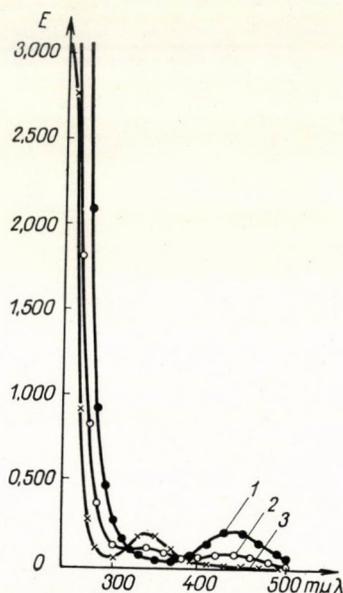


Abb. 5. Absorptionskurven von Jodchloridlösungen (Oxydation von Jodid mittels Chlorits) Kurve 1 entspricht dem ersten Potentialsprung ($J^- - J^0$); Kurve 2 entspricht dem Punkt zwischen dem ersten und dem zweiten Potentialsprung; Kurve 3 entspricht dem zweiten Potentialsprung (JCl_2^-)

Die Titrierkurve nach dem Endpunkt, in dem die Oxydation des Jods mittels Chlorits erfolgt, geht genau bei diesem Potentialwert in eine Asymptote über. Der erwähnte Abschnitt der Titrierkurve entspricht aber dem Redoxpotential des Oxydiernmittels — des Chlorits. Die Oxydation J^- zu JO_3^- ist daher in bezug auf den hohen Potentialwert dieses Systems nicht möglich.

Eine endgültige Bestätigung unserer Behauptung gaben die Ergebnisse der spektrophotometrischen Analyse. Die Lösungen von Jodiden in 5.5 n HCl, mit Chlorit zum ersten Potentialsprung titriert, der der Oxydation J^- zu J^0 entspricht und weiter zum zweiten Potentialsprung, wo $(JCl_2)^-$ auftritt, zeigten die Absorptionsmaxima:

für $(JCl_2)^-$ bei $\lambda = 340 \text{ m}\mu$

und für Jod bei $\lambda = 440 \text{ m}\mu$. (Abb. 5 und 6)

Die Lage des Maximums entspricht den Literaturangaben [8].

Die Ergebnisse der potentiometrischen Analyse für Jodide, auch in der Anwesenheit von Chloriden und Bromiden, zeigen Tab. II, III und IV. Wie aus diesen Angaben hervorgeht, kann die Methode mit guter Genauigkeit zur Bestimmung von Jodiden neben Bromiden und Chloriden angewendet werden.

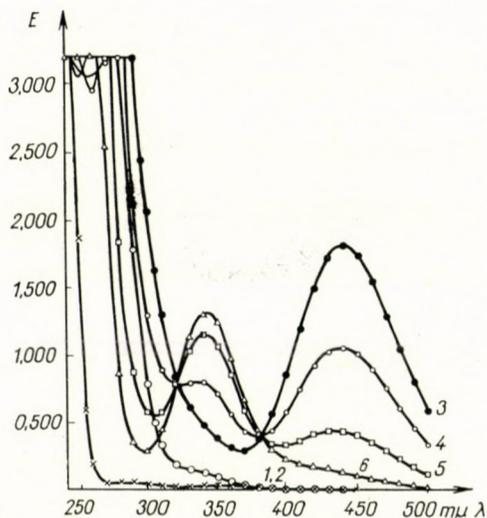


Abb. 6. Absorptionskurven von Jodchloridlösungen (Oxydation von Jodid mittels Jodats)
 Kurve 1 und 2 entsprechen den KJ- und KJO₃-Lösungen in 5.5 n HCl; Kurve 3, 4, 5 und 6
 entsprechen: 50%, 70%, 90% und 100% der stöchiometrischen Jodatmenge
 (KJO₃ + 2 KJ + 6 HCl = 3 JCl + 3 H₂O + 3 KCl)

Tabelle II

Bestimmungsergebnisse von Jodiden in H₂SO₄-Lösungen

Jodidkonzentration, bestimmt nach der jodatometrischen Methode	Jodidkonzentration bestimmt mittels Chlorits (bearbeitete Methode)							
	0.1 n NaClO ₂ -Lösung					0.02 n NaClO ₂ -Lösung		
	4 n H ₂ SO ₄	2 n H ₂ SO ₄	1 n H ₂ SO ₄	0.2 n H ₂ SO ₄	0.01 n H ₂ SO ₄	2 n H ₂ SO ₄	1 n H ₂ SO ₄	0.2 H ₂ SO ₄
	Mol/L	Mol/L	Mol/L	Mol/L	Mol/L	Mol/L	Mol/L	Mol/L
0.02067		0.02075						
0.02058	0.02061	0.02061	0.02062	0.02061	0.0224	0.02075	0.02076	0.0224
0.02058		0.02068	0.02061	0.02062	0.0231	0.02076	0.02069	0.0224
0.02058		0.02061	0.02061	0.02061		0.02065	0.02070	0.0213
0.02058		0.02061	0.02062	0.02061				0.021
0.02048				0.02062				0.0216

Tabelle III

Bestimmungsergebnisse von Jodiden
in 5.5 HCl-Lösung

Jodidkonzentration, bestimmt nach der jodatometrischen Methode	Jodidkonzentration, bestimmt mittels Chlorits (nach der bear- beiteten Methode)
Mol/L	Mol/L
0.00455	0.00457
0.00455	0.00453
0.00455	0.00455
0.01826	0.01825
0.01826	0.01826
0.01826	0.01825
0.01826	0.01827
0.00233	0.00233
0.00323	0.00323

Tabelle IV

Bestimmungsergebnisse von Jodiden neben Bromiden und Chloriden in 5.5 HCl-Lösung

Jodidkonzentration, bestimmt nach der jodatometrischen Methode	Jodidkonzentration, bestimmt mittels Chlorits (bearbeitete Methode)				
	neben Bromiden		neben Bromiden und Chloriden		
	Jodid- konzentration	Bromid- konzentration	Jodid- konzentration	Bromid- konzentration	Chlorid- konzentration
Mol/L	Mol/L	Mol/L	Mol/L	Mol/L	Mol/L
0.00455	0.00457	0.04			
0.01826	0.01825	0.20			
0.01826	0.01826	2.00			
0.01826	0.01825	0.042			
0.00455			0.00457	0.20	5.00
0.00455			0.00458	2.00	5.00
0.01826			0.01827	0.20	5.00
0.01826			0.01826	2.00	5.00
0.00233			0.00233	2.00	5.00
0.00323			0.00323	2.00	5.00

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen wurde der Oxydationsverlauf mittels Chlorits in Abhängigkeit von der Reaktionslösung geklärt. Bei der Bearbeitung der Bestimmungsmethode von Jodiden wurde festgestellt, daß die von YNTEMA und FLEMING angenommene Oxydation von Jodiden zu Jodaten mittels Chlorits nicht möglich ist, und daß die Jodide in sauren Lösungen zu elementarem Jod und in HCl-Lösungen von hoher Konzentration (5.5 n) zu $(JCl_2)^-$ oxydiert werden.

LITERATUR

1. MINCZEWSKI, J., GLABISZ, U.: *Talanta* **5**, 179 (1960).
2. HAHN, F. L., WEILER, G.: *Z. analyt. Chem.* **69**, 417 (1926) nach *Metrohm Bulletin* (Schweiz) **1**, No 2, 20 (1950).
3. LATIMER, W. M.: *Oxydation Potentials* (Prentice Hall, New York) 1953.
4. SEEL, F.: *Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wässrigen Systemen* (Verlag Chemie, Weinheim) 1955, S. 339.
5. TAUBE, H., DODGEN, H.: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3330 (1949).
6. YNTEMA, L. F., FLEMING, T.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **11**, 375 (1939).
7. SEEL, F.: *l. c.*, S. 324.
8. GILLAM, A. E., MORTON, R. A.: *Proc. Roy. Soc. A*, **132**, 155 (1931) nach *Gmelins Handbuch der anorg. Chem.*, 8. Auflage; System-Nummer 8. Jod, S. 626 (Verlag Chemie, Berlin) 1933.

Chlorite as Oxidizing Agent in Volumetric Analysis**Effect of Sodium Chlorite as Oxidizing Agent. Determination of Iodides**

J. MINCZEWSKI and U. GLABISZ

Summary. On the basis of their investigations, the authors succeeded in elucidating the process of oxidation by chlorite, depending on the nature of the reacting solution concerned. On evolving a method for the determination of iodides it was proved that the oxidation of iodides to iodate on the effect of chlorite does not take place in the way suggested by YNTEMA and FLEMING, and that iodides are oxidized to elementary iodine in an acid solution while to $[ICl_2]^-$ in hydrochloric acid solutions of higher concentration (5.5 N).

Хлорит, как окисляющее вещество в объемном анализе**Влияние хлорита натрия как окисляющего вещества. Определение иодидов**

Й. МИНЧЕВСКИ и У. ГЛАБИШ

Резюме. На основании проведенных исследований авторы вскрыли прохождение окисления, вызванного хлоритом, в зависимости от качества реагирующего раствора. В процессе разработки метода определения иодидов установили, что окисление иодидов в иодат при действии хлорита не происходит, как это утверждали Интема и Флеминг, и что иодиды в кислой среде окисляются в элементарный иод, а в более концентрированных (5.5 н) солянокислых растворах — в $[JCl_2]^-$

Prof. Dr. Jerzy MINCZEWSKI; Warszawa, ul. Koszykowa 75, Polen
Mgr. Ursula GLABISZ; Szczecin; ul. Putaskiego 10, Polen

NEUE ANWENDUNGEN VON REDOXINDIKATOREN IN DER INDIREKTEN ANIONENANALYSE

Z. GREGOROWICZ und F. BUHL

(*Institut für Allgemeine Chemie der Schlesischen Technischen Hochschule Gliwice und der Analytischen Anstalt der Pädagogischen Hochschule, Katowice, Polen*)

Eingegangen am 25. März 1961*

Die Literatur [1, 8] gibt eine Reihe von volumetrischen Methoden zur Sulfatbestimmung an. Meistens sind dies indirekte Fällungsmethoden mit Anwendung von Adsorptionsindikatoren oder auch komplexometrische Methoden, in welchen das Ende der Titration durch komplexometrische Indikatoren angezeigt wird. Bis vor kurzem nahm man an, daß die komplexometrischen Methoden zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse liefern. Neuerdings erschienen jedoch disbezüglich kritische Bemerkungen, welche die Übereinstimmung der Ergebnisse auf Fehlerkompensation zurückführen.

Die Vorprüfungen von GREGOROWICZ [3] bewiesen die Möglichkeit indirekter volumetrischer Bestimmungen einer Reihe von Anionen, die mit den Blei(II)-Ionen schlechtlösliche Niederschläge bilden. Diese Anionen werden fällungsmäßig in Gegenwart eines Redoxindikators bestimmt. Während der Untersuchungen wurden Sulfat-, Phosphat- und Chromatbestimmungsverfahren ausgearbeitet [5—7]. Das Prinzip der Bestimmung ruht auf der Rücktitrierung des Überschusses der zur geprüften Lösung gegebenen Blei(II)-Ionen mit Kaliumcyanoferrat(II)-Lösung bei Anwendung von Variaminblau als Redoxindikator. Dieses Bestimmungsverfahren der Blei(II)-Ionen wurde von ERDEY und PÓLOS [2] ausgearbeitet und ihren Untersuchungen gemäß gibt es genaue und gut reproduzierbare Ergebnisse.

Sulfatbestimmung

Zur fast siedenden Sulfatlösung wurde im Überschuß eine 0.1 n Blei(II)-Nitratmeßlösung zugefügt. Der Überschuß an Blei(II)-Ionen war mindestens 0.5mal größer als die äquivalente Menge des bestimmten Sulfats. Die Lösung wurde zur Abkühlung beiseite gestellt und in dieser Zeit einige Male vermischt. Nachher wurde so viel Methanol zugegeben, daß seine Konzentration in der Lösung 20% betrug, dann die Lösung gemischt und für etwa 10 Minuten beiseite gestellt. Durch Filtrieren wurde der Niederschlag von der Lösung ge-

* Vorgetragen auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961

trennt, mit einem 20%igen Methanol-Wassergemisch durchgewaschen, das Filtrat bis auf 60° erhitzt und nach Zugabe von 2—3 Tropfen einer 0,1% Variaminblaulösung und 1 Tropfen Kaliumcyanoferrat(III)-Lösung mit 0.1 n Kaliumcyanoferrat(II)Lösung titriert. Die Menge des Sulfats wurde aus der Differenz des während der Titration verbrauchten Kaliumcyanoferrats(II) derselben Menge Blei(II)Nitrats mit und ohne Zugabe der bestimmten Sulfatlösung berechnet.

Die Ergebnisse derart durchgeführter Bestimmungen sind befriedigend genau und reproduzierbar. In Anbetracht der Notwendigkeit des Filtrierens ist dieses Verfahren weniger bequem. Während der weiteren Untersuchungen wurde das Filtrieren mit Erfolg eliminiert. Nach der modifizierten Methode bestimmte man das Sulfat folgenderweise: Zur Probelösung, welche das Sulfat in Form von gut dissoziierten Salzen enthielt, wurde in der Hitze im Überschuß eine Blei(II)-Nitratmeßlösung gefügt und nach teilweiser Abkühlung die entsprechende Methanolkmenge zugegeben, so daß die Methanolkonzentration in der Lösung ungefähr 80% betrug. Nachher wurde ohne Trennen des Niederschlages der Blei(II)-Überschuß wie oben bestimmt.

Etlliche Anwendungen der ausgearbeiteten Methode wurden in Tabelle I dargestellt und mit den gravimetrischen Bestimmungsergebnissen verglichen [5].

Tabelle I
Bestimmung des Sulfats in verschiedenen Materialien

Analysierte Substanz		Menge des bestimmten SO_4^{2-}		Abweichung	
Art	Menge	mg		mg	%
		Gravimetr.	Volumetr.		
$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	280 mg	94.1	94.0	—0.1	—0.4
$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	220 mg	92.6	92.4	—0.2	—0.8
Gesättigte Gipslösung	20 ml	34.9	34.7	—0.2	—0.8
Leitungswasser	200 ml*	28.6	28.6	0	0
Mineralwasser	50 ml*	50.8	50.8	0	0

Bestimmung des Phosphats, Chromats sowie der Summe des Sulfats und Chromats

Auf ähnliche Art wie das Sulfat wurde auch das Phosphat bestimmt. Die Methanolkonzentration bei beiden Verfahren, mit und ohne Trennung des ausgefallenen Blei(II)-phosphatniederschlages betrug 25%. Zwecks besserer

* Die Lösungen wurden auf 20 ml eingedampft.

Koagulation des Blei(II)phosphats wurde die Lösung mit dem Niederschlag am Wasserbad erwärmt. Die Ergebnisse der nach den beiden Verfahren durchgeführten Bestimmungen weichen nicht voneinander ab.

Es wurde auch eine Methode zur Chrombestimmung durch Fällung des Chromats mit einer Blei(II)-Nitratlösung ausgearbeitet. Der Überschuß an Blei(II)-Ionen wurde nach Abscheidung des Niederschlages bestimmt. Auf identische Weise wurde die Summe von Sulfat und Chromat bestimmt. Die Chromatmenge wurde nach Abscheidung des Niederschlages bestimmt. Auf identische Weise wurde die Summe von Sulfat und Chromat bestimmt. Die Chromatmenge wurde im Gemisch jodometrisch bestimmt und aus der Differenz die Sulfatmenge berechnet.

Einfluß des Mediums auf die Bestimmungsergebnisse

Bei den Sulfat- und Chromatbestimmungen wurde das Methanol zwecks Verminderung der Löslichkeit des ausgeschiedenen Niederschlages der bestimmten Ionen mit Blei(II)-Ionen sowie zwecks Herabsetzung der Konversion zwischen den Niederschlägen und den zugefügten Cyanoferrat(II)-Ionen angewandt.

Die Kationen, welche schwachdissoziierte Produkte mit dem Sulfat, Chromat, Phosphat sowie mit den Cyanoferrat(II)- und Blei(II)-Ionen bilden, stören die Bestimmungen und müssen getrennt werden. Zwei- und dreiwertige Kationen wurden in der Hitze mit Kaliumcarbonat mit Essig- oder Salpetersäure neutralisiert. Es konnte auch ein schädlicher Einfluß der Natrium-, Kalium- und Ammoniumionen auf den Verlauf der Blei(II)-Iontitration festgestellt werden. Bei viermal größeren Natriummengen im äquivalenten Verhältnis zur überschüssigen Blei(II)-Ionenmenge ist der Titrationsendpunkt praktisch unerfaßbar. Die Färbung des Indikators in der Lösung ist nicht genügend intensiv und der Endpunkt unscharf. Die Menge der Ammonium- und Kaliumionen kann etwas größer sein; für Ammonium fünffach, für Kalium sechsfach. Der Überschuß der Blei(II)-Ionen soll so groß sein, daß die äquivalenten Natrium-, Ammonium- und Kaliummengen die angegebenen Verhältnisse nicht überschreiten.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in großem Maße von der überschüssigen Blei(II)-Ionenkonzentration abhängig. Man stellte fest, daß sich die Ergebnisse mit der Verdünnung verschlechtern. Aus diesem Grunde soll ein übermäßiges Verdünnen der Probe vermieden werden, so daß die Endkonzentration der Blei(II)-Ionen nicht unter 0.01 n liege. Zwecks Eliminierung des schädlichen Einflusses der Alkaliionen soll man einen großen Überschuß von Blei(II)-Ionen zufügen.

Das Erhitzen der Probe während der Ausscheidung der Blei(II)-Sulfat-, Chromat- und Phosphatniederschläge wirkt günstig auf die Ergebnisse der Bestimmungen aus. Die Reproduzierbarkeit verbessert sich und der Bestim-

mungsfehler ist geringer. Auch die Rücktitration der Blei(II)-Ionen soll bei 40—60° durchgeführt werden. Höhere Temperaturen bewirken einen Zerfall des Indikators, bei niedrigeren reagiert er langsam.

Anwendung der Redoxpotentialverschiebungen in der Spurenanalyse

Während der weiteren Arbeiten zwecks Anwendung der Redoxindikatoren in der Spurenkolorimetrie wurden die Redoxpotentialverschiebungen während der Reaktionen von Halogenen mit Kupfer(II)-Ionen in Gegenwart von Variaminblau (VB) benützt. Durch Behandlung einer Kupfer(II)-Lösung (0.03 n) mit einer Lösung, die das zu bestimmende Halogen enthält, wurde die Farbreaktion erhalten, welche das Kolorimetrieren der Lösung ermöglicht. Beim Beispiel der Cyanide kann man folgende Reaktionsvorgänge voraussetzen:



Die Oxydation des Variaminblaus geht wahrscheinlich gleichzeitig während der Reaktionen (3) und (4) vor sich, wobei das normale Kupfer(II)-Redoxpotential wegen Bildung schwach dissoziierter Produkte des Kupfer(I)-Ions eine Verschiebung in der Richtung höherer Potentiale erleidet. Es wurde im Verhältnis zur früheren Arbeit [4] ein rascher Verlauf der Reaktion beobachtet, wodurch die untersuchte Lösung unmittelbar nach Hervorrufung der Farbreaktion kolorimetriert werden kann. Nach dem angegebenen Prinzip wurden Cyanidionen von einer Konzentration von 2.5 bis 80 µg in 50 ml Volumen bestimmt.

Auf gleiche Weise bestimmte man Rhodanid- und Jodidionen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die durchgeführten Untersuchungen ermöglichten die Verwendung von Redoxindikatoren in der indirekten volumetrischen Anionenbestimmung für praktisch nicht redox aktive Anionen (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) welche bisher volumetrisch mittels komplexometrischer oder adsorptiomischer Indikatoren bestimmt wurden.

Durch die Ausnützung der Redoxpotentialverschiebungen während der Bildung schwach dissoziierter Kupfer(I)-Verbindungen wurde eine Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Cyaniden, Rhodaniden und Jodiden gegen Variaminblau ausgearbeitet

LITERATUR

1. BELCHER, R., WILSON, C. L.: *New Methods in Analytical Chemistry* (London) 1956.
2. ERDEY, L., PÓLOS, L.: *Z. anal. Chem.* **153**, 411 (1956).
3. GREGOROWICZ, Z.: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **23**, 299 (1960).

4. GREGOROWICZ, Z.: Z. anal. Chem. **171**, 246 (1959).
5. GREGOROWICZ, Z., BUHL, F.: Z. anal. Chem. **177**, 91 (1960).
6. GREGOROWICZ, Z., MAZONSKA, D., PRAJSNAR, D.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) im Druck.
7. GREGOROWICZ, Z., STOCH, J.: Chemia anal. (Warszawa) im Druck.
8. SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration. (Stuttgart) 1957.
9. STJUNKEL, T. B., JAKIMEC, J. M.: Заводск. Лаб. (Savodsk. Labor.) **22**, 653 (1956).

New Applications of Redox Indicators in the Indirect Analysis of Anions

Z. GREGOROWICZ and F. BUHL

Summary. The investigations carried out by the authors made possible to apply redox indicators in the indirect volumetric anion determinations of practically non redox-active anions (such as SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) which had been determined so far by volumetry, using complexometric or adsorptiometric indicators.

On utilizing the redox-potential shifts taking place during the formation of poorly dissociating copper(I) compounds, a method was evolved for the colorimetric determination of cyanides, thiocyanates and iodides in the presence of variaminblue.

Новейшее применение окислительно-восстановительных индикаторов в косвенном анализе анионов

З. ГРЕГОРОВИЧ и Ф. БУЛ

Резюме. В результате проведенных исследований авторы нашли возможность для применения окислительно-восстановительных индикаторов в косвенном объемном определении анионов, являющихся практически редоксно неактивными (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Эти анионы до сих пор определяли при помощи комплексометрических или адсорпциометрических индикаторов.

На основании использования сдвигов окислительно-восстановительного потенциала, возникающих в процессе образования плохо-диссоциирующих соединений меди(I), авторы разработали метод для колориметрического определения цианидов, роданидов и иодидов в присутствии индикатора вариамин-синего.

Dr. Ing. Zbigniew GREGOROWICZ }
Franciszek BUHL } Gliwice, Konarskiego 13/6, Polen.

ANALYSE BLEIHALTIGER SILBERLEGIERUNGEN

L. ERDEY, GY. RÁDY und O. GIMESI

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 14. April 1961

Die Analyse von blei- und bleioxidhaltigen Silberlegierungen, die zur Bereitung von Unterspannungsunterbrecherkontakten gebraucht werden, zeigte, daß die Anwendung der aus der Literatur bereits bekannten Methoden [1—3] im Falle von Legierungen, die weniger als 2% Blei enthalten, zu keinen genauen Ergebnissen führt.

Laut unserer Erfahrungen läßt sich der Bleigehalt von Silberlegierungen, die 2% oder mehr Blei enthalten, nach Auflösen in Salpetersäure gemäß KÖRBL und PŘIBIL [4] in einem, mit Ammoniumacetat oder Hexamethylentetramin gepufferten Medium gegen Xylenorange komplexometrisch titrieren (Tab. I). Bei der komplexometrischen Titration von Proben, die weniger Blei enthielten, beobachteten wir aber, daß die Endpunktsindikation allmählich unsicher wurde, da der Indikator von Violett nach Rosa und nicht nach Gelb umschlug. Der Kontrast dieses Farbumschlages ist nicht genügend scharf und kann daher beträchtliche Fehler verursachen.

Bei der Titration eines etwa 0.25%igen Bleigehaltes bewegt sich die Abweichung vom Sollwert zwischen -7 und $+9\%$. (Siehe Tab. II.) Da der Indikatorfehler offensichtlich durch das in großer Menge vorliegende Silber bewirkt wurde, versuchten wir, unser zur Trennung von Blei und Silber empfohlenes Jodid-Nitrit- [5] bzw. ascorbinometrisches Verfahren [6] zur Fällung des Silbers heranzuziehen und die in der Lösung verbleibende geringe Menge an Blei komplexometrisch zu bestimmen.

Lösungen und Reagenzien

1. *0.01 m EDTA-Maßlösung* (äthylendiamintetraessigsäures Dinatrium): 18.610 g analysenreines, kristallines $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ wurden in doppelt destilliertem Wasser auf 5 Liter gelöst. Der Titer der Lösung wurde in ammoniakalischem Medium gegen Eriochromschwarz-T und in mit Hexamethylentetramin gepuffert Lösung gegen Xylenorange auf Metallzink eingestellt. 1 ml 0.01 m EDTA-Maßlösung entspricht 2.072 mg Blei.

2. *Acetatpufferlösung vom pH 5*: 19.2 g kristallines Natriumacetat wurden in etwa 200 ml Wasser gelöst, mit 295 ml 0.2 m Essigsäure versetzt und mit Wasser auf 1 Liter ergänzt.

3. *0.1 n Ascorbinsäuremaßlösung*: 8.85 g analysenreine Ascorbinsäure wurden mit in Glasapparatur destilliertem Wasser auf 1 Liter gelöst. Der Titer der Lösung wurde täglich jodometrisch kontrolliert [7].

4. Die 0.5%ige wäßrige Variaminblau-Acetatpufferlösung wurde wöchentlich frisch bereitet.

5. Xylenolorange Indikator in fester Verdünnung: 0.1 g festes Xylenolorangepräparat wurde mit 10 g Kaliumnitrat in einer Reibschale gründlich verrieben. Aus dem festen Gemisch gebrauchte man etwa 0.3 g zu einer Titration.

6. 0.1 m Silbernitratlösung: 16.9890 g analysenreines Silbernitrat wurden in einem Meßkolben mit doppelt destilliertem Wasser auf 1000 ml gelöst.

7. 0.001 m Bleinitratlösung: 0.3312 g analysenreines Bleinitrat wurden in einem Meßkolben mit doppelt destilliertem Wasser auf 1000 ml gelöst. Der Titer wurde in einem mit Hexamethylentetramin gepufferten Medium gegen Xylenolorange als Indikator auf EDTA-Maßlösung eingestellt [4].

8. Stammlösung der Silber Bleilegierung: Zur Bestimmung wurde ein etwa 1.5% Blei enthaltendes Silbermetall herangezogen. Die 0.1 n Silberlösung wurde folgendermaßen bereitet: die eingewogene Legierung wurde in einem Becherglas in 2 n Salpetersäurelösung gelöst, am Wasserbad bis zur Trockne eingedampft und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Bestimmungsverfahren

1. Komplexometrische Bestimmung geringer Bleimengen (2%—0.2%) neben Silber.

Zur Bestimmung wurden 20 ml 0.1 n Silbernitratlösung und 20 ml 0.001 m Bleinitratstammlösung — die einem 2%igen Bleigehalt entspricht — in einen 200 ml Titrierkolben gebracht. Zur Einstellung des pH wurde die Lösung mit 20 ml Essigsäure-Natriumacetat Pufferlösung versetzt und in Anwesenheit von Xylenolorange als Indikator mit 0.01 m EDTA-Maßlösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Gelb titriert. Unsere diesbezüglichen Meßergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt. Im Falle eines 0.2%igen Bleigehaltes wurde die Bestimmung auf ähnliche Weise durchgeführt. Die bezüglichen Ergebnisse wurden in Tab. II zusammengefaßt. Wie aus Tab. I ersichtlich

Tabelle I

Direkte komplexometrische Bestimmung von 2% Blei neben Silber

Einwaage Pb	Einwaage Ag	Pb	Verbrauch an 0.01 m EDTA- Maßlg.	Pb gefunden	Theoretischer Verbrauch an 0.01 m EDTA- Maßlg.	Abweichung vom Sollwert Pb	
						mg	%
mg	mg	%	ml	mg	ml	mg	%
2.175	107.88	(2.02)	1.06	2.196	1.05	+0.02	+0.9
			1.06	2.196		+0.02	+0.9
			1.07	2.217		+0.04	+1.9
4.351	215.76	(2.02)	2.11	4.371	2.10	+0.02	+0.45
			2.12	4.392		+0.04	+0.9
			2.11	4.371		+0.02	+0.45
8.702	431.52	(2.02)	4.23	8.764	4.20	+0.06	+0.7
			4.23	8.764		+0.06	+0.7
			4.20	8.702		+0.00	+0.00

Tabelle II

Direkte komplexometrische Bestimmung von 0.25%igem Bleigehalt in Silber

Einwaage Pb	Einwaage Ag	Pb	Verbrauch an 0,01 m EDTA-Lsg.	Pb gefunden	Abweichung vom Sollwert Pb	
					mg	%
mg	g	%	ml	mg	mg	%
2.175	0.85	(0.256)	1.15	2.383	+0.2	+9.1
4.351	1.70	(0.256)	1.95	4.040	-0.3	-6.8
8.702	3.40	(0.256)	4.00	8.288	-0.4	-4.5

ist, läßt sich der 2%ige Bleigehalt neben Silber komplexometrisch direkt bestimmen. Weitere Versuche ergaben jedoch, daß schon bei einem 0.2%igen Bleigehalt keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden können. Der Fehler schwankt zwischen -7 und +9%. Dieser Umstand erforderte die vorangehende Trennung des Silbers vom Blei sowie die nachfolgende komplexometrische Bestimmung des letzteren.

2. a) *Trennung des Silbers vom Blei mit Hilfe der Nitritmethode nach ERDEY und PÓLOS [5] und nachfolgende komplexometrische Bestimmung der Bleiionen.*

Die Silber- und Bleiionen enthaltende Lösung wurde mit 2 n Salpetersäure angesäuert und auf 200 ml verdünnt. Die Silber- und Bleiionen wurden sodann mit etwa 5%iger Kaliumjodidlösung in geringem Überschuß als Jodide gefällt. Das Fällungsmittel wurde der kochenden Lösung tropfenweise zugesetzt, wonach so lange 5%ige Natriumnitritlösung zugefügt wurde, bis die Bildung von Joddämpfen aufhörte. Nach Abkühlen der Lösung wurde das Silberjodid abfiltriert und gewogen, während das Blei in dem mit Acetat-Essigsäure gepufferten Filtrat in Anwesenheit von Xylenolorange als Indikator laut Verfahren 1 bestimmt wurde. Die Meßergebnisse wurden in Tab. III zusammengefaßt. Diese Angaben entsprechen einem 2%igen Bleigehalt. Unsere Versuche bewiesen klar, daß dieses Verfahren nur dann zufriedenstellende Ergebnisse liefert, wenn der Bleigehalt wenigstens 2% beträgt.

2. b) *Komplexometrische Bestimmung geringer Bleimengen (0.2%) in Anwesenheit von Silber, nach dessen vorangehender Reduktion mit Ascorbinsäure.*

In einem 200 ml Titrierkolben wurde eine 0.2%ige Bleilösung so hergestellt, daß 1.7 g Silbernitrat und 20 ml 0.001 m Bleinitratlösung eingewogen wurden. Die Reduktion der Silberionen wurde mit 5—10%igem Überschuß an 1 m Ascorbinsäurelösung vorgenommen. Die Reduktion wurde bei etwa 60° durch-

Tabelle III

Trennung von Silber- und Bleiionen mit dem Nitritverfahren. Komplexometrische Bestimmung der Bleiionen

Einwaage Ag	Einwaage Pb	Verbrauch an 0.01 m EDTA-Lsg.	Pb gefunden	Theoretischer Verbrauch an an 0.01 m EDTA-Maßlg.	Abweichung Pb	
					mg	%
mg	mg	ml	mg	ml	mg	%
215.76	4.351	2.09	4.330	2.10	-0.2	-0.48
215.76	4.351	2.10	4.351	2.10	0.00	0.00
215.76	4.351	2.09	4.330	2.10	-0.02	-0.48
431.52	8.702	4.20	8.702	4.20	0.00	0.00
431.52	8.702	4.18	8.660	4.20	-0.04	-0.47

geführt, da bei dieser Temperatur die kolloidale Abscheidung des Silbers vermieden werden kann. Das abgeschiedene Silber läßt sich abfiltrieren, aber auch seine Gegenwart stört die nachfolgende Bleibestimmung nicht. Die derart vorbereitete Lösung wurde schließlich mit 20 ml Essigsäure-Natriumacetat Puffergemisch versetzt und in Anwesenheit von etwa 0.3 g Xylenolorange als Indikator mit EDTA-Maßlösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Gelb titriert. (Die vorangehende Bestimmung der Silberionen kann auch bei diesem Verfahren ausgeführt werden, u. zw. nach entsprechender Verdünnung aus einem anderen Stammlösungsanteil.)

Wie aus den Daten der Tab. IV ersichtlich ist, lassen sich Bleimengen von 0.2%iger Größenordnung neben Silber und in Anwesenheit von überschüssiger Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure mit ausreichender Genauigkeit komplexometrisch titrieren.

Tabelle IV

Bestimmung eines 0.25%igen Bleiionengehaltes neben Silberionen nach Reduktion derselben mit Ascorbinsäure

Einwaage Pb	Einwaage Ag	Verbrauch an 0.01 m EDTA-Maß- lösung	Gefunden Pb	Abweichung vom Sollwert Pb	
				mg	%
mg	g	ml	mg	mg	%
2.175	0.85	1.07	2.217	+0.04	+1.9
4.351	1.70	2.12	4.392	+0.04	+0.9
8.702	3.40	4.20	8.702	0.00	0.0

3. Bestimmung von Silber und Blei nebeneinander im Falle eines 2%igen Bleigehaltes.

Die Bestimmung des Silbers und Bleis nebeneinander beruht auf der ascorbinometrischen Reduktion des Silbers [6] und der darauf folgenden komplexometrischen Bestimmung des Bleis [4]. Zur Bestimmung wurden 20 ml 0.1 n Silbernitratlösung und 20 ml 0.001 m Bleinitratstammllösung in einen 200 ml Titrierkolben gebracht und mit 3 Tropfen Variaminblaulösung und 20 ml Natriumacetat-Essigsäure Puffergemisch versetzt. Die auf 60° erwärmte Lösung wurde mit 0.1 n Ascorbinsäuremaßlösung bis zum Farbumschlag des Indikators titriert. (Um die kolloidale Abscheidung des Silbers zu vermeiden, wurde das Puffergemisch in der Nähe des Äquivalenzpunktes der Lösung zugesetzt.) Aus dem Maßlösungsverbrauch wurde der Silbergehalt errechnet. Die bereits titrierte Lösung wurde sodann mit Ascorbinsäuremaßlösung in 4–5 ml Überschuß versetzt, auf 60° erwärmt, bis zum Zusammenballen des ausgeschiedenen Silberniederschlags geschüttelt, sodann abgekühlt und in Anwesenheit von etwa 0.3 g Xylenorange Indikator mit 0.01 m EDTA-Maßlösung bis zum gelben Farbumschlag titriert. Am Endpunkt wurde der Überschuß des Puffergemisches durch dessen neuere Zugabe gesichert. Die diesbezüglichen Meßergebnisse wurden in Tab. V zusammengefaßt.

Tabelle V

Bestimmung von Silber und Blei (2% Pb) nebeneinander mit Ascorbinsäure- und EDTA-Maßlösungen

Einwaage Pb	Einwaage Ag	Verbrauch an 0.1 n Ascorbin- säuremaß- lösung	Ag gefunden	Verbrauch an 0,01 m EDTA- Maßlösung	Pb gefunden	Abweichung			
						Ag	Pb	Ag	Pb
mg		ml	mg	ml	mg		%		
2.175	107.88	9.96	107.44	1.06	2.196	-0.44	+0.02	-0.41	+0.9
4.351	215.76	19.97	215.43	2.11	4.371	-0.62	+0.02	-0.27	+0.45
8.702	431.52	39.94	430.87	4.22	8.743	-0.65	+0.04	-0.15	+0.46

Wie aus den Meßergebnissen ersichtlich, lassen sich Silber und Blei nebeneinander mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Die Silberionen werden ascorbinometrisch in Anwesenheit von Variaminblau als Indikator, die Bleiionen mit EDTA-Maßlösung gegen Xylenorange bei pH = 5 in ein und derselben Lösung in zwei aufeinander folgenden Titrationen bestimmt. Falls der Bleigehalt nur 0.2% beträgt, so läßt sich die Reduktion der Silberionen nur mit 1 n Ascorbinsäurelösung durchführen, da zur Bleibestimmung eine größere Menge der Lösung eingewogen werden muß. Eben deshalb empfiehlt

es sich, bei solchen Analysen, die Bestimmung der Silber- und Bleiionen in aliquoten Teilen der Stammlösung gesondert auszuführen, da in diesem Fall durch Einwaage einer entsprechend geringen Stammlösungsmenge auch eine 0.1 n Ascorbinsäuremaßlösung herangezogen werden kann.

4. Auf Grund der vorangehenden Versuche wurde ein Verfahren zur Analyse von Silber-Bleilegierungen ausgearbeitet, wobei das Silber ascorbinometrisch und das Blei komplexometrisch bestimmt wurden.

Arbeitsverfahren: Die Probe wurde aus dem gereinigten Silbermetall durch Verspannung bereitet, 5 g davon in 2 n Salpetersäure aufgelöst, sodann bis zur Trockne eingedampft und mit Wasser auf 100 ml ergänzt. 50 ml dieser Stammlösung wurden gemäß Verfahren 3 mit dem Unterschied titriert, daß die Bestimmung mit 1 n Ascorbinsäurelösung und in Anwesenheit von 40 ml Essigsäure-Acetatpuffergemisch durchgeführt wurde.

Tabelle VI

Nummer der untersuchten Probe	Ag %	Pb %	O ₂ %
1	97.83	1.77	0.0045
2	98.42	1.28	0.029

Einige unserer mit Hilfe dieser Methode ermittelten Ergebnisse sind aus Tab. VI ersichtlich. Der als Bleioxid gebundene Sauerstoffgehalt der Legierung wurde ebenfalls in unserem Institut durch deren Verbrennen im Wasserstoffstrom und Messung des entstandenen Wassers bestimmt.

Für die Durchführung der Sauerstoffbestimmung gebührt Herrn Dr. L. MÁZOR Dank.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser arbeiteten ein schnelles und genügend genaues Verfahren zur Bestimmung von Silber und geringen Mengen (0.2%) von Blei in Silber-Bleilegierungen aus. Die Bestimmung der Silberionen wurde mit 0.1 n Ascorbinsäuremaßlösung in Anwesenheit von Variaminblau als Indikator und die der Bleiionen mit 0.01 m EDTA-Maßlösung in einem mit Natriumacetat-Essigsäure gepufferten Medium bei pH 5 durchgeführt.

LITERATUR

1. HERTELENDI, L.: Z. anal. Chem. **122**, 30 (1941).
2. BERG, R., RÖBLING, O.: Z. angew. Chem. **48**, 597 (1935).
3. SÖDERTRAUM, H. G.: Ber. **30**, 902 (1897).
4. KÖRBL, J., PŘIBIL, R., EMR, A.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **22**, 961 (1957).
5. ERDEY, L.: A kémiai analízis súlyszerinti módszerei (Gewichtsanalytische Verfahren in der chemischen Analyse, ungarisch) Band II. S. 44. (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1960.
6. ERDEY, L., BUZÁS, I.: Magyar Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl. **4**, 223 (1954).
7. ERDEY, L., BODOR, E., PÁPAY, M.: Acta Chim. Hung. **5**, 235 (1955).

Analysis of a Silver-lead Alloy

L. ERDEY, GY. RÁDY and O. GIMESI

Summary. A rapid method of satisfactory accuracy was evolved for the determination of the silver content and of minute lead contents (0.2%) in a silver-lead alloy. Silver ions are determined with a standard solution of 0.1 N ascorbic acid in the presence of variaminblue while the determination of lead ions is carried out with a 0.01 M standard solution of complexone III at pH 5 in a medium buffered with sodium acetate and acetic acid.

Анализ серебряно-свинцового сплава

Л. ЭРДЕИ, ДЬ. РАДИ и О. ГИМЕШИ

Резюме. Авторы разработали быстрый метод удовлетворительной точности для определения содержания серебра и малого количества (0.2%) свинца, в серебряно-свинцовых сплавах. Определение ионов серебра проводят титрованным раствором аскорбиновой кислоты 0,1 н. в присутствии индикатора вариамин-синего, а определение ионов свинца — титрованным раствором комплексона III 0,01 м в среде созданной буфером ацетата натрия и уксусной кислоты при pH 5.

Prof. Dr. László ERDEY }
Dr. György RÁDY } Budapest XI. Gellért tér 4.
Ottó GIMESI }

BEITRÄGE ZUR ANALYTIK VON KERNSPALTSTOFFEN

H. E. RÖLLIG, E. TROMMER und A. MINENKO

(Zentralinstitut für Kernphysik, Rossendorf bei Dresden)

Eingegangen am 28. April 1961*

Während der technischen Verarbeitung und der mechanischen Bearbeitung von Spaltstoffen auf Uranbasis und der Herstellung von Uranlegierungen können Verunreinigungen in an und für sich reines Material gelangen, die sich nachteilig auf die Neutronenökonomie auswirken, oder die Materialeigenschaften ungünstig beeinflussen. In Uran-Zirkonlegierungen führt Kohlenstoff z. B. zur Bildung von Zirkoniumcarbid, das Anlaß zu Seigerungen und damit zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Zirkoniums ist. Für einen Betrieb, der uranhaltige Stoffe für kerntechnische Zwecke verarbeitet, ist eine analytische Überwachung des Materials unerläßlich. Im Bereich Werkstoffe und Festkörper des Zentralinstitutes für Kernphysik Rossendorf bei Dresden wurden in diesem Zusammenhang für eine Reihe von Elementen geeignete Analyseverfahren erarbeitet bzw. bekannte Verfahren für die gegebenen Verhältnisse abgewandelt, von denen ein Teil hier beschrieben werden soll.

Zur Bestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff in Uran und Uranlegierungen

Die Bestimmung gasförmiger Verunreinigungen wird in einer nach Literaturangaben [1—3] selbst gebauten Apparatur durchgeführt, die nach dem Prinzip der Vakuumheißextraktion arbeitet. Diese besteht aus 3 Hauptteilen, und zwar dem Extraktionsteil, dem analytischen Teil und dem Vorvakuumteil.

Der Extraktionsteil enthält den Ofen und einen Aufsatz zum Einbringen der Proben. Am oberen Teil des Aufsatzes befindet sich ein Fenster für das Pyrometer. Die Bewegung der Proben, des Tiegeldeckels und des Pyrometerfensterdeckels erfolgt mit Hilfe von Magneten. Es wurden zwei verschiedene Ofentypen verwendet. Der 1. Ofen nach GREGORY und MAPPER [2] besteht aus einem wassergekühlten Quarzzyylinder von 42 mm \varnothing , der sich nach unten auf 15 mm verjüngt und mittels wassergekühlter Schiffe mit der Apparatur verbunden ist. Auf dem Quarzboden des Ofens sitzt unmittelbar auf einem Graphitfuß ein Graphittiegel von 8 mm innerem Durchmessers und 18 mm Län-

* Vorgetragen auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961.

ge. Zwischen Tiegel und Quarzwandung befindet sich ein Graphitschirm mit zwei parallelen Längsschlitzten. Der Tiegel ist mit einer Graphitkugel abgedeckt, die nur zum Zwecke der Probeneinbringung gehoben wird. Für das Einwerfen der Proben wird ein Quarztrichter auf den Tiegel gesenkt, was wie das Lüften des Tiegelverschlusses mit Hilfe von Magneten von außen geschieht.

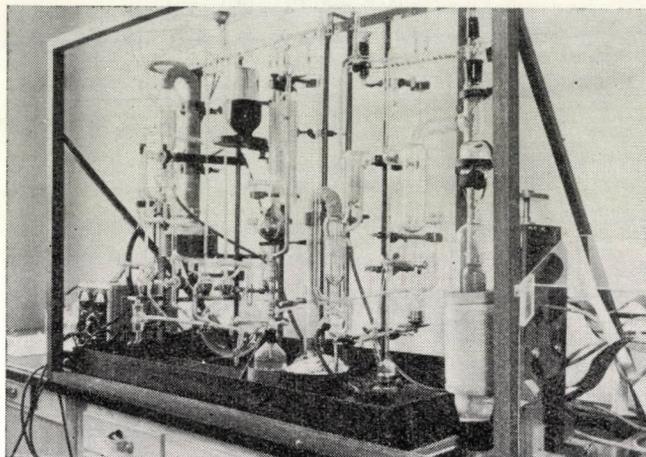


Abb. 1. Vakuum-Heißextraktionsapparatur (Gesamtansicht)

Der 2. Ofen nach WALTER [4] ist größer dimensioniert (Quarzzylinder \varnothing 40 mm, L 150 mm). Am darin befindlichen Graphittiegel (\varnothing 16 mm, L 90 mm) ist unbeweglich ein Graphittrichter befestigt. Zwischen Tiegel und Quarz ist Graphitpulver eingeschüttet. Der Ofen wird mit Platinösen an einer Hülle aus schwerschmelzbarem Glas aufgehängt, die während der Arbeit mit einem Luftgebläse gekühlt werden kann.

Die Heizung erfolgt in beiden Fällen induktiv mit Hilfe eines 5 kW-Hochfrequenzgenerators der Fa. C. Lorenz, Leipzig. Da der 1. Ofen 10mal kleiner ist als der zweite, wird hier für die Entgasung viel kürzere Zeit benötigt. Besonders ist er für Proben kleiner Einwaage günstig.

Seine Verwendung ist allerdings nur dann vorteilhaft, wenn nur wenige Proben zu analysieren sind, da bei diesem Ofen nach der Bildung eines Graphitbeschlages auf dem Quarz Funkenüberschläge festgestellt wurden, die eine Ionisation des Gases und eine Verschlechterung des Vakuums zur Folge hatten. Nach Auftreten dieser Erscheinung war eine Entfernung des Beschlages notwendig. Dies wurde anscheinend von anderen Autoren bisher noch nicht beobachtet, uns sind jedenfalls keine Literaturangaben hierüber bekannt. Es ist anzunehmen, daß hierbei die Graphitqualität und -sorte eine Rolle spielen.

Der 2. Ofen gestattet die Analyse größerer Probemengen. Außerdem wirkt sich das Graphitpulver als Isoliermittel insofern günstig aus, als zur

Erreichung der benötigten Temperatur von 2200° C weniger Energie verbraucht wird. Nachteilig ist die längere Entgasungsdauer und der höhere Blindwert.

Die im Ofen entwickelten Gase werden durch eine zweistufige Quecksilberdiffusionspumpe in den analytischen Teil der Apparatur abgesaugt. Dieser ist durch ein Quecksilberventil vom Extraktionsteil abgetrennt.

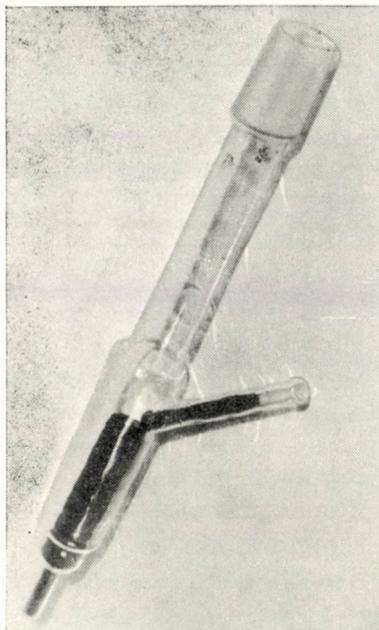


Abb. 2. Vakuumschmelzofen nach GREGORY und MAPPER

Der analytische Teil enthält ein McLeod-Manometer mit 4 Skalen (Meßbereich von 10^{-5} bis 2.5 Torr), zwei Ausfrierfinger, einen Oxydationsofen und ein Palladiumfilter. Die beiden letztgenannten sind vom Meßraum durch Quecksilberventile abgetrennt. Der Oxydationsofen ist ein mit Hopkalit beschickter Glaszylinder. Das Palladiumfilter, das nach Angaben aus dem Geochemischen Institut der Sowjetischen Akademie der Wissenschaften gebaut wurde, besteht aus einem einseitig geschlossenen Pd-Rohr (\varnothing 2.5 mm, Wandstärke 0.15 mm), das über eine Kovorglasanschmelzung mit dem Glas der Apparatur verschmolzen ist und durch eine Wolframspirale auf 600—700° C erhitzt werden kann. Nach Bedarf können zwei analytische Volumina verwendet werden, und zwar 800 und 2000 ml, die voneinander durch Quecksilberventile abgeschlossen sind.

Hinter dem analytischen Teil befindet sich eine 2. Quecksilberdiffusionspumpe, die mit einer Vorvakuum Pumpe verbunden ist. Eine zweite Vor-

vakuumpumpe dient zur Bedienung der Quecksilberventile und des McLeod-Manometers.

Zur Durchführung der Analysen wird die Apparatur nach dem Beladen des Aufsatzes evakuiert und bei 10^{-3} Torr die Induktionsheizung eingeschaltet. Die Temperatur darf nur langsam erhöht werden, um ein Auswerfen des Graphitpulvers aus dem (2. größeren) Ofen durch entweichende Gase zu vermeiden. Die zur Entgasung notwendige Temperatur von 2200°C muß bis zum Erreichen eines geringen und gleichbleibenden Blindwertes gehalten werden. Die Blindprobe wird bei Entgasungstemperatur des Untersuchungsmaterials, im Falle des Urans bei 1850°C , durchgeführt. Beim ersten, kleineren Ofen erhielten wir einen Blindwert von $0.003 \dots 0.004$ ml in 10 Minuten, beim zweiten, größeren von 0.02 ml in 30 Min. Nach Erreichen des notwendigen Vakuums wird die Temperatur des Ofens auf 1500°C gesenkt und das Platin für das Bad in den Ofen gebracht. Die Menge richtet sich nach Probenzahl und Einwage ($< 30\%$ U im Pt-Bad). Das Platin wird ca. 30 Minuten bei $2100 \dots 2200^{\circ}\text{C}$ entgast, worauf die 1. Probe eingebracht werden kann. Die Entgasung einer Uran-Probe dauert im 1. Ofen $1.5 \dots 3$ Min, im 2. Ofen bis 20 Minuten. Nach der Entgasung wird der Gesamtdruck des abgepumpten Gases gemessen, das Gas 2 Min. durch Hopkalit geleitet und die CO_2 -Fraktion mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Der Sauerstoffgehalt wird aus dem Druckabfall berechnet. Danach wird der Wasserstoff durch das auf 700°C vorgeheizte Palladiumrohr aus dem System in die Atmosphäre abgepumpt und der Wasserstoffgehalt durch Messung des Druckabfalls ermittelt.

Ein Vergleich von verschiedenen Sauerstoffgehalten von Titanproben mit einer handelsüblichen Apparatur, in der Kupferoxid als Oxydationsmittel verwendet wird, ergab eine gute Übereinstimmung. Die Abweichung der einzelnen Sauerstoffwerte nach beiden Verfahren war bei Gehalten von $0.05-0.1\%$ nicht größer als $\pm 0.01\%$.

Bei unseren Arbeiten stellten wir fest, daß bei längerem Kontakt der extrahierten Gase mit Hopkalit eine Absorption von CO bzw. CO_2 eintritt. Es ist deshalb notwendig, das Gesamtvolumen der extrahierten Gase ohne vorherige Oxydation zu messen.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff in Uran, Uranlegierungen und Uranoxiden

Für die Bestimmung geringer Kohlenstoffgehalte in Uranmetall, Uranlegierungen und Uranoxiden wurde von uns eine potentiometrisch-elektrolytische Methode angewandt, die der von OELSEN [5] für schwer verbrennbare Metalle und Metallegierungen beschriebenen entspricht. Nach diesem Verfahren wird das bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Metallen gebildete Kohlendioxid durch eine sehr verdünnte Barytlauge absorbiert. Enthält die Absorptionslösung Bariumchlorid als Leitsalz und einen kleinen Anteil

Wasserstoffperoxid, so ergibt sich bei kleiner Barytlaugenkonzentration auf Grund der Carbonatbildung eine deutliche Potentialänderung. Der durch Absorption verbrauchte Anteil Barytlauge wird durch elektrolytische Zersetzung von Bariumchlorid erneuert, wobei die Konzentrationsänderung potentiometrisch verfolgt wird. Der C-Gehalt errechnet sich aus der für die Elektrolyse verbrauchten Elektrizitätsmenge.

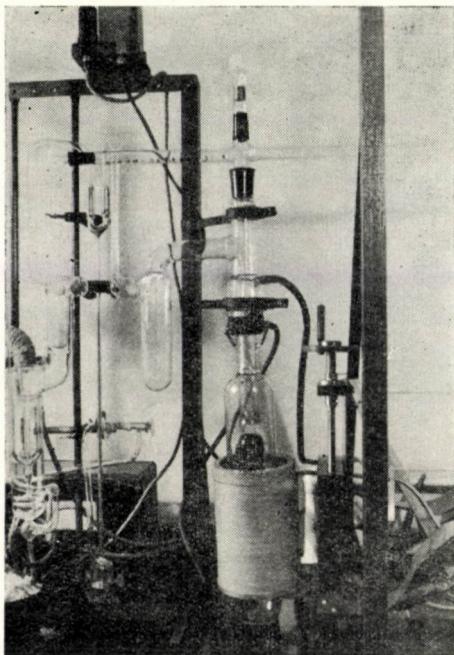


Abb. 3. Extraktionsteil der Vakuum-Heißextraktionsapparatur mit Vakuum-schmelzofen nach WALTER

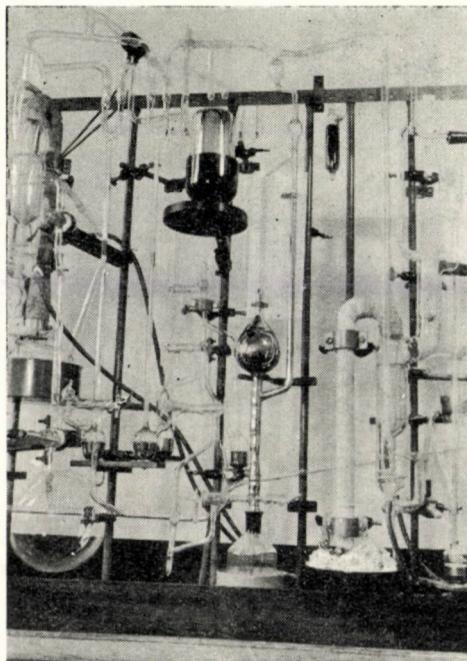


Abb. 4. Analytischer Teil der Vakuum-Heißextraktionsapparatur

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir ein handelsübliches Gerät, das von der Fa. Ströhlein, Düsseldorf, hergestellt wird. Die Verbrennung erfolgt in einem gewöhnlichen Silitstab-Rohröfen. Als Verbrennungsröhre haben sich Pyrolanrohre mit stumpf aufgesetzten Rasothermenden bewährt [6].

Die Verbrennungsgase treten nach Durchgang eines Kontaktofens zur Oxydation evtl. vorhandener geringer Kohlenmonoxidanteile, und einer Chromschwefelsäurevorlage, zur Absorption von Schwefeldioxid, über eine Fritte möglichst kleiner Porenweite in ein zylinderförmiges Titriergefäß ein. Durch Magnetrührung bewegen sich die Gasblasen spiralenförmig nach oben. Der Elektrolysenteil ist am unteren Ende, die potentiometrische Meßeinrichtung in der Mitte des Titriergefäßes angebracht. Der Anodenraum des Elektrolysentelles und die Bezugslektrode werden durch eine Glasfritte von

der Absorptionslösung getrennt. Zur Vermeidung einer Diffusion des sauren Elektrolyten des Anodenraumes in die alkalische Absorptionslösung wurde die Fritte des Anodenraumes von uns zusätzlich mit einer dünnen Kollodiumhaut überzogen. Erst hierdurch konnten wir eine konstante Potentialeinstellung erreichen.



Abb. 5. Kohlenstoffbestimmungsapparat nach OELSEN—ABRESCH

Die Verbrennung der Uran- und Uranlegierungsspäne erfolgt äußerst heftig. Dies bedingt, daß in einer relativ kleinen Zeiteinheit der größte Teil des vorliegenden Kohlenstoffs als Kohlendioxid dem Absorptionsgefäß zugeführt wird. Der für die Absorption des Kohlendioxids erforderliche Anteil Bariumhydroxid muß deshalb bereits zu Beginn des Kohlendioxideintritts in Lösung vorhanden sein. Da aber in stärker alkalischen Lösungen die Empfindlichkeit der Meßanzeige geringer wird, wurde ein Ausgangspotential günstiger Empfindlichkeit bei weitgehender Alkalität gewählt und die Alkalität der Barytlauge noch vor Eintritt des Kohlendioxides in die Absorptionslösung durch Vorerzeugung von Barytlauge erhöht. Gemessen gegen eine ges. Kalomel-elektrode betrug das Ausgangspotential 390...400 mV. Die Verbrennung der Uranproben wurde ohne Zuschlag bei etwa 1100° C durchgeführt. Wir erzielten nach der angegebenen Arbeitsweise die in Tab. I vorgelegten Ergebnisse.

Die errechneten Standardabweichungen zeigen, daß die potentiometrische-elektrolytische Kohlenstoffbestimmungsmethode auch zur Bestimmung geringer Kohlenstoffgehalte im Sauerstoffstrom heftig verbrennender Metalle, insbesondere Uranmetall und Uranlegierungen, bei guter Genauigkeit eingesetzt werden kann. Durch geeignete Arbeitsweise können Fehlergebnisse durch die plötzliche Kohlendioxidanlieferung vermieden werden, Verschmutzungen

Tabelle I

Ergebnisse zur potentiometrisch-elektrolytischen C-Bestimmung

Probematerial	ermittelter C-Gehalt (Mittelwerte) %	Standardabweichung % C
U-Zr-Probe 1	0.026	± 0.003
U-Zr-Probe 2	0.010	± 0.0016
Uranmetallspäne . . .	0.1086	± 0.0035
Uranoxyd	0.0135	± 0.0021

des Laborraumes mit Uranoxid sind nicht möglich, da die Apparatur in sich geschlossen ist. Bei der Verbrennung von Uranoxid mit Kupferoxid als Zuschlag ist durch günstige Schlackenbildung auch beim Entfernen des Verbrennungsschiffchens aus dem Ofen keine Verseuchungsgefahr mit Uranoxid gegeben.

Zur Bestimmung metallischer Verunreinigungen in uranhaltigen Materialien

Bei der Bestimmung von metallischen Verunreinigungen wurde im allgemeinen eine Isolierung der zu bestimmenden Verunreinigungen angestrebt. Hierfür erschienen Extraktionsmethoden besonders geeignet.

Für Blei, Zink und Kupfer wird nach der Methode der direkten extraktiven Titration mit Dithizon gearbeitet [7].

Bei der Bestimmung von Blei sind wir von der gewöhnlich vorgeschlagenen Methode der Bleiabtrennung mit Dithizon aus ammoniakalischer Citrat-Cyanid-Lösung abgegangen. Wir entfernen das Uran durch zweimalige Extraktion mit einem Gemisch von n-Tributylphosphat-Äther (1 : 1) aus 5-nalsalpetersaurer Lösung. Dieser Weg schien uns günstiger wegen der einfacheren Durchführbarkeit. Außerdem treten im Gegensatz zu den üblichen Verfahren praktisch keine Bleiverluste auf. Nach der Abtrennung des Urans wird das Blei in der wäßrigen Phase durch extractive Titration bestimmt. 20 μg Blei konnten mit einer Abweichung von $\pm 3\%$ in Lösungen mit 1 g Uran bestimmt werden.

Die Abtrennung des Urans für die Zinkbestimmung mit TBP-Äther brachte gegenüber der normalen Arbeitsweise keine Vorteile. Zur Zinkbestimmung wird deshalb das Zink durch Extraktion mit einer starken Dithizonlösung in Gegenwart von Citrat in ammoniakalischer Lösung vom Uran abgetrennt. Die Reextraktion erfolgt mittels verdünnter Salzsäure. Die Zinklösung wird bei pH 6.0...6.3 in Gegenwart von Natriumthiosulfat mit Dithizon titriert.

Die Bestimmung von Kupfer wird bei pH 2 mit Dithizon in Gegenwart des gesamten Urans ausgeführt.

Chromverunreinigungen in Uran werden in schwefelsaurer Lösung nach vorheriger Abtrennung des Urans als Rhodanid mit TBP-Äther mit Diphenylcarbazid [8] bestimmt. Der besondere Vorteil des Verfahrens ist die gleichzeitige Abtrennung von Eisenverunreinigungen, die in dem uns vorliegenden Material bedingt durch die technische Bearbeitung auftraten. Von 4 mg Eisen verbleiben nach der Extraktion nur noch 10 μg Eisen in der wäßrigen Phase. Diese geringen Gehalte an Eisen wirken sich nicht störend auf die Chrombestimmung aus.

Zur Oxidation des dreiwertigen Chroms wird Kaliumpermanganat verwendet, da sich bei der Oxidation des Chroms mit Silbernitrat und Ammonpersulfat Trübungen nach Zugabe des Diphenylcarbazids zur Meßlösung ergaben. Diese Trübungen sind auf Spuren unzersetzten Rhodanids zurückzuführen.

Die Abtrennung von Uran und Eisen als Rhodanid wird durch zweimalige Extraktion mit 15 ml TBP-Äther (1 : 1) in 0.5 n Schwefelsäure vorgenommen und die organischen Auszüge einmal mit rhodanidhaltiger 0.5 n Schwefelsäure ausgewaschen.

8 μg Chrom konnten z. B. nach der angegebenen Arbeitsweise mit einer Abweichung von $\pm 1 \mu\text{g}$ Chrom bestimmt werden.

Für die *Aluminiumbestimmung* in Uranproben mit Aluminon ist ebenfalls die Abwesenheit von Eisenionen erforderlich [9], da sowohl Eisenhydroxid als auch Aluminiumhydroxid einen rötlichen Farblack bilden. Durch die Anwendung von Thioglykolsäure, welche dreiwertige zu zweiwertigen Eisenionen reduziert, kann die Beeinflussung der Aluminiumbestimmung durch Eisenverunreinigungen in gewissem Umfange vermieden werden. Für Aluminiumbestimmungen bei Gegenwart von Uran wurde bisher, soweit uns bekannt ist, auf eine Anwendung von Thioglykolsäure verzichtet, da im günstigsten Farblackbildungsbereich von Aluminium mit Aluminon bei pH 5.3 die Thioglykolsäure mit Uran-VI-Ionen eine rötliche Komplexverbindung bildet. Bei größeren pH-Werten als 5.6...5.8 ist aber die rötliche Komplexverbindung von Uran-VI-Ionen mit Thioglykolsäure in ammoncarbonathaltiger Lösung nicht mehr beständig, so daß wir durch eine geeignete Arbeitsweise auch Aluminiumbestimmungen bei Gegenwart von Uran und Eisenverunreinigungen ausführen konnten. Die Ausbildung des roten Farblackes von Aluminium mit Aluminon wurde bei Gegenwart von Thioglykolsäure und Gelatine als Schutzkolloid in ammonazetatgepufferter ammoncarbonathaltiger Lösung bei $\text{pH } 5.3 \pm 0.2$ durch fünfminütiges Erhitzen im kochenden Wasserbad ausgeführt und die störende rötliche Färbung der Uranylionen mit Thioglykolsäure nach der Farbausbildung durch Zugabe gesättigter Ammoncarbonatlösung bis zum pH-Wert 6 beseitigt. Die Färbung der Uran-VI-Ionen mit Thioglykolsäure kann weiterhin sehr günstig für die Einstellung des pH-Wertes vor der Farbausbildung benutzt werden, indem gesättigte Ammoncarbonatlösung bis zum Verschwinden der rötlichen Färbung zugegeben und der angegebene pH-

Bereich durch Zugabe von Aluminonpufferlösung eingestellt wird. Angaben über die Wirkung von Thioglykolsäure bei Gegenwart von verschiedenen Eisengehalten und 0.2 g Uran sind aus Tabelle II ersichtlich.

Tabelle II

Einfluß der Thioglykolsäure auf die Al-Bestimmung im Uran bei Gegenwart von Eisen

Eisengehalt in 100 ml 0.2 %iger U-Lösung μg	Extinktion	
	mit Thioglykolsäure	ohne Thioglykolsäure
50	0.181	0.005
100	0.328	0.000
200	0.478	0.000
500	1.118	0.003

Die Extinktionswerte wurden in einer 1 cm Küvette mit dem Zeiß-Spektralphotometer bei 525 $m\mu$ gemessen. Die Thioglykolsäurekonzentration betrug 0.08%. Die Aluminiumbestimmungen wurden im Bereich von 10–40 μg Al ausgeführt. Die errechnete ungünstigste Standardabweichung beträgt bei 10 $\mu\text{g} \pm 1.1 \mu\text{g}$ Al.

Zur Bestimmung von Eisen- und Nickelverunreinigungen in Uran-Silicium-Legierungen wurde das Silicium durch Abrauchen mit Schwefelsäure-Flußsäure vor der eigentlichen Bestimmung entfernt. Die Bestimmung des Eisens wird spektralphotometrisch mit *a,a'*-Dipyridyl in weinsäurehaltiger Lösung bei pH 5 ausgeführt. *a,a'*-Dipyridyl zeigt im Vergleich zu o-Phenanthrolin eine etwas geringere Anfälligkeit gegenüber Fluoridspuren. Die Bestimmung des Nickels wird spektralphotometrisch mit Dimethylglyoxim nach vorheriger Abtrennung des Dimethylglyoximkomplexes in bekannter Weise vorgenommen.

Zur Bestimmung von Legierungskomponenten in Uran-Legierungen

Die Bestimmung der angeführten Verunreinigungen wurde im wesentlichen in Uran—Zirkon- und Uran—Silicium-Legierungen ausgeführt. Die Bestimmung der Legierungselemente selbst wird wie folgt vorgenommen.

Die Bestimmung von Zirkonium in Uran—Zirkon-Legierungen mit einem Zirkoniumgehalt von 1–3% ist sowohl mit Mandelsäure als auch mit Phenylarsonsäure nach vorheriger Abtrennung des Zirkoniums vom Uran mit Kupferon durchgeführt worden. Nach beiden Methoden wurden gleich gute Ergebnisse erhalten. Das Zirkoniumkupferon wird im Platintiegel zu Zirkondioxid verglüht, das Zirkondioxid mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und der Schmelzkuchen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt. Für die Mandelsäuerfällung ist das Zirkonium durch Ammoniakfällung von den Sulfaten abzutrennen.

Durch den Kupferronniederschlag wird Uran eingeschlossen. Dies ist bei einer anschließenden Uranbestimmung durch Umfällung zu berücksichtigen.

Die Abweichungen vom theoretischen Zirkoniumgehalt sind bei beiden Verfahren bei einer Einwaage von 2 g Uran und 40 mg Zirkonium nicht größer als $\pm 0.05\%$. Die Fällungen mit Phenylarsonsäure zeigen bedingt durch geringfügig zurückbleibende Arsen trioxidspuren bevorzugt eine positive Tendenz.

Für die Bestimmung des Siliciums in Uran—Silicium-Legierungen mit einem Siliciumgehalt von 3...7% wird das Silicium mit Gelatine in schwefelsaurer Lösung nach einem ätzalkalisch oxydierenden Aufschluß (NaOH—Na₂O₂) gefällt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine Abweichung von $\pm 0.1\%$. Bei saurem Aufschluß treten Si-Verluste auf.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die chemisch-analytische Bestimmung von Verunreinigungen berichtet, die bei der technischen Verarbeitung an sich reiner Kernbrennstoffe (Uran, Uranoxid) und bei Herstellung von Uranlegierungen in die betreffenden Materialien gelangen können. Hierbei handelt es sich um Sauerstoff, Kohlenstoff und eine Reihe von metallischen Elementen, wie Kupfer, Eisen, Aluminium, Nickel, Zink u. a.

Die Sauerstoffbestimmung erfolgt nach dem Prinzip der Heißextraktion. Kohlenstoff wird elektrolytisch-potentiometrisch bestimmt, während für die Bestimmung metallischer Elemente fotometrische bzw. kolorimetrische Methoden angeführt werden.

Das Bestimmungsprinzip, die verwendete Apparatur sowie Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden werden angegeben. Abschließend wird auf die Bestimmung von Legierungselementen (Silicium, Zirkonium) eingegangen.

LITERATUR

1. BOOTH, E., BRYANT, F. I., PARKER, A.: *Analyst* **82**, 50 (1957).
2. GREGORY, I. N., MAPPER, D.: *Analyst* **78**, 414 (1953); **80** 225, 230 (1955).
3. TUROWTZEWA, Z. M., LITWINOWA, H. F., MICHALOWA, G. B., NOSKOW, A. C., CHALITOW, P. SCH.: *J. Analit. Chimii* **12**, 208 (1957)
4. WALTER, D. Y.: *Anal. Chem.* **22**, 297 (1950); nach TUROWTZEWA, C. M., KUNIN, L. L.: *Gasanalyse in Metallen* (russisch) (Akademie d. Wissenschaften, UdSSR, Moskau, Leningrad) 1959.
5. OELSEN, W., HAASE, H., GRAUE, G.: *Arch. Eisenhüttenwesen* **22**, 225 (1951).
6. FISCHER: *Inst. f. NE-Metalle Freiberg. Privatmitteilung.*
7. IWANTSCHIEFF, G.: *Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse* (Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr.) 1958.
8. SANDELL, E. B.: *Kolorimetrische Bestimmungen von Metallspuren* (engl.) (Interscience Publishers, Inc. New York) 1950.
9. RODDEN, C. I.: *Analytische Chemie des Manhattan Projekts* (engl.) (McGraw Hill Company, Inc. New York) 1950.

Contributions to the Analysis of Nuclear Fission Products

H. E. RÖLLIG, E. TROMMER and A. MINENKO

Summary. An analytical procedure is described for the chemical determination of contaminations which may introduce certain substances (as oxygen, carbon and a number of metals copper, iron, aluminium, nickel, zinc etc.) during the technical processing of originally pure basic, fission products (as uranium, uranium oxide).

The determination of oxygen is based on the principle of hot extraction. Carbon is determined by electrolytic potentiometry, while photometric and colorimetric methods are used, respectively, for the determination of metallic elements.

The fundamental principles of the determinations, the applied apparatus, further the advantages and drawbacks of the various methods are also presented.

Lastly, the determination of alloying elements (Si, Zr) is discussed.

Данные к аналитике веществ расщепления ядра

Х. Э. РЭЛЛИГ, Э. ТРОММЕР и А. МИНЕНКО

Резюме. Авторы обсуждают методы химико-аналитических определений загрязнений (как-то: O, C и целого ряда металлических элементов, меди, железа, алюминия, никеля, цинка и т. п.), попадающих в соответствующие вещества при технической обработке самых по себе чистых исходных веществ расщепления ядра (урана, окиси урана).

Определение кислорода проводят основываясь на принципе горячей экстракции. Углерод определяют электролитически-потенциометрическим путем, а для определения металлических элементов применяют фотометрические, т. е. колориметрические методы.

Детально описывают основной принцип определения, применяемые приборы, а также преимущества и отрицательные стороны отдельных методов. Вконец трактуют определение легирующих элементов (Si, Zr).

H. E. RÖLLIG }
E. TROMMER } Rossendorf bei Dresden, DDR.
A. MINENKO }

ПРИМЕНЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

И. П. АЛИМАРИН и В. И. ФАДЕЕВА

(Институт Геохимии и Аналитической химии Акад. Наук СССР, Москва)

Поступило 3 мая 1961*

В аналитической химии для разделения и определения элементов все более широкое применение находят органические соединения, содержащие мышьяк и фосфор. Они используются как экстрагенты, комплексообразующие вещества, осадители катионов или анионов, или как реагенты для колориметрического анализа. Следует отметить, что до последнего времени основное внимание аналитиков было направлено на синтез и изучение органических реагентов, содержащих арсоногруппу [1, 2, 3, 4, 5] и значительно меньше изучались аналогичные соединения, содержащие в качестве функционально-аналитической группы фосфоновую группу



В этом направлении интересные исследования проведены Ч. Бэнксом [6] и Д. Бэнксом [7, 8].

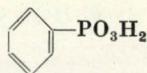
Изучение реагентов этого класса интересно, прежде всего, с теоретической стороны, т. е. выяснение влияния более электроотрицательного элемента фосфора на свойства образующихся нерастворимых или окрашенных соединений, содержащих азо-группу.

В сообщении, которое мы предлагаем вашему вниманию, рассматриваются некоторые новые данные по применению арил-фосфоновых кислот для осаждения и колориметрического определения циркония, тория и скандия.

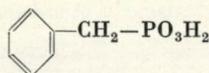
* Доклад, прочитанный на конгрессе по аналитической химии, апреля 1961, г. Будапешт.

Применение арилфосфоновых кислот для гравиметрического определения циркония, тория и скандия

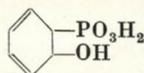
Нами были изучены следующие реактивы:



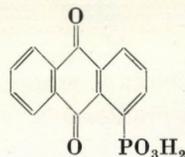
фенилфосфоновая кислота (I)



бензилфосфоновая кислота (II)



о-оксифенилфосфоновая кислота (III)



антрахинон- α -фосфоновая кислота (IV)

Этот ряд соединений позволяет проследить влияние структуры органической молекулы и полярного заместителя на реакционную способность функционально-аналитической группы и свойства органического реагента в целом. Упомянутые кислоты обладают различной константой диссоциации; например:

$C_6H_5PO_3H_2$	$pK_1 = 0.96$	$pK_2 = 6.51$ (6)
$C_6H_5CH_2PO_3H_2$	$pK_1 = 2.69$	$pK_2 = 7.62$
$C_6H_4(OH)PO_3H_2$	$pK_1 = 4.2$	$pK_2 = 7.3$

Все кислоты, кроме антрахинон- α -фосфоновой кислоты, хорошо растворяются в воде. Антрахинон- α -фосфоновая кислота является слабой кислотой и растворяется в буферном растворе ацетата аммония и аммиака при $pH = 4$. Это свойство кислоты снижает ее ценность как аналитического реагента, но в то же время она дает более чувствительные реакции с торием, и скандием, чем другие кислоты (таблица I).

Таблица I

Чувствительность реакций обнаружения Zr, Th и Sc арилфосфоновыми кислотами

Реактив	Открываемый минимум, $\gamma/мл$		
	Zr	Th	Sc
$C_6H_5PO_3H_2$	20	23	15
$C_6H_4(OH)PO_3H_2$	12	12	8
$C_{14}H_7O_2PO_3H_2$		6	6

Антрахинон- α -фосфоновая кислота с катионами металлов образует осадки

желтого цвета, а остальные кислоты дают белые хлопьевидные скрытокристаллические осадки.

В таблице II приведены данные по растворимости соединений циркония, тория и скандия.

Таблица II
Растворимость арилфосфонатов Zr, Th, Sc в воде

Реактив	Растворимость, г/л		
	Эг	Th	с
$C_6H_5CH_2PO_3H_2$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5PO_3H_2$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$ *	$3.8 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_4(OH)PO_3H_2$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
$C_{24}HfO_2PO_3H_2$		$1.1 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \cdot 10^{-4}$

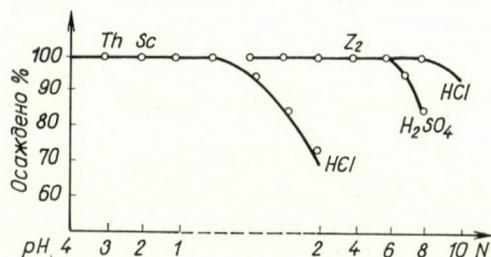


Рис. 1. Влияние концентрации ионов водорода на осаждение арилфосфонатов Zr, Th и Sc

На основании данных химического анализа и термогравиметрического исследования состав осадков может быть выражен следующими формулами $ThR_2 \cdot xH_2O$ и $Sc_2R_3 \cdot xH_2O$. Эти осадки теряют кристаллизационную воду при $120-150^\circ$ и после высушивания могут быть взвешены как безводные соединения.

Осаждение фенилфосфонатов тория и скандия количественно происходит в широком интервале pH (рис. 1), однако наилучшие результаты для Sc получаются при осаждении в интервале $pH = 1-0.3$. Если осаждение производить при более высоком pH, то вследствие гидролиза образуются полимерные ионы скандия [9] и тогда осадки не имеют постоянного состава и результаты определения получаются пониженными. Цирконий, как видно из рис. 1, осаждается фенилфосфоновой кислотой в сильноокислой среде, но в отличие от тория и скандия осадки циркония не имеют строго определенного состава, который близок к формуле $ZrO(C_6H_5PO_3H)_2 \cdot xH_2O$. Поэтому это соединение не может быть использовано в качестве весовой формы. Для

* Растворимость определена Бэнксом [6].

количественного определения циркония осадок следует прокалывать при 900—1000° и полученный вес пирофосфата циркония следует умножить на эмпирический фактор 0.321 для получения истинного содержания циркония.

Можно было предположить, что завышенные результаты определения циркония при применении теоретического фактора пересчета (0.344) объясняются адсорбцией осадком фенолфосфоновой кислоты, однако, данные химического анализа прокаленных осадков не подтверждают этого (таблица III).

Таблица III

Результаты определения P в прокаленных осадках Zr, Th и Sc

Осадок	Содержание P в %			
	данные анализа			теоретические данные
Zr	21.9;	21.7;	22.0	23.38
Th	14.9;	14.7;	14.4	15.27
Sc	24.1;	24.4;	24.5	24.39

По данным Бэнкса [6] фенолфосфонат тория при прокаливании до 1000—1100° переходит в $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2$ и только при 1200° образуется ThP_2O_4 . Если принять эту точку зрения и считать, что цирконий также образует $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, то результаты совпадают с теоретически рассчитанными; однако рентгеноструктурный анализ прокаленных при 1000° осадков циркония и тория показывает, что образуется только пирофосфат, а не кислые фосфаты как утверждает Бэнкс. Таким образом причина получения повышенных результатов остается не выясненной.

Таблица IV

Определение Zr, Th и Sc арилфосфоновыми кислотами

Реактив	Zr 2н HCl или H_2SO_4		Th pH = 1		Sc pH = 1	
	Взято, мг	Найдено, мг	Взято, мг	Найдено, мг	Взято, мг	Найдено, мг
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$	2.39	2.43	2.89	2.88	4.95	4.85
	4.77	4.76	3.99	4.03	7.24	7.30
	3.70	3.75	5.75	5.80	6.28	6.38
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$	4.74	4.84	66.51*	66.42	5.91	5.90
	7.68	7.60	88.68	87.99	7.24	7.28
	9.15	9.20	44.34	44.77	11.82	11.78
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{PO}_3\text{H}_2$	3.25	3.20	5.11	5.02	2.01	2.07
	4.73	4.83	2.79	2.70	2.35	2.30
	2.37	2.30	2.05	2.00	2.30	2.20

Гравиметрическое определение циркония тория и скандия

Результаты количественного определения циркония, тория и скандия арифосфоновыми кислотами приведены в таблице 4.

В 2N HCl или H₂SO₄ фенилфосфоновая кислота не осаждает редкоземельные элементы, а в присутствии перекиси водорода не осаждается титан, это дает возможность определять цирконий в присутствии указанных элементов (таблица V, VI).

Таблица V

Определение циркония в присутствии редкоземельных элементов

Zr: Σ PЗЭ	Взято Zr мг	Найдено Zr мг	Ошибка мг
1 : 10	2.30	2.25	-0.05
	5.10	5.20	+0.10
1 : 50	2.30	2.20	-0.1
	5.10	5.20	+0.1
1 : 100	4.20	4.30	+0.1
	5.10	5.05	-0.05

Таблица VI.

Определение циркония в титан-содержащем сплаве

Фенилфосфоновая кислота	Фениларсоновая кислота
1.50	1.46
1.46	1.43

О-оксифенилфосфоновая кислота образует с Fe(III) растворимое комплексное соединение и это позволяет определять цирконий однократным осаждением в присутствии железа (таблица VII).

Таблица VII

Определение циркония в присутствии железа

Zr:Fe	Взято Zr мг	Найдено Zr мг	Ошибка мг
1 : 10	4.73	4.80	+0.07
	2.37	2.29	-0.08
	5.50	5.55	+0.05
1 : 20	4.73	4.62	-0.11
	2.37	2.43	+0.06
	5.50	5.50	0.00

* Данные приведены из работы Бэнкса [6].

Нами было установлено, что винная и лимонная кислоты не мешают осаждению скандия фенилфосфоновой кислотой при $\text{pH} = 1$ и в то же время эти кислоты препятствуют соосаждению редкоземельных элементов. Полученные результаты определения скандия приведены в таблице VIII.

Таблица VIII

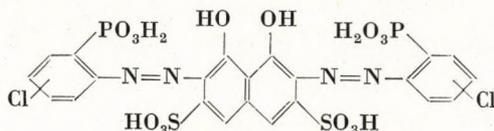
Определение скандия в присутствии редкоземельных элементов

Sc: Σ PЗЭ	Взято Sc мг	Найдено Sc мг	Ошибка мг
1 : 10	5.91	5.94	+0.03
	7.24	7.30	+0.06
	11.12	11.82	0.00
1 : 100	2.95	3.04	+0.09
	5.91	5.91	0.00
	7.24	7.20	-0.04

Применение азопроизводных арилфосфоновых кислот для колориметрического определения тория и скандия

В аналитической химии для колориметрического определения редких элементов широко применяются азопроизводные арсоновых кислот: арсеназо-1 [10], арсеназо-II [11], арсеназо-III [12]. В этом направлении интересные исследования проведены Кузнецовым [13, 14].

Нами была изучена 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-2,7-биск(< I'-азо-1 >)-2-хлор-фенилфосфоновая кислота или «фосфоназо-III» [15]



Этот реагент темно-красный, почти черный порошок хорошо растворим в воде. Водный раствор окрашен в фиолетовый цвет, $1.3 \cdot 10^{-5}$ молярный раствор имеет $\text{pH} = 4.2$. В концентрированной соляной кислоте реактив окрашивается в зеленый цвет, в щелочных растворах в синий. На рис. 2 приведены кривые оптической плотности водного раствора реактива. В слабых кислых растворах реагент дает отчетливые контрастные реакции с Zr, Th, Ti, Nb, Sc, H PЗЭ, Bi, UO^2 . Переход окраски из фиолетового до синего и зеленого. Кривые светопоглощения фосфоназо-III и его комплексов с торием и скандием изображены на рис. 3; для сравнения даны кривые светопоглощения арсеназо-III с торием и скандием (рис. 3а). Видно, что максимум светопоглощения комплексов сдвинут в сторону длинных волн λ_{max}

реактива 550 $m\mu$; комплекса тория $\lambda'_{\max} = 6.32 m\mu$; $\lambda''_{\max} = 684 m\mu$; комплекса скандия $\lambda'_{\max} = 631 m\mu$; $\lambda''_{\max} = 682 m\mu$.

Максимальное развитие окраски комплекса Th-фосфозадо III наблюдается при рН = 1—2; Sc-фосфозадо III рН = 3—4 (рис. 4). Окраска ком-

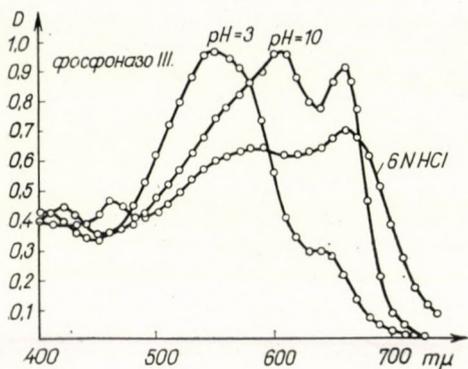


Рис. 2. Кривые светопоглощения фосфозадо-III

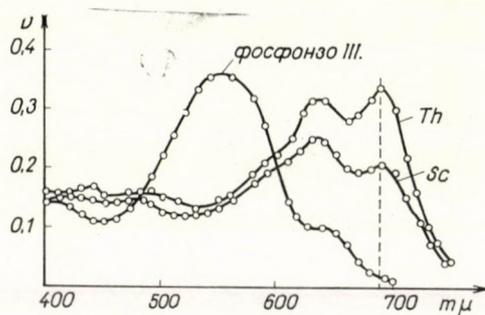


Рис. 3. Кривые светопоглощения фосфозадо III и комплексов ThSc

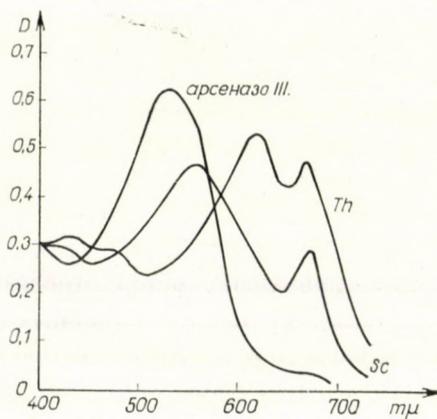


Рис. 3а. Кривые светопоглощения арсеназо III и комплексов Th и Sc (рН=1)

плекса тория развивается даже в 6N соляной кислоте, но в этих условиях резко возрастает оптическая плотность реактива, и чувствительность реакции понижается. Для повышения избирательности, реакции определение тория можно проводить в 2N соляной кислоте. В солянокислых растворах выше 6N HCl наблюдается образование коллоидных растворов, которые дают отчетливый эффект Тиндаля. Для скандия образование коллоидных растворов и выпадение осадка происходит уже в 2N соляной кислоте. Арсеназо-III с скандием образует комплексное соединение устойчивое только

при $\text{pH} = 1-5$, выше $\text{pH} = 0$ выпадает осадок. Цирконий с фосфоназо-III образуется комплексное соединение синего цвета. Для стабилизации окраски необходимо добавлять раствор желатины, также как и в случае реакции с арсеназо-III [16].

Окраска комплексных соединений скандия и тория устойчива в течение 20 часов. Оптимальная λ при определении тория $690 \text{ м}\mu$, скандия 680

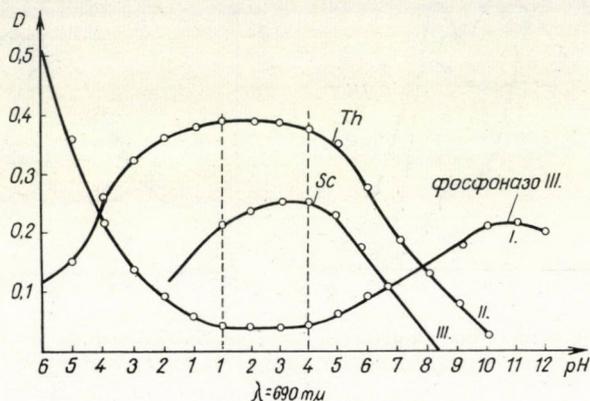


Рис. 4. Изменение оптической плотности раствора фосфоназо-III и комплексов Th и Sc в зависимости от pH

$\text{м}\mu$. Для данных длин волн были вычислены молярные коэффициенты погашения фосфоназо-III $\epsilon_{680} = 2450$, $\epsilon_{690} = 1405$. В пределах $\text{pH} 2-3$ молярный коэффициент погашения реактива практически не меняется. Для вычисления молярных коэффициентов погашения комплексных соединений тория и скандия необходимо было определить состав этих соединений.

Для этой цели были применены метод отношений тангенсов углов наклона Харвей и Маннинга [17] и метод молярных отношений. В методе молярных отношений растворы для измерения готовились так, чтобы концентрация фосфоназо-III оставалась постоянной и равной $1,53 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, а концентрация тория и скандия изменялась. Измерения оптической плотности проводились через 30 мин, при $\text{pH} = 2$ для Th и $\text{pH} = 3$ для Sc, в кювете 10 мм, $\lambda = 690 \text{ м}\mu$, относительно воды. Результаты представлены на рис. 5.

В методе Харвей и Маннинг измерения проводились аналогично (рис. 6). Первая серия растворов готовилась с постоянной концентрацией реактива, взятом 10-кратном избытке и переменной концентрацией элемента для Th (I) от $0,8 \cdot 10^{-5} - 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; для Sc (II) $0,9 \cdot 10^{-5} - 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Вторая серия растворов с постоянной 10-кратной избыточной концентрацией элемента и переменной концентрацией реактива от $0,8 \cdot 10^{-5}$ до $7,8 \cdot 10^{-5}$ (Ia и IIa). Отношение тангенсов углов наклона для тория-фосфоназо III

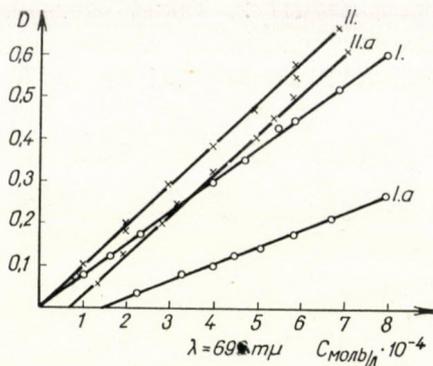


Рис. 5. Диаграмма для определения координационного числа I и Ia — комплекс Sc-фосфоназо III; II и IIa — комплекс Th-фосфоназо III

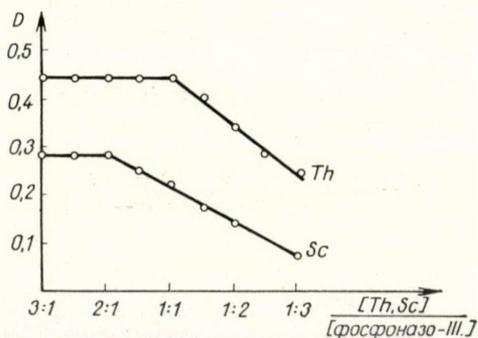


Рис. 6. Изменение оптической плотности в системе Th-фосфоназо III и Sc-фосфоназо-III при изменении молярных отношений компонентов

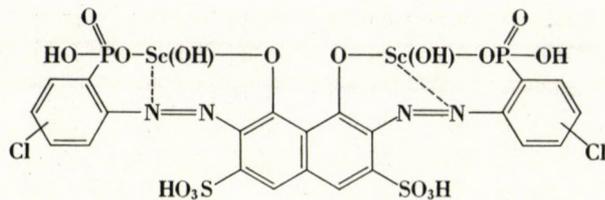


Рис. 7а. Комплексное соединение Sc-фосфоназо III

равно, для скандия-фосфоза-III 2. Таким образом, результаты опытов указывают на образование комплекса с соотношением для тория-фосфоза-III = 1:1, скандия-фосфоза-III = 2:1 (рис. 7). Молярные коэффици-

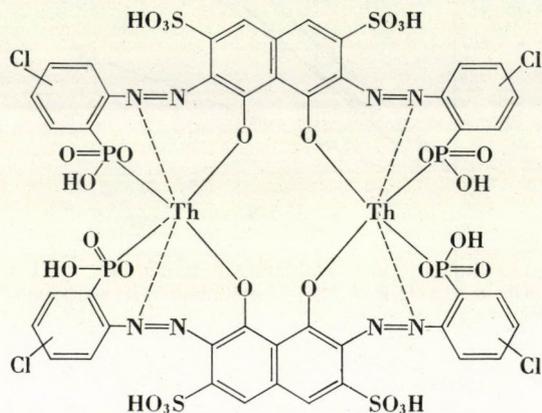


Рис. 7b. Комплексное соединение Th-фосфоза III

циенты погашения комплексных соединений были вычислены по методу Комара [18]

$$\varepsilon = \frac{1}{e} \left[\frac{D_i}{C_i} + B \cdot \frac{D_i - \mu D_k}{C_i(\mu - B)} \right]$$

Для этого были использованы результаты измерений оптической плотности растворов комплексов при стехиометрическом соотношении, приведенные в таблице IX.

Таблица IX

Определение молярного коэффициента погашения

Комплекс тория $\lambda = 690$					Комплекс скандия $\lambda = 680$				
D_i	D_k	$C_i \cdot 10^{-6}$	$C_k \cdot 10^{-6}$	ε	D_i	D_k	$C_i \cdot 10^{-6}$	$C_k \cdot 10^{-6}$	ε
0.360	0.185	12.4	6.2	27,171	0.170	0.086	17.74	8.87	9174
0.525	0.268	18.6	9.3	26,818	0.502	0.170	53.22	17.74	9112
0.780	0.268	27.9	9.3	26,803	0.502	0.252	53.22	26.61	9147
0.390	0.135	13.9	4.6	26,547	0.585	0.170	62.09	17.74	9132
0.325	0.185	18.6	6.2	26,140	0.252	0.086	26.61	8.87	9003

Ср $\varepsilon = 26695$

Ср $\varepsilon = 9113$

Присутствие сульфат-ионов и небольших концентраций фосфат-ионов не влияет на интенсивность окраски комплексов.

Авторы приносят искреннюю благодарность профессору А. М. Лукину и И. Д. Калининой [19, 20] за любезное представление нам синтезированных ими реактивов: оксифенилфосфоновой, антрахинон- α -фосфоновой кислот и фосфоназо-III.

РЕЗЮМЕ

Для гравиметрического определения циркония, тория и скандия предложены арилфосфоновые кислоты: $C_6H_5PO_3H_2$; $C_6H_5CH_2PO_3H_2$; $C_6H_4(OH)PO_3H_2$; $C_{14}H_7O_2PO_3H_2$. Установлено, что чувствительность реакций, а также растворимость соединений с элементами связаны со структурой арилфосфоновых кислот. Состав осадков соответствует формулам $ZrOR_2 \cdot xH_2O$, $ThR_2 \cdot xH_2O$ и $Sc_2R_3 \cdot xH_2O$. При количественном определении осадки тория и скандия высушивают при 120–150° и взвешивают в виде ThR_2 и Sc_2R_3 ; в случае циркония прокаливают при 900–1000° и полученный вес умножают на эмпирический фактор 0.321 при пересчете на цирконий. Приведены примеры количественного определения циркония, тория и скандия и отделения их от других элементов.

Исследованы комплексные соединения тория и скандия с фосфоназо-III. Максимальное развитие окраски для комплекса тория наблюдается при pH = 1–2; для скандия при pH = 3–4. Стехиометрическое соотношение тория и фосфоназо-III равно 1:1, скандия и фосфоназо-III 2:1; $\epsilon_{Th-ф. III} = 26695$; $\epsilon_{Sc-ф. III} = 9113$.

ЛИТЕРАТУРА

1. RETSCH, R.: *Mikrochim. Acta* **1960**, 539.
2. Алимарин И. П., Медведева О. А.: Заводск. лабор. **11**, 254 (1945).
3. Портнов, А. И.: *Ж. общ. химии* **18**, 594 (1948).
4. Кауфман, Д.: *Ж. прикл. химии* **10**, 1648 (1937).
5. Кузнецов, В. И.: *Ж. общ. химии* **14**, 897 (1944).
6. BANKS, C., DAVIS, R.: *Analyt. Chim. Acta* **12**, 418 (1955).
7. BANKS, J., PENNEL, J., SKOOG, D.: *Anal. Chem.*, **29**, 113 (1957).
8. BANKS, J., SKOOG, D.: *Anal. Chem.* **29**, 109 (1957).
9. KILPATRICK, M., ROKRAS, L.: *J. Electrochem. Soc.* **100**, 85 (1953).
10. Кутейников, А. Ф.: Заводск. лабор. **24**, 1050 (1958).
11. Кузнецов, В. И.: *Ж. аналит. химии* **14**, 7 (1959).
12. Саввин, С. Б.: *ДАН СССР* **127**, 1231 (1959).
13. Кузнецов, В. И.: *ДАН СССР* **31**, 895 (1941).
14. Кузнецов, В. И., Саввин, С. Б.: *Радиохимия* **2**, 682 (1960).
15. Лукин, А. М., Калинина, И. Д.: Заводск. лаборатория, **27**, 239 (1961).
16. Горюмина, В. Г., Романова, Е. В.: Заводск. лабор. **26**, 415 (1960).
17. HARVEY, A., MANNING, D.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4489 (1950).
18. Комарь, Н. П.: Труды Н-и инст. химии и хим. ф-та ХГУ, **8**, 51 (1951).
19. Лукин, А. М., Калинина, И. Д.: *Ж. общей хим.* **30**, 1594 (1960).
20. Лукин, А. М., Петрова, Г. С.: *Ж. общей хим.* **27**, 2178 (1957).

Use of Aromatic Phosphonic Acids for the Determination of Rare Elements

I. P. ALIMARIN and W. I. FADEEVA

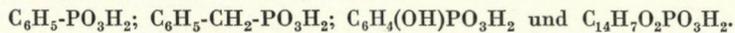
Summary. For the gravimetric determination of Zr, Th and Sc, and for their separation from other elements, the use of the following arylphosphonic acids is suggested: $C_6H_5-PO_3H_2$; $C_6H_5-CH_2-PO_3H_2$; $C_6H_4(OH)PO_3H_2$ and $C_{14}H_7O_2PO_3H_2$.

The composition and the light absorption of the Th and Sc complexes of phosphonazo-3 [1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid-2,7-bis(1'-azo-1)-2-chlorophenyl-phosphonic acid] at various pH values.

Anwendung aromatischer Phosphonsäuren zur Bestimmung seltener Elemente

I. P. ALIMARIN und FADEEVA, V. I.

Zusammenfassung. Zur gravimetrischen Bestimmung von Zr, Th und Sc, ferner zu ihrer Abtrennung von anderen Elementen werden folgende Arylphosphonsäuren vorgeschlagen:



Die Zusammensetzung und Lichtabsorption der mit Th und Sc gebildeten Komplexe des Phosphonazo-III [1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure-2,7-bis (1'-azo-1)-2-chlorphenylphosphonsäure] wurde bei verschiedenen pH-Werten ermittelt.

I. P. ALIMARIN }
V. I. FADEEVA } Moskva, Bogorodskii val. d. 3.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ

Д. И. РЯБЧИКОВ

(Институт геохимии и аналитической химии Акад. Наук СССР, Москва)

Поступило 3. мая 1961*

В связи с все возрастающим использованием рения в новых областях современной техники интерес к этому металлу в последнее время сильно повысился. Проводятся систематические поиски рения в природных материалах и отходах цветной и редкометальной промышленности. Налаживается производство чистого рения и его соединений, а также разнообразных сплавов. Все это предопределило быстрое развитие аналитической химии рения.

Будучи рассеянным элементом, рений не образует собственных минералов, а содержание его в земной коре составляет всего $1 \cdot 10^{-7}$ весовых процента.

Вследствие близости ионных радиусов в четырехвалентном состоянии рения ($0,72 \text{ \AA}$) и молибдена ($0,70 \text{ \AA}$), рений чаще всего концентрируется в молибденовых рудах, где его содержание достигает $10^{-4} - 10^{-3}\%$.

Как в природных материалах, так и промышленных продуктах рений находится в сложной смеси с другими металлами: молибденом, с которым у рения много общих химических свойств, а также никелем, хромом, титаном, вольфрамом и т. д. Отмеченные обстоятельства определяют практическое направление исследований в данной области.

Так как у рения реализуются все его валентные состояния (от Re^{7+} до Re^{1-}) аналитическая химия этого элемента обещает быть особенно интересной и разнообразной как в смысле разработки химических, так и инструментальных методов анализа. Обзор исследований в этой области дан нами в 1959 г. [1].

Наиболее доступным, а поэтому нашедшим широкое распространение оказался фотометрический метод, основанный на возникновении различной окраски комплексных соединений низших валентных форм рения (Re^{5+} и Re^{4+}), с некоторыми аддендами. Соединения пяти и четырехвалентного рения легко фиксируются в водном растворе при восстановлении семивалентного рения различными химическими агентами.

* Доклад, прочитанный на конгрессе по аналитической химии, апреля 1961, г. Будапешт.

Наши исследования по комплексообразованию рения направлены на решение аналитических задач.

Одним из наиболее распространенных является роданидный метод, заключающийся в фотометрировании желтого или красного (в зависимости от количества рения) соединения рения с роданидом. Впервые на эту реакцию обратили внимание И. и В. Ноддак [2]. Колориметрический метод на ее основе в присутствии хлористого олова предложен Гайльман с сотр. [3] для определения малых количеств рения. Эта реакция весьма чувствительна и позволяет определять от 1 до 100 мкг рения в пробе.

Химизм реакции и состав образующегося окрашенного рения роданидного соединения привлекал внимание многих исследователей. Состав соединения различными авторами выражался такими формулами: Библиковой [4] — $\text{ReO}(\text{SCN})_3$, Друце [5] — $\text{ReO}(\text{SCN})_4$, Тараян и сотр. [7] — $\text{Re}(\text{SCN})_4$. Впервые на комплексный характер ренийроданидного соединения указал Рябчиков [6], выразив его формулой $\text{K} [\text{ReO}(\text{SeN})_4]$.

Однако, экспериментально это нами совместно с Лазаревым [8] было показано на основании отношения окрашенной формы соединения к ионам. Было установлено, что образующееся при восстановлении перрената в кислой среде, окрашенное соединение не задерживается катионитом в H-форме, и наоборот, полностью поглощается анионитом в Cl-форме. Этим доказывался анионный характер соединения. Фотометрическим методом было показано, что максимум оптической плотности приходится на соотношение $\text{HReO}_4:\text{KSCN} = 1:4$. Допуская, что рений в ренийроданидном комплексе пятивалентен для него предположительно были даны формулы $\text{K} [\text{ReO}(\text{SCN})_4]$ или $\text{K}_3 [\text{ReO}^2(\text{SCN})_4]$. Все же это не решало окончательно вопроса о составе комплексного соединения рения с роданидом и валентного состояния в нем рения. Поэтому в дальнейшем совместно с Заринским и Назаренко [9] было выполнено дополнительное исследование.

Для изучения реакции с роданидом использовались солянокислые растворы пятивалентного рения, полученного методом электролитического восстановления. Исследование проводилось в 2N HCl в герметической ячейке, через которую пропускался ток очищенного азота, что предохраняло рений от окисления. В соляно-кислом растворе образование ренийроданидного комплекса происходит при концентрации пятивалентного рения 0,03 M в молярном растворе по роданиду, чему соответствует максимум спектра поглощения при 420 μm — рис. 1.

В этих условиях интенсивность окраски раствора содержащего Re^V и роданид (кривая 1) даже несколько больше той, которую дает Re^{VII} в растворе той же концентрации в присутствии роданида и SnCl_2 (кривая 2).

Изменение окраски рений роданидного комплекса во времени в растворе с различной первоначальной концентрацией роданида показано на рис. 2 и 3. При недостаточной концентрации роданида (0,2 M) происходит гидро-

лиз окрашенного комплекса со временем. Характерный максимум для ренийроданидного комплекса при 420 м μ (кривая 3 и, постепенно переходит в другой при 350 м μ (кривая 3 и 4). 4). При концентрации роданида 0,4 μ (кривая 3) гидролиз проявляется в меньшей степени. Интенсивность окраски комплекса, полученного восстановлением SnCl₂ семивалент-

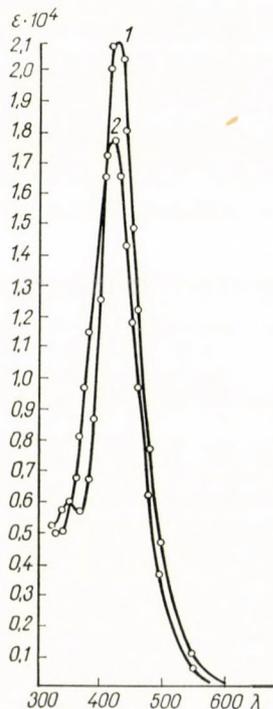


Рис. 1.

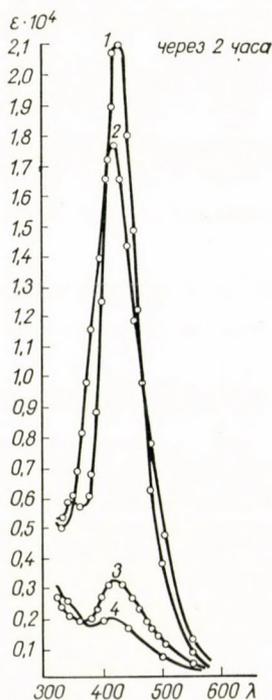


Рис. 2.

ного рения при взаимодействии с роданидом в солянокислой среде, сохраняется только впервые несколько часов, а затем постепенно слабеет, и через 20 часов максимум сдвигается в сторону более коротких волн до 380 м μ , рис. 4 (кривая 2).

Уменьшение окраски, возможно, является следствием нескольких причин. Во-первых за счет гидролиза комплексного ренийроданидного соединения, чему может способствовать, по-видимому, эффект транс-влияния, в результате чего ослабленные по диагонали ионы родана легко замещаются молекулами воды с образованием в этом случае нового соединения предположительного состава $K [ReO_2(SCN)_2(H_2O)_2]$. С другой стороны, вероятно, находящегося в избытке в растворе двухвалентное олово производит даль-

нейшее восстановление рения от Re^{V} до Re^{IV} . Скорее всего оба эти процесса приводят к уменьшению окраски.

В этой связи интересно отметить, что если к соляно-кислomu раствору электролитически восстановленному пятивалентному рению добавить SnCl_2 и роданид, то окрашенный роданидный комплекс не образуется. Следова-

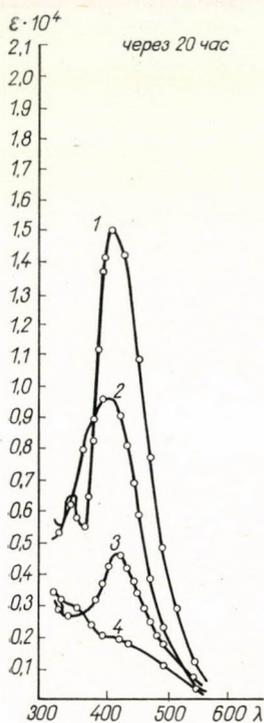


Рис. 3.

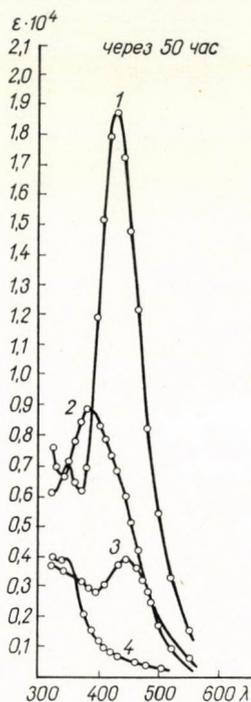


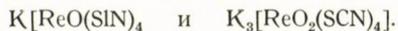
Рис. 4.

тельно происходит восстановление Re^{V} до Re^{IV} , с чем приходится считаться при практическом использовании роданидной реакции для количественного определения рения.

Методом электромиграции для ренийроданидного комплекса было показано, что окрашенный ион переходит в анодное пространство, а следовательно, является анионом, что подтверждает ранее полученный результат на ионообменных смолах.

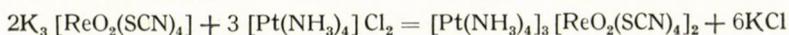
Однако эти последние результаты решали только вопрос о типе соединения и валентном состоянии рения в нем. Вопрос же о его составе оставался открытым, т. к. при наличии в соединении пятивалентного рения

четырёх групп SCN^- , как уже указывалось, комплекс может быть выражен двумя формулами:



Выбор между ними мог быть решен непосредственным установлением состава соединения. Ввиду того, что такое соединение образуется лишь при наличии избытка роданида выделение его из раствора представляло существенные трудности. Для этой цели совместно с Назаренко был найден необходимый осадитель — соль Рейзе I.

При взаимодействии раствора этой соли с рений-роданидным комплексом, полученным из электролитически восстановленного рения, образуется труднорастворимый, мелкокристаллический осадок почти черного цвета. Для каждой из предполагаемых форм реакция может быть выражена соответственно уравнением:



Согласно данным анализа, выделенное сложномолекулярное соединение соответствует формуле



в состав которого входит анион



образующийся при взаимодействии пентавалентного рения с роданидом.

Приняв во внимание полученные данные о составе окрашенного комплексного соединения и валентного состояния в нем рения реакцию его образования можно написать так:

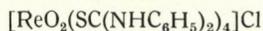


Исходя из теории хромофорного действия нами совместного с Лазаревым изучено отношение низших валентных форм рения к ряду органических реагентов [8], наиболее интересный результат был получен при взаимодействии перрената с дифенилтиомочевинной, тиомочевинной и тиосемикарбазидом в солянокислой среде в присутствии восстановителей SnCl_2 или TiCl_3 .

В солянокислой или сернокислой среде перренат со спиртовым раствором дифенилтиомочевинной в присутствии восстановителей образует слабоокрашенный труднорастворимый в воде остаток. Интересно что в аналогичных условиях молибден осадка не образует. Комплексообразующие вещества: плавиковая, винная, щавелевая, лимонная кислоты не мешают образованию рений-дифенилтиомочевинного комплекса. Последний рас-

творим в диэтиловом эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, изоамиловом спирте.

Согласно данным анализа состав комплексного соединения рения с дифенилтиомочевинной выражается формулой



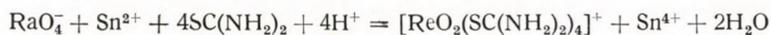
Это соединение может быть использовано в аналитических целях. Осадок промытый 2N HCl и высушенный до постоянного веса в вакуум-эксикаторе может служить весовой формой. С другой стороны после его растворения в слабом растворе щелочи или аммиака рений может быть определен роданидным методом.

При аналогичных условиях тиомочевина и тиосемикарбазид дают с перренатом растворимые в воде желтые комплексные соединения. Детально был исследован процесс взаимодействия тиомочевинной с перренатом. Максимум оптической плотности приходится при следующем соотношении продуктов реакции:



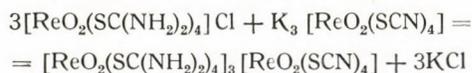
Испытание окрашенного соединения с катионитом в водородной форме и анионитом в хлор-форме показало, что оно проходит через слой анионита, но полностью задерживается катионитом. Это с несомненностью доказывает катионный характер соединения.

На основании полученных данных реакция продуктов взаимодействия выражается уравнением:



В комплексных соединениях с дифенилтиомочевинной и тиомочевинной рений находится в пятивалентном состоянии так же как в роданидном комплексном соединении. В обоих случаях радикал ReO_2^- обладает координационным числом равным четырем. По-видимому, родан-ион и тиомочевина связь с ионом пятивалентного рения осуществляют посредством атомов серы.

Дополнительными исследованиями, проведенными совместно с Назаренко, состав комплексного катиона был подтвержден данными анализа полученного сложномолекулярного соединения:



в состав которого входит комплексный катион $[\text{ReO}_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]^+$.

На основе реакции восстановленного рения с тиомочевинной разработан фотометрический метод его определения [10]. Метод применим к объектам с высоким содержанием рения: перренатам, сплавам (титан не мешает определению), крений глиноземным катализатором, содержащих от 5 до

20% рения и многим другим материалам. Чувствительность метода от 10—15 μg Re в 25 мл. Относительная ошибка + 5%.

В лаборатории проводятся исследования по комплексообразованию рения с рядом неорганических и органических веществ.

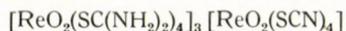
Химизм реакции и состав образующегося окрашенного рений-роданидного комплексного соединения до сих пор оставался невыясненным. На основании наших исследований эта реакция запишется так:



С тиомочевинной рений в аналогичных условиях образует окрашенный в желтый цвет комплекс катионного типа по реакции:



Оба комплекса рения при их взаимодействии и образуют трудно растворимое соединение состава:



Окрашенные комплексные соединения рения получают также с сульфитом и тиосульфатом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябчиков, Д. И.: Современное состояние аналит. химии рения. (Москва) 1959.
2. NODDACH, Y. W.: Z. Anorg. Allg. Chem. **181**, 19, (1929); **215**, 181, (1933).
3. GEILMANN, WRIGGE, F., WEIBKE F.: Z. Anorg. allg. Chem. **208**, 217 (1932); **128**, 495 (1948).
4. Бибилова, В. И.: Редкие металлы **6**, 24 (1935).
5. DRUSE, G. F.: Rec. trav. chim. Pays-Bas, **54**, 334 (1935).
6. Рябчиков, Д. И.: Ж. аналитич. химии **1**, 34 (1952).
7. Тараян, В. М., Овсепян, Е. Н., Экимян, М. Г.: Докл. АН Армянск. СССР **25**, 7 (1957); **27**, 33 (1958).
8. Рябчиков, Д. И., Лазарев, А. И.: Ж. аналит. химии **4**, 228 (1955).
9. Рябчиков, Д. И., Заринский, В. А., Назаренко, И. И.: Ж. неорган. химии **3**, 641, 1961.
10. Малютина, Т. М., Добкина, Б. М., Черников, Ю. А.: Заводск. лабор. **3**, 259 (1960).

Complex Rhenium Compounds and Their Analytical Application

D. Y. RYABCHIKOV

Summary. The composition and the structure of various thiocyanate and thiourea complexes of rhenium were established by accurate physical chemical methods. The examined complexes proved to be suitable for the analytical determination of rhenium.

Komplexverbindungen des Rheniums und ihre analytische Anwendung

D. J. RJABTSCHIKOW

Zusammenfassung. Die Zusammensetzung und Struktur verschiedener Thiocyanat- und Thioharnstoffkomplexe des Rheniums wurden mittels genauer physikalisch-chemischen Methoden ermittelt. Die untersuchten Komplexe erwiesen sich als geeignet zur analytischen Bestimmung des Rheniums.

D. Y. РYАВСНІКОВ, Moskva, Bogorodskii val. d. 3.

VOLTAMMETRIE DANS LE TETRAHYDROFURANNE ANHYDRE

ETUDE DU COMPORTEMENT DE DIFFERENTES ELECTRODES:
PLATINE, MERCURE, ARGENT

J. BADOZ-LAMBLING et M. SATO*

(Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, Laboratoire de Chimie Analytique, Paris)

Reçu le 5 mai 1961**

Les solvants anhydres sont maintenant fréquemment utilisés en électrochimie [1]. Leur emploi permet en effet d'augmenter le nombre des réactions électrochimiques possibles et de les appliquer à des fins préparatives ou analytiques.

Parmi ces solvants le tétrahydrofuranne (T. H. F.) a attiré notre attention par deux de ses propriétés. Il possède tout d'abord un pouvoir solvant [2, 3] important vis-à-vis d'un très grand nombre de substances organiques et de certaines substances minérales. Par ailleurs il se révèle être difficile à réduire chimiquement puisqu'il résiste à l'action de réducteurs énergiques comme l'hydrure de lithium-aluminium, le sodium métallique, le naphthalène sodium etc... On peut donc penser qu'il sera également difficile à réduire électrochimiquement et que de ce fait, le domaine d'électroactivité du T. H. F. sera très étendu, tout au moins en réduction.

Il existe peu de travaux concernant l'étude de réactions électrochimiques dans le T. H. F.

On peut citer deux études polarographiques [5, 6] dans un solvant constitué par un mélange eau-T. H. F. Les auteurs mettent ici à profit le pouvoir solvant du T. H. F. vis-à-vis des organochlorosilanes et des polyphénols (////) mais la présence d'eau limite le domaine de réduction à celui des solutions aqueuses. L'emploi de T. H. F. anhydre a par contre permis à BRENNER [9 à 12] et ses collaborateurs de réduire l'aluminium à l'état métallique à partir de solutions de chlorure d'aluminium et d'hydrure de lithium aluminium dans le T. H. F.

Enfin HIGUCHI et ses collaborateurs [7, 8] ont mis au point le titrage potentiométrique des alcools par l'hydrure de lithium-aluminium en solution dans le T. H. F.

On peut retenir de ces deux études la possibilité de rendre le T. H. F. suffisamment conducteur pour des applications électrochimiques, bien que sa constante diélectrique [4] ($\epsilon = 7.4$ à 25°) soit faible. L'ensemble de ces

*Ce travail constitue une partie du diplôme d'études supérieures de M. SATO, Paris, 1961.

** Présenté au Congrès de Chimie Analytique, avril 1961 à Budapest.

résultats nous a incités à préciser par une étude voltammétrique, les possibilités offertes par le T. H. F. en électrochimie: domaine d'électroactivité, fonctionnement d'une électrode de comparaison et de différentes électrodes indicatrices.

I. Domaine d'électroactivité

L'étendue du domaine de potentiel à l'intérieur duquel il est possible de réaliser une réaction électrochimique dépend des trois facteurs suivants:

— *nature du solvant* : plus celui-ci sera difficile à oxyder ou à réduire, plus le domaine d'électroactivité sera important.

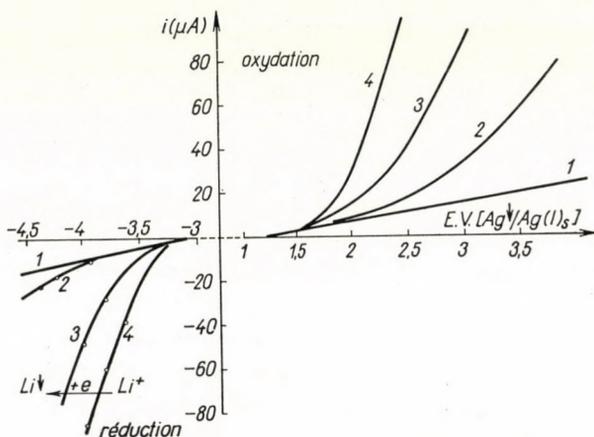


Fig. 1. Domaine d'électroactivité du tétrahydrofuranne (T.H.F.)
électrode de platine poli 1: LiClO_4 0.1 M; 2: 0.2 M; 3.: 0.3 M; 4: 0.5 M

— *nature de l'électrolyte indifférent* : il est nécessaire d'introduire un électrolyte susceptible de rendre le solvant conducteur; les halogénures limitent le domaine d'oxydation par formation d'iode, de brome ou de chlore. Les perchlorates sont les sels qui offrent le plus grand domaine en oxydation bien que dans l'acétonitrile [13, 14] plusieurs auteurs aient mis en évidence l'oxydation de ClO_4^- en radical $\text{ClO}_4\cdot$. En réduction la limitation est obtenue lors du dépôt du métal; par exemple $\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li} \downarrow$: l'emploi de sels d'ammonium quaternaire permet d'augmenter au maximum le domaine de réduction.

— *nature de l'électrode*. En oxydation on peut être limité par la dissolution anodique du métal constituant l'électrode $\text{Ag} \downarrow - e \rightarrow \text{Ag}^+$, ou dans le cas d'une électrode dite « inattaquable » par la formation de films qui, lorsqu'ils sont peu conducteurs rendent l'électrode inutilisable dans le domaine de potentiel correspondant à leur formation. En réduction la limitation dépend de la nature de la réaction électrochimique et de la surtension que cette réaction peut présenter à l'électrode considérée.

Résultats expérimentaux

Sur la figure 1, le domaine d'électroactivité du T. H. F. est matérialisé par le tracé des courbes intensité-potential à une électrode de platine poli; on peut remarquer l'influence de la concentration de l'électrolyte indifférent (LiClO_4) d'une part sur la conductivité de la solution (courbe 1 et 2) d'autre part sur les limites proprement dites (courbes 3 et 4). Pratiquement le domaine

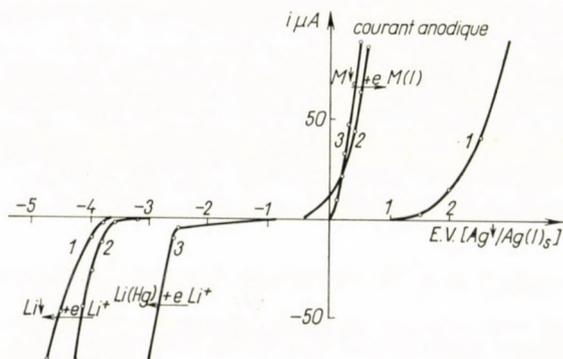


Fig. 2. Domaine d'électroactivité du T. H. F. influence de la nature de l'électrode LiClO_4 0.3 M
1: électrode de platine poli, Pt; 2: Ag; 3: Hg

de potentiel utilisable dans le T. H. F. s'étend de -4 V à $+1.5$ V, l'origine des potentiels étant celui de l'électrode d'argent constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution saturée de nitrate d'argent (cf § électrode de comparaison).

La figure 2 illustre l'influence de la nature de l'électrode sur l'étendue du domaine d'électroactivité. Si, en réduction, l'emploi de l'argent et celui du platine sont à peu près équivalents, il apparaît nettement que le platine offre plus de possibilités en oxydation; la dissolution anodique de l'argent et du mercure a lieu sensiblement au même potentiel.

Influence de l'eau

En oxydation, à une électrode de platine, on constate que l'introduction d'eau conduit à un déplacement de la barrière d'oxydation vers la gauche, soit une diminution du domaine d'électroactivité (± 0.3 V pour 6% d'eau).

En réduction à une électrode de platine, le phénomène est plus complexe (figure 3). Pour de faibles teneurs en eau ($< 0.1\%$) la barrière de réduction semble légèrement déplacée vers la gauche, mais pour des teneurs plus importantes on voit apparaître plusieurs maximums, de sorte que l'électrode n'est pratiquement plus utilisable à des potentiels inférieurs à -1 V/Ag \downarrow /Ag (I) saturé.

Déshydratation du solvant et de la solution de perchlorate de lithium

Par le sodium métallique on obtient une déshydratation incomplète. Par addition d'hydrure de lithium aluminium nous pensons avoir obtenu une déshydratation assez complète (la présence d'eau n'est pas décelée par un dosage selon la méthode de Karl Fischer) Cette question a été étudiée plus particulièrement par l'un de nous [15].

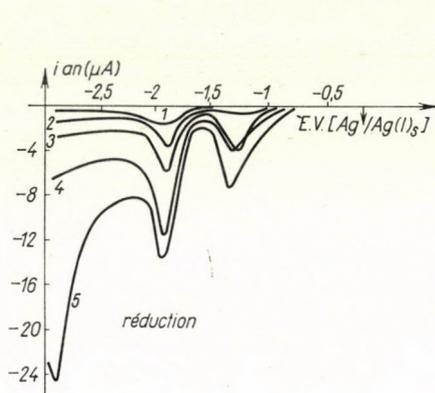


Fig. 3. Influence de l'eau
électrode de Pt LiClO_4 0.5M 1: H_2O 0.17%;
2. 1.3%; 3: 2.9%; 4: 4%; 5: 5%

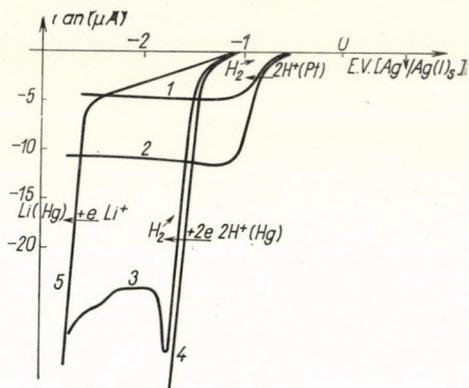


Fig. 4. Réduction de l'acide perchlorique
 LiClO_4 0.3 M 1: électrode de Pt HClO_4
 $3 \cdot 10^{-3}$ N; 2: $6 \cdot 10^{-3}$ N; 3: de Hg 10^{-2}
N; 4: $5 \cdot 10^{-2}$ N; 5: 0.0 N

Influence des acides

En milieu acide (HClO_4) la réduction des ions H^+ de l'acide diminue considérablement le domaine d'électroactivité à une électrode de platine. Par contre à l'électrode à goutte de mercure la ferme surtension de l'hydrogène (comme dans l'eau) permet encore de descendre jusqu'à -1.5 V (figure 4).

II. Electrode de comparaison

La système $\text{Ag} \downarrow \rightleftharpoons e \rightarrow \text{Ag} (\text{I})$ semble être suffisamment rapide pour constituer une bonne électrode de comparaison. Sur la figure 5, on a représenté les courbes intensité-potential relatives au système $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag} (\text{I})$. La courbe (2) indique que ce système est suffisamment rapide pour constituer une bonne électrode de comparaison. On a également indiqué sur cette même figure le schéma de l'électrode de comparaison. Tous les renseignements concernant le montage expérimental et l'utilisation d'autres types d'électrodes de comparaison ont fait l'objet d'un autre travail [15].

III. Fonctionnement de l'électrode à goutte de mercure

Cette électrode ne semble pas appropriée dans le T. H. F. En premier lieu, le domaine d'électroactivité est plus restreint qu'avec l'électrode de platine. Par ailleurs, l'écoulement des gouttes est trop rapide, les gouttes étant avec un même capillaire beaucoup plus petites que dans l'eau (5 à 10 fois). Enfin on obtient des maximums qui ne peuvent être supprimés avec les supprimeurs habituels.

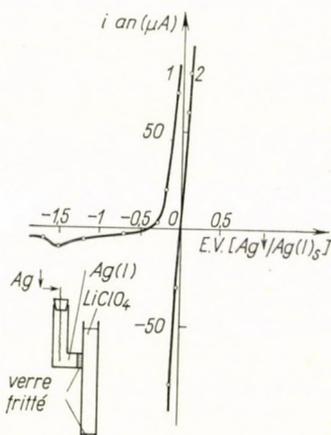


Fig. 5. Électrode de comparaison
 $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag(I)} \text{ saturé, LiClO}_4 \text{ } 0.3 \text{ M}$
 1: $\text{Ag(I)} \text{ O}$; 2: $\text{Ag(I), AgNO}_3 \text{ saturé } \# 10^{-3} \text{ M}$

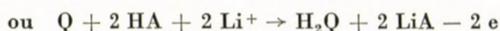
IV. Fonctionnement de l'électrode de platine

En voltammétrie nous utilisons une électrode à disque tournante (600 tours/minute) constituée par la section droite d'un fil de platine ($\Phi = 0.8 \text{ mm}$) soudé dans un tube de verre ($\Phi = 6 \text{ mm}$). Pour tester cette électrode nous avons étudié l'oxydation de l'hydroquinone $\text{H}_2\text{Q} - 2 \text{ e} \rightarrow \text{Q} + 2 \text{ H}^+$ et la réduction de la quinone en présence d'acide (figure 6). Le système n'est pas rapide. Le potentiel de demi vague anodique est indépendant de l'acidité ($\# +0.5 \text{ V/Ag} \downarrow (\text{Ag (I) sat.})$) contrairement à ce qui a lieu en réduction:

$$E \text{ } 1/2_{(\text{cat})} \# -0.4 \text{ V (HClO}_4 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ N)}$$

$$E \text{ } 1/2_{(\text{cat})} \# -0.75 \text{ V (acide benzoïque } 8 \cdot 10^{-3} \text{ N)}$$

La réduction de la quinone



consomme des ions H^+ , c'est pourquoi le potentiel $E_{1/2(cat)}$ est fonction de l'acidité: en particulier en milieu neutre non tamponné aucune réduction n'est possible.

Il y a proportionnalité entre le courant limite de diffusion et la concentration.

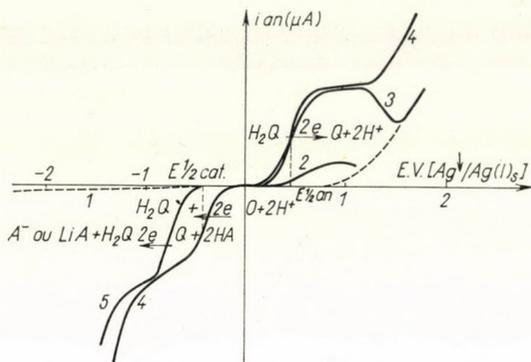


Fig. 6. Système quinone-hydroquinone (Q/H₂Q)
électrode de Pt LiClO₄ 0.3 M

1: quinone seule $2 \cdot 10^{-3}$ M; 2: hydroquinone 10^{-3} M; 3: hydroquinone $4 \cdot 10^{-3}$ M; 4: Q et H₂Q $4 \cdot 10^{-3}$ M + HClO₄ $\cdot 10^{-3}$ N; 5: Q $4 \cdot 10^{-3}$ M Ac. benzoïque $8 \cdot 10^{-3}$ N

V. Comportement électrochimique de l'hydrure de lithium aluminium dans le T. H. F.

L'hydrure de lithium aluminium peut être considéré soit comme un réducteur énergétique, soit comme une base forte selon BRONSTED puisque $H^- + H^+ \rightarrow H_2 \nearrow$; le proton peut être libre ou complexé sous forme d'acide faible comme dans les alcools $H^- + HOR \rightarrow H_2 + RO^-$, ce qui s'écrit plus complètement:



Cette réaction a été mise à profit par HIGUCHI [8] pour titrer les alcools. La fin de la réaction peut être mise en évidence par une méthode électrochimique indicatrice (potentiométrie ou ampérométrie) si le composé LiAlH₄ est électroactif. Or on peut penser qu'il doit être facile d'oxyder cet hydrure selon $2 H^- - 2 e \rightarrow H_2 \nearrow$

La figure 7 représente les courbes intensité-potential correspondant à cette réaction. Les courbes ont été tracées en imposant l'intensité et en mesurant le potentiel correspondant. Dans le cas de l'argent on observe l'oxydation de l'hydrure, puis l'oxydation de l'argent (courbe 1): le palier observé ne correspond pas à un palier limite de diffusion mais à une altération de la surface

d'argent qui empêche l'oxydation de l'hydrure. Dans le cas d'une électrode de platine poli (courbe 2), les potentiels ne sont pas stables et on aboutit également à une altération de la surface de platine.

Avec ces deux types d'électrodes, l'absence de palier de diffusion stable et défini ne permet pas d'envisager l'emploi de méthodes ampérométriques

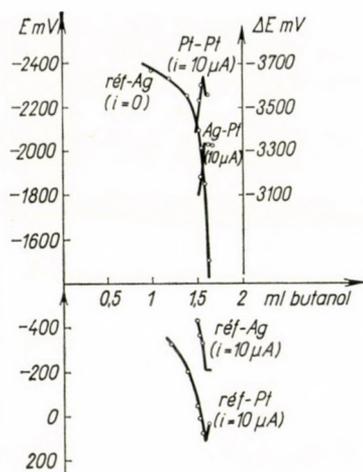


Fig. 7. Titrages potentiométriques LiAlH_4 par le butanol

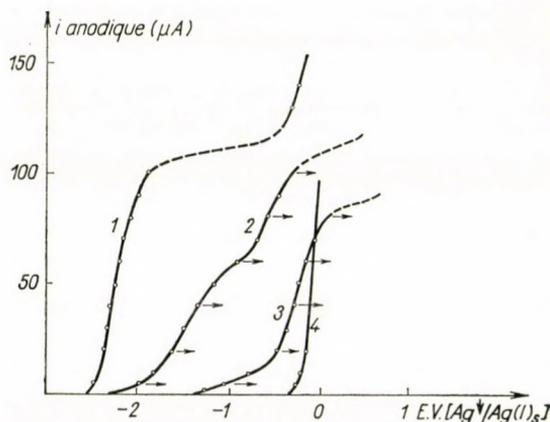


Fig. 8. Courbes $i = f(E)$; solution LiClO_4 0.3 M; LiAlH_4 0.07 M. Electrode: 1: Ag au début de titrage; 2: Pt; 3: Pt après le point équivalent; 4: Ag courant résiduel et $\text{Ag} \downarrow - e \frac{3}{4} \text{Ag(I)}$

pour suivre le titrage de l'hydrure par les alcools. Par contre l'oxydation de l'hydrure à une électrode d'argent est caractérisée par une courbe intensité-potential reproductible: les potentiels correspondants à de petits courants (10 à 50 μA) sont stables. Il est donc possible d'employer une potentiométrie à intensité constante pour mettre en évidence le point équivalent du titrage. Deux électrodes métalliques (cathode de platine, anode d'argent) parcourues par un courant de 10 μA et plongeant dans la solution d'hydrure constituent un montage indicateur très simple pour suivre le titrage. On élimine ainsi l'emploi d'une électrode de référence. La figure 8 représente les courbes de titrage obtenues par la méthode de Higuchi (potentiométrie à courant nul) et par diverses potentiométries à intensité constante. Le potentiel d'une électrode indicatrice d'argent atteint rapidement sa valeur d'équilibre, ce qui n'est pas le cas de l'électrode de platine poli. Ce phénomène, observé par Higuchi dans le cas de la potentiométrie à courant nul, est en accord avec notre étude voltammétrique.

Ces quelques résultats montrent que le tétrahydrofurane est un solvant utilisable en électrochimie. Il paraît particulièrement intéressant pour l'étude des systèmes très réducteurs.

RÉSUMÉ

Le domaine d'électroactivité du tétrahydrofuranne (T. H. F.) rendu conducteur par dissolution de perchlorate de lithium est de 5.5 V. Le système $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag(I)}$ constitue une bonne électrode de comparaison. On étudie le comportement de différentes électrodes (argent, mercure, platine) à l'égard des systèmes suivants: réduction des acides, système quinone-hydroquinone, oxydation de l'hydrure de lithium aluminium. Une potentiométrie à intensité constante est proposée pour le titrage de l'hydrure de lithium aluminium par les alcools.

BIBLIOGRAPHIE

1. Revue de la question: voir par exemple: CHARLOT, G., BADOZ-LAMBLING, J., TREMILLON B.: Les réactions Electrochimiques (Masson et Cie, Paris) (1959) p. 341 et p. 349; WAWZONEK, S.: Anal. Chem. **32**, 144 R (1960); GUTMANN, V., SCHÖBER, G.: Angew. Chem. **70**, 38 (1958).
2. LANGE, N. A.: Handbook of Chemistry, 9th Ed. p. 634.
3. BEILSTEIN: Organische Chemie **17**, 10 I 5, II 15.
4. CRITCHFIELD, F. E., GIBSON, J. A. Jr., HALL, J. L.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 6044 (1953).
5. ABRAHAMSON E. A. Jr., REYNOLDES, C. A.: Anal. Chem. **29**, 1829 (1952).
6. SILVERMAN, L., BRADSHAW, W. G.: Anal. Chem. **31**, 1669 (1959).
7. HIGUCHI, T., LINTER, C. J., SCHLIEF, R. H.: Science **111**, 63 (1950).
8. LINTER, C. J., SCHLIEF, R. H., HIGUCHI, T.: Anal. Chem. **22**, 535 (1950).
9. BRENNER, A.: J. Electrochem. Soc. **103**, 652 (1956).
10. CONNOR, S. H., BRENNER, A.: J. Electrochem. Soc. **103**, 657 (1956).
11. REID, W. E., BISH, J. M., BRENNER, A.: J. Electrochem. Soc. **104**, 21 (1959).
12. WOOD, G. B., BRENNER, A.: J. Electrochem. Soc. **104**, 29 (1959).
13. SCHMIDT, J. H., NOACK, J.: Z. anorg. u. allgem. Chem. **296**, 262 (1958).
14. BILLON, J. P., CAUQUIS, G., COMBRISSE, J.: Exposé à Paris du 16-12-1960 à la réunion de la Section de Chimie Analytique de la Société Chimique de France.
15. SATO, M.: Diplôme d'Etudes Supérieures Paris, 1961.

Voltammetry in Anhydrous Tetrahydrofurane

Study into the Behaviour of Various Electrodes
(Platinum, Mercury, Silver)

J. BADOZ-LAMBLING and M. SATO

Summary. The domain of electroactivity of tetrahydrofurane made conductive by the addition of lithium perchlorate ranges 5.5 V. The system $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag(I)}$ proved to be suitable as reference electrode. The behaviour of various electrodes (silver, mercury, platinum) was studied against the systems: reduction of acids, system quinone-hydroquinone, oxidation of lithium aluminium hydride. A potentiometric method carried out at a constant current intensity is suggested for the titration of lithium aluminium hydride with alcohols.

Вольтамметрия в безводном тетрагидрофуране

Изучение поведения различных электродов (платины, ртути, серебра)

Я. БАДОЗ-ЛАМБЛИНГ и М. САТО

Резюме. Диапазон электроактивности тетрагидрофурана, сделанного проводящим раствором перхлората лития, равен 5.5 В. Система $\text{Ag} \downarrow / \text{Ag(I)}$ представляет собой хороший сравнительный электрод. Авторы изучали поведение различных электродов (серебра, ртути, платины) в отношении следующих систем: восстановление кислот, система хинон-гидрохинон, окисление литий-алюминиевого гидрида. Авторы предлагают потенциометрический метод для титрования литий-алюминиевого гидрида спиртами при постоянной силе тока.

J. BADOZ-LAMBLING }
M. SATO } 10 rue Vauquelin, Paris V°

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Е. А. БОЖЕВОЛЬНОВ, Г. В. СЕРЕБРЯКОВА, В. М. ЯНИШЕВСКАЯ
и С. У. КРЕЙНГОЛЬД

(Бессоюзный Научно-исследовательский институт химических реактивов, Москва)

Поступило 5. мая 1961*

Наиболее чувствительными люминесцентными реакциями на катионы являются те, при которых в результате образования внутрикомплексного соединения катиона с реагентом происходит возникновение флуоресценции, но не изменение ее цвета. Если процесс возникновения возбужденной молекулы M^* и ее переход в невозбужденное состояние M изобразить уравнениями (I) и (II);



где E_{\sim} — колебательная и вращательная энергии молекулы, то реактивы указанного типа должны удовлетворять условию (III):



а внутрикомплексное соединение с катионом — условию (IV):



Вопрос о том, в чем состоит особенность молекул органических веществ удовлетворяющих условиям (III) или (IV) является одним из основных нерешенных вопросов всего учения о люминесценции. [1] Существующие по данному вопросу представления [2—5] не дают возможности иметь прогнозы относительно люминесцентных свойств органических молекул с нежесткой структурой; а между тем именно среди таких молекул встречаются наиболее чувствительные люминесцентные реагенты.

Для приближения к решению этого вопроса одним из нас [6] предложено выполнять построение моделей молекул согласно существующим правилам [7] и особое внимание при этом обращать не только на скелет молекулы, но и на сферы атомов и зоны их перекрывания в ней. Это дает

* Доклад, прочитанный на конгрессе по аналитической химии, апреля 1961, г. Будапешт.

возможность судить о компланарности молекулы и наличии или отсутствии конформационных изомеров, что, как выявлено нами, находится в непосредственной связи с люминесцентными свойствами молекул.

На основе сопоставления флуоресцентных свойств растворов органических веществ с моделями их молекул найдено, что молекулы с нежесткой

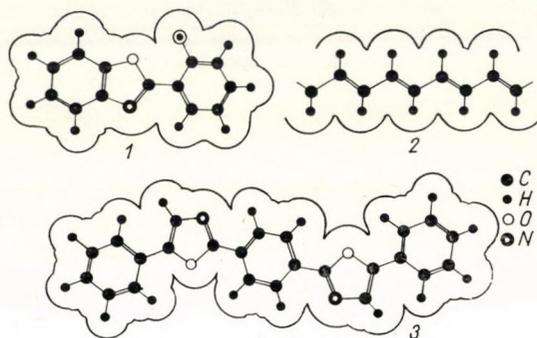


Рис. 1. Примеры моделей органических соединений, флуоресцирующих в растворах: 1 — 2-(о-оксифенил)-бензоксазол; 2 — цепочка полиенов; 3 — 1,4-ди-(2-(5-фенил)-оксазол-1,3)-бензол

структурой, поглощающие свет в ближнем ультрафиолете или коротковолновой части видимого света и не имеющие в своем составе гасящих флуоресценцию заместителей (например, $-\text{NO}_2$), являются флуоресцирующими в растворах, если их модели не имеют зон перекрывания, и не являются таковыми в противном случае. Данное положение иллюстрируется рис. 1 и 2. Отсутствие флуоресценции характерно для некомпланарных молекул, имеющих конформационные изомеры; поэтому мы считаем, что внутренние безызлучательные переходы в данном случае связаны с растратой энергии возбужденной молекулы на перевод конформационных изомеров из одного в другой. Следовательно, молекулы с нежесткой структурой, модели которых имеют зоны перекрывания, могут быть флуоресцирующими в растворе при наличии внутримолекулярных сил, препятствующих образованию конформационных изомеров. Такими силами могут быть силы связи с катионами металлов, возникающие в результате образования внутрикомплексных соединений. Именно этим объясняется флуоресценция внутрикомплексных соединений алюминия с салицилаль-о-аминофенолом, 2-оксинафтал-о-аминофенолом и о,о'-диоксиазобензолом и отсутствие флуоресценции внутрикомплексных соединений алюминия с салицилаль-анилином и бензаль-о-аминофенолом. В последнем случае в результате образования внутрикомплексных соединений не устраняется возможность существования конформационных изомеров.

На величину выхода флуоресценции флуоресцирующих внутрикомплексных соединений оказывают существенное влияние заместители введенные в молекулу, но не меняющие зон перекрывания в их моделях. [8] Это иллюстрируется данными табл. I, откуда видно, что заместители могут значительно увеличить величину выхода флуоресценции внутрикомплексных соединений.

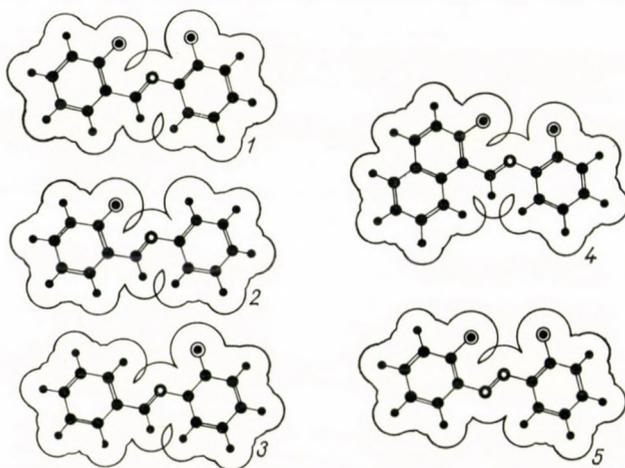


Рис. 2. Примеры моделей органических соединений, не флуоресцирующих в растворах; 1 — салицилаль-о-аминофенол; 2 — салицилаль-анилин; 3 — бензаль-о-аминофенол; 4 — 2-оксинафталаль-о-аминофенол; 5 — о'-диоксиазобензол

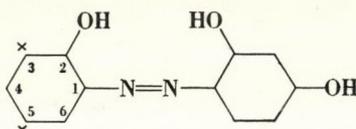
На основании рассмотренных положений предлагается путь поисков новых люминесцентных реактивов на катионы заключающийся в отыскании молекулы с нежесткой структурой, некомпланарной моделью и функционально-аналитическими группами, приводящими при образовании комплекса к устранению возможности существования конформационных изомеров, и выбора заместителей, увеличивающих величину выхода флуоресценции внутрикомплексного соединения с катионом.

Из числа соединений приведенных в табл. I выбран новый реактив для люминесцентного определения галлия — 2.2',4'-триокси-5-хлор-1.1'-азобензол-3-сульфокислота. [8, 9] Отношение количеств галлия и реактива в составе комплекса равняется 1:1. Спектр флуоресценции комплекса имеет максимум при 590—600 $m\mu$. Чувствительность реакции 0.01 γ галлия в 5 мл водного раствора. Флуоресцирующее комплексное соединение извлекается из водного раствора изоамиловым спиртом. При этом чувствительность реакции повышается и равна 0.005 γ галлия в 5 мл изоамилового спирта. При соотношении водного раствора и изоамилового спирта 10:1 удастся

определять 0.0005 γ галлия в 5 мл водного раствора. Из большого числа азосоединений, испытанных в качестве реактивов для люминесцентного определения галлия. [10—18] до сего времени не было известно соединения, образующего комплекс с галлием, флуоресцирующий как в водном растворе, так и при извлечении органическим растворителем.

Таблица I

Характеристика выхода флуоресценции внутрикомплексных соединений галлия с азокрасителями, имеющими разные заместители в положениях 3 и 5.



№№ п/п	Заместитель 3	В положении 5	Относительный выход флуоресценции	
			в водном растворе	в изоамило- вом спирте
1	H	H	0.05	0.38
2	H	Cl	0.04	0.22
3	SO ₃ H	Cl	0.25	0.72
4	NO ₂	Cl	0.00	0.00
5	H	NO ₂	0.00	0.46
6	SO ₃ H	NO ₂	0.00	1.00
7	NO ₂	NO ₂	0.00	0.00
8	Cl	NO ₂	0.00	0.50
9	H	SO ₃ H	0.14	0.00
10	SO ₃ H	SO ₃ H	0.22	0.00
11	NO ₂	SO ₃ H	0.00	0.00
12	Cl	SO ₃ H	0.10	0.00

Зависимость интенсивности флуоресценции внутрикомплексного соединения реактива с галлием от величины pH показана на рис. 3. Как видно из рисунка, в интервале pH 1.7—4.0 интенсивность флуоресценции внутрикомплексного соединения остается практически постоянной.

Ионы элементов Li, Na, K, NH₄⁺, Ag, Zn, Cd, Hg, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl, In, Ge, Sb, Pb, As, Bi, Cr, Se, Te, Mn, Ru, Co, Th, Nd, Ce, Pr, Ni, а также хлориды, нитраты, сульфаты, фталаты, цитраты и ацетаты при содержании 50 γ в 5 мл раствора не гасят флуоресценции раствора галлия с 2,2',4'-триокси-5-хлор-1,1'-азобензол-3-сульфокислотой. Флуоресценцию не гасят также ионы Sn, Zr, Pd при содержании их менее 5 γ в 5 мл раствора и Cu, Fe, V, Mo при содержании менее 0.5 γ в 5 мл.

Ни один из перечисленных ионов при содержании 50γ в 5 мл раствора не дает флуоресценции с 2,2',4'-триокси-5-хлор-1'-азобензол-3-сульфокислотой. В присутствии алюминия раствор реактива флуоресцирует, но значительно менее интенсивно, чем в присутствии галлия.

При равном содержании галлия и алюминия в растворе присутствием последнего можно пренебречь и выполнять реакцию в растворах с широ-

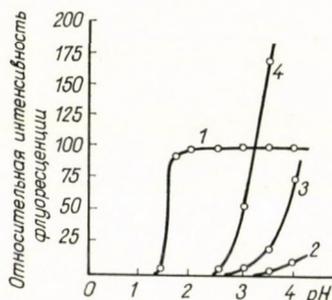
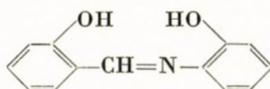


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции комплексных соединений 2,2',4'-триокси-5-хлор-1'-азобензол-3-сульфокислоты от pH раствора: 1 — комплексное соединение галлия; 2 — комплексное соединение алюминия; 3 — десятикратный избыток алюминия; 4 — стократный избыток алюминия

ким интервалом pH (1.7—3.5). В случае десятикратного избытка алюминия, для исключения его влияния необходимо проводить определение в интервале pH 1.7—2.7, а в случае стократного избытка — в интервале 1.7—2.2 pH (см. рис. 3).

Предложенный нами реактив пригоден также для очистки растворов солей от примесей катионов Al, Cu, Fe и др., сорбцией их внутрикомплексных соединений активированным углем или анионитом. [19—21] Например, ацетатный буферный раствор с pH = 6,0 может быть очищен от алюминия до содержания $5 \cdot 10^{-8}\%$.

Другим реактивом, действие которого связано с устранением внутренних безизлучательных переходов в результате образования внутрикомплексного соединения, является салицилаль-о-аминофенол:

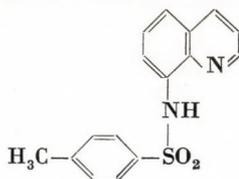


предложенный Хольцбесером [22] в качестве реактива для люминесцентного определения алюминия. Нами найдены [23] оптимальные условия выполнения этой реакции и в результате применения буферного раствора содержащего алюминия меньше $5 \cdot 10^{-8}\%$, достигнута чувствительность реакции 0.0025γ Al в 5 мл раствора.

Оптимальное значение рН раствора для выполнения этой реакции 5.6—6.0. Отношение количеств алюминия и реактива в составе комплекса равно 1:1. Спектр флуоресценции комплекса имеет максимум при 520 *mμ*. Ионы Li, Na, K, NH₄, Sb, Ga, Ca, Sr, Ba, Mg, B, Co, Ni, Cr, As, Cd, Mn, Zn, Pb, Cu, Fe не образуют флуоресцирующих соединений при их содержании 50 γ в 10 мл. однако Cu и Fe гасят флуоресценцию салицилаль-о-аминофенола с алюминием при количествах, превышающих 0.2 γ в 10 мл раствора. Поэтому для количественных определений алюминия целесообразно пользоваться методом добавок, при котором гасящее действие указанных катионов нивелируется.

С применением салицилаль-о-аминофенола выполнены количественные определения $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-8}\%$ алюминия в различных объектах. [19, 20].

В качестве люминесцентного реактива для определения цинка и кадмия предложен 8-(*p*-толуолсульфаниламино)-хинолин [24, 25].



Максимальное развитие люминесценции при взаимодействии Zn (или Cd) с указанным реактивом происходит при рН 8,0—8.3, созданным гликолевым буфером. В этих условиях флуоресценция раствора реактива из слабо-голубой (без Zn и Cd) переходит в ярко-зеленую (в присутствии Zn и Cd). Время развития флуоресценции максимальной интенсивности равно 10—15 мин. Интенсивность флуоресценции не меняется 25—30 часов.

Чувствительность реакции: 0.1 γ Zn(Cd) в 5 мл раствора. Внутрикомплексное соединение Zn (или Cd) извлекается хлороформом; при этом чувствительность реакции увеличивается до 0.05 γ Zn(Cd) в 5 мл раствора.

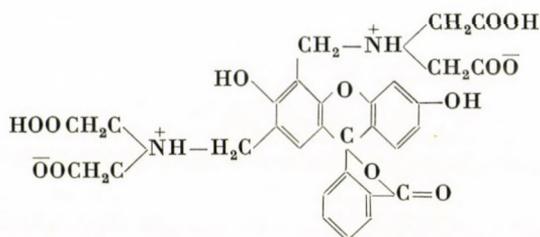
При содержании в растворе посторонних катионов в количестве, не превышающем количества цинка и кадмия, гашения флуоресценции не происходит. Гасят флуоресценцию 1000-кратные количества Be и Mn, 100-кратные количества Li, Fe, Gd, Sb, Hg, Zr, Ga, Sn и 10-кратные количества Cu, Ni, Co и Te. Ни один катион, кроме Zn и Cd, не приводит к возникновению флуоресценции с 8-(*p*-толуолсульфаниламино)-хинолином.

Алюминий даже в количествах 500 γ в 5 мл раствора не вызывает флуоресценции этого реактива, что выгодно отличает его от большинства известных люминесцентных реактивов на цинк и кадмий.

Описанная реакция применена для определения суммарного содержания $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-7}\%$ цинка и кадмия в ряде кислот и солей.

Заслуживает внимания комплексометрическое титрование микрограммовых количеств кальция, выполненное нами с применением флуорес-

центного индикатора 3,6-диокси-2,4-бис-(N, N'-ди(карбоксиметил)-аминометил)-флуоресцеина:



Хотя этот индикатор синтезирован 5 лет тому назад [26], в существующих работах описано титрование лишь миллиграммовых количеств кальция [27—30].

Известно, что при комплексометрическом титровании на ошибку влияет концентрация индикатора [31]. Чтобы титровать $2.5 \cdot 10^{-6}$ М раствор кальция, нужно чтобы концентрация индикатора в титруемом растворе не превышала $2.5 \cdot 10^{-7}$ М. Применение цветных индикаторов такой концентрации исключено, в то время как, изменение интенсивности флуоресценции $2.5 \cdot 10^{-7}$ М раствора флуорексона наблюдается четко.

Применение столь малой концентрации индикатора дает возможность пользоваться для титрования кальция 0.0001 М раствором комплексона III и титровать десятые доли микрограмма кальция в 5 мл раствора.

Титрованию кальция не мешают 100 γ Мо в 5 мл раствора и 10 γ Fe, Al и Zn. Гасят флуоресценцию 2 γ меди и кобальта.

Описанный метод использован для определения $5 \cdot 10^{-7}\%$ Са в воде и $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-7}\%$ Са в различных кислотах и солях.

Обратным титрованием бария удается определять $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$ сульфат-иона в аминной воде, хлористом аммонии, углекислом аммонии, роданистом калии и других объектах. Ошибка титрования не превышает 10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов, Б. И.: Люминесценция сложных молекул. (Изд. АН БССР, Минск) 1955.
2. Феофилов, П. П.: Докл. АН СССР, **45**, 387 (1944).
3. Галанин, М. Д.: Тр. физ. ин-та АН СССР, **5**, 339 (1950).
4. FORSTER, T.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, (Göttingen) 1951.
5. Левшин, В. Л.: Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. (ГИТТЛ) 1951.
6. Божевольнов, Е. А.: Изв. АН СССР, Серия физич. **24**, 6, 762 (1960).
7. Китайгородский, А. И.: Органическая кристаллохимия. (Изд. АН СССР) 1955.
8. Лукин, А. М., Божевольнов, Е. А.: Ж. аналит. химии **15**, 43 (1960).
9. Лукин, А. М., Божевольнов, Е. А., Градинарская, М. Н.: Сов. авт. свид. 116838 от 13 мая 1958 г.
10. CHARLOT, G.: *Analyt. chim. acta* **1**, 218 (1947).
11. CHARLOT, G., GAUGUIN, R.: *Dosages colorimetriques*, (Masson, Paris) 1952. p. 164.
12. WEISSLER, A., WHITE, S. E.: *In d. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 530 (1946).
13. Назаренко, В. А., Винковицкая, С. Я.: Ж. аналит. химии **13**, 327 (1958).

14. *Полуектов, Н. С., Киселева, Н. Н.*: Ж. аналит. химии **13**, 555 (1958).
15. *RADLEY, J. A.*: Analyst, **68**, 369 (1943).
16. *LADENBAUER, J. M., KORKISCH, J., NESCHT, F.*: Mikrochim. acta No 5—6, 1076 (1955).
17. *РАТГОВСКИЙ, В.*: Chem. listy, **48**, 537 (1954).
18. *Коренман, И. М., Гришин, И. А.*: Труды по химии и хим. технологии, **2**, 383 (1958) г. Горький.
19. *Божевольнов, Е. А., Лукин, А. М., Янишевская, В. М., Холод, Е. В.*: Сов. авт. свид. 119287 от 2 сент. 1958 г.
20. *Божевольнов, Е. А., Янишевская, В. М.*: Ж. всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. **5**, № 3. 356 (1960).
21. *Божевольнов, Е. А., Янишевская, В. М.*: Методы люминесцентного анализа. Материалы 8 совещания по люминесценции. (Изд. АН БССР, Минск) 1960 г. стр. 59.
22. *HOLZVESNER, Z.*: Chem. listy **47**, 680 (1953).
23. *Божевольнов, Е. А.*: Труды ИРЕА, вып. 22, Госхимиздат, 1958, стр. 70.
24. *Божевольнов, Е. А., Дзимко, В. М., Серебрякова, Г. В.*: Сов. авт. свид. 120029 от 15 июля 1958 г.
25. *Божевольнов, Е. А., Серебрякова, Г. В.*: Metallургическая и химическая промышленность Казахстана, **2**, 72 (1960).
26. *DIEL, H., ELLINGBOE, J.*: Anal. Chem. **28**, 882 (1956).
27. *KORBL, J., VYDRA, F.*: Chem. listy, **51**, 1457 (1957).
28. *KORBL, J., VYDRA, F., RĚBIL, R.*: Talanta **1**, 281 (1958).
29. *EFFENBERGER, M.*: Chem. listy **52**, 1501 (1958).
30. *ASHBY, R., ROBERTS, M.*: J. Lab. Clin. Med. **49**, 958 (1957).
31. *REILLEY, CH., SCHMID, R.*: Anal. Chem. **31**, 887 (1959).

Anwendung der Lumineszenzanalyse zur Bestimmung anorganischer Verunreinigungen

E. A. BOSHEWOLJNOW, G. W. SEREBRJKOWA, W. H. JANISCHEWSKAJA und F. H. KREINGOLD

Zusammenfassung. Zu den empfindlichsten organischen Lumineszenzreagenzien gehören diejenigen, bei welchen während ihrer Aktivität die nichtfluoreszierenden Moleküle in fluoreszierenden inneren Komplexen übergehen.

Das Studium der theoretischen Probleme der Umwandlung von nichtfluoreszierenden Moleküle zu fluoreszierenden inneren Komplexen nichtplanaren Natur ermöglichte die Herstellung neuer Lumineszenzreagenzien, deren Empfindlichkeit die der älteren Reagenzien übertraf. Einige dieser neuen Reagenzien werden vorgestellt.

Application of Luminescence Analysis for the Determination of Inorganic Contaminations

E. A. BOZHEVOL'NOV, G. V. SEREBRYAKOVA, V. M. YANISHEVSKAYA and S. U. KREYNGOL'D

Summary. Among the organic luminescent reagents, the most sensitive ones are those during the activity of which the non fluorescent molecules convert into fluorescent inner complexes.

The study of the theoretical problems of the transition of non-fluorescent molecules into fluorescent inner complexes of non-planar structure made possible the preparation of new luminescent reagents with a sensitivity much exceeding that of the earlier ones. Some of these new reagents are presented.

E. A. BOZHEVOL'NOV	}	Moskva, Bogorodskij val. d. 3.
G. V. SEREBRYAKOVA		
V. M. YANISHEVSKAYA		
S. U. KREYNGOL'D		

ETUDE VOLTAMMETRIQUE DES SYSTEMES OXYDO-REDUCTEURS DE L'EAU A UNE ELECTRODE DE PLATINE PLATINE OU POLI

APPLICATIONS A DIVERS TITRAGES ACIDIMETRIQUES

J. COURTOT-COUCPEZ

(Laboratoire de Chimie Analytique Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, Paris)

Reçu le 5 mai 1961*

La molécule d'eau et ses ions sont susceptibles d'être réduits ou oxydés à différentes électrodes. Les systèmes oxydo-réducteurs mis en jeu dépendant du pH, nous nous sommes proposé d'utiliser leurs propriétés pour mettre au point différents titrages acidimétriques.

Les possibilités étant fort nombreuses, nous n'avons envisagé que l'utilisation de deux sortes d'électrodes: platine platiné et platine poli. Nous avons été guidé dans ce choix par les considérations suivantes: l'électrode de platine platiné se comporte le plus souvent comme une électrode idéale et moyennant certaines conditions expérimentales, elle est d'une grande reproductibilité; l'électrode de platine poli est, elle, plus pratique à utiliser et d'un usage courant au laboratoire.

Nous avons publié précédemment [1—3] une étude voltammétrique détaillée des différents systèmes oxydoréducteurs de l'eau à une électrode de platine platiné et poli. Nous en rappellerons brièvement les résultats expérimentaux et leur interprétation.

Etude voltammétrique des systèmes oxydo-réducteurs de l'eau

L'oxydation et la réduction électrochimiques de solutions aqueuses mettent en jeu trois systèmes oxydoréducteurs distincts:

le système H(O)/H(I)	hydrogène/eau
le système O(-II)/O(-I)	eau/eau oxygénée
le système O(-I)/O(O)	eau oxygénée/oxygène

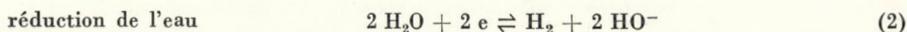
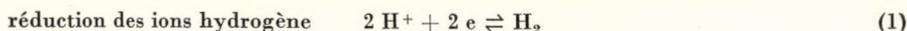
ce qui complique considérablement l'étude du cas général. Dans les cas étudiés, le problème était simplifié du fait de l'absence d'hydrogène et d'eau oxygénée en solution.

Nous envisagerons successivement le cas de la réduction puis celui de l'oxydation de l'eau.

* Présenté au Congrès de Chimie Analytique, avril 1961 à Budapest

Réduction de l'eau

A une électrode de platine platiné, les courbes intensité-potential du système H_2/H^+ (fig. 1) peuvent être interprétées en admettant l'existence de deux réactions électrochimiques distinctes, à savoir:



soit (1) réduction de H^+ libre, (2) réduction de H^+ complexé par HO^- (fig. 1).

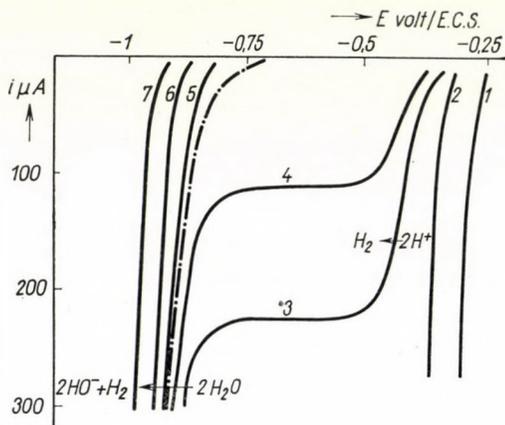
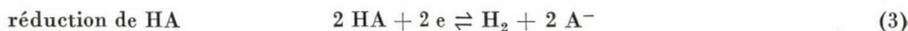
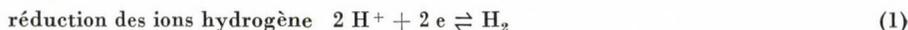


Fig 1. Courbes intensité-potential cathodiques — Atmosphère d'azote. Electrode de platine platiné. — En traits mixtes solution NaCl M;

Courbe 1: solution HCl env. 0.1 M NaCl M, pH 0.9; Courbe 2: solution HCl env. 0.01 M NaCl M, pH 1.9; Courbe 3: solution HCl env. 0.001 M NaCl M, pH 2.8; Courbe 4: solution HCl env. 0.0005 M NaCl M, pH 3.2; Courbe 5: solution NaOH env. 0.001 M NaCl M, pH 10.6; Courbe 6: solution NaOH env. 0.01 M NaCl M, pH 11.7; Courbe 7: solution NaOH env. 0.1 M NaCl M, pH 12.6;

Dans le cas où la solution aqueuse contient un acide faible HA (fig. 2), les réactions électrochimiques mises en jeu sont alors les suivantes:



soit (1) réduction de H^+ libre, (3) réduction de H^+ complexé par A^- (fig. 2).

Dans le cas de l'électrode de platine platiné, le diagramme expérimental est superposable au diagramme théorique calculé en supposant que les réactions électrochimiques (1) (2) et (3) sont rapides [1, 2, 4].

Dans le cas de l'électrode de platine poli, les réactions électrochimiques (1) (2) et (3) sont lentes mais les courbes intensité-potential ont la même allure que dans le cas de l'électrode de platine platiné et qualitativement les mêmes résultats sont observés.

Oxydation de l'eau et réduction de l'oxygène

Les systèmes oxydo-réducteurs possibles sont très nombreux car en principe, l'oxygène peut être réduit en eau oxygénée, elle-même réductible en eau, de même l'eau peut être oxydée en eau oxygénée elle-même oxydable en oxygène.

En présence de platine platiné, l'eau oxygénée se dismute très rapidement [5] et par conséquent les systèmes oxydo-réducteurs à

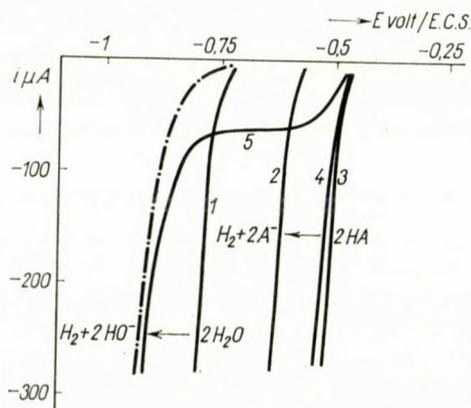
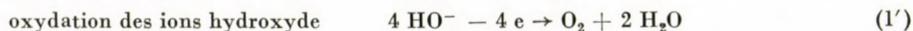


Fig. 2. Courbes intensité-potential cathodiques. — Atmosphère d'azote. Electrode de platine platiné — En traits mixtes solution NaCl M;

Courbe 1: Tampon borique 0.1 M, NaCl M; pH q; Courbe 2: Tampon phosphorique 0.1 M, NaCl M; pH 6.2; Courbe 3: Tampon acétique 0.1 M; NaCl M; pH 4.5; Courbe 4: Tampon acétique 0.01 M; NaCl M; pH 4.5; Courbe 5: Tampon acétique 0.001 M; NaCl M; pH 4.5

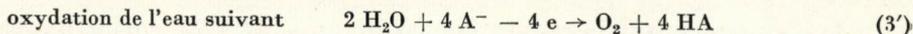
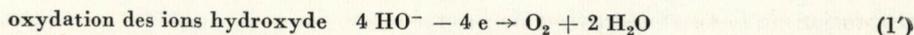
considérer dans ce cas mettent donc uniquement en jeu l'oxygène, l'eau et ses ions [6].

Nous avons montré que les courbes intensité-potential peuvent être interprétées en admettant l'existence de deux réactions électrochimiques distinctes, à savoir:



soit (1') oxydation de HO^- libre, (2') oxydation de HO^- complexé par H^+ .

Dans le cas où la solution aqueuse contient une base faible A^- , les réactions électrochimiques mises en jeu sont alors les suivantes:



soit (1') oxydation de HO^- libre, (3') oxydation de H_2O en présence d'une particule complexant H^+ (fig. 3 et 4).

Les figures 3 et 4 permettent de comparer les diagrammes réel et théorique (ce dernier étant tracé en supposant tous les systèmes oxydo-réducteurs

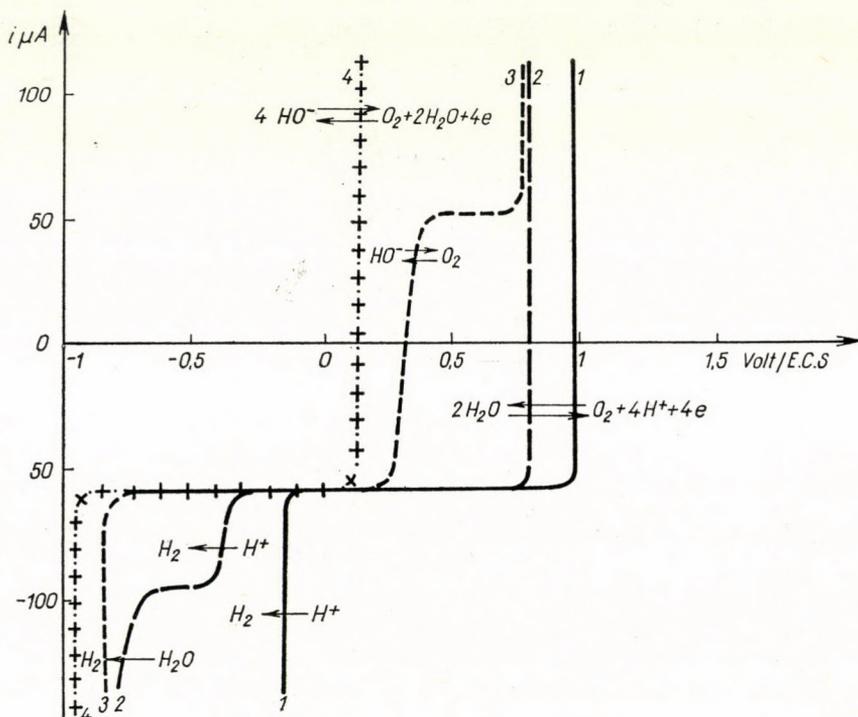


Fig. 3. Diagramme théorique $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
 Courbe 1 pH 0; Courbe 2 pH 3; Courbe 3 pH 11; Courbe 4 pH 14

rapides). En fait, les systèmes réels ne sont pas rapides mais les courbes d'oxydation de l'eau correspondent aux diverses réactions (1') (2') et (3'). Dans le cas des courbes de réduction de l'oxygène, les phénomènes sont plus complexes [6, 7].

Dans le cas de l'électrode de platine poli, LAITINEN et KOLTHOFF [8] ont montré que la réduction de l'oxygène donne naissance à de l'eau oxygénée et que les réactions électrochimiques sont lentes. Pratiquement, la position de la vague de réduction de l'oxygène est indépendante du pH. Par

contre, les phénomènes d'oxydation de l'eau sont tout à fait analogues à ceux observés en présence de platine platiné, les réactions électrochimiques mise en jeu [(1'), (2') et (3')] sont les mêmes mais elles sont lentes (fig. 5) [9, 10] (fig. 5).

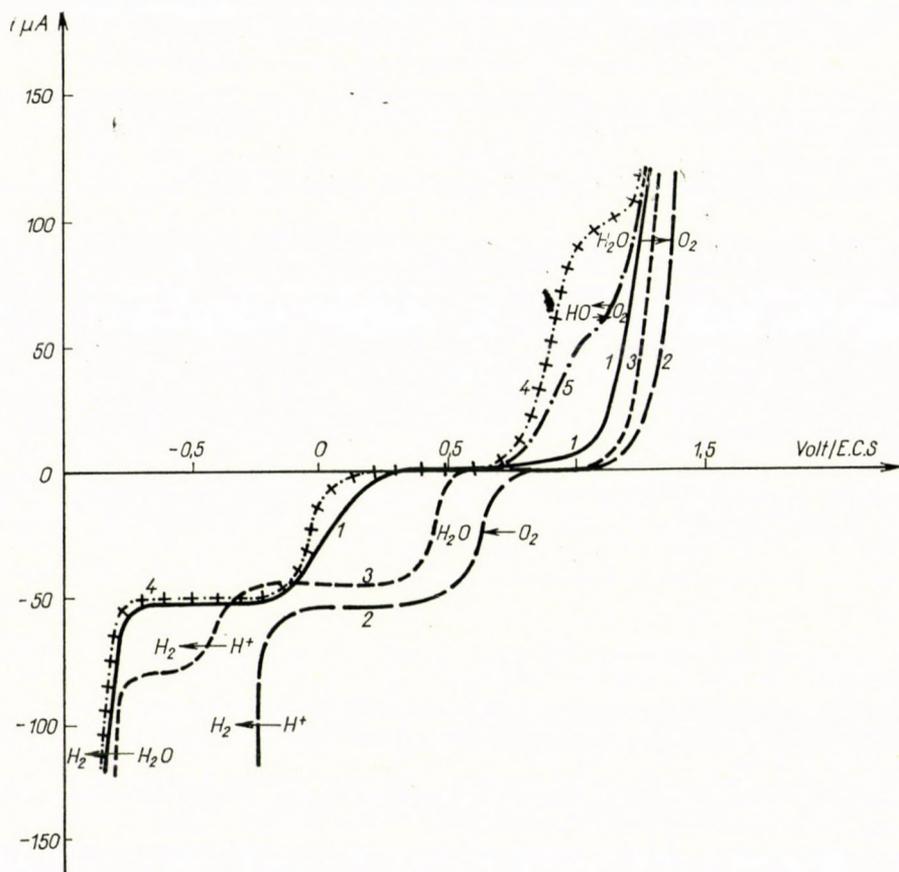


Fig. 4. Diagramme réel O_2/H_2O . Electrode de platine platiné

Courbe 1 $NaClO_4$ 1 M; Courbe 2 $HClO_4$ env. 1 M; Courbe 3 $HClO_4$ env. 0.001 M $NaClO_4$ M;
 Courbe 4 $NaOH$ env. 0.002 M $NaClO_4$ M; Courbe 5 $NaOH$ env. 0.001 M $NaClO_4$ M
 Les parties cathodiques des courbes 4 et 5 sont confondues

Ces différentes études voltammétriques permettent d'envisager de nombreuses applications analytiques.

Nous nous sommes limité au cas suivant: utilisation des méthodes indicatrices potentiométrique et ampérométrique pour suivre des titrages acidimétriques effectués soit par volumétrie soit par coulométrie à intensité constante.

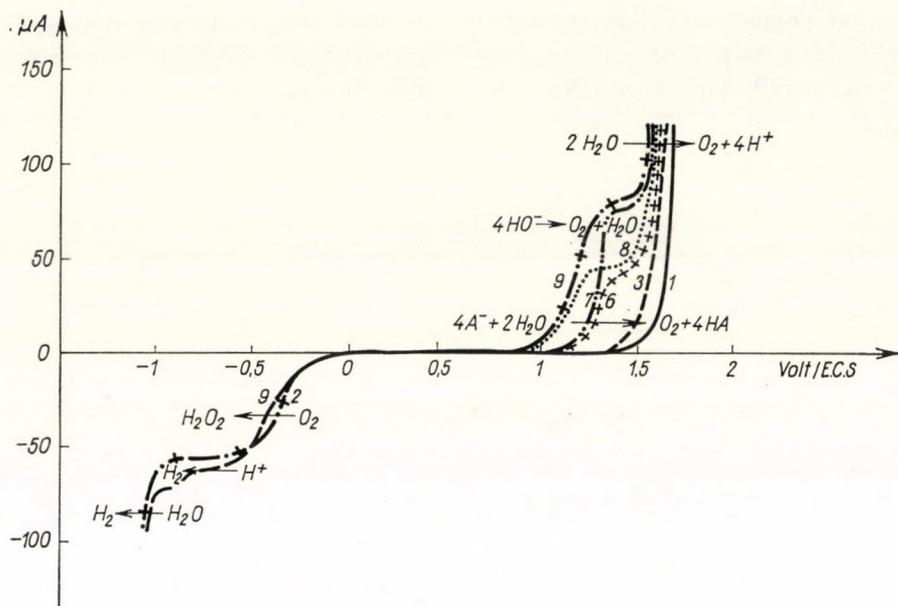


Fig. 5. Diagramme réel O_2/H_2O . Electrode de platine poli

Courbe 1 $HClO_4$ env. 1 M; Courbe 2 $HClO_4$ env. 0.001 M $NaClO_4$ M; Courbe 3 $NaClO_4$ M; Courbe 4 $NaCH_3CO_2$ env. 0.001 M $NaClO_4$ M; Courbe 5 $NaCH_3CO_2$ env. 0.002 M $NaClO_4$ M; Courbe 6 $NaBO_2$ env. 0.001 M $NaClO_4$ M; Courbe 7 $NaBO_2$ env. 0.002 M $NaClO_4$ M; Courbe 8 $NaOH$ env. 0.001 M $NaClO_4$ M; Courbe 9 $NaOH$ env. 0.002 M $NaClO_4$ M
 Les parties anodiques des courbes 2, 3, 4 et 5 sont confondues; les parties cathodiques de toutes les courbes sont pratiquement confondues; pour plus de clarté sont représentées uniquement 2 et 9

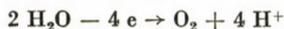
Utilisation des méthodes potentiométriques

L'allure des courbes intensité-potential de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'eau sur platine platiné ou poli (fig. 4 et 5) montre immédiatement que la potentiométrie à courant nul (avec une électrode de platine poli ou de platine platiné) ne saurait être utilisée pour suivre une réaction de titrage acidimétrique; en effet, les systèmes oxydo-réducteurs mis en jeu ne sont rapides sur aucune des deux électrodes envisagées, les potentiels d'équilibre à courant nul sont donc lents à s'établir et inutilisables pratiquement.

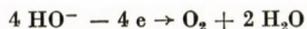
La potentiométrie à intensité constante non nulle paraît, elle, plus intéressante [11]. Il faut distinguer deux cas:

1. **Potentiométrie à intensité constante avec une électrode indicatrice.** Si l'électrode fonctionne en anode, au cours du titrage d'un acide fort par une base forte il y a un brusque saut de potentiel dès l'apparition d'ions HO^- en excès dans la solution. En effet, avant le point

équivalent, la réaction indicatrice est l'oxydation de l'eau selon la réaction (2').



et après le point équivalent, la réaction indicatrice est alors l'oxydation de HO^- selon la réaction (1')



Il suffit d'imposer dans le circuit indicateur une intensité de courant suffisamment faible pour que le saut de potentiel permette un titrage quantitatif à

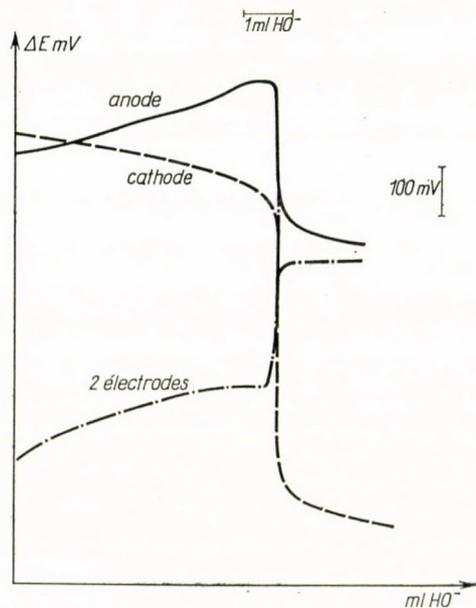


Fig. 6. Titrage d'un acide fort (HClO_4 env. 0.1 N) par une base forte (NaOH env. N) suivi par potentiométrie à intensité constante ($i \sim 10 \mu\text{A}$) — Electrodes de platine platiné

0.2% près (fig. 6). Plus la solution initiale est concentrée, plus cette intensité pourra être élevée.

Si l'électrode indicatrice fonctionne en cathode, son potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène varie linéairement en fonction du pH (fig. 6).

2. Potentiométrie à intensité constante avec deux électrodes indicatrices. Comme le potentiel anodique ne varie pas de la même façon que le potentiel cathodique en fonction du pH, la potentiométrie à intensité constante avec deux électrodes indicatrices de platine poli ou de platine platiné permet donc de suivre un titrage acidimétrique (voir fig. 6). Cette méthode est intéressante car le montage électrique est extrêmement simple.

Résultats expérimentaux

Nous avons effectué nos essais sur des solutions d'acide fort (perchlorique) en présence de perchlorate de sodium molaire. Les solutions n'ont pas été débarrassées des gaz dissous. Solution titrante utilisée: soude 0.1 ou 1 N; volume total de solution: 50 ml (tableau I).

Tableau I

Electrode indicatrice	Intensité du courant μA	Titre réel N	Titre trouvé N	Erreur %
Pt platiné anode	10	$1.031 \cdot 10^{-1}$	$1.029 \cdot 10^{-1}$	-0.2
	0.65	$1.031 \cdot 10^{-2}$	$1.036 \cdot 10^{-2}$	+0.5
Pt platiné cathode	10	$1.031 \cdot 10^{-1}$	$1.029 \cdot 10^{-1}$	-0.2
	0.65	$1.031 \cdot 10^{-2}$	$1.036 \cdot 10^{-2}$	+0.5
2 Pt platiné	10	$1.031 \cdot 10^{-1}$	$1.029 \cdot 10^{-1}$	-0.2
	0.65	$1.031 \cdot 10^{-2}$	$1.036 \cdot 10^{-2}$	+0.5
Pt poli anode	3	$1.031 \cdot 10^{-1}$	$1.029 \cdot 10^{-1}$	-0.2
	0.6	$1.031 \cdot 10^{-2}$	$1.029 \cdot 10^{-2}$	-0.2
	0.6	$2.062 \cdot 10^{-3}$	$2.072 \cdot 10^{-3}$	+0.5
Pt poli cathode	3	$1.031 \cdot 10^{-1}$	$1.019 \cdot 10^{-1}$	-1.2
	0.6	$1.031 \cdot 10^{-2}$	$1.009 \cdot 10^{-2}$	-2.2
	0.6	$2.062 \cdot 10^{-3}$	$2.022 \cdot 10^{-3}$	-2
2 Pt poli	3	$1.031 \cdot 10^{-1}$	$1.029 \cdot 10^{-1}$	-0.2
	0.6	$1.031 \cdot 10^{-2}$	$1.029 \cdot 10^{-2}$	-0.2
	0.6	$2.062 \cdot 10^{-3}$	$2.052 \cdot 10^{-3}$	-0.5

Avantages des méthodes potentiométriques

Des six dispositifs utilisables, le plus simple pratiquement est celui qui utilise deux électrodes de platine poli. La précision obtenue est de 0.2 p. 100 pour des acides 0.01 à 0.1 N et de 0.5 p. 100 pour des acides 0.002 N (voir tableau I), c'est-à-dire qu'elle n'est pas meilleure que celle obtenue par potentiométrie avec une électrode de verre. Il ne paraît pas possible de pouvoir doser ainsi des solutions plus diluées même à l'abri de l'air car les potentiels deviennent trop instables et leur mesure n'a plus aucune signification lorsque l'intensité du courant d'électrolyse est très faible (condition nécessaire pour avoir une bonne précision).

En résumé, dans les titrages acidimétriques les méthodes potentiométriques envisagées ne paraissent pas présenter d'avantages par rapport aux méthodes indicatrices classiques si ce n'est la possibilité de réalisations automatiques.

Utilisation des méthodes ampérométriques [12]

Les courbes intensité-potentiel de solutions acides ou alcalines présentent des paliers de diffusion cathodiques ou anodiques, dont la hauteur est proportionnelle à la concentration des ions H^+ ou des ions HO^- en solution (voir fig. 1, 4 et 5). Dans certaines conditions, l'intensité d'un courant peut donc être indicatrice de la concentration des ions H^+ ou des ions HO^- en solution;

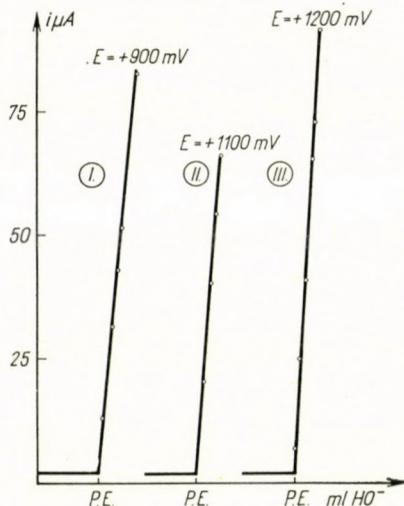


Fig. 7. Titrage d'un acide fort ($HClO_4$ env. 0.01 N) par une base forte ($NaOH$ env. 0.1 N) suivi par ampérométrie à potentiel constant

Courbe I électrode de platine platiné; Courbes II et III électrode de platine poli

cette propriété permet la mise au point de titrages acidimétriques ampérométriques.

1. Ampérométrie à une électrode indicatrice. Si l'électrode indicatrice fonctionne en anode, il suffit de lui imposer un potentiel tel que seule la réaction d'oxydation des ions hydroxyde soit possible, l'intensité du courant d'électrolyse est alors proportionnelle à la concentration des ions hydroxyde en solution et le tracé de la courbe $i = f(\text{ml de } HO^- \text{ ajoutés})$ permet de déterminer le point équivalent.

Dans le cas du titrage d'un acide fort (HCl ou $HClO_4$ par exemple) l'examen des courbes intensité-potentiel montre que pour une anode de platine platiné il faut choisir un potentiel compris entre 900 et 1000 mV/E. C. S., 1.100 et 1.200 mV/E. C. S. pour une anode de platine poli. Dans ces conditions le rapport de l'intensité du courant de diffusion des ions HO^- à l'intensité du courant résiduel est le plus grand possible donc la sensibilité de la méthode

est maximum (fig. 7). Nous avons pu ainsi déterminer 12.5μ équiv. d'ions H^+ à 0.5 p. 100 près (voir tableau IV).

Dans le cas du titrage d'un acide faible (HCH_3CO_2 ou HBO_2 par exemple) l'examen des courbes intensité-potentiel (fig. 5) montre que le choix du potentiel anodique sera déterminé par la force de l'acide, il faudra en effet opérer

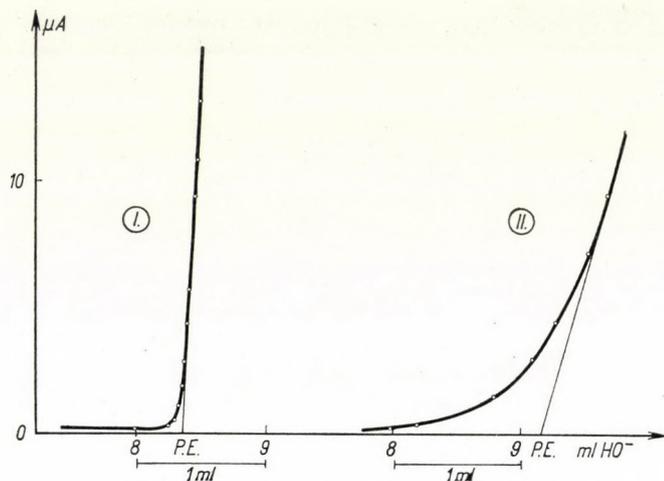


Fig. 8. Titrage d'un acide faible (env. 0.01 N) par une base forte NaOH env. 0.1 N suivi par ampérométrie à potentiel constant (électrode de platine poli)

Courbe I: Acide acétique $E = +1000$ mV; Courbe II: Acide borique $E = +950$ mV

dans des conditions telles que la réaction $H_2O + 4 A^- - 4e \rightarrow O_2 + 4 HA$ ne se produise pas, donc choisir un potentiel anodique d'autant moins élevé que l'acide à doser sera plus faible. Par ailleurs, plus l'acide est faible, moins la réaction de dosage est quantitative; dans ce cas, une méthode indicatrice linéaire telle que l'ampérométrie permet d'obtenir le point équivalent par extrapolation en utilisant les mesures effectuées en présence d'un excès de réactif titrant (fig. 8). La méthode sera donc intéressante pour le dosage d'acides très faibles tel que l'acide borique dont le titrage est délicat à réaliser avec précision (voir tableau III).

Si l'électrode indicatrice fonctionne en cathode, il suffit de lui imposer un potentiel tel que seule la réaction de réduction des ions hydrogène soit possible, l'intensité du courant d'électrolyse est alors proportionnelle à la concentration des ions hydrogène en solution et le tracé de la courbe $i = f$ (ml de HO^- ajoutés) permet de déterminer le point équivalent.

Comme la réduction de l'oxygène dissous a lieu à un potentiel supérieur à celui de réduction des H^+ , il y a toujours un courant résiduel dont la non-reproductibilité peut être gênante. Dans ce cas, pour obtenir une bonne pré-

cision, il est donc nécessaire de débarrasser la solution d'oxygène par barbotage d'azote ou d'hydrogène ce qui complique la réalisation du titrage.

2. **Ampérométrie avec deux électrodes indicatrices.** La précision obtenue est toujours inférieure à celle de l'ampérométrie, à une seule électrode indicatrice car la méthode n'est pas linéaire (fig. 9). Dans

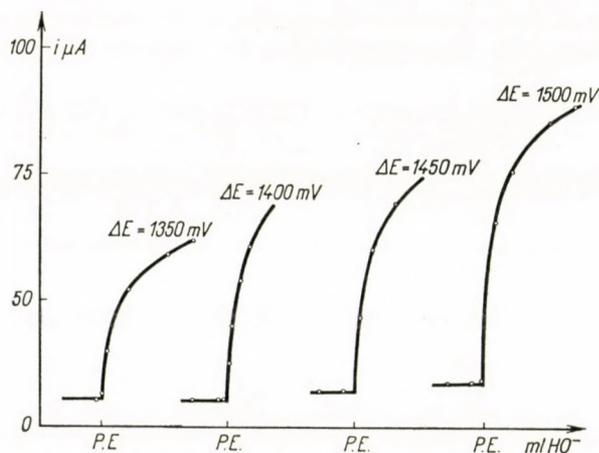


Fig. 9. Titrage d'un acide fort (HClO_4 env. 0.01 N) par une base forte (NaOH env. 0.1 N) suivi par ampérométrie à deux électrodes indicatrices de platine poli

le cas de titrage d'acides forts assez concentrés (0.1 à 0.01 N) la méthode est intéressante car le montage électrique nécessaire est extrêmement simple (voir tableau II).

Résultats expérimentaux

Nous avons limité nos essais à quelques exemples-types afin de vérifier les conclusions relatives à l'utilisation des différentes méthodes ampérométriques ci-dessus exposées.

Nous avons étudié les titrages suivants:

Titrages d'acides forts 0.1 à 0.002 N

Titrages d'acides faibles 0.1 à 0.01 N

Titrages d'acides forts dilués 0.00025 N

Dans les deux premiers cas, étant données les concentrations des acides à titrer et celle de la base forte titrante (soude 0.1 ou 1 N), l'influence du gaz carbonique dissous peut être négligée moyennant certaines précautions.

Dans le cas d'acides forts dilués, il est nécessaire de se débarrasser du gaz carbonique dissous et d'opérer avec des solutions titrantes exemptes elles

aussi de gaz carbonique, nous avons alors utilisé une méthode de titrage coulométrique.

Titrages volumétriques d'acides forts

Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles précédemment décrites dans les cas des titrages potentiométriques (tableau II).

Tableau II

Conditions expérimentales		Titre réel N	Titre trouvé N	Erreur %
Electrode	Potentiel mV/E. C. S.			
Pt platiné anode	+900	$1.020 \cdot 10^{-2}$	$1.024 \cdot 10^{-2}$	+0.4
	+900	$1.020 \cdot 10^{-2}$	$1.024 \cdot 10^{-2}$	+0.4
	+900	$2.050 \cdot 10^{-3}$	$2.070 \cdot 10^{-3}$	+1
Pt poli anode	+1100	$1.020 \cdot 10^{-2}$	$1.019 \cdot 10^{-2}$	-0.1
	+1100	—	—	—
	+1200	—	—	—
	+1100	$2.050 \cdot 10^{-3}$	$2.060 \cdot 10^{-3}$	+0.5
	+1100	—	—	—
	+1200	—	—	—
2 Pt poli	ΔE 1350	$1.020 \cdot 10^{-2}$	$1.019 \cdot 10^{-2}$	-0.1
	1400	—	—	—
	1450	—	—	—
	1500	—	—	—
	1400	$2.050 \cdot 10^{-3}$	$2.040 \cdot 10^{-3}$	-0.5
	1500	—	$2.080 \cdot 10^{-3}$	+1.5

Titrages volumétriques d'acides faibles

Les essais ont été effectués sur des solutions d'acide acétique et d'acide borique environ 0.01 N en présence de perchlorate de sodium molaire. Solution titrante utilisée: soude 0.1 N fraîchement préparée avec de l'eau distillée bouillie. Volume total de solution à titrer: 100 ml.

La méthode indicatrice choisie pour suivre ces titrages est une ampérométrie à une seule électrode indicatrice (platine poli fonctionnant en anode).

Les courbes de titrage obtenues (fig. 8) diffèrent suivant le pK_d de l'acide; cela est bien normal puisque plus le pK_d de l'acide est élevé, moins la réaction de dosage est quantitative (tableau III).

Titrages coulométriques d'acides forts dilués

Les essais ont été effectués sur des solutions d'acide perchlorique environ 0.0002 N en présence de perchlorate de sodium molaire. Les solutions ont été débarrassées du gaz carbonique et de l'oxygène par un barbotage d'azote d'une

durée de 20 minutes. Volume total de la solution à titrer: 50 ml. Les ions hydroxyde sont produits par électrolyse à intensité constante [13].

Pour suivre le titrage, nous avons effectué deux sortes d'ampérométrie à une seule électrode indicatrice (platine poli). Dans l'une, l'électrode fonctionne en anode ($E = +1.000$ mV/E. C. S.) et l'intensité du courant est proportion-

Tableau III

	Titre réel N	Titre trouvé N	Erreur %	
Acide acétique	$1.047 \cdot 10^{-2}$	$1.045 \cdot 10^{-2}$	-0.2	
		$1.046 \cdot 10^{-2}$	-0.1	
		$1.047 \cdot 10^{-2}$	0	
		$1.047 \cdot 10^{-2}$	0	
	$0.879 \cdot 10^{-2}$	$0.878 \cdot 10^{-2}$	0.1	
		$0.879 \cdot 10^{-2}$	0	
		$0.878 \cdot 10^{-2}$	0.1	
	$0.963 \cdot 10^{-2}$	$0.963 \cdot 10^{-2}$	0	
		$0.962 \cdot 10^{-2}$	-0.1	
		$0.964 \cdot 10^{-2}$	+0.1	
	Acide borique	$1.024 \cdot 10^{-2}$	$1.023 \cdot 10^{-2}$	-0.1
			$1.020 \cdot 10^{-2}$	-0.4
$1.022 \cdot 10^{-2}$			-0.2	
$0.922 \cdot 10^{-2}$		$0.923 \cdot 10^{-2}$	-0.1	
		$0.925 \cdot 10^{-2}$	+0.3	
		$0.923 \cdot 10^{-2}$	-0.1	
$0.819 \cdot 10^{-2}$		$0.818 \cdot 10^{-2}$	-0.1	
		$0.816 \cdot 10^{-2}$	-0.3	
		$0.817 \cdot 10^{-2}$	-0.2	

nelle à la concentration des ions HO^- en solution; dans l'autre, l'électrode fonctionne en cathode $E = -800$ et -850 mV/E. C. S. et l'intensité du courant est proportionnelle à la concentration des ions H^+ en solution.

Tableau IV

Titre de la solution N	Intensité d'électrolyse mA	Durée théorique sec.	Potentiel mV/E. C. S.	Durée trouvée sec.	Erreur %
$2.577 \cdot 10^{-4}$	1	994	-850	997	+0.3
			-800	990	-0.4
			+1000	1000	+0.6
			+1000	900	-0.4
			+1000	1000	+0.6
			+1000	990	-0.4

Avantages des méthodes ampérométriques

Parmi les nombreux titrages ampérométriques d'acide réalisables, les plus intéressants sont les titrages d'acides très faibles et les titrages d'acides forts dilués par ampérométrie à une seule électrode indicatrice. Les précisions obtenues 0.2 p. 100 dans le dosage d'acide borique 0.01 N et 0.5 p. 100 dans le dosage d'acide perchlorique 0.00025 N sont supérieures à celles données par les méthodes classiques.*

Conclusion

Une étude voltammétrique préalable des différents systèmes oxydo-réducteurs de l'eau nous a permis de déterminer a priori les meilleures conditions expérimentales à réaliser pour suivre électrochimiquement un titrage acidimétrique.

Nous avons obtenu des résultats plus précis que par les méthodes classiques en employant l'ampérométrie à une électrode indicatrice de plaine poli.

RÉSUMÉ

Le tracé et l'étude des courbes intensité-potentiel relatives, d'une part à oxydation de l'eau et des ions HO^- et, d'autre part à la réduction de l'eau et des ions H^+ , ont permis la prévision et la mise au point de différents titrages acidimétriques. Diverses méthodes électrochimiques d'analyse telles que coulométrie, ampérométrie et potentiométrie ont été appliquées pour réaliser ces titrages. Dans certains cas particuliers, (titrage d'un acide 0.01 N de pK 9, titrage de 10 microéquivalents d'acide fort), la précision obtenue est supérieure à celle des méthodes classiquement utilisées.

BIBLIOGRAPHIE

1. COUCPEZ, J.: *Anal. Chim. Acta* **16**, 582 (1957).
2. COUCPEZ, J.: *Anal. Chim. Acta* **17**, 300 (1957).
3. COURTOT-COUCPEZ, J.: *Ann. Chim.* **1960**, 235.
4. NAGEL, K., WENDLER, F.: *Z. Elektrochem.* **60**, 1064 (1956).
5. CORPEL, J.: Thèse, Paris, 1955.
6. WINKELMAN, D.: *Z. Elektrochem.* **60**, 731 (1956).
7. GERISCHER, R. et H.: *Z. physik. Chem. (N. F.)* **6**, 178 (1956).
8. LAITINEN, H. A., KOLTHOFF, I. M.: *J. Phys. Chem.* **45**, 1061 (1941).
9. TUROV, P. P., SKOBETS, E. M.: *Zhur. Fiz. Khim.* **24**, 694 (1950); *C. A.* **44**, 10445 f (1950); TUROV, P. P.: *Trudy Soveshchaniya Elektrokhim. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk* 1950 86 (1953); *C. A.* **49**, 8010 b (1955).
10. CONVERS, M.: *Bull. Soc. Chim.* **1959**, 792.
11. Mises au point sur la potentiométrie à intensité constante:

*Note : Tous les détails expérimentaux concernant les différents montages utilisés ont été publiés dans un précédent mémoire [3].

- REILLEY, C. N., COOKE, W. D., FURMAN, N. H.: *Anal. Chem.* **23**, 1223 (1951);
 GAUGUIN, R.: *Anal. Chim. Acta* **7**, 360; (1952)
 DUYSKAERTS, G.: *Anal. Chim. Acta* **8**, 57 (1953);
 KOLTHOFF, I. M.: *Anal. Chem.* **26**, 1685 (1954);
 KOLTHOFF, I. M., NIGHTINGALE Jr. E. R.: *Anal. Chim. Acta*, **17**, 329 (1957);
 GAUGUIN, R.: *Anal. Chim. Acta* **18**, 29 (1958);
 Voir aussi CHARLOT, G., BADOZ-LAMBLING, J., TRÉMILLON, B.: *Les Réactions électrochimiques* (Masson, Paris) 1959, p. 150.
12. Mises au point sur l'ampérométrie:
 DELAHAY, P.: *Anal. Chim. Acta* **4**, 635 (1950);
 STONE, K. G., SCHOLTEN, H. G.: *Anal. Chem.* **24**, 671 (1952);
 DUYSKAERTS, G.: *Anal. Chim. Acta* **8**, 57 (1953);
 GAUGUIN, R., CHARLOT, G.: *Anal. Chim. Acta* **8**, 65 (1953);
 KIES, H. L.: *Anal. Chim. Acta* **18**, 14 (1958);
 Voir aussi CHARLOT, G., BADOZ-LAMBLING, J., TRÉMILLON, B.: *Les réactions électrochimiques* (Masson, Paris) 1959, p. 186.
13. Voir mise au point bibliographique:
 COURTOT-COUCPEZ, J.: *Ann. Chim.* **1960**, 263.

Voltammetric Study of Aqueous Oxido-reductive Systems on Platinated Platinum or Polished Platinum Electrodes

Their Application in Various Acidimetric Titrations

J. COURTOT-COUCPEZ

Summary. On establishing and studying the relative intensity against potential curves referring on the one hand to the oxidation of water and HO^- ions, and, on the other hand, to the reduction of water and H^+ ions, it was possible to predict and to evolve various acidimetric titrations. Various electrochemical analytical procedures such as coulometry, amperometry and potentiometry were used in carrying out these titrations. In some particular cases (as the titration of a 0.01 *N* acid of pK 9, the titration of 10 microequivalents of a strong acid) the obtained accuracy exceeded that of the conventional methods applied now.

Вольтамметрическое изучение водных окислительно-восстановительных систем на платинированном платиновом или шлифованном платиновом электродах

Их применение при различных ацидиметрических титрованиях

Ж. КУРТО-КУПЕ

Резюме. Установление и изучение кривых зависимости относительной интенсивности от потенциала, относящихся с одной стороны к окислению воды и ионов HO^- , а с другой стороны к восстановлению воды и ионов H^+ , предоставило возможность для предварительного установления и разработки различных ацидиметрических титрований. Для выполнения титрований автор применял различные электрохимические методы анализа, как например кулометрию, амперометрию и потенциометрию. В отдельных особых случаях (как например, при титровании 0.01 *n* кислоты с $\text{pK} = 9$, или при титровании кислоты крепости в 10 микроэквивалентов) достижимая точность превосходит точность применяемых в настоящее время классических методов.

Jacqueline COURTOT-COUCPEZ; 10 rue Vauquelin, Paris V°

ВЫСОКОИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ В РЯДУ МУЛЬТИДЕНТАТНЫХ ХЕЛАНТОВ

В. М. ДЗИОМКО и К. А. ДУНАЕВСКАЯ

(*Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов, Москва*)

Поступило 5. мая 1961*

Среди характеристик, определяющих устойчивость металлохелатов, значительную роль играют требования со стороны катиона [1], точнее, степень взаимного удовлетворения геометрических и энергетических требований как со стороны катиона, так и со стороны хеланта при их взаимодействии друг с другом.

Каждый катион потенциально обладает некоторым набором дискретных (канонических или гибридных) электронных структур, каждая из которых может в определенных пределах деформироваться по углам и осям. Число структур и степень деформации у различных катионов могут различаться. Некоторые катионы могут обладать уникальными структурами, неповторяющимися ни у одного из других катионов. С другой стороны, мультидентатный реагент (в реакционной форме) в зависимости жесткости структуры и пространственных затруднений может приобретать некоторые дискретные или непрерывные конформации с деформациями углов и длин связей также в определенных границах. Взаимодействие катиона с полем мультидентатного реагента приводит к установлению у катиона и лиганда некоторой из структур в той или иной степени искажения с приобретением системой наивыгоднейшего в условиях реакции энергетического состояния.

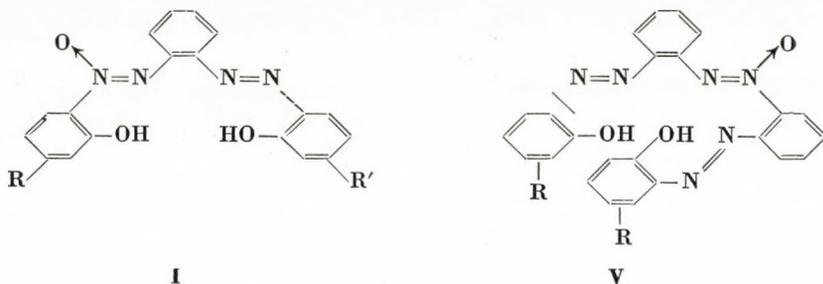
Варьирование поля лиганда как по пространственной направленности, так и по величине интенсивностей может привести к такому несогласованию возможностей со стороны большого ряда катионов, что получающиеся в условиях реакции переходные состояния не будут далее стабилизироваться в металлохелаты, что и повлечет за собой избирательное хелатообразование лишь с теми катионами, которые обладают достаточным набором приспособляемых структур. Дальнейшее повышение избирательности может быть достигнуто выбором хелантов, способных реагировать только с уникальными структурами катионов.

С этой точки зрения проявления высокой избирательности у мультидентатных реагентов можно ожидать, если резко затруднить приспособли-

* Доклад, прочитанный на конгрессе по аналитической химии, апреля 1961, г. Будапешт.

ваемость конформаций хеланта путем увеличения жесткости его скелета (например, введением ароматических ядер, аннелиацией, перекрестным шиванием и т. п.), ограничения свободных вращений отдельных звеньев пространственными затруднениями, создания необычного геометрического размещения донорных атомов и (или) включения в систему хеланта донорных атомов с ненормально низкой или ненормально высокой плотностью электронов, расположенных так, что возможно создание сильно несимметрично искаженного поля.

Экспериментальная проверка этих представлений сопряжена с известными трудностями синтеза мультидентатных реагентов, обладающих достаточной жесткостью и химической устойчивостью. Мы предположили, что квадридентатные о'о''-диокси-о-азооксисоединения типа I могут в некоторой мере удовлетворять выставленным требованиям. Благодаря специально для



этой цели разработанным нами методом синтеза эти соединения стали легко доступными [2, 3, 4, 5]. В такого вида соединениях асимметрия распределения электронных плотностей на донорных атомах создается азоксигруппой за счет электронного сдвига с донорного атома азота в сторону кислорода этой группы. Довольно высокая жесткость системы обеспечивается наличием в цепи трех бензольных ядер и ограничениями свободного вращения, вызванными пространственными затруднениями, характерными для 2.2'-дизамещенных азоксисоединений [6, 7].

Повышенная избирательность хелантов, содержащих азоксигруппу, обнаруживается уже при сравнении простейших тердентатных реагентов (табл. I).

Однако высокоизбирательная реакция с медью 2.2'-диоксиазоксибензола сопровождается пониженной чувствительностью за счет падения комплексобразующей способности, как это было установлено при анализе соответствующих кривых потенциометрического титрования.

Переход к системе квадридентатных реагентов типа I позволил при сохранении достаточно высокой избирательности достигнуть повышения чувствительности путем увеличения устойчивости образующихся хелатов за счет дополнительного хелатэффекта.

Среди исследованных реагентов типа I наибольший практический интерес представили 2-(1''-окси-8''-аминонафталин-3'',6''-дисульфокислота-<2''-азо-2'>-фенилазоксид)-4-метилфенол (II), 2-(2''-оксинафталин-<1''-азо-2'>-фенилазоксид)-4-метилфенол (III) и 2-(1''-окси-4''-метилбензол-<2''-азо-2'>-фенилазоксид)-4-метилфенол (IV).

Таблица I

Реагент	Дают цветные реакции из числа 60 катионов с		Чувствительность реакции с медью (4) в нг/мл
	при pH 14	при pH 4	
2,2'-диоксиазобензол	Cu, Co, Ni	Cu, Zn, Al, Ga, V, In, Mn, Co, Pd	0.1
Салицилиден-2-аминофенол	Cu, Co, Ni	Cu, V, Mn, Co, Pd	0.15
2,2'-диоксиазоксибензол	Cu	Cu	0.25

Реагент II несколько превосходит по чувствительности к цинку известный квадридентатный реагент цинком [8] и к тому же обладает более высокой избирательностью. В частности, этот реагент позволяет фотометрически определять цинк в присутствии значительных количеств кадмия [9].

В том, что повышенная избирательность реакции II с цинком связана именно с избирательностью хелатообразования, мы убедились сравнивая кривые потенциометрического титрования хеланта II в присутствии цинка и кадмия с аналогичными кривыми, полученными Мартеллом и сотр. [10] для близкого по строению квадридентатного хеланта-этилендиамин-N,N'-дипропионовой кислоты, обладающей значительно меньшей жесткостью и неискаженным полем. В то время как для II кривая для кадмия в буферной области располагается на 2.2 единицы pH выше кривой для цинка, для этилендиамин-N,N'-дипропионовой кислоты эта разность составляет только 1.0—1.2 единицы pH. Более того, в случае реагента II имеется интервал +0,3 единицы pH на уровне pH около 8.5, в котором реагентом практически полностью связан цинк и совсем не связан кадмий. Для предыдущего хеланта такого интервала не существует.

Избирательность реагента III была реализована в особых условиях. При pH 12—14 реагент экстрагируется четыреххлористым углеродом (λ_{\max} 510 нм; ϵ_{\max} 18150). В присутствии кальция интенсивность окраски ослабевает с соблюдением закона Бэра. Окраска устойчива в течение нескольких суток. Бериллий, магний, стронций, барий, большие количества солей щелочных металлов и многие другие катионы не мешают количественному определению кальция [II]. Предполагаемый механизм действия

реагента III — избирательное образование с кальцием трудно растворимого хелата.

Несколько необычно поведение реагента IV. Этот реагент при pH II—12 в присутствии небольшого количества пиридина экстрагируется хлороформом с образованием бледно-желтой окраски. В присутствии лития окраска изменяется в розово-желтую. Остальные щелочные металлы этой реакции не мешают. Чувствительность визуальной реакции 5 нг Li в 0.35 мл водного слоя при объеме хлороформа 0.75 мл. Аналогичный переход окраски наблюдается для серебра, таллия(I), меди, кобальта, ванадия(IV) и палладия; магний и кальций вызывают обесцвечивание. Механизм этой реакции с литием пока не выяснен.

Нами исследовались также квинквидентатные реагенты типа V, у которых выполняются в какой-то мере требования, сформулированные выше. Эти реагенты дают цветные реакции с 1—4 катионами из 60. Один из реагентов этого типа — 2.2'-бис-(1''-окси-8''-аминонафталин-3''). 6''-дисульфокислота-2''-азо)-азоксибензол дает избирательную реакцию с палладием [4].

Можно считать, что высказанные в начале статьи предположения из-за сложности анализа вовлеченных явлений экспериментально доказаны пока не вполне строго. Однако они могут служить полезной рабочей гипотезой для дальнейших поисков избирательных мультидентатных реагентов.

РЕЗЮМЕ

Путем увеличения жесткости, ограничения свободных вращений отдельных звеньев пространственными затруднениями, создания искаженного поля мультидентатного хеланта можно ожидать повышения избирательности.

Эта возможность реализована на примере O', O''-дизамещенных о-азоазоксисоединений, среди которых найдены новые избирательные реагенты для определения кальция, цинка, лития и палладия.

ЛИТЕРАТУРА

1. MARTELL, A. E., CALVIN, M.: Chemistry of the Metal Chelate Compounds (Prentice Hall Inc., New York 1952, p. 181).
2. Дзиомко, В. М., Дунаевская, К. А.: Журн. общ. хим. **30**, 628 (1960).
3. Дзиомко, В. М., Дунаевская, К. А.: Журн. общ. хим. **30**, 3708 (1960).
4. Дзиомко, В. М., Дунаевская, К. А.: Журн. общ. хим. **15**, 661 (1960).
5. Дзиомко, В. М., Дунаевская, К. А.: Журн. общ. хим. **31**, 68 (1961).
6. BADGER, G. M., LEWIS, G. E.: J. Chem. Soc. **1953**, 2147.
7. BADGER, G. M., LEWIS, G. E.: J. Chem. Soc. **1953**, 2151.
8. RUSH, R. M., УОБ, J. H.: Anal. Chem. **26**, 1345 (1954).
9. Дзиомко, В. М., Шафран, И. Г., Дунаевская, К. А.: Авт. свид. СССР 135 672 (1960).
10. COURTNEY, R. C., СНАВЕРЕК, S., MARTELL, A. E.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 4814 (1953).
11. Дзиомко, В. М., Дунаевская, К. А., Смирнова, К. А. и др.: Авт. свид. 128196 (1960); РЖХИМ 1961, IDB76.

Hochselektive Reagenzien unter den multidentaten chelatbildenden Substanzen

V. M. DZIOMKO und K. A. DUNAIEWSKAJA

Zusammenfassung. Durch die theoretische Untersuchung des Benehmens von solchen Chelaten, die mehrere Donor-Atome enthalten, war es möglich, diejenigen Faktoren aufzuklären, mit Hilfe deren man die Selektivität der analytischen Reagenzien wesentlich erhöhen kann.

Z. B. das Studium der 0.0'-disubstituierten Azoxyverbindungen und der O',O''-disubstituierten o-Azo-Azoxyverbindungen bewies, daß man ein selektives analytisches Reagens herstellen kann, wenn die schwach komplexbildende Azoxygruppe ins multidentate Chelat eingeführt wird.

Zur Bestimmung des Calciums, Zinks, Palladiums und Lithiums werden verschiedene neue selektive Reagenzien vorgeschlagen, die über die bisher in der Literatur beschriebenen viele Vorteile aufweisen.

Highly Selective Reagents among Multidentate Chelating Agents

V. M. DZIOMKO and K. A. DUNAIEVSKAYA

Summary. On investigating theoretically the behaviour of chelates containing several donor atoms, it was possible to elucidate some factors with the use of whose the selectivity of analytical reagents can be appreciably improved.

E.g. the study of 0.0'-disubstituted azoxy compounds and of O',O''-disubstituted o-azoxy compounds proved that a selective analytical reagent can be prepared by introducing the azoxy group of slightly complexing effect into the multidentate chelate.

For the determination of calcium, zinc, palladium and lithium, new selective reagents are suggested which offer a number of advantages over the other reagents described thus far in literature.

V. M. DZIOMKO
K. A. DUNAIEVSKAYA } Moskva, Bogorodskii val. d. 3

НОВЫЕ КОМПЛЕКСОНЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Р. П. ЛАСТОВСКИЙ, Н. М. ДЯТЛОВА, И. Д. КОЛПАКОВА,
В. Я. ТЕМКИНА и О. Ю. ЛАВРОВА

(Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов, Москва)

Поступило 5. мая 1961*

Настоящее сообщение посвящено дальнейшему развитию работ в области синтеза новых комплексонов и исследования их физико-химических свойств.

Для широкого использования этого класса соединений в аналитической химии технологии необходимы различные комплексоны с широким диапазоном комплексообразующих свойств и заданной избирательностью.

Синтез новых комплексонов осуществлялся взаимодействием соответствующих аминов с моногалогидуксусными кислотами или соответствующих хлорпроизводных с имминодиуксусной кислотой. Для исследования комплексообразующих свойств полученных соединений применялись различные физико-химические методы: полярографический, потенциометрический, спектрофотометрический, методы электропроводности, электрофореза.

Как известно, введение в молекулу комплексонов атомов, способных к координации с металлами, приводит к возрастанию устойчивости их комплексов и, в ряде случаев, повышает избирательность. Представляло интерес изучить влияние гетероатомов в циклических соединениях. С этой целью нами были синтезированы и исследованы следующие комплексоны, содержащие 1,3,5-триазиновый цикл: 2-окси-4,6-диамино-1,3,5-триазин-N,N',N'' тетрауксусная (I) и 2,4,6-триамин-1,3,5-триазин-N,N',N'',N'''-гексауксусная (II) кислоты.

Изучение их комплексообразующих свойств показало, что синтезированные комплексоны образуют ряд соединений с металлами, среди которых наиболее интересными являются комплексы свинца, меди, висмута, кадмия, никеля, молибдена, титана, мышьяка, марганца, лантана.

Для выяснения влияния атомов азота гетероцикла на устойчивость образующихся комплексов были сопоставлены свойства названных выше соединений, содержащих 1,3,5-триазиновый цикл (I, II) между собой и со свойствами метафенилен-диаминтетрауксусной кислоты (III), которая с этой целью была синтезирована и обследована.

* Доклад, прочитанный на конгрессе по аналитической химии, апреля 1961, г. Будапешт.

манилин-N,N-диуксусной кислоты по сравнению с анилин-N,N-диуксусной кислотой. Это проявляется в увеличении подвижности водородных атомов кислотной группы, что подтверждается характером кривых потенциометрического титрования 2,4-диброманилин-N,N-диуксусной и анилин-N,N-диуксусной кислот.

Уменьшение основности азота сказывается на комплексообразующей способности 2,4-диброманилин-N,N-диуксусной кислоты, которая практически не образует комплексных соединений с исследованными катионами во всем интервале значений pH, в то время как анилин-N,N-диуксусная кислота проявляет некоторую склонность к комплексообразованию.

Представляло интерес изучить влияние введения в молекулу комплексона двух конкурирующих комплексообразующих группировок. С этой целью нами была синтезирована и исследована 3-окси-4-карбоксианилин-N,N-диуксусная кислота.

Новое соединение образует в целом ряде случаев более прочные комплексы, чем салициловая и анилин-N,N-диуксусная кислоты, что может быть объяснено наличием в нем двух комплексообразующих группировок (табл. II).

Таблица II

Сдвиги потенциалов полуволн в присутствии 3-окси-4-карбоксианилин-N,N-диуксусной (IV), анилин-N,N-диуксусной (V) и салициловой (VI) кислот при pH 9.35.

Катион	ΔE 1/2 с комплексом IV	ΔE 1/2 с комплексом V	ΔE 1/2 с комплексом VI
Pb ²⁺	>1.38	0.18	0.65
Ca ²⁺	>0.79	0	0.32
Cd ²⁺	0.1—0.2	0.06	0
Zn ²⁺	0.14	0	0

Кроме того, синтезированы и исследованы производные иминодиуксусной кислоты, содержащие в альфа-положении к азоту радикалы: метил, фенил, циклогексил, бензил, бензгидрил. Определены константы диссоциации новых комплексонов и изучены их комплексообразующие свойства. Между основностью азота и константой диссоциации кислот наблюдается прямая зависимость, что вполне объясняется влиянием природы заместителя, находящегося в непосредственной близости к азоту. Комплексообразующая способность комплексонов уменьшается в следующем порядке заместителей: метил, циклогексил, бензил, бензгидрил, фенил.

Способность образовывать комплексы у этих соединений находится в тесной связи с основностью азота иминодиуксусной кислоты.

Исследование синтезированных новых флюоресцирующих комплексонов 2,7-диметил-3,6-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты и amino-

флюоресцеин-N,N-диуксусной кислоты показало возможность их применения для хроматографического разделения катионов.

В настоящее время в круг своих исследований мы включили синтез и изучение свойств высокомолекулярных органических соединений, содержащих функционально-аналитические группы. Применение этих соединений позволит разработать высокоэффективные методы разделения и очистки как органических, так и неорганических соединений.

Исследование комплексообразующих свойств новых соединений показало, что они в целом ряде случаев обладают некоторой избирательностью, которая позволяет использовать их для различных целей. Составленные на основании полярографического исследования диаграммы-спектры дают возможность использовать новые комплексоны для определения катионов, находящихся в трудно определяемых сочетаниях без предварительного разделения их. Так, в присутствии циклогексиламинодиуксусной кислоты возможно определять свинец в солях таллия; в присутствии бензиламиндиуксусной кислоты — мышьяк в солях сурьмы; в присутствии бензгидриламиндиуксусной кислоты — тяжелые металлы в солях цинка, марганца, кобальта и примеси меди, свинца, кадмия, цинка, никеля в солях алюминия; в присутствии парафуксингексауксусной кислоты — молибден, железо и титан, а также свинец и висмут; в присутствии 3-окси-4-карбоксиянилин-N,N-диуксусной кислоты — железо в солях свинца и меди, а также свинец, медь, висмут и кадмий в солях титана. Применение гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты дает возможность определять цинк в присутствии никеля; никель и кобальт в присутствии железа; медь, свинец и железо в присутствии титана. Этот комплексон, в отличие от этилендиаминтетрауксусной кислоты дает возможность при действии оснований определять висмут в присутствии свинца; при действии тиацетамида определять цинк в присутствии никеля.

В результате проведенных исследований показано, что азот триазинового цикла принимает участие в комплексообразовании. Это приводит к увеличению прочности образуемых комплексов. Введение арсоновой группы в орто-положение к анилин-N,N-диуксусной кислоте усиливает комплексообразующие свойства последней.

Наличие двух комплексообразующих группировок в 3-окси-4-карбоксиянилин-N,N-диуксусной кислоте повышает комплексообразующие свойства.

Введение брома в молекулу анилин-N,N-диуксусной кислоты приводит к практическому уничтожению комплексообразующей способности соединения.

Введение углеводородных радикалов в молекулу иминодиуксусной кислоты усиливает ее комплексообразующую способность в следующем порядке заместителей: метил > циклогексил > бензил > бензгидрил > фенил.

Neue Komplexe und ihre analytische Anwendbarkeit

R. P. LASTOWSKIJ, N. M. DJATLOVA, I. D. KOLPAKOVA, W. JA. TEMKINA und O. JU. LAWROVA

Zusammenfassung. Zwölf neu hergestellte Komplexe werden beschrieben, und die Ergebnisse ihrer polarographischen und potentiometrischen Untersuchungen vorgestellt. Bei der Prüfung der Einwirkung des Stickstoffatoms des Triazinringes auf die Komplexbildung wurde festgestellt, daß die komplexbildende Fähigkeit durch die Einführung einer Arsonsäuregruppe in ortho-Stellung zum Stickstoffatom der Anilindiessigsäure erhöht wird. Die komplexbildende Aktivität verschwindet dagegen vollkommen, falls man in derselben Stellung ein Bromatom substituiert. In der Reihe Benzhydryl-, Benzyl- und Cyclohexyliminodiessigsäure nimmt die komplexbildende Aktivität mit der Erhöhung der Basizität des Stickstoffes zu.

Die Selektivität der neuen Komplexe und die Möglichkeiten ihrer analytischen Anwendung werden betont.

New Complexes and Their Applicability in Analytical Chemistry

R. P. LASTOVSKII, N. M. DYATLOVA, I. D. KOLPAKOVA, V. YA. TEMKINA, and O. YU. LAVROVA

Summary. Twelve newly prepared complexones are described and the results of their polarographic and potentiometric investigation are presented. On studying the effect of the nitrogen atoms of the triazine ring on complex formation it was found that the complexing forming ability increases when an arsonic acid group is substituted in an ortho position to the nitrogen atom of aniline diacetic acid. The complex forming ability completely disappears when a bromine atom is substituted there. In the series benzhydryl, benzyl and cyclohexyliminodiacetic acid, the complex forming ability increases with the rise of the basicity of nitrogen.

The selectivity of the new complexones and the possibilities of their analytical application are emphasized.

R. P. LASTOVSKII
N. M. DYATLOVA
I. D. KOLPAKOVA
V. Ya. TEMKINA
O. Yu. LAVROVA

} Moskva, Bogorodskii val. d. 3.

THEORY OF THE INFLUENCE OF SILVER HALIDE ON THE ELECTROMOTIVE FORCE OF GALVANIC CONCENTRATION CELLS WITH SILVER HALIDE SECOND CLASS ELECTRODES

S. LENGYEL and J. GIBER

(Department of Physical Chemistry and Radiology, L. Eötvös University,
Budapest)

Received December 9, 1960

Use of concentration cells for the determination of the transference numbers of electrolytes

Concentration cells are very useful as means for determining the transference numbers of ions in electrolytes. It was HELMHOLTZ [1, 2] who proposed the first (thermodynamic) theory of the electromotive force of concentration cells and was also the first who suggested their application for the purpose of determining ionic transference numbers. The experimental results of his collaborator MOSER [3] confirmed the electromotive force formula of the theory.

In order to obtain the transference numbers of a binary electrolyte MX, one has to measure the electromotive force of both the cells



with transference and the double cells



without transference. In these formulae M and X represent reversible electrodes of the cation and anion, respectively, in the solution of the electrolyte MX. The transference number of the *anion*, if not depending on concentration, is equal to the ratio of the electromotive force of the cell with transference to that of the cell without transference [4]

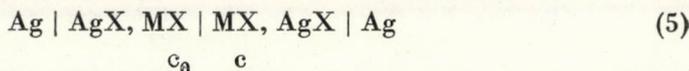
$$t_{X^-} = \frac{E_t}{E} \quad (3)$$

However, the transference numbers are in fact functions of the concentration of the electrolyte, hence the derivative of E_t with respect to E must be substituted in place of the ratio E_t/E , *i. e.* [5]

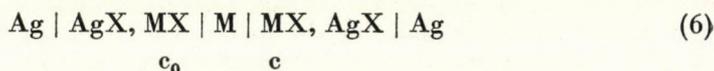
$$t_{X^-} = \frac{dE_t}{dE} \quad (4)$$

In order to determine the transference numbers, one has to measure the electromotive force of a series of both cells with fixed concentration c_0 at the — let us say — left side and varying concentrations c on the right. At a given concentration c the slope of the curve E_t against E is equal to the transference number of the anion X^- .

In the case of the cells



and



with second class electrodes $\text{Ag} \mid \text{AgX}$ — AgX being one of the silver halides — the transference number of the *cation* [5] is given by the formula

$$t_{M^+} = \frac{dE_t}{dE} \quad (7)$$

Theories of concentration cells

The above formulae of transference numbers can be derived by the theoretical determination of the electromotive force of the corresponding cells. The electromotive force of the cell without transference was first thermodynamically calculated by HELMHOLTZ [2] and NERNST [6]. It was they who first worked out the thermodynamic theory of the cell with transference. This theory was followed by the kinetic theory of NERNST [7] and PLANCK [8]. The first kinetic theories were restricted to special cases characterized by concentration-independent ionic mobilities. In considering the purely thermodynamic theories (*e. g.* TAYLOR's [9] theory) the difficulty of fundamental importance emerged, that there is a contradiction in treating systems including irreversible processes (diffusion), in addition to thermodynamic equilibria by classical thermodynamic methods. This was also pointed out by MCINNES and PARKER [4]. This difficulty was, after an attempt by KOENIG [10], eliminated by GUGGENHEIM [11].

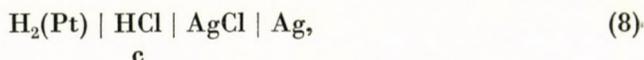
GUGGENHEIM in his theory derives the electromotive force of the cell with transference* on the basis of the following conditions. Thermodynamic equilibrium in the metal phases, contact equilibrium at the interfaces metal-solution and electrolyte-crystals-solution, the generalized Fick's law, being

* In GUGGENHEIM's terminology the expression "cell without transference" has a meaning differing from that used in the present paper.

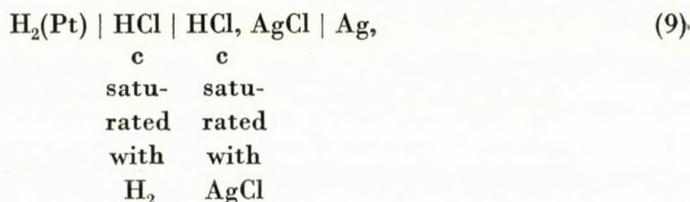
valid for the irreversible process of ionic flow under the superimposed influence of both concentration gradient and electric field.

As a result of Guggenheims investigation, the correspondence of his final formulae with those of TAYLOR, yielded an *a posteriori* justification of the *a priori* neglect of the process of diffusion.

However, as it was pointed out by GUGGENHEIM [12] in the case of the cell



or more precisely

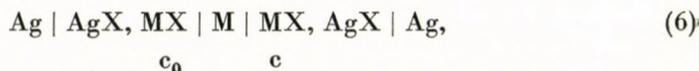


the assumption that the solutions on both sides are identical, *i. e.* that the chemical potential of the electrolyte has the same value in both solutions, is an approximation only, for the solution on the left is a hydrochloric acid solution of concentration c saturated with hydrogen, and the solution on the right is a hydrochloric acid solution of the same concentration saturated with silver chloride. The presence of hydrogen and silver chloride, respectively, makes the chemical potential of hydrochloric acid slightly different in the two solutions.

We have similar conditions in our cells (5) and (6). The left-hand side solutions contain the electrolyte in a concentration c_0 , and AgX in a concentration corresponding to saturation of AgX in this solution. The solution on the right is also a ternary system of the same components in which not only the concentration of MX is different (c) but also that of AgX, since its solubility generally depends on the concentration of the former.

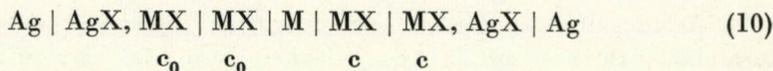
Conditions of suitability of concentration cells to activity and transference number determinations

However, a cell corresponding *exactly* to the formula



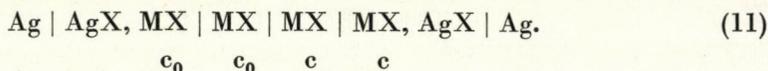
is not suitable for measuring the chemical potential changes of MX, or for the determination of its transference numbers. For, if the solution saturated with AgX would be in contact with the metal electrode M, this would shortly be covered with metallic silver in consequence of the irreversible process of precipitation of Ag from the solution by the metal M.

In fact, instead of cell (6) we have the cell



in which the silver electrodes dip into MX solutions saturated with silver halide, while the metal M is immersed in silver halide free MX solutions [26]. Cell (10) is suitable for measuring the activity of the electrolyte MX in solution.

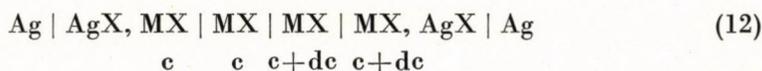
Instead of cell (5) we have the cell



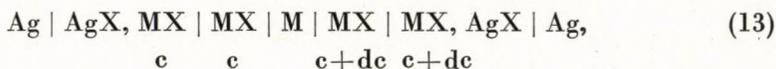
The two cells (10) and (11) together are suitable for the determination of the transference numbers of the electrolyte in pure (i. e. AgX-free) solution.

*Use of Guggenheim's theory in the treatment of concentration cells
with second class electrodes*

In order to obtain the formulae for the electromotive force of the cells and for the transference numbers of the electrolyte we have to use the Guggenheim method taking the elementary concentration cells into consideration



and



where the solutions on the left and those on the right side only differ infinitesimally in the concentration of MX. And, since the solubility of AgX depends on the concentration of MX the two external solutions differ infinitesimally in the concentration of AgX also.

In order to determine the electromotive force of the above elementary cells the theory and notations of Guggenheim will be used, with the addition that the processes at the junction of the ternary solution solvent — MX—AgX and the binary solution solvent — MX will also be taken into account.

In the derivations below, $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$ denotes the chemical potential of a neutral component or the electrochemical potential of a component consisting of charged particles;

$e l^-$ denotes electrons in the corresponding metal phase.

The subscripts refer to component species, while superscripts to phases, e. g. μ_{el}^M is the electrochemical potential of electrons in the metal electrode M. The symbols b and t as superscripts will be used for the binary and ternary solutions, respectively.

The cells are in a condition which exists when the cell circuit is open, or alternatively, when the cell is exactly balanced against a potentiometer bridge.

It should be mentioned that though all the following equations refer to the binary electrolyte MX with valency $z = 1$, the whole theory may be generalized to any desired electrolyte of the formula M_kA_l [26].

The use of the equilibrium conditions. In both silver electrodes of the cells (12) and (13), the electrons are in the same metal (Ag), and the difference of their electrochemical potentials in the two electrodes corresponds to the electromotive force dE, i. e. [11]:

$$FdE = -d\mu_{el}^{Ag}. \quad (14)$$

The difference of the equations for the condition of the equilibrium



in the two silver electrode phases yields

$$-d\mu_{el}^{Ag} = d\mu_{Ag^+}^{Ag}, \quad (16)$$

since the chemical potential of the silver atoms is equal in both electrodes (i. e. $d\mu_{Ag^+}^{Ag} = 0$).

The two phases silver and solution are in equilibrium if

$$\mu_{Ag^+}^{Ag} = \mu_{Ag^+}^t \quad (\text{left electrode})$$

$$\mu_{Ag^+}^{Ag} + d\mu_{Ag^+}^{Ag} = \mu_{Ag^+}^t + d\mu_{Ag^+}^t \quad (\text{right electrode}), \quad (17)$$

i. e.

$$d\mu_{Ag^+}^{Ag} = d\mu_{Ag^+}^t. \quad (18)$$

The conditions for the silver halide crystal-phase and the ternary solution to be in equilibrium are

$$\mu_{Ag^+}^{AgX} = \mu_{Ag^+}^t \quad (\text{left}) \quad \mu_{Ag^+}^{AgX} + d\mu_{Ag^+}^{AgX} = \mu_{Ag^+}^t + d\mu_{Ag^+}^t \quad (\text{right}) \quad (19)$$

and

$$\mu_{X^-}^{AgX} = \mu_{X^-}^t \quad (\text{left}) \quad \mu_{X^-}^{AgX} + d\mu_{X^-}^{AgX} = \mu_{X^-}^t + d\mu_{X^-}^t \quad (\text{right}). \quad (20)$$

Adding equations (19) and (20) and using the phase-independent relation

$$\mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{X}^-} = \mu_{\text{AgX}} \quad (21)$$

we obtain

$$d\mu_{\text{Ag}^+}^t = -d\mu_{\text{X}^-}^t, \quad (22)$$

since the chemical potential of AgX in the pure silver halide crystal-phase does not depend on whether it is at the left-hand side of the cell or at the right.

Substitution of (22) into (18), (18) into (16) and (16) into (14) finally yields

$$FdE = -d\mu_{\text{X}^-}^t. \quad (23)$$

Equation (23) is the result of the combination of all equilibrium conditions of the cell (12).

For cell (13) in addition there are the conditions for the phases left binary solution, metal phase M and right binary solution to be in equilibrium

$$\mu_{\text{M}^+}^b = \mu_{\text{M}^+}^M = \mu_{\text{M}^+}^b + d\mu_{\text{M}^+}^b, \quad (24)$$

and hence

$$d\mu_{\text{M}^+}^b = 0. \quad (25)$$

Irreversible processes at the liquid junctions. In the diffusion layer in the middle of cell (12) even if the cell circuit is open, or alternatively when the cell is exactly balanced against a potentiometer bridge, a movement of the ions take place under the superimposed influence of concentration change and electric field. The electric current represented by flow J_i (moles per unit area per unit time) of the ionic species i is a linear function of the electrochemical potential gradients of every ionic species*, *i. e.* in our case the electric current densities represented by the flow of the ions M^+ and X^- are

$$FJ_{\text{M}^+} = -F(L_{\text{MM}} \text{grad } \mu_{\text{M}^+}^b + L_{\text{MX}} \text{grad } \mu_{\text{X}^-}^b) \quad (26)$$

$$-FJ_{\text{X}^-} = F(L_{\text{XM}} \text{grad } \mu_{\text{M}^+}^b + L_{\text{XX}} \text{grad } \mu_{\text{X}^-}^b) \quad (27)$$

respectively, where the values of L are the corresponding coefficients of proportionality.

The state of open cell circuit, or alternatively of the cell being exactly balanced against a potentiometer bridge is characterized by zero electric current *i. e.*

$$FJ_{\text{M}^+} - FJ_{\text{X}^-} = 0 \quad (28)$$

* See §. 14.06. of reference [11].

at every point of the diffusion layer between the two AgX-free MX solutions. Integrating equation (28) from one point of the solution on the left, through the diffusion layer to one point of the solution on the right, yields

$$(L_{MM} - L_{XM}) d\mu_{M^+}^b - (L_{XX} - L_{MX}) d\mu_{X^-}^b = 0, \quad (29)$$

since coefficients L may be regarded as constant.

If we divide equation (29) by the sum

$$L_{MM} - L_{XM} - L_{MX} + L_{XX}$$

taking the Onsager relation [13]

$$L_{XM} = L_{MX} \quad (30)$$

and the values

$$t_{M^+}^b = \frac{L_{MM} - L_{MX}}{L_{MM} - L_{XM} - L_{MX} + L_{XX}} \quad (31)$$

and

$$t_{X^-}^b = \frac{L_{XX} - L_{XM}}{L_{MM} - L_{XM} - L_{MX} + L_{XX}} \quad (32)$$

of the transference numbers* into account, then we finally obtain

$$t_{M^+}^b d\mu_{M^+}^b - t_{X^-}^b d\mu_{X^-}^b = 0. \quad (33)$$

On the same basis we can also derive equations for the diffusion layers between the binary and ternary solutions. In these layers the total electric current is the sum of the currents represented by the flow of the three ionic species Ag^+ , M^+ and X^- . If we use the expressions

$$t_{M^+}^t = \frac{L_{MM} + L_{MAG} - L_{MX}}{N} \quad (34)$$

$$t_{\text{Ag}^+}^t = \frac{L_{\text{Ag}M} + L_{\text{Ag}Ag} - L_{\text{Ag}X}}{N} \quad (35)$$

$$t_{X^-}^t = \frac{-L_{XM} - L_{XAg} + L_{XX}}{N} \quad (36)$$

with

$$N = L_{MM} + L_{MAG} - L_{MX} + L_{\text{Ag}M} + L_{\text{Ag}Ag} - L_{\text{Ag}X} - L_{XM} - L_{XAg} + L_{XX} \quad (37)$$

* See §. 14.06. of reference [11].

of the transference numbers and Onsager's relations

$$L_{MAg} = L_{AgM}; L_{MX} = L_{XM}; L_{AgX} = L_{XAg}, \quad (38)$$

we have for the condition of zero current

$$t_{M^+}^t \text{grad } \mu_{M^+}^t + t_{Ag^+}^t \text{grad } \mu_{Ag^+}^t - t_{X^-}^t \text{grad } \mu_{X^-}^t = \sum_i \frac{t_i}{z_i} \text{grad } \mu_i \equiv 0, \quad (39)$$

where the values z denote the valencies (positive or negative) of the ionic species.

The integration of equation (39) through the whole diffusion layer is not as simple as was the integration of (28), for we have finite changes of silver ion-concentration from zero up to the value corresponding to saturation with respect to AgX.

Since the vector represented by the left of (39) is zero at every point of the diffusion layer, the integral of its scalar product with the differential dr of the position vector through a range from one point of the binary solution to one point of the ternary solution also equals zero, *i. e.*

$$\int \left(\sum_i \frac{t_i}{z_i} \text{grad } \mu_i \cdot dr \right) = 0. \quad (40)$$

Since the electrochemical potentials and transference numbers of the ions on the one hand, and the concentrations c_1 of the electrolyte MX and c_2 of the electrolyte AgX, on the other hand, are functions of the coordinates, instead of (40) we may write

$$\int \left(\sum_i \frac{t_i}{z_i} \text{grad } \mu_i \frac{\partial r}{\partial c_1} \right) dc_1 + \int \left(\sum_i \frac{t_i}{z_i} \text{grad } \mu_i \frac{\partial r}{\partial c_2} \right) dc_2 = 0. \quad (41)$$

Under conditions valid for our case, a function $\Phi(c_1, c_2)$ of the two independent variables exists, the partial derivatives of which with respect to c_1 and c_2 , respectively, are

$$\frac{\partial \Phi}{\partial c_1} = \sum_i \frac{t_i}{z_i} \text{grad } \mu_i \frac{\partial r}{\partial c_1} = \sum_i \frac{t_i}{z_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_1} \quad (42)$$

and

$$\frac{\partial \Phi}{\partial c_2} = \sum_i \frac{t_i}{z_i} \text{grad } \mu_i \frac{\partial r}{\partial c_2} = \sum_i \frac{t_i}{z_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_2}. \quad (43)$$

In case of the diffusion layer on the left of the cells (12) and (13), the integration with respect to c_2 in equation (41) has to be carried out between

the values 0 and c_2 , while the value of c_1 remains constant. The integration carried out in (41) leads to

$$\Phi(c_1, c_2) - \Phi(c_1, 0) = 0. \quad (44)$$

And correspondingly in the case of the diffusion layer on the right we have

$$\Phi(c_1 + dc_1, c_2 + dc_2) - \Phi(c_1 + dc_1, 0) = 0. \quad (45)$$

After expansion of (45) in Taylor's series and subtracting (44) we obtain as first approximation

$$\left(\frac{\partial \Phi(c_1, c_2)}{\partial c_1} - \frac{\partial \Phi(c_1, 0)}{\partial c_1} \right) dc_1 + \frac{\partial \Phi(c_1, c_2)}{\partial c_2} dc_2 = 0, \quad (46)$$

or using (42) and (43)

$$\begin{aligned} & \left(t_{M^+}^t \frac{\partial \mu_{M^+}^t}{\partial c_1} - t_{M^+}^b \frac{d\mu_{M^+}^b}{dc_1} \right) dc_1 + t_{M^+}^t \frac{\partial \mu_{M^+}^t}{\partial c_2} dc_2 + \\ & + \left(t_{Ag^+}^t \frac{\partial \mu_{Ag^+}^t}{\partial c_1} - t_{Ag^+}^b \frac{d\mu_{Ag^+}^b}{dc_1} \right) dc_1 + t_{Ag^+}^t \frac{\partial \mu_{Ag^+}^t}{\partial c_2} dc_2 - \\ & - \left(t_{X^-}^t \frac{\partial \mu_{X^-}^t}{\partial c_1} - t_{X^-}^b \frac{d\mu_{X^-}^b}{dc_1} \right) dc_1 - t_{X^-}^t \frac{\partial \mu_{X^-}^t}{\partial c_2} dc_2 = 0. \end{aligned} \quad (47)$$

This is an equation for the processes of the diffusion layers between the binary and ternary solutions in the cells (12) and (13).

Substitution of equation (21) and the similarly phase-independent relation

$$\mu_{M^+} + \mu_{X^-} = \mu_{MX}, \quad (48)$$

further of the equations

$$t_{M^+} + t_{Ag^+}^t + t_{X^-}^t = 1 \quad (49)$$

$$t_{M^+}^b + t_{X^-}^b = 1 \quad (50)$$

$$t_{Ag^+}^b = 0 \quad (51)$$

leads to the final equation for the processes in the diffusion layers between the binary and ternary solutions, in that state which exists when the cell circuit is open, or alternatively when the cell is exactly balanced against a potentiometer bridge

$$t_{M^+}^t d\mu_{MX}^t + t_{Ag^+}^t d\mu_{AgX}^t - d\mu_{X^-}^t - t_{M^+}^b d\mu_{MX}^b + d\mu_{X^-}^b = 0, \quad (52)$$

where

$$d\mu^t = \frac{\partial \mu^t}{\partial c_1} dc_1 + \frac{\partial \mu^t}{\partial c_2} dc_2 \quad (53)$$

is the change in the chemical (or electrochemical) potential of the component denoted by the subscript, when the concentration of MX changes from c to $c + dc$, saturation being ensured with respect to AgX at both concentrations.

Formulae for electromotive force and transference numbers. The balanced state of the cell is characterized by the simultaneous validity of equations (23), (33), and (52) in the case of cell (12) and of equations (23), (25) and (52) in the case of cell (13). The differences between (23) and the two other relations, yield the desired formulae for the electromotive force of the cells. For a cell with transference, we have

$$\text{FdE}_t = -t_{M^+}^t d\mu_{MX}^t - t_{\text{Ag}^+}^t d\mu_{\text{AgX}}^t \quad (54)$$

and for a cell without transference

$$\text{FdE} = -t_{X^-}^b d\mu_{MX}^b - t_{M^+}^t d\mu_{MX}^t - t_{\text{Ag}^+}^t d\mu_{\text{AgX}}^t. \quad (55)$$

If we neglect the processes in the diffusion layers between the binary and ternary solutions, and the difference between the chemical potential of the components in these solutions and only combine equation (23) with (33) or (23) with (25) then we obtain

$$\text{FdE}_t = -t_{M^+}^b d\mu_{MX}^b \quad (56)$$

and

$$\text{FdE} = -d\mu_{MX}^b. \quad (57)$$

respectively, and as a final result we arrive to the equation of McInnes and Beattie [5], *i. e.*

$$\frac{dE_t}{dE} = t_{M^+}^b. \quad (7)$$

On the other hand, the ratio of equation (54) to (55) yields the more complicated formula

$$\frac{dE_t}{dE} = \frac{t_{M^+}^t d\mu_{MX}^t + t_{\text{Ag}^+}^t d\mu_{\text{AgX}}^t}{t_{X^-}^b d\mu_{MX}^b + t_{M^+}^t d\mu_{MX}^t + t_{\text{Ag}^+}^t d\mu_{\text{AgX}}^t}. \quad (58)$$

This formula cannot be used for the evaluation of the transference numbers as there are several unknown quantities at the right. On the other hand, the difference between (54) and (55) gives

$$F(dE_t - dE) = t_{X^-}^b d\mu_{MX}^b \quad (59)$$

which may be used to determine the transference numbers, if the chemical potential of the electrolyte as a function of concentration is known by an experimental method independent of electromotive force measurements on cells with second class electrodes, *e. g.* by vapour pressure measurements, or by *e. m. f.* measurements on cells with first class electrodes.

Equation (58) reduces to (7), if

$$d\mu_{AgX}^t = 0 \quad (60)$$

$$d\mu_{MX}^t = d\mu_{MX}^b \quad (61)$$

and

$$t_{M^+}^t = t_{M^+}^b \quad (62)$$

simultaneously, *i. e.* if the chemical potential of AgX in a solution of MX saturated with AgX, does not depend on the concentration of MX (*e. g.* the solubility is independent of the MX concentration), the chemical potential of MX is not influenced by the presence of AgX and the transference number of the silver ions may be neglected.

The validity of equation (59) derived in this paper is independent of whether complex ions form in the ternary solutions or not [24]. If complex ions form, we have to write all equations expressing the relations for the ternary solutions using the data (flow, proportionality coefficients, electrochemical potentials, transference numbers) of ions actually existing in the solution; in this case equation (47) contains not only the quantities relating to ions Ag^+ , M^+ and X^- , but to all kinds of ions existing in the solution after the formation of complexes. We also have to change the formulae for the electromotive force of the cells with and without transference, *i. e.* equations (54) and (55). On the other hand, equation (59) is not altered by the formation of complexes, for it is derived by subtracting (55) from (54) and the terms relating to the ions in the ternary solutions are cancelled out.

Relative error of the "false" transference number

Though data necessary for verifying whether equations (60) to (62) are satisfied or not, are unavailable, the knowledge of the electromotive force of the cell without transference enables us to evaluate the error committed by the use of equation (7), if simultaneously also vapour pressure measurements are made.

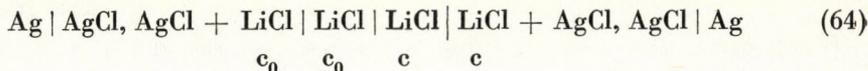
From equations (7), (50) and (59) we get

$$\frac{t_{X^-}^f}{t_{X^-}} = \frac{d\mu_{MX}^b}{FdE}, \quad (63)$$

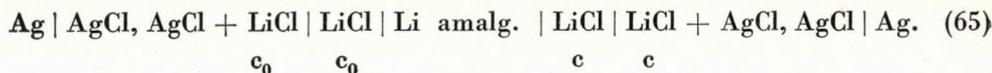
where t_{X-}^f denotes the "false" transference number calculated with formula (7), in contrast to the proper one defined by equation (32) and calculated with (59).

The case of lithium chloride. Explanation of the discrepancy in activity data based on electromotive force and vapour pressure measurements, respectively

Lithium chloride is an example where the use of equation (7) leads to very considerable deviations from the correct values yielded by (59). This is shown in Table I, the data of which are based on the isopiestic activity coefficients of Robinson [14] and Robinson and Sinclair [15] further on the data of e.m.f. measurements of the authors and one of their collaborators' [16] on the cells



and



The concentration c was varied in the whole range from about $m = 1$ moles per Kg water up to saturation ($m > 17$ moles per Kg water).

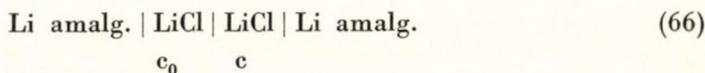
In Table I at concentrations over $m = 4$ we find great deviations in the values of column I and II amounting to almost 30% at about $m = 11$ to 12.

Table I

m	Transference number at 15° C		
	I	II	III
1.347	0.276	0.275	0.272
2.620	0.247	0.245	0.246
4.341	0.228	0.215	0.217
6.132	0.213	0.187	0.186
7.990	0.201	0.165	0.163
10.11	0.195	0.156	0.157
11.81	0.198	0.155	0.154
14.34	0.203	0.168	0.164
17.58	0.208	0.195	0.190

I: equation (7)
 II: equation (59)
 III: equation (72)

These deviations are due to the fact that the e. m. f. of cell (65) is not equal to $d\mu_{MX}^b/FdE$ [See equation (63)]. Later we shall return to this point again. The authors and one of their collaborators measured the electromotive force of the cell



at different values of concentration c . Using these data the correct value of the transference number of the anion may be calculated by the formula*

$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{FdE}{d\mu_{\text{LiCl}}^{\text{solution}}} \quad (72)$$

Column III of Table I contains values obtained by using equation (72). Comparison of columns II and III shows congruence between data computed from e. m. f. values of the cells (64) and (65) and isopiestic activities by equation (59) on the one side, and from e. m. f. values of the cell (66) and isopiestic activities by equation (72) on the other side. This congruence seems to prove the correctness of the assumptions on which our derivation was based.

ROBINSON and STOKES [17] and HARNED [18] are of the opinion that the differences between the activities determined by vapour pressure [14, 15]

* Cell (66) does not contain second class electrodes; the effect of the decomposition of the amalgam can be eliminated in a suitable equipment [16]. Hence there is no ternary solution in the cell. Equation (72) can be derived as follows. The electromotive force of the elementary cell is determined by

$$FdE = -d\mu_{\text{el}}^{\text{am}} \quad (67)$$

As a difference of the equations expressing the conditions of equilibrium in the amalgam phases and between these and the corresponding solutions, we have

$$-d\mu_{\text{el}}^{\text{am}} = d\mu_{\text{Li}^+}^{\text{am}} \quad (68)$$

$$d\mu_{\text{Li}^+}^{\text{am}} = d\mu_{\text{Li}^+}^{\text{sol}} \quad (69)$$

Substituting into (67) we obtain

$$FdE = d\mu_{\text{Li}^+}^{\text{sol}} \quad (70)$$

where the superscript am and sol refer to the amalgam phases and solution, respectively. Relating to the processes in the liquid junction in a state which exists when the cell circuit is open, or alternatively when the cell is exactly balanced against a potentiometer bridge the equation

$$0 = t_{\text{Li}^+} d\mu_{\text{Li}^+}^{\text{sol}} - t_{\text{Cl}^-} d\mu_{\text{Cl}^-}^{\text{sol}} \quad (71)$$

is valid. Combination of equations (70) and (71) yields formula (72) for the transference number of the chloride ion, since the sum of the two transference numbers are equal to unit.

and electromotive force [16, 18] measurements, respectively, are due to uncertainties in the potential of the lithium amalgam electrodes and, while admitting it in the cases of bromides and iodides, in the case of chloride they reject the assumption that the change in the solubility of the silver chloride might be responsible for these deviations. The fact that the ratio of the values calculated by using equation (59) or (72) on the one hand to those calculated using equation (7) on the other hand corresponds to formula (63), supports the statement that the difference between the activities determined by e. m. f. measurements of cell (65) and by vapour pressure measurements, is probably a consequence of the following phenomena: diffusion processes in the layers between the binary and ternary solutions, influence of the presence of silver chloride on the chemical potential of lithium chloride in solution and influence of the concentration of lithium chloride on the activity of silver chloride in solution.

This difference cannot be ascribed to uncertainties in the potential of the lithium amalgam electrode for the following reasons. The curve of the differences in activities based on measurements of vapour pressure and electromotive force, respectively, shows a maximum. On the other hand, uncertainties in the potential of the lithium amalgam electrode decrease with rising concentrations [16] because, among others, the relative concentration change due to the decomposition of the amalgam also decreases with the concentration-rise of the electrolyte.

Aqueous hydrochloric acid solutions

In the case of aqueous hydrochloric acid solutions the activity data are independent of the method of determination, *i. e.* whether determined by measurements of vapour pressure or of electromotive force.

The activity of hydrochloric acid was measured by several authors. The most reliable vapour pressure data are those of STORONKIN and SUSAREV [19]. The authors and one of their collaborators [23] computed the activity values of hydrochloric acid in aqueous solution from Storonkin's and Susarev's data, using the Randall and Young's method [20]. They also evaluated the relative error of the "false" transference number [see equation (63)] using the above mentioned activity data and the activity values computed from the e. m. f. data of Åkerlöf and Teare [21] for the cell

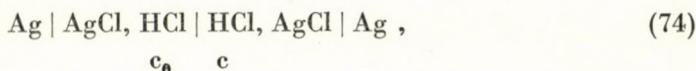


The results are presented in Table II which shows that the relative error of the "false" transference number is in the whole concentration range of an order of several tenth of a per cent.

Table II

m	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	11.0
$100 \frac{t^f - t}{t}$	+1.1	+0.65	+0.21	+0.50	0.0	-0.53

This made possible for us to determine the transference numbers of aqueous hydrochloric acid [22, 23] within error limits of several tenth per cent, by measuring the electromotive force of the cell



or more exactly



and by using Åkerlöf and Teare's data. For the evaluation of the transference numbers equation (7) could be used.

SUMMARY

A short review of the theories of galvanic concentration cells is given, with special respect to the Guggenheim theory. This theory is applied in the treatment of concentration cells with second class electrodes, leading to the following conclusions:

1. The solution surrounding a second class electrode is a ternary liquid mixture, containing two electrolytes, saturation with respect to one of them (e. g. the silver halide) being maintained. The ternary system is in contact with a binary one containing only the other electrolyte in the same concentration. The processes taking place in the diffusion layers connecting the two solutions have to be taken into account when evaluating the electromotive force of the cell. These processes were neglected in the determinations of e. m. f. published up to the present.

2. Taking into account the processes at the boundaries of binary and ternary solutions, one obtains expressions for the electromotive forces of the concentration cells with and without transference, respectively, the ratio of which is not equal to the transference number of the cation of the electrolyte. The knowledge of the e. m. f. values of both cells is insufficient for evaluating the transference number which can only be calculated if the activity of the electrolyte has also been determined by a method independent of the e. m. f. of the concentration cells having second class electrodes. The transference numbers of aqueous lithium chloride solutions were determined at room temperature, using the results of e. m. f. measurements of the authors and the activity data from literature for the entire concentration range almost up to saturation. It was shown that the circumstances mentioned in point 1 must not be neglected in this case above a certain concentration value.

3. Starting with the expressions for the electromotive forces of the cells with and without transference, an equation has been derived according to which the derivative of the chemical potential of the electrolyte with respect to the electrostatic work (= electromotive force \times electric charge of an equivalent) is equal to the ratio of the "false" transference number (calculated by using McInnes' and Beattie's formula) to the correct one. If this derivative does not differ from unity by more than a value corresponding to the experimental errors, then McInnes' and Beattie's formula can be used for the calculation of transference numbers. This

was proved by the measurements of the author and his collaborators in aqueous hydrochloric acid solutions.

4. The measurements of the authors in aqueous solutions of lithium chloride, contrary to some views found in the literature, lead to the conclusion that differences in the activity determined by e. m. f. measurements and by the isopiestic method, respectively, are not due to uncertainties in the amalgam electrodes, but to the above mentioned phenomena. The authors' considerations may also be generalized for the cases of aqueous solutions of alkali halides in this respect.

LITERATURE

1. HELMHOLTZ, H.: Berl. Monatsber. 1877, 713; Wied. Ann. 3, 201 (1878); Wiss. Abhandlungen 1. 841. (Ostwald's Klassiker Nr. 124, 1.).
2. HELMHOLTZ, H.: Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin 7, 27 (1882); Wiss. Abhandlungen 2, 979.
3. MOSER, J.: Wied. Ann. 3, 216 (1878); 16, 62 (1881).
4. MCINNIS, D. A., PARKER, K.: J. Amer. Chem. Soc. 37, 1445 (1915).
5. MCINNIS, D. A., BEATTIE, J. A.: J. Amer. Chem. Soc. 42, 1117 (1920).
6. NERNST, W.: Z. phys. Chem. 4, 129 (1889).
7. NERNST, W.: Z. phys. Chem. 2, 613 (1888).
8. PLANCK, M.: Wied. Ann. 39, 161 (1890); 40, 561 (1890).
9. TAYLOR, P. B.: J. Phys. Chem. 31, 1478 (1927).
10. KOENIG, F. O.: J. Phys. Chem. 44, 101 (1940).
11. GUGGENHEIM, E. A.: Thermodynamics, 4th ed. (North Holland Publ. Co., Amsterdam) 1959. §. 9.10, 9.18, 14.06.
12. GUGGENHEIM, E. A.: Thermodynamics. (North Holland Publ. Co., Amsterdam) 1949. §. 10. 10., 10.14.
13. ONSAGER, L.: Phys. Rev. 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931).
14. ROBINSON, R. A.: Trans. Faraday Soc. 41, 756 (1945).
15. ROBINSON, R. A., SINCLAIR, P. A.: J. Amer. Chem. Soc., 56, 1830 (1934).
16. LENGYEL, S., GIBER, J., TAMÁS, J.: Magyar Kém. Folyóirat 66, 161 (1960).
17. ROBINSON, R. A., STOKES, R. H.: Electrolyte Solutions. (Butterworths Sc. Publ., London) 1955. p. 192.
18. HARNED, H. S.: J. Amer. Chem. Soc. 51, 416 (1929).
19. STORONKIN, A. V., SUSAREV, M. P.: Vestnik Leningrad Univ., No. 6. 119 (1952).
20. RANDALL, M., YOUNG, L. E.: J. Amer. Chem. Soc. 50, 989 (1928).
21. ÅKERLÖF, G., TEARE, T. V.: J. Amer. Chem. Soc. 59, 1855 (1937).
22. GIBER, J., LENGYEL, S., TAMÁS, J., TAHY, P.: Magyar Kém. Folyóirat 66, 170 (1960).
23. LENGYEL, S., GIBER, J., TAMÁS, J.: Acta Chim. Hung. (in press).
24. LEDEN, I.: Svensk kem. Tidskr. 64, 249 (1952).
25. HERMANS, J. J.: Rec. Trav. chim. 56, 635, 658 (1937); 58, 99, 259 (1939).
26. LENGYEL, S.: in B. PESCE: Electrolytes. (Pergamon Press.) 1962. p. 208.

Theoretische Untersuchungen über die Wirkung des Silberhalogenids von Elektroden zweiter Klasse bzw. über die Wirkung entsprechender anderen Substanzen auf die elektromotorische Kraft von galvanischen Konzentrationselementen

S. LENGYEL und J. GIBER

Zusammenfassung. Eine kurze Zusammenfassung der in der Literatur über die galvanischen Konzentrationselemente bisher erschienenen theoretischen Arbeiten wird vorgestellt. Die Guggenheimsche Theorie wurde besonders berücksichtigt, indem sie nachfolgend auf Konzentrationselemente mit Elektroden zweiter Klasse angewandt wurde. Die diesbezüglichen wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen und der aus ihnen gezogenen Folgerungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

Eine Lösung mit Elektroden zweiter Klasse stellt ein ternäres Gemisch mit zwei Elektrolyten dar. Dieses ternäre Gemisch berührt sich mit einem binären Gemisch, welches nur das eine der beiden Elektrolyte enthält. Die an der Grenzfläche des ternären und binären

Gemisches verlaufenden Vorgänge muß man bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft der Elemente berücksichtigen. Dies wurde jedoch bei den bisher veröffentlichten Berechnungen und Ableitungen vernachlässigt.

Bei Berücksichtigung der an der Grenzfläche der ternären und binären Lösungen stattfindenden Vorgänge bekommt man für die elektromotorische Kraft der Konzentrationsketten mit oder ohne Überführung solche Ausdrücke, daß das Verhältnis der Differentialquotienten mit der Überführungszahl des Metallions des Elektrolyts nicht übereinstimmt. Das aus zwei Gleichungen bestehende Gleichungssystem betreffs der elektromotorischen Kräfte kann in bezug auf Überführungszahlen gelöst werden. Die Errechnung dieser letzteren ist jedoch nur dann möglich, wenn man — außer den bezüglich elektromotorischen Kräften — auch das chemische Potential des Elektrolyts auf Grund der elektromotorischen Kraft eines Konzentrationselementes ohne Elektroden zweiter Klasse oder auf Grund von Angaben anderer Methoden kennt. Auf diese Weise bestimmten Verfasser mit einem dritten Mitarbeiter — unter Verwendung ihrer eigenen Meßergebnisse und der Literaturangaben — die Überführungszahlen des Lithiumchlorids in einer wässrigen Lösung bei Zimmertemperatur, im gesamten Konzentrationsbereich, und sie stellten fest, daß in einer wässrigen Lithiumchloridlösung über einer gewissen Konzentrationsgrenze die im vorangehenden Absatz erwähnten Vorgänge berücksichtigt werden müssen.

Von den Gleichungen der elektromotorischen Kraft der Konzentrationskette mit und ohne Überführung kann abgeleitet werden, daß der Differentialquotient des chemischen Potentials des Elektrolyts nach der elektromotorischen Kraft ohne Überführung dem Verhältnis der mittels der McInnes-Beattieschen Formel errechneten «fehlerhaften» Anionenüberführungszahl und der richtigen Übertragungszahl gleich ist. Wenn diese Verhältniszahl von der Einheit nur eine den Versuchsfehler nicht übersteigende Abweichung aufweist, so ergibt die Formel von McInnes und Beattie richtige Resultate für die Überführungszahl. Wie die über wässrige Salzsäurelösungen durchgeführten Messungen der Verfasser mit einem dritten Mitarbeiter bestätigten, gilt dasselbe auch für die Überführungszahl der Salzsäure.

In Gegensatz zu den Angaben der Literatur, weisen die in wässrigen Lithiumchloridlösungen durchgeführten Messungen darauf hin, daß für jene mit der Konzentration zunehmende Differenz, die zwischen den auf Grund der elektromotorischen Kraft dieser Lösungen bzw. den isopiestic bestimmten Aktivitätsdaten besteht, nicht die Unsicherheit der Amalgam-Elektroden, sondern die oben erwähnten Vorgänge verantwortlich sind. Die vorliegenden Erwägungen können auch in diesem Sinne für die wässrigen Alkalihalogenidlösungen verallgemeinert werden.

Теоретическое изучение действия галоидов серебра электродов второго ряда, собственно соответствующих им прочих веществ на электродвижущую силу концентрационных гальванических элементов

Ш. ЛЕНДЕЛ и Я. ГИБЕР

Резюме. Авторы коротко суммируют теоретические работы по концентрационным гальваническим элементам, опубликованные в литературе. Обращают особое внимание на теорию Гуттенхейма, которую затем применяют к концентрированным элементам, содержащим электроды второго рода. Сущность исследований выполненных авторами в данной области и вытекающие из них выводы суммируют в следующем:

Раствор, содержащий электрод второго рода, представляет собой третичную смесь содержащую два электролита. Третичная смесь соприкасается с вторичной смесью, содержащей только один электролит. Процессы, происходящие на границе третичной и вторичной смесей, необходимо учесть при расчете электродвижущей силы элементов. В опубликованных до сих пор расчетах и выводах этим пренебрегали.

При учете процессов, происходящих на границе вторичного и третичного растворов, для электромоторной силы передаточной и беспередаточной концентрационной цепи получается выражение, отношение производной которого не равняется числу передачи металлического иона электролита. Система уравнений, состоящая из двух уравнений электродвижущих сил, решима относительно чисел передачи, но последние могут быть высчитанными только тогда, если кроме электродвижущих сил известен также и химический потенциал электролита из данных электродвижущей силы концентрационного элемента, несодержащего электроды второго рода, или из данных прочих методов. Таким путем авторы со своим сотрудниками на основании собственных измерений и литератур-

ных данных определили числа передачи хлористого лития в водном растворе при комнатной температуре, в полном диапазоне концентрации, и показали, что в водном растворе хлористого лития выше определенной концентрации необходимо учесть упомянутое в пункте 1.

Из уравнений электродвижущей силы передаточной и беспередаточной концентрационной цепи можно вывести, что производная химического потенциала электролита в отношении электрической работы беспередаточной цепи равна отношению «ошибочного» числа передачи аниона, вычисленного по формуле МекИнес—Братие, к действительному числу передачи. Если это отношение отклоняется от единицы величиной, не превосходящей экспериментальные погрешности, тогда формула МекИнес—Братие предоставляет хорошую величину для числа передачи. Как это показывают выполненные авторами и их сотрудником измерения относительно водных растворов соляной кислоты, это положение имеет место для чисел передачи соляной кислоты.

В противоречии с литературными утверждениями, проведенные авторами измерения относительно водных растворов хлористого лития показывают, что возрастающая по мере концентрации разница между данными активности определенными изопестически и на основании электродвижущей силы данного раствора, не являются следствием неопределенности амальгамовых электродов, а получается в результате выше упомянутых явлений. Приведенные рассуждения и с этой точки зрения могут быть обобщены для водных растворов щелочных галоидов.

Prof. Dr. Sándor LENGYEL }
Dr. János GIBER } Budapest VIII. Puskin u. 11—13

BEITRAG ZUR STRAHLENCHEMISCHEN POLYMERISATION VON CETYLMETHACRYLAT

(KURZMITTEILUNG)

J. DOBÓ und K. FRIESE

(Forschungsinstitut für die Plastindustrie, Budapest, und Institut für Chemie und Technologie
der Plaste, Leipzig)

Eingegangen am 20. Januar 1962

Im Anschluß an die Untersuchungen, die im Forschungsinstitut für die Plastindustrie in Budapest durch HARDY über die Polymerisation von Cetylmethacrylat (CMA) ausgeführt werden, wurde die strahlenchemische Polymerisation von gereinigtem, handelsüblichem CMA untersucht. Dieses Produkt besteht aus einem Gemisch der Methacrylester verschiedener höherer Alkohole, vorwiegend aus dem Cetylester. Der technische Ester wurde zweimal im Hochvakuum destilliert, das zweitemal unmittelbar in einem 15 ml fassenden Dilatometer, und abgeschmolzen. Die Bestrahlung wurde bei 40° C mit einem Röntgenapparat vorgenommen, die Versuchsbedingungen wurden an anderer Stelle [1] beschrieben. Die Intensität betrug 40 000 r/h.

Mit Inhibitorspuren beginnt die Polymerisation nach einer Induktionsperiode, erreicht aber dann eine bis über 40%ige Konversion konstante Geschwindigkeit. (Abb. 1.) Die Neigung des linearen Teils der Kurve entspricht einer Polymerisationsgeschwindigkeit von 18.3%/h oder $1.4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. sec. Methylmethacrylat (MMA) polymerisiert unter ähnlichen Bedingungen [1] mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 4%/h oder $1.0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. sec.

Bei CMA tritt also die bei MMA bekannte stürmische Polymerisationsbeschleunigung nicht auf. Allerdings ist zu bemerken, daß die lineare Abhängigkeit der Konversion von der Zeit eine gewisse Selbstbeschleunigung (Gell-Effekt) voraussetzt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist nämlich

$$V = \frac{k_p V_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} (M) \quad (1)$$

wobei k_p und k_t die Konstanten des Kettenwachstums bzw. Abbruchs, V_i die Geschwindigkeit der Initiierung und (M) die Konzentration des Monomeren bedeutet. Im Laufe der Polymerisation fällt (M) , um also V konstant zu erhalten, muß $k_p/k_t^{1/2}$ steigen. Bei einer hohen Konversion ist andererseits mit einem Anstieg der Temperatur und so mit jenem der Polymerisationsgeschwindigkeit zu rechnen.

Vergleichen wir nun die Polymerisationsgeschwindigkeit von CMA und MMA

$$\frac{V_{CMA}}{V_{MMA}} = 1,4 \quad \text{und} \quad \frac{(M)_{CMA}}{(M)_{MMA}} = 0,3 .$$

Die Werte in (1) eingesetzt, ist

$$\frac{\left(\frac{k_p V_i^{1/2}}{k_t^{1/2}}\right)_{CMA}}{\left(\frac{k_p V_i^{1/2}}{k_t^{1/2}}\right)_{MMA}} = 4,7.$$

Da aber V_i proportional dem G -Wert der bestrahlten Substanz, und G_{CMA} wahrscheinlich kleiner als G_{MMA} ist (der G -Wert gesättigter Kohlen-

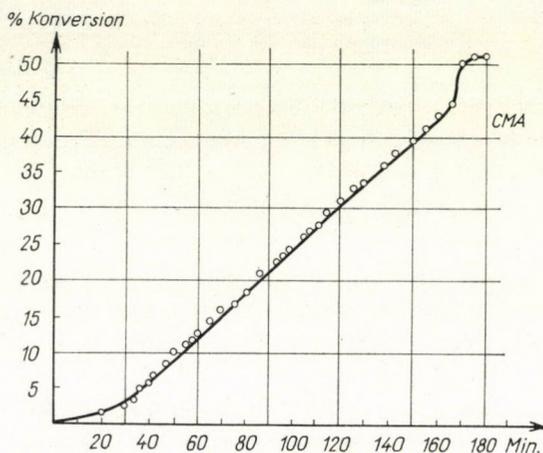


Abb. 1. Polymerisation von Cetylmethacrylat bei 40° C und 40000 r/h

wasserstoffe ist etwa die Hälfte von G_{MMA}), so ist bei CMA entweder die Kettenwachstumskonstante größer, oder aber die Kettensbruchkonstante viel kleiner als bei MMA. Unter der Voraussetzung, daß $V_{iCMA} \simeq V_{iMMA}$ und $k_{pCMA} = k_{pMMA}$ ist, ergibt sich bei $k_t(MMA, 24^\circ C) = = 66 \cdot 10^6$ für $k_t(CMA, 24^\circ C) = 3 \cdot 10^6$.

Vgl.: k_t (n-Propylmethacrylat, 30° C) = $45.1 \cdot 10^6$ und k_t (n-Butylmethacrylat, 30° C) = $10 \cdot 10^6$ (Vergleichswerte von k_t nach [2]).

Wir sprechen K. Nyitraj für seine Hilfe unseren Dank aus.

LITERATUR

1. DOBÓ, J., KISS, L.: J. Polymer Sci. **43**, 277 (1960).
2. BAMFORD, JENKINS, ONYON: The Kinetics of Vinyl Polymerisation by Radical Mechanism. (Butterworths, London) 1958. S. 84.

János DOBÓ; Budapest XIV. Hungária körút 114.

Klaus FRIESE; Leipzig O5, Permoserstraße 15, DDR.

KATALYTISCHER AUFSCHLUSS VON CALCIUM- UND MAGNESIUMHALTIGEN UNLÖSLICHEN STOFFEN MITTELS IONENAUSTAUSCHERHARZE

GY. ALMÁSSY, GY. ZÁDOR, I. ANTAL, L. BAROSS-PAPP und E. KOTSIS

(Forschungslaboratorium der Budapester Schwefelsäurefabrik)

Eingegangen am 15. Dezember 1960

Ionenaustauscherharze wurden bisher hauptsächlich bei den aus reiner oder aus trüberer Lösung durchgeführten Ionenaustauschvorgängen verwendet. Es ist aber eine bekannte Tatsache, daß die H-förmigen Kationenaustauscher, als Säuren, auch zum Aufschluß unlöslicher Niederschläge, ohne Zugabe von Aufschliefsäuren, geeignet sind. So können z. B. unlösliche Phosphate und Sulfate mittels H-förmiger Kationenaustauscher gelöst, und in einer derart gewonnenen Lösung die Phosphorsäure bzw. die Schwefelsäure titrimetrisch bestimmt werden.

Die Geschwindigkeit des Aufschlusses hängt vor allem von der Löslichkeit der aufzuschließenden Substanz ab, da der Ionenaustausch zwischen den im Wasser gelösten Ionen und dem Harz vor sich geht. Man kann leicht einsehen, daß die Aufschlußgeschwindigkeit im Falle von im Wasser schlecht löslichen Substanzen nur eine geringe Größe erreichen kann. Bei unseren Versuchsarbeiten wurde festgestellt, daß die Aufschlußgeschwindigkeit durch Zugabe einer minimalen Menge starker Säuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄) oder eines wasserlöslichen Salzes derselben (NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ usw.) in großem Maße gesteigert werden kann. In solchem Falle löst nämlich die zugegebene oder aus dem Salz durch Kationenaustausch gebildete starke Säure eine stöchiometrische Menge des Calcium- bzw. Magnesiumsalzes auf, worauf die Calcium- bzw. Magnesiumionen durch das Harz gebunden werden. Dadurch wird die Säure wieder freigesetzt. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis die ganze Substanzmenge aufgelöst ist.

Diese Wechselwirkung kann als katalytischer Verlauf angesehen werden, wobei das Anion der starken Säure oder jenes des Salzes als Katalysator wirkt; dieses bleibt nämlich während des Verlaufes unverändert, nur spielt es die Rolle eines Wasserstoffüberträgers und löst die unlösliche Substanz auf.

Je unlöslicher die Substanz ist, um so wirksamer ist der Katalysator, d. h. um so größer ist die Geschwindigkeitserhöhung. — Es wurde die Aufschlußdauer einiger Substanzen ohne Katalysator und auch in Anwesenheit eines solchen untersucht. Die Aufschlüsse wurden unter Verwendung von 50 ml Wasser und 50 ml H-förmiger Dowex-50-Kationenaustauscher bei 25° C

und ständigem Umrühren ausgeführt. Bei den katalysierten Proben diente 0.1 g NaCl als Katalysator. Die Ergebnisse sind in Tab. I dargestellt.

Aus Tab. I geht hervor, daß die Geschwindigkeitserhöhung beim Aufschluß des wenig löslichen CaCO_3 , MgO und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sehr bedeutend ist. Ganz anders sind die Verhältnisse bei dem viel löslicheren CaO . In diesem

Tabelle I
Einfluß des Katalysators auf die Aufschließdauer

Aufzuschließende Substanz		Reaktionsdauer (Min.)	
Qualität	Menge	ohne	mit
		Katalysator	
CaO	1,5	8	7,5
MgO	1,0	1,6	3,0
CaCO_3 gefällt	2,0	10	1,5
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ gefällt	2,5	3	0,25

Fall ist die Menge der durch den Katalysator in Lösung gebrachten Calciumionen ungefähr gleich mit der Menge der Ca-Ionen, die aus der Löslichkeit stammen und das H-förmige Harz, als Säure, reagiert zuerst mit dem Calciumhydroxid; die Katalyse wird also in diesem Falle zurückgedrängt. Es sei bemerkt, daß die Aufschlußgeschwindigkeit der natürlichen Stoffe, z. B. der Gesteine — infolge ihrer Struktur — nicht besonders groß ist (siehe später).

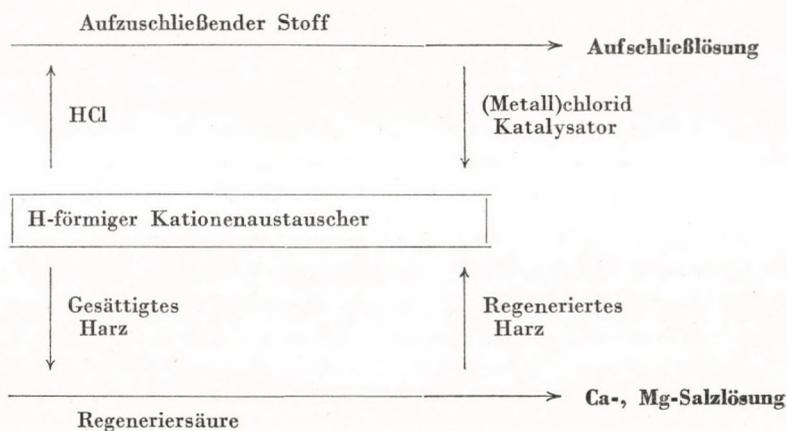


Abb. 1. Schema des katalytischen Vorganges

Das Schema des katalytischen Vorganges ist auf Abb. 1 dargestellt. Aus der Abb. 1 kann folgendes festgestellt werden:

1. Der Aufschluß beansprucht keine Säure, er wird auf katalytischem Wege durch das H-förmige Harz selbst ausgeführt.

2. Beim Aufschluß mittels Harzes ergibt sich eine Flüssigkeit, die — abgesehen von der kleinen Menge des Katalysators —

a) im Falle von unlöslichen Oxiden und Carbonaten aus Wasser,

b) im Falle von unlöslichen Boraten aus Borsäurelösung und

c) im Falle von unlöslichen Phosphaten aus Phosphorsäurelösung besteht.

3. Bei der Regenerierung des Harzes bildet sich eine Calcium- und Magnesiumsalzlösung, aus welcher das Calcium- und Magnesiumsalz zurückgewonnen werden kann.

Auf Grund des obigen Prinzips entwickelten wir den katalytischen Aufschluß von Dolomit, Ascharit und Kola-Phosphat, weiterhin die neue wirtschaftliche Erzeugungstechnologie von Borsäure, Phosphorsäure, CaSO_4 , kristallisiertem MgSO_4 sowie MgO . Die Ergebnisse dieser Arbeit sind im folgenden beschrieben.

Aufschluß des Dolomits

Der Dolomit ist — infolge seiner Zusammensetzung — ein leicht lösliches Gestein, deshalb wurde der Mechanismus des katalytischen Aufschlusses zuerst mit Dolomit untersucht. Zu den Versuchen wurde ein Dolomit von 52,5% CaCO_3 und 44,4% MgCO_3 -Gehalt verwendet. Der Aufschluß wurde anfangs bei Zimmertemperatur ausgeführt, den gewonnenen Erfahrungen nach war aber die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur auch in Anwesenheit eines Katalysators sehr gering. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend zu.

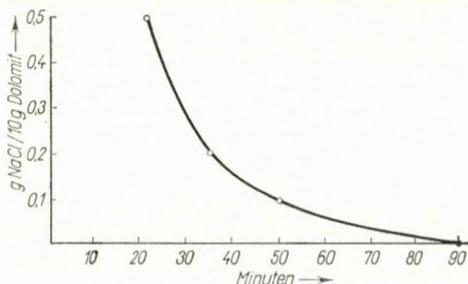


Abb. 2. Änderung der Aufschleißdauer mit Erhöhung der Katalysatormenge

Zu 10 g Dolomit wurden 200 ml H-förmiges, ungarisches Harz SD-8- SO_3H (berechnete Menge) und 50 ml Wasser gegeben. Das trübe Gemisch wurde

unter ständigem Rühren bei 50° C gehalten. Mehrere Aufschlußproben wurden entnommen, in welchen verschiedene Mengen NaCl als Katalysator gelöst wurden. Bei jedem Aufschluß wurde die Aufschlußdauer bestimmt, d. h. es wurde in jeder fünften Minute geprüft, ob sich im unteren Teil der Trübe noch unaufgeschlossener Dolomit befindet. — Die Ergebnisse der Versuche sind auf Abb. 2 dargestellt.

Nach Abb. 2 ändert sich die Aufschlußdauer erheblich mit der Erhöhung der Menge des Katalysators und sie vermindert sich schon in Anwesenheit von 0,1 g NaCl auf die Hälfte.

Sodann wurde die günstige Temperatur des Aufschlusses bestimmt. Die Proben enthielten 10 g Dolomit, 200 ml Harz, 50 ml Wasser und 0,1 g NaCl. Die Aufschlüsse wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, und die Aufschlußdauer bestimmt (Abb. 3).

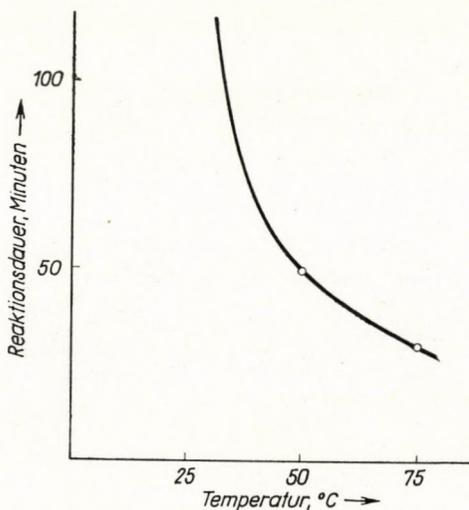


Abb. 3. Einfluß der Temperatur auf die Aufschließdauer

Nach Abb. 3 nimmt die Dauer des Aufschlusses bei 50° bedeutend ab. Die Aufschlußdauer wird durch eine weitere Erhöhung der Temperatur schon in viel geringerem Maße vermindert, eben deshalb wurden 50° C, zwecks Schonung des Harzes, als die günstige Temperatur angenommen.

Auf Grund der Abb. 2 und 3 wird der Dolomit in folgender Weise aufgeschlossen: zu 10 g Dolomit werden 200 ml H-förmiges Harz, 50 ml Wasser und 0,1 g NaCl gegeben und die Trübe bei 50° C 50 Min. gerührt. Nachher wird das Harz unter langsamem Rühren mit fließendem Wasser von unten nach oben hin gut ausgewaschen, schließlich das Harz zur Gewinnung des Calciums und Magnesiums regeneriert (siehe später).

Aufschluß des ascharithaltigen Gesteins; Borsäureherstellung

Das ascharithaltige Gestein ist ein Borerz aus der Umgebung des Inder-Sees. Die wichtigsten Bestandteile des Erzes sind Ascharit ($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Hydroboracit ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Das ascharithaltige Gestein wird im allgemeinen mit Schwefelsäure aufgeschlossen [5] und die erhaltene Lösung einer Kristallisation unterworfen. — Das Zurückführen der

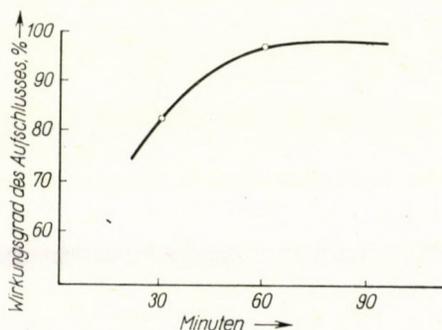


Abb. 4. Zusammenhang zwischen dem Wirkungsgrad und der Dauer des Aufschlusses

Mutterlauge ist aber — wegen der Anreicherung des Magnesiumsulfats — nur während einiger Arbeitszyklen möglich. Die Mutterlauge wird also von Zeit zu Zeit verworfen, dies verursacht aber einen wesentlichen Borsäureverlust. Eben deshalb beträgt die Borsäureausbeute beim ascharithaltigem Gestein nur etwa 70—80%.

Der katalytische Aufschluß wurde auch beim ascharithaltigen Gestein angewendet und so konnte eine wesentlich bessere Borsäureausbeute erreicht werden.

Die Aufschlußversuche wurden mit einem Ascharit von 52% Borsäuregehalt ausgeführt, welcher nach Zerkleinern durch ein Sieb von 0.3 mm Feinheit gesiebt wurde. Da der Ascharit immer ein wenig (etwa 1%) Na_2SO_4 enthält, wurde zur Probe kein Katalysator gegeben. Die Trübe wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden gerührt, dann in Vakuum abfiltriert, das Harz mit dest. Wasser gewaschen und im Filtrat die Borsäuremenge bestimmt. Die Aufschlüsse wurden auch mit verschiedenen Mengen SD-8- SO_3H -Harz ausgeführt. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in Tab. II zusammengestellt.

Aus Tab. II kann festgestellt werden, daß der Wirkungsgrad des Aufschlusses bei Verwendung von 400 ml Harz fast 100%ig ist.

Die günstigste Aufschlußdauer wurde experimentell bestimmt. Diese Versuche führten wir unter den schon erwähnten Umständen aus. Die Resultate sind auf Abb. 4 dargestellt.

Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß der Aufschluß innerhalb 50—60 Min. verläuft und daß sich der Wirkungsgrad mit der Erhöhung der Aufschlußdauer nicht mehr ändert.

Tabelle II

Zusammenhang zwischen der Harzmenge und der Aufschleißtemperatur

Gew. Ascharit	Gew. Harz	Gew. Wasser	Aufschleißtemperatur °C	Aufschleißwirkungsgrad %
50	250	350	70—80	71,8
50	350	350	70—80	91,4
50	400	350	70—80	97

Die Aufschlüsse wurden bei 70—80° ausgeführt, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Den Erfahrungen nach nimmt die Aufschlußgeschwindigkeit mit Erhöhung der Temperatur zu.

2. Zur Borsäureerzeugung wird statt Wasser Borsäuremutterlauge (gesättigte Borsäure) verwendet, welche selbstredend erst bei einer höheren Temperatur neuere Borsäuremengen aufnehmen kann. Auf diesem Wege erhält man bei höherer Temperatur eine gesättigte Lösung, aus welcher Borsäure während der Abkühlung ausscheidet.

Zwecks wirtschaftlicher Borsäureerzeugung wurden Versuche bezüglich der Verwertung der Borsäuremutterlauge und des Waschwassers ausgeführt. Den Versuchsergebnissen gemäß kann Borsäure wirtschaftlich in folgender Weise erzeugt werden: zu 100 g Ascharit werden 800 ml Borsäuremutterlauge und 800 ml H-förmiges SD-8-SO₃H-Harz gegeben. Die Trübe wird bei 70—80° eine Stunde gerührt, dann im Vakuum filtriert. Das Filtrat läßt man auskristallisieren. Das auf dem Filter gebliebene Harz wird dreimal je mit 250 ml heißem Wasser gewaschen und die Waschflüssigkeiten vereinigt. — Die Stoffbilanz ist in Tab. III angegeben.

Nach Tab. III beträgt die Borsäureausbeute 94%.

Die Borsäure der vereinigten Waschflüssigkeiten läßt sich folgenderweise zurückgewinnen: zur Waschflüssigkeit wird eine — auf das Gewicht der Borsäure berechnete — 0,5fache Menge CaO gegeben, und die Lösung 10 Min. bei ca. 90° gehalten. Hernach wird die Trübe filtriert und die Borsäure aus dem gebildeten Ca(BO₂)₂ durch Aufschluß mit Schwefelsäure gewonnen. Auf diese Weise können etwa 80—85% des Borsäuregehaltes der Waschflüssigkeit zurückerhalten werden. Wird der hier auftretende Borsäureverlust berücksichtigt, so beträgt die Borsäureausbeute etwa 90%.

Tabelle III
Stoffbilanz der Borsäureerzeugung

	g H ₃ BO ₃	
mit Mutterlauge eingeführt	40,08	
mit Ascharit eingeführt	52,30	
mit Mutterlauge erhalten		39,80
fertiges Produkt		32,00
mit Waschwasser erhalten		14,80
	92,38	86,60

Aufschluß von Kola-Phosphat: Erzeugung des Trinatriumphosphats („Trisó“-Trisalz) über Phosphorsäure

Zur Erzeugung von Phosphorsäure wird das Kola-Phosphat mit Schwefelsäure [6] aufgeschlossen und die erhaltene Phosphorsäure vom Gips durch Filtrieren getrennt. Die so gewonnene Phosphorsäure ist unrein, sie enthält

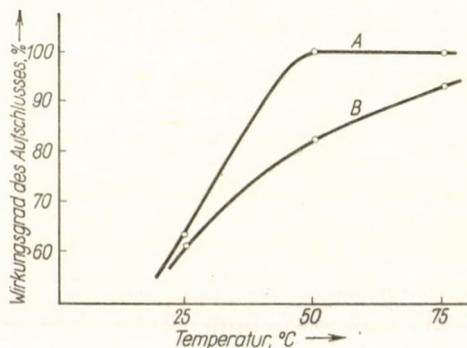


Abb. 5. Zusammenhang zwischen dem Wirkungsgrad und der Temperatur des Aufschlusses.
A : Verlauf mit Katalysator; B : Verlauf ohne Katalysator

wesentliche Mengen Eisen- und Aluminiumphosphat, in vielen Fällen sogar auch Calciummonophosphat. Diese Verunreinigungen sind bei der Weiterverarbeitung der Phosphorsäure sehr schädlich, da sie während des Neutralisierens der Phosphorsäure bedeutende Verluste an Phosphorsäure verursachen können.

Das katalytische Verfahren wurde auch zum Aufschluß von Kola-Phosphat verwendet, wobei eisen- und aluminiumfreie Phosphorsäure gewonnen wurde.

Vor allem bestimmte man die günstigste Aufschlußtemperatur mit und ohne Katalysator. Zu den Untersuchungen wurde ein Kola-Phosphat mit 38% P₂O₅-Gehalt angewendet.

Zu 12.5 g Kola-Phosphat wurden 50 ml dest. Wasser, 200 ml SD-8-SO₃H-Harz gegeben und die Trübe 20 Min. bei verschiedenen Temperaturen gerührt, nachher abfiltriert, das Harz mit Wasser gewaschen, und der P₂O₅-Gehalt im Filtrat volumetrisch bestimmt. — Bei den katalysierten Vorgängen wurden

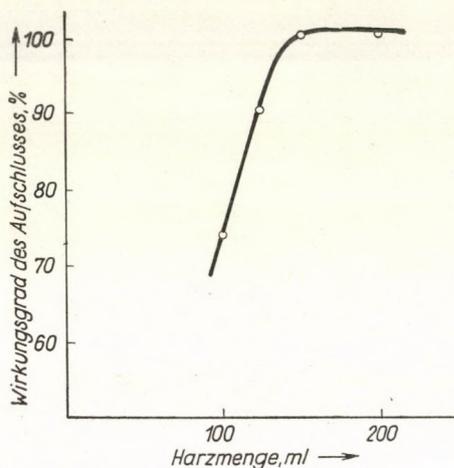


Abb. 6. Zusammenhang zwischen der Harzmenge und der Aufschleißtemperatur

zu jeder Probe 0.125 g NaCl gegeben. Die Versuchsergebnisse sind auf Abb. 5 dargestellt.

Nach Abb. 5 kann bei 50° C ein 100%iger Aufschlußwirkungsgrad in 20 Minuten, unter Verwendung eines Katalysators erreicht werden.

Nachher wurde die zum Aufschluß nötige Harzmenge durch Versuche bestimmt. Diese Versuche verliefen in Anwesenheit des Katalysators unter Einhalten der schon erwähnten Umstände. Die Versuchsergebnisse sind auf Abb. 6 dargestellt.

Aus Abb. 6 ist ersichtlich, daß 150 ml Harz zum Aufschluß von 12.5 g Kola-Phosphat genügen.

Den Untersuchungen nach wird der Aufschluß des Kola-Phosphats in folgender Weise vorgenommen: zu 100 g Kola-Phosphat werden 400 ml dest. Wasser, 1200 ml SD-8-SO₃H-Harz und 1 g Natriumchlorid gegeben. Das Gemisch wird bei 50° C 20—30 Min. gerührt, danach im Vakuum filtriert und das Harz mit dest. Wasser gewaschen. Die erhaltene Phosphorsäure benützen wir zur Herstellung von Trinatriumphosphat (»Trisó«), welches in folgender Weise hergestellt wird: die Phosphorsäure neutralisiert man mit Soda bis zur Bildung von Dinatriumhydrogenphosphat (Disalz), zur Disalzlösung wird eine berechnete Menge Natriumhydroxyd gegeben, die erhaltene Trisalzlösung eingedampft und das Trisalz auskristallisiert.

Nach Ausführung dieser Arbeitsgänge mit der durch das katalytische Verfahren hergestellten Phosphorsäure konnte festgestellt werden, daß aus ihr bei der Behandlung mit Soda nur ein minimaler Niederschlag ausfällt, während aus der mit schwefelsaurer Methode erzeugten Phosphorsäure eine große Niederschlagsmenge entsteht, welche hauptsächlich Eisen- und Aluminiumphosphat enthält. Der Verlust an P_2O_5 bei dem zuerst erwähnten Niederschlag beträgt nur etwa 1%, die schwefelsaure Methode hingegen ist mit einem mehrfachen P_2O_5 -Verlust verbunden. Den Untersuchungen nach ist die P_2O_5 -Ausbeute bei der Behandlung mit Soda um etwa 25% günstiger als jene der schwefelsauren Methode.

Das erhaltene Trinatriumphosphat entspricht der bezüglichlichen ungarischen Norm, und im Gegensatz zu dem mit dem schwefelsauren Verfahren hergestellten Trisalz ist es sulfatfrei. — Dies ist ein großer Vorteil bei der Verwendung des Trisalzes als Waschmittel.

Regenerierung des gesättigten Harzes

Den besprochenen Ergebnissen gemäß kann der katalytische Aufschluß sehr erfolgreich ausgeführt werden, und er ist bei der Erzeugung von Borsäure und Phosphorsäure sehr vorteilhaft. Ein solches Verfahren kann aber nur dann wirtschaftlich sein, wenn die Selbstkosten der Erzeugung des Produktes infolge der Regenerierung des gesättigten Harzes nicht übermäßig erhöht werden.

Anfangs wurde die Regenerierung mit Salzsäure ausgeführt, der Bedarf an Salzsäure war aber sehr groß. Den Untersuchungen nach würde die Erzeugung von 1 t Borsäure etwa 15 t 30%ige Salzsäure benötigen. Durch diesen Salzsäurebedarf würden die Selbstkosten der Borsäureerzeugung weit über den derzeitigen Handelspreis erhöht werden. Deshalb waren wir gezwungen, die Regenerierung mit Schwefelsäure auszuführen. Die Versuche wurden mit zweierlei Harzen vorgenommen. Das eine, beim Aufschluß des Kola-Phosphats erhaltene Harz war wesentlich nur mit Ca-Ionen gesättigt, das andere Harz aber, welches beim Aufschluß von Dolomit und Ascharit gewonnen wurde, enthielt Ca- und Mg-Ionen.

Regenerierung des Ca-Ionen enthaltenden Harzes

Wurde die Regenerierung in üblicher Weise (mit 2 n Schwefelsäure) ausgeführt, so konnte beobachtet werden, daß der entstandene Gips zwischen den Harzteilen ausschied, und das Harz nach einer Zeit in solchem Maße zusammenklebte, daß die Regenerierungssäure nicht durchdringen konnte. Deshalb wurden die Harzteile der Säule bei den Versuchen mittels langsamem

Rührens in steter Bewegung gehalten, wodurch die Säulefüllung von der von unten nach oben fließenden Regenerierungssäure durchspült wurde (Abb. 7). Infolgedessen geriet der ausgeschiedene Gips — dank seinem niedrigeren sp. Gewichte — an die Oberfläche des Harzes und floß samt dem Eluat auf eine Filtervorrichtung. Die Geschwindigkeit der Regeneriersäure, weiterhin die Umdrehungszahl der Rührschaufel wurden so reguliert, daß das Harz das Niveau des Ausflußrohres der Säule nicht erreichen konnte (Abb. 7).

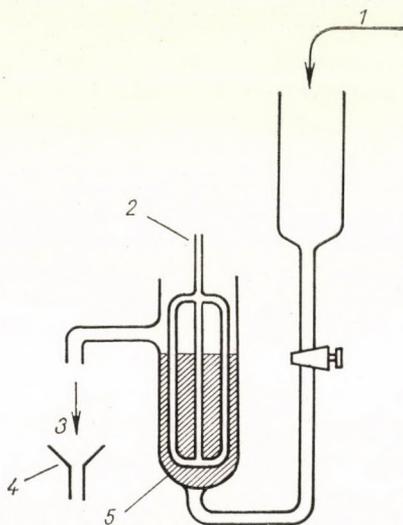


Abb. 7. Vorrichtung zur Regenerierung
1: Regeneriersäure; 2: Rührer; 3: Eluat; 4: Filter; 5: Harz

Die Regenerierung wurde mit 2 n Säure so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit über dem Harz vollkommen klar erschien. Hernach wurde das Harz mit dest. Wasser durchgespült und der erste Teil des Washwassers zur Vermeidung des Schwefelsäureverlustes zum Eluat gegeben.

Bei der Prüfung der Konzentrationsverminderung der Schwefelsäure im Eluat stellten wir fest, daß diese Verminderung nur um 20% höher ist als jene Schwefelsäuremenge, die dem Ca-Sulfat entspricht, welches aus dem Harz eluiert wurde. — Wird der Schwefelsäureverlust im Eluat ersetzt, so kann dieses zur Regenerierung eines neueren gesättigten Harzteiles verwendet werden. — Die Regenerierung des mit Ca-Ionen gesättigten Harzes kann also sehr wirtschaftlich ausgeführt werden. Auch mittels des auf diese Weise regenerierten Harzes wurden Kola-Phosphatproben aufgeschlossen. Der Wirkungsgrad des Aufschlusses betrug etwa 96—100%, wodurch die Vollkommenheit der Regenerierung bewiesen ist.

Regenerierung des Ca- und Mg-Ionen enthaltenden Harzes

Das Eluieren der Mg-Ionen geht bedeutend verzögerter vor sich als die der Ca-Ionen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß sich im Falle von Mg-Ionen kein Niederschlag bildet, wodurch das Gleichgewicht des Austauschverlaufes zwischen den Metall- bzw. Wasserstoffionen in günstiger Richtung beeinflußt wird.

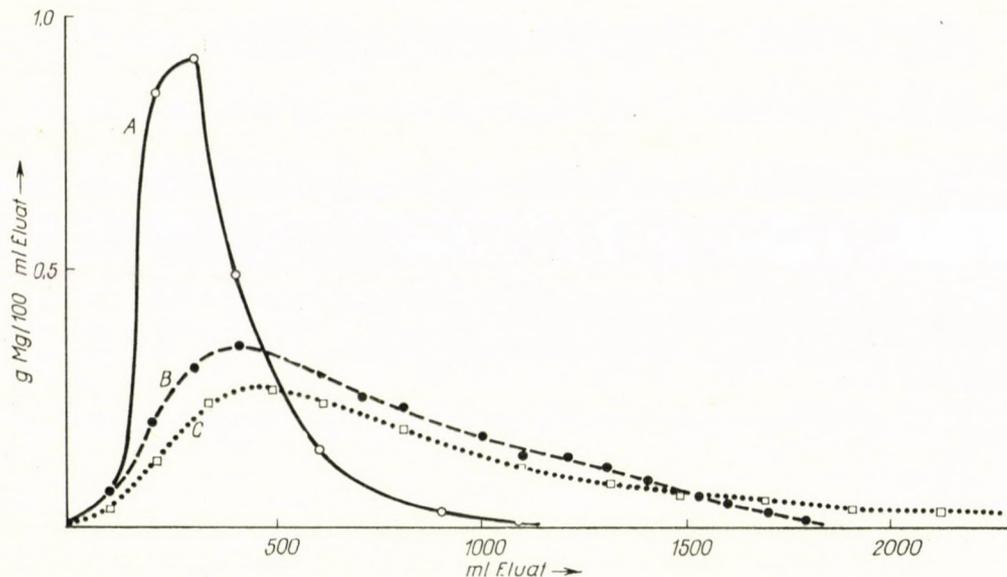


Abb. 8. Eluationskurven der mit Schwefelsäure verschiedener Normalität ausgeführten Versuche
 A : 4 n H_2SO_4 ; B : 3 n H_2SO_4 ; C : 2 n H_2SO_4

Die auf Abb. 7 dargestellte Einrichtung wurde mit 200 g gesättigtem Harz beschickt und die Regenerierung unter ständigem Rühren (zur Entfernung des Gipses) auch mit Schwefelsäuren von verschiedener Konzentration durchgeführt. Je 100 ml Anteile des Eluats wurden nach dem Filtrieren analysiert. Die Eluationskurven sind auf Abb. 8 dargestellt.

Auf Grund von Abb. 8 kann festgestellt werden, daß sich die Regenerierung mit Verminderung der Säurekonzentration verlangsamt; das Resultat erwies sich bei Verwendung von 4n Säure am günstigsten. Deshalb wurden die weiteren Regenerierungsversuche mit 4 n Schwefelsäure ausgeführt. Diese Versuche dienten dazu, die optimale Schwefelsäureausnützung festzustellen. Zu diesem Zweck wurde das Eluat zur Regenerierung eines neueren Harzteiles verwendet, und dieser Arbeitsgang über mehrere Zyklen in solcher Weise fortgesetzt, daß der erste Anteil jedes Eluats beiseite gestellt und nur die übrigen Teile auf eine neuere Harzpartie geleitet wurden. Den abgestellten

Eluatteilen wurde das gleiche Volumen frische 4 n Schwefelsäure zugesetzt. Auf solche Weise konnte jene Schwefelsäuremenge bestimmt werden, welche zur Regenerierung von 200 ml Harz nötig ist. Die Endresultate der kontinuierlichen Regenerierungsversuche sind in Tab. IV zusammengestellt.

In Tab. IV sind die beiseite gestellten Fraktionen durch mit voller Linie eingekreiste Zahlen, die aus 4n Schwefelsäure bestehenden Fraktionen aber durch mit gestrichelter Linie eingekreiste Zahlen gezeichnet.

Tabelle IV
Kontinuierliches Regenerieren des gesättigten Harzes

Zeichen der Harzfraction	I.	II.	III.	IV.	V.
Zeichen der 200 ml	5	6	7	8	9
Eluatanteile	4	5	6	7	8
	3	4	5	6	7
	2	3	4	5	6
	1	2	3	4	5
		1	2	3	4

Es kann festgestellt werden, daß 200 ml 4 n, d. h. etwa 40 g Schwefelsäure zur Regenerierung von je 200 ml Harz nötig sind.

Unserer Berechnung nach benötigt die Erzeugung von 1 t Borsäure 4 t konz. Schwefelsäure, wovon nur etwa 1.6 t zur Bildung von Ca und Mg verbraucht werden, die übrige Menge verbleibt unverändert als Abfallsäure. Eben deshalb wird die Rentabilität in großem Maße durch die Frage beeinflusst, ob das Calcium als Gips, das Magnesium aber als kristallines Magnesiumsulfat oder als Magnesiumoxid bei der Regenerierung gewonnen wird. Die Gewinnung des Gipses ist sehr einfach, da er auf den Filtern gesammelt werden kann. Das Magnesiumsulfat kann aber durch Neutralisieren des Eluats mit Magnesit, Eindampfen und Auskristallisieren gewonnen werden. Das Magnesiumsulfat läßt sich durch thermische Zersetzung in MgO umgestalten.

Die Qualität der obenerwähnten Produkte sind unseren Prüfungen nach folgende:

CaSO_4 96%; $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 97–98%; MgO 96–98%.

Das Verfahren wird dann sehr wirtschaftlich, wenn die durch das Harz geflossene Regenerierungssäure, welche nur einige Zehntelprocente $MgSO_4$ enthält, als Abfallsäure zur Säureversorgung eines säurebeanspruchenden Betriebes benützt wird, z. B. zur Superphosphaterzeugung, wobei die über das Harz geflossene, etwa 20—25%ige Schwefelsäure, auf 60—65% konzentriert, zum Aufschluß des Rohphosphats angewendet werden kann. In diesem Falle ist es zweckmäßig — zur Verminderung des Volumens der Regenerierungssäure — die Regenerierung mit 6 n Säure auszuführen.

Den Untersuchungen gemäß ist die Schwefelsäurebilanz bezüglich des Regenerierens von 200 ml, der zum Aufschluß des Ascharits verwendeten Harzmenge folgende:

Auf das Harz gebrachte H_2SO_4	300 g	
Vom Harz abgeflossene H_2SO_4		247.33 g
Mit dem Waschwasser abgeflossene H_2SO_4		45.76
Gesamte H_2SO_4	300 g	283.09g
Verbrauchte H_2SO_4		16.91 g

Zum Eluieren des an das Harz gebundenen 2.5 g Calciums und 2.5 g Magnesiums sind 16,32 g H_2SO_4 (berechnete Menge) nötig. Die praktisch verwendete Schwefelsäuremenge weicht von diesem Wert kaum ab, d. h. die Menge der zur Regenerierung verbrauchten Schwefelsäure ist nur um einige Procente größer als die berechnete Menge.

Nach Zusammenfassen der Aufschluß- und Regenerierungsergebnisse des Ascharits und nach Vergleich derselben mit den Werten der aus der Literatur schon bekannten schwefelsauren Technologie kann festgestellt werden, daß der Verbrauch an Schwefelsäure dem berechneten Wert entspricht, der Verbrauch des Ascharits aber zeigt eine Ersparnis von wenigstens 20% im Gegensatz zur schwefelsauren Technologie.

Ein Vorteil der mit katalytischem Aufschluß erzeugten Borsäure besteht darin, daß ihre Qualität jene mit der schwefelsauren Technologie hergestellten Borsäure bedeutend übertrifft. Die diesbezüglichen Daten sind in Tab. V angegeben.

Tabelle V
Qualität der Borsäure

Nach der Ung. Landesnorm (MNOSz Nr. 3290—55)	Borsäure, hergestellt	
	mit schwefel- saurer Technologie %	durch katalytischen Aufschluß %
Iklassige	25	80
IIklassige	20	20
Schlechter als IIkl.	55	∅

In der Budapester Schwefelsäurefabrik laufen Versuche zum Aufschluß von Kola-Phosphat-Ascharit in halbbetrieblichem Maßstabe. Zu diesen Versuchen wird die auf Abb. 9 dargestellte Einrichtung (zugleich Aufschluß und Regenerierungskessel) verwendet.

Der Aufschluß und das Regenerieren wird in demselben Gefäß vorgenommen, wodurch sich der beim Transport auftretende Harzverslut vermeiden läßt, weiterhin wird das Harz von der beim Transport auftretenden mechanischen Abnutzung verschont.

Bei der Verarbeitung, d. h. beim Aufschluß des Dolomits, entsteht eine wertlose Lösung, welche verworfen wird. In diesem Falle können also nur der

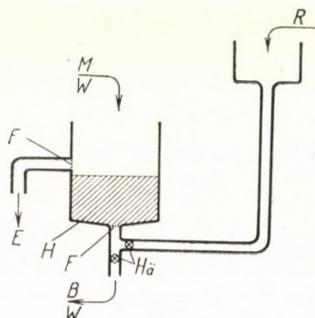


Abb. 9. Aufschließ- und Regenerierungskessel

R: Regeneriersäure; M: Mutterlauge; W: Waschwasser; F: Filtersieb; E: Eluat = Eluat;
H: Harz; B: gesättigte Borsäurelösung

beim Regenerieren des Harzes gewonnene Gips, das krist. $MgSO_4$ bzw. MgO in Betracht kommen. Diese Produkte sind bedeutend reiner, als wenn der Dolomit unmittelbar durch Lösen mit Schwefelsäure aufgearbeitet wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein neues Verfahren zum Aufschluß der calcium- und magnesiumhaltigen Gesteine ausgearbeitet, wobei der Aufschluß in Anwesenheit eines Katalysators unmittelbar mittels eines H-förmigen Ionenaustauscherharzes ausgeführt wird. Das Verfahren wurde mit sehr gutem Erfolg zum Aufschluß von Dolomit, Ascharit und Kola-Phosphat verwendet.

Es wurde auch eine wirtschaftliche Methode zur schwefelsauren Regenerierung des mit Calcium- und Magnesiumionen gesättigten Harzes ausgearbeitet, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz während des Regenerierens durch Umrühren in Bewegung gehalten wird. So gerät der gebildete Gips nicht an die Oberfläche des Harzes und fließt mit dem Eluat ab. Aus dem Eluat können $CaSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, MgO gewonnen werden. Das Eluat kann nach dem Filtrieren und Verstärken mit konz. H_2SO_4 im Superphosphatbetrieb als Aufschleißsäure verwendet werden.

LITERATUR

1. SAMUELSON, O.: Sv. kem. Tidskr. **57**, 163 (1945).
2. HEINRICH, K., RIEMAN, W.: Anal. Chem. **19**, 651 (1947).
3. KLEMENT, R.: Z. anal. Chem. **127**, (1944); **128**, 106 (1948).
4. OSBORN, G. H.: Analyst **78**, 220 (1953).
5. POZIN, M. J.: Technologie der anorganischen Salze. (Übersetzung aus dem Russischen) (Budapest) S. 182. 1952.
6. POZIN, M. J.: Technologie der anorganischen Salze. (Übersetzung aus dem Russischen) (Budapest) S. 357. 1952.

Catalytic Processing of Calcium- and Magnesium-bearing Insoluble Substance by Ion Exchangers

GY. ALMÁSSY, GY. ZÁDOR, J. ANTAL, L. BAROSS-PAPP and E. KÓTSIS

Summary. A new method was evolved for the processing of calcium- and magnesium-bearing rocks. The substance is dissolved with the use of a directly applied ion exchanger resin of hydrogen form, in the presence of a catalyst. The method was applied with excellent results for processing dolomite, ascharite and Kola phosphate.

An economical procedure was evolved as well for the recovery with sulphuric acid of the resin saturated by calcium and magnesium ions. In essence, this treatment involves continuously applied shaking during the regeneration process. In this way, the formed gypsum cannot sediment onto the surface of resin, and it can be easily removed with the eluate. This latter can be processed to produce CaSO_4 , further $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and MgO . The eluate can be utilized, on filtering and complementing with concentrated sulphuric acid, as a processing acid in the superphosphate plant.

Каталитическое вскрытие нерастворимых веществ, содержащих кальций и магний при помощи ионообменных смол

ДЬ. АЛЬМАШШИ, ДЬ. ЗАДОР, Й. АНТАЛ, Л. БАРОШ-ПАП и Э. КОЧИШ

Резюме. Авторы разработали новый прием для вскрытия пород, содержащих кальций и магний, при котором вскрытие проводят непосредственно ионообменной смолой водородного вида, в присутствии катализатора. Метод применяли с очень хорошим результатом для вскрытия доломита, ашарита и Кола-фосфата.

Разработали также экономный метод для сернокислой регенерации смолы, насыщенной ионами кальция и магния. Сущность этого метода заключается в том, что в процессе регенерации смолы находится в постоянном движении при помощи встряхивания. Вследствие этого образующийся гипс не может осесть на поверхности смолы и утекает вместе с элюатом. Из последнего затем получают CaSO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и MgO . Элюат после фильтрования и добавления крепкой серной кислоты может применяться в суперфосфатном производстве в качестве вскрывающей кислоты.

Dr. Gyula ALMÁSSY

Dr. György ZÁDOR

János ANTAL

Frau Livia BAROSS-PAPP

Endre KÓTSIS

Budapest IX. Kén u. 5.

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. VI. 11 — Terjedelem: 12 (A/5) fv, 56 ábra

62.55549 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

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

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "Kultúra" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest I. Fő utca 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre fascicule seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultúra» (Budapest I. Fő utca 32. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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

«Acta Chimica» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют один том. 4 томов публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

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

INDEX

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

- MINCZEWSKI, J. und GLABISZ, U.: Das Chlorit als Oxydationsmittel in der Maßanalyse. Die Wirkung von Natriumchlorit als Oxydationsmittel. Bestimmung von Jodiden 133
- GREGOROWICZ, Z. und BUHL, F.: Neue Anwendungen von Redoxindikatoren in der indirekten Anionenanalyse 145
- ERDEY, L., RÁDY, GY. und GIMESI, O.: Analyse bleihaltiger Silberlegierungen 151
- RÖLLIG, H. E., TROMMER, E. und MINENKO, A.: Beiträge zur Analytik von Kernspaltstoffen 159
- Алимарин, И. П. и Фадеева, В. И.: Применение ароматических фосфоновых кислот для определения редких элементов. — (ALIMARIN, I. P. and FADEEVA, V. I.: Use of Aromatic Phosphonic Acids for the Determination of Rare Elements) 171
- Рябчиков, Д. И.: Комплексные соединения рения и их применение в анализе. — (RYABCHIKOV, D. I.: Complex Compounds of Rhenium and Their Analytical Application) 183
- BADDOZ-LAMBLING, J. et SATO, M.: Voltammétrie dans le tetrahydrofurane anhydre. Étude du comportement de différentes électrodes: platine, mercure, argent 191
- Божебольнов, Е. А., Серебрякова, Г. В., Янишевская, В. М. и Крейнгольд, С. Ю.: Применение люминесцентного анализа для определения неорганических примесей. — (BOZHEVOL'NOV, E. A., SEREBRYAKOVA, G. V., YANISHEVSKAYA, V. M. and KREINGOLD, S. U.: Application of Luminescent Analysis to the Determination of Inorganic Compounds) 199
- COURTOT-COUCPEZ, J.: Étude voltammétrique des systèmes oxydo-réducteurs de l'eau à une électrode de platine platiné ou poli. Applications à divers titrages acidimétriques 207
- Дзюмко, В. М. и Дунаевская, К. А.: Высокоизбирательные реагенты в ряду мультидентатных хелантов. — (DZIUMKO, V. M. and DUNAEVSKAYA, K. A.: Highly Selective Reagents among Multidentate Chelating Agents) 223
- Ластовский, Р. П., Дятлова, Н. М., Колпакова, И. Д., Темкина, В. Я. и Лаврова, О. Ю.: Новые комплексоны и возможности их применения в аналитической химии. — (LASTOVSKII, R. P., DYATLOVA, N. M., KOLPAKOVA, I. D., TEMKINA, V. YA. and LAVROVA, O. YU.: New Complexones and Their Applicability for Determinations in Analytical Chemistry) 229

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- LENGYEL, S. and GIBER, J.: Theory of the Influence of Silver Halide on the Electromotive Force of Galvanic Concentration Cells with Silver Halide Second Class Electrodes 235

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- DOBÓ, J. und FRIESE, K.: Beitrag zur strahlenchemischen Polymerisation von Cetyl-methacrylat (Kurzmitteilung) 253

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL TECHNOLOGY — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- ALMÁSSY, GY., ZÁDOR, GY., ANTAL, I., BAROSS-PAPP, L. und KOTSIS, E.: Katalytischer Aufschluß von calcium- und magnesiumhaltigen unlöslichen Stoffen mittels Ionenaustauscherharze 255

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, L. CHOLNOKY,
T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECs,
GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, S. LENGYEL,
K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, F. TUDÓS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÚRÖS

TOMUS 32.

FASCICULUS 3.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1962

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSÚRÖS ZOLTÁN

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

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

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

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza. A kéziratok elkészítésére vonatkozó „Tájékoztató”-t a szerkesztőség kívánatra díjmentesen elküldi az érdeklődőknek.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest V. Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-46), a külföld számára pedig a „Kultúra” Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest I. Fő u. 32. Bankszámla 43-790-057-181 sz.), vagy annak külföldi képviselőiteinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfangs. Vier Hefte bilden einen Band. Jährlich erscheinen 4 Bände.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Chimica, Budapest 502, Postafiók 24.

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

Abonnementspreis pro Band: 110 forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultúra« (Budapest I. Fő u. 32. Bankkonto Nr. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

QUELQUES EXEMPLES DU RÔLE DES RÉACTIONS CHIMIQUES EN SOLUTION DANS LE DÉVELOPPE- MENT DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

G. CHARLOT

(*Faculté des Sciences de Paris*)

Reçu le 18 mai 1961*

Les développements de la chimie analytique ont lieu suivant deux voies importantes que l'on peut arbitrairement distinguer:

1. Les méthodes purement physique d'analyse: spectrophotométrie d'émission, rayons X, spectrométrie de masse, etc . . . Ces méthodes ne mettent pas en jeu en général de réactions chimiques. Ce sont presque uniquement des méthodes de dosage.

2. Les méthodes chimiques et physico-chimiques qui opèrent sur des solutions. Les principales méthodes de mesure sont alors la spectrophotométrie d'absorption, les méthodes électrochimiques, le volumétrie et la gravimétrie comprises, etc. . . .

Les réactions chimiques en solution jouent ici un rôle important: réactions acides-bases, d'oxydo-réduction, formation de complexes, précipitation, réactions en présence de deux solvants et extraction, échange d'ions. Et il est aujourd'hui banal de rappeler l'infinité de moyens dont on dispose en solution pour rendre une mesure spécifique que ce soit en volumétrie, en polarographie, en absorptiométrie. Les combinaisons de corps organiques et de corps minéraux apportent des possibilités qui sont loin d'être épuisées. L'utilisation de solvants variés permet aussi de faire varier les propriétés d'une façon pratiquement continue. Les réactions dans les sels fondus sont encore à peine connues. L'utilisation systématique des réactions électrochimiques comme moyen précis d'oxydation ou de réduction offre encore des possibilités très grandes.

Il apparaît que dans le présent les méthodes purement physiques d'analyse étendent leur domaine en ce qui concerne les dosages. La chimie analytique en solution ne perd pas de son importance. La plupart des dosages sont encore effectués par ces méthodes. De plus les méthodes générales de la chimie analytique en solution constituent des moyens d'investigation, d'analyse et de contrôle des phénomènes, dont l'importance est sans cesse plus grande dans les divers domaines de la chimie biologique, organique, etc . . . Ces méthodes

* Conférence présentée en séance plénière au Congrès de Chimie Analytique, Budapest, avril 1961

permettent en particulier de reculer les frontières de l'empirisme dans les réactions difficiles de la chimie organique.

Nous nous efforcerons de montrer comment les réactions chimiques en solution contribuent encore aujourd'hui au développement de la chimie analytique, non seulement en vue de dosages mais encore en vue de l'analyse des phénomènes et de leur contrôle.

Il ne saurait être question de passer en revue l'ensemble des progrès récents dans la chimie des solutions. Quelques domaines sont connus et spectaculaires, tels que la complexométrie ou les séparations par les échangeurs d'ions. Je me limiterai à quelques exemples moins connus, en voie de développement rapide et plus particulièrement à des travaux intéressant notre laboratoire.

Je prendrai comme exemples quelques aspects des séparations par extraction par «associations d'ions», des réactions dans les solvants peu ionisants et des réactions dans les sels fondus.

Séparation par extraction

Les séparations par extraction ont connu au cours de ces dernières années des développements importants. Outre l'utilisation de nouveaux solvants comme le phosphate de tributyle, les oxydes de phosphine, etc. . . et l'extraction de composés minéraux variés, l'extraction des chélates a conduit aussi à de nombreuses applications nouvelles.

Laissant de côté ces divers cas, des idées nouvelles sont apparues. Pendant longtemps on a cherché des composés organo-minéraux peu solubles dans l'eau. Lorsque la partie organique du composé est suffisamment importante par rapport à la partie minérale, on a toujours l'espoir de trouver un solvant organique de ces composés.

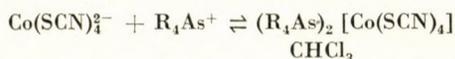
Ainsi lorsque le problème de la séparation du rhénium a été posé, les raisonnements suivants furent faits. Quels sont les composés organo-métalliques de ReO_4^- (ou de ClO_4^- qui a une structure voisine) peu solubles dans l'eau. C'est ainsi que le tétraphénylarsonium $\varphi_4\text{As}^+$ est connu comme réactif précipitant de ClO^- et l'extraction du perrhénate de tétraphénylarsonium a pu être réalisée par le chloroforme.

Le problème pendant de la séparation de traces de bore s'est trouvé en principe résolu à la lecture d'un mémoire indiquant que le fluoborate de tétraphénylarsonium était peu soluble dans l'eau; il est soluble dans le chloroforme.

Mais il y a une voie plus générale, voisine de la précédente, c'est celle de l'association d'ions. Certains complexes plus ou moins totalement dissociés dans l'eau sont très stables dans les solvants organiques de faibles constante diélectrique dans lesquels ils sont solubles si la partie organique de ces composés est volumineuse.

Ainsi dans l'eau Co^{2+} et SCN^- donnent des complexes peu stables: CoSCN^+ , $\text{Co}(\text{SCN})_2$, $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$, $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$. Ce dernier qui est bleu est particulièrement peu stable et ne se forme qu'en milieu de thiocyanate très concentré.

Mais on peut trouver des cations organiques R_4As^+ , R_3NH^+ , etc. . . qui sont susceptibles de s'y combiner en donnant le composé correspondant dans le solvant organique:



Alors tous les équilibres en solution aqueuse se déplacent vers la formation quantitative de ce complexe.

Ceci était déjà connu (1943) d'une façon empirique par exemple dans la réaction de l'antimoine(V) avec la rhodamine B ($\text{SbCl}_6^- + \text{HR}$), entre cations et anions organiques: R_4N^+ et l'anion du bleu de bromothymol ou bleu de bromophénol.

Il est avantageux que le composé formé soit coloré et pour cela on utilise un réactif coloré. Ainsi les anions minéraux peuvent être extraits par des cations organiques: R_4As^+ , R_4N^+ , R_3NH^+ , etc. et si l'on veut faire un dosage colorimétrique par la cation d'un colorant basique.

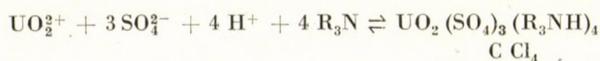
Ainsi la séparation et le dosage de traces de bore peuvent être effectués par extraction du fluoborate de bleu de méthylène. ($\text{BF}_4^- + \text{HM}$) par le 1—2 dichloréthane. Certains de ces colorants sont extrêmement sensibles (coefficients d'extinction molaire atteignant 100—150 000).

Si la partie organique est très volumineuse: cétyltriméthylammonium, didécyltriméthylammonium, trioctylamine, etc. . . la solution est facilitée.

Dès lors les possibilités sont si grandes que de nombreux problèmes sont aisément résolus:

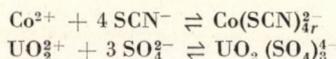
Fe^{3+} en présence de ferrocyanure, Co^{2+} en présence de nitroso-sel R peuvent être extraits par $\varphi_4\text{As}^+$, Ta(V) en présence de fluorure par le violet de méthyle, Zn^{2+} en présence de thiocyanate par la rhodamine B.

L'une des applications les plus connues en chimie préparative, et qui peut servir à des dosages, est l'extraction de l'uranium par les amines à longue chaîne. Les équilibres de UO_2^{2+} avec SO_4^{2-} sont déplacés en solution, aqueuse par la présence de trioctylamine dans le tétrachlorure de carbone par formation de $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-} + (\text{R}_3\text{NH})_4^+$:



Les raisonnements habituels en solution aqueuse sur le déplacement des équilibres permettent de trouver les conditions favorables.

Je ne saurais quitter ce sujet sans souligner que des développements parallèles ont eu lieu avec les échangeurs d'ions. Les déplacements des équilibres en solution aqueuse ont lieu vers la formation de complexes fixés sur l'échangeur:



Solvants non aqueux

Comme on le sait les solvants autres que l'eau offrent des possibilités considérables. On peut en principe recommencer dans chaque solvant une chimie différente de celle dans l'eau. Et l'on dispose d'une infinité possible de mélanges de solvants permettant de faire varier les propriétés d'une façon continue.

On peut distinguer arbitrairement deux types de solvants: 1. les solvants ionisants (constante diélectrique supérieure à 30—40): acide sulfurique, acide fluorhydrique, amides, etc... et ce sont eux qui furent d'abord étudiés.

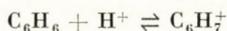
Les possibilités sont loin d'être épuisées si l'on met en oeuvre les modes de raisonnement systématiques qui sont si utiles dans l'eau: influence du pH, formation de complexes, etc...

En particulier si les propriétés acides-bases sont assez bien connues jusque vers des milieux extrêmement acides, les réactions si importantes de formation de complexes sont très peu connues et il est très aisé de poursuivre des études au moyen de nos connaissances actuelles en solution aqueuse.

Par exemple pour atteindre des milieux très acides dans l'acide fluorhydrique, plus acides que ce que donne l'acide perchlorique, on forme des acides complexes:



Dans ce milieu très acide les bases les moins solubles se dissolvent, tel le benzène:



Les solvants peu ionisants

Devant le succès des raisonnements selon BRONSTED dans les solvants ionisants on a généralisé aux solvants peu ionisants sans résultat fondamental.

Un nouveau progrès a été réalisé lorsque KOLTHOFF a insisté sur l'importance de la non-dissociation dans l'acide acétique pour la prévision des réactions acides-bases.

Mais pour les solvants de faible constante diélectrique des résultats importants peuvent être obtenus, en négligeant les phénomènes de dissociation ce qui conduit à des raisonnements très simples.

— On a voulu aussi généraliser les propriétés acides-bases à tous les types de réactions. En particulier LEWIS englobe sous le nom de réaction acide-base toutes les réactions d'addition sans tenir compte du type de liaison, protonique ou non, empêchant ainsi toute prévision quantitative et la mise en évidence des analogies réelles.

Pratiquement tout reste à faire dans le domaine des solvants peu ionisants.

Ceci est très important, particulièrement en chimie organique où les méthodes de la chimie analytique peuvent apporter un certain nombre de lumières. C'est important aussi pour la prévision des phénomènes lors des séparations par extraction. La connaissance des réactions dans les solvants peu ionisants particulièrement celles des complexes permettrait de faire un pas en avant. Les réactions dans le solvant permettraient entre autres de faire des dosages divers après séparation par extraction.

Par exemple, la formation du composé $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_4(\text{R}_3\text{N})_4$ comporte une liaison protonique, c'est un composé acide-base dont la formation dépend de la force de l'acide $\text{H}_4(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3$ et de la base R_3N , etc... Si l'on connaissait ces forces, on pourrait prévoir les réactions possibles.

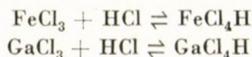
En ce qui concerne les réactions acides-bases, rompant avec la définition de LEWIS, on doit les limiter à une liaison protonique:



et la faible partie ionisée peut être en général négligée.

La constante de l'équilibre (1) définit la force du couple acide-base. Les analogies entre diverses réactions qui conduisent à un composé dans lequel la liaison a lieu par l'intermédiaire du proton sont aisées à mettre en évidence. On obtient finalement des tableaux généraux des forces des acides et des bases très analogues dans les divers solvants. Les réactions peuvent être prévues.

Mais les réactions de formation de complexes sont au moins aussi importantes et, d'une façon analogue, à ce que l'on fait dans l'eau chaque type de liaison doit être considéré séparément si l'on veut faire des comparaisons. Dans l'eau on considérerait séparément les complexes: fluorure, avec l'EDTA, etc..., avec Fe^{3+} , Hg^{2+} , etc... Ici on considérera par exemple les liaisons avec HCl:



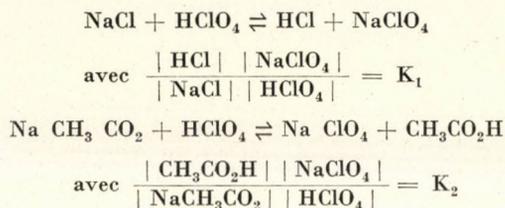
ZnCl_4H_2 , etc...

ou bien les liaisons avec la pyridine de AlCl_3 , BCl_3 , HCl, etc...

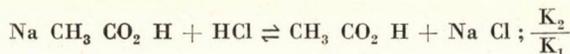
Des réactions plus compliquées dans l'eau:



complexes et pH, seront par exemple ici:



En comparant, HCl/NaCl, CH₃CO₂H/NaCH₃CO₂, etc... à HClO₄/NaClO₄ on pourra prévoir toutes les réactions telles que



voir la figure 1.

Les sels fondus

De nombreuses études ont été faites sur diverses propriétés physiques et physico-chimiques, mais jusqu'alors très peu de choses est connu sur les réactions chimiques dans les sels fondus.

Cependant ces propriétés chimiques sont importantes. L'analyse des espèces chimiques dans les silicates est importante en verrerie, en aciérie, les chlorures et les fluorures fondus en électrochimie. Les modes d'attaque lors de la mise en solution en chimie analytique sont encore empiriques.

La transposition des raisonnements que nous faisons dans l'eau et les méthodes de mesure de la chimie analytique permettent d'aborder ces problèmes.

Je prends comme exemple les chlorures alcalins fondus. Ils sont très ionisés et très ionisants.

On peut montrer par des moyens électrochimiques que les oxydes solubles tels BaO, se dissolvent en s'ionisant:

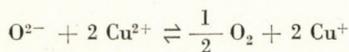


Dans le cas des oxydes peu solubles, on peut déplacer l'équilibre (2) vers la droite par diminution de $|\text{O}^{2-}|$ par formation de complexe:



Le mélange-tampon de O²⁻, PO₃⁻/PO₄³⁻ fixe $|\text{O}^{2-}|$ à une valeur si petite que la plupart des oxydes sont solubles en présence de métaphosphate.

On peut encore déplacer l'équilibre (2) par oxydation:



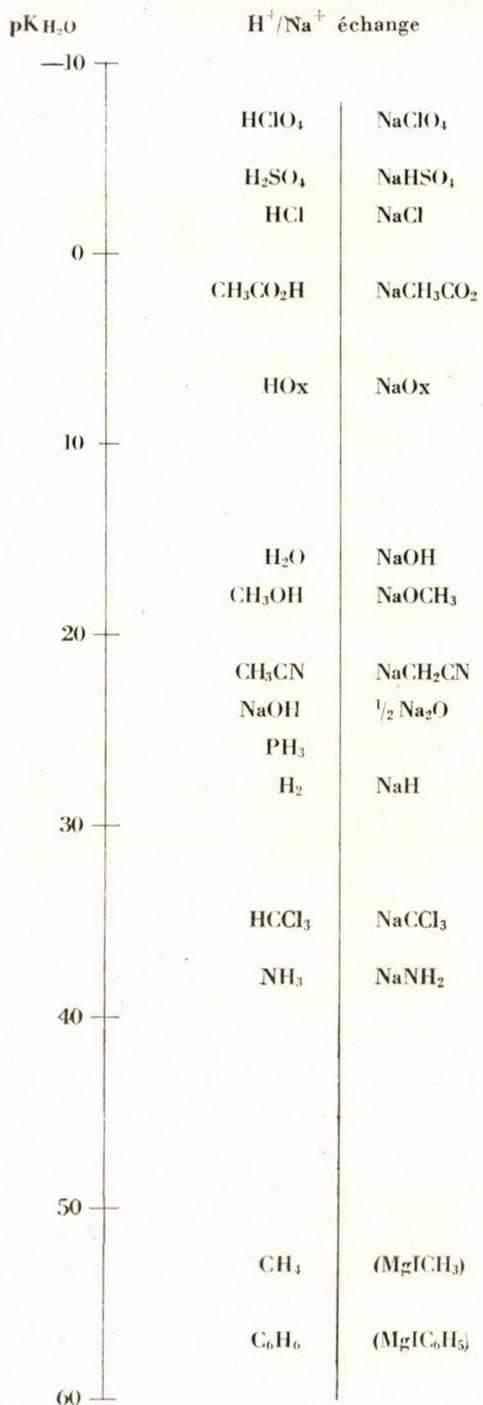


Fig. 1

Le mélange-tampon $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ fixe le potentiel à une valeur à laquelle $|\text{O}^{2-}|$ est déterminé car O_2 saturé la solution. Plus l'oxydant utilisé est énergétique, plus $|\text{O}^{2-}|$ est petit, plus les oxydes se dissolvent.

Ainsi le persulfate dissout tous les oxydes, même naturels, y compris TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 .

On peut prévoir toutes ces réactions sur un graphique gradué en $\text{pO}^{2-} = -\log |\text{O}^{2-}|$ comme on fait dans l'eau par exemple avec le pH (figure 2).

Les propriétés oxydo-réductrices peuvent d'une façon analogue à ce que l'on fait dans l'eau être représentées graphiquement sous la forme $E'_0 = f(\text{pO}^{2-})$.

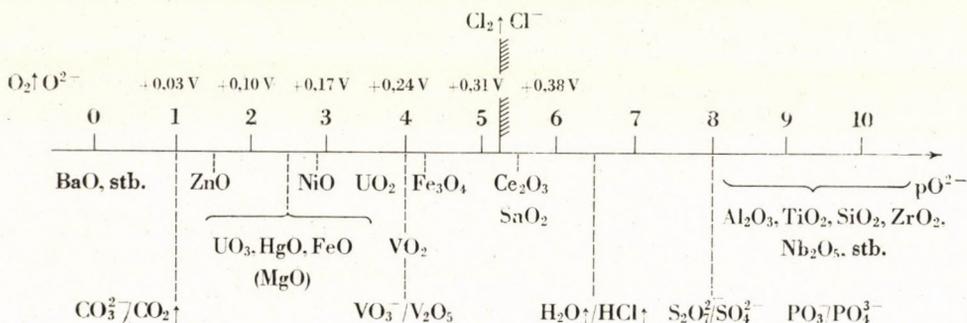


Fig. 2

Dans le cas des systèmes oxydo-réducteurs de l'uranium par exemple on obtient le diagramme (figure 3):

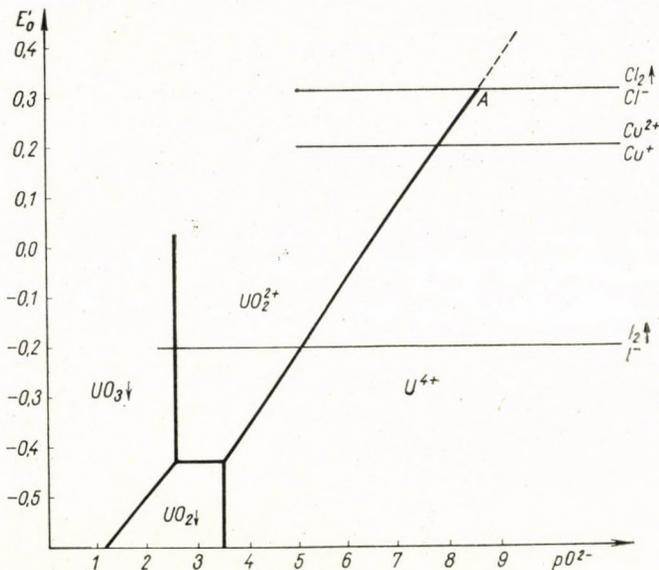


Fig. 3

Ainsi UO_2^{2+} devient très oxydant lorsque pO^{2-} devient grand ($|\text{O}^{2-}|$ petit), par exemple en présence de $\text{PO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$.

Réciproquement si on oxyde U^{4+} par du chlore en excès, $|\text{O}^{2-}|$ devient petit ce qui entraîne la dissolution d'oxydes peu solubles, etc. . .

Des dosages volumétriques classiques et électrochimiques sont possibles.

Pour conclure, mon intention était de montrer que le domaine des réactions chimiques en solution est très loin d'être épuisé et qu'il restera dans l'avenir proche l'un des domaines essentiels de la chimie analytique.

Role of Chemical Reactions Occurring in Solutions, in the Development of Chemical Analysis

G. CHARLOT

Summary. Although the significance in quantitative analysis of the physical methods not based on the occurrence of a particular chemical reaction is ever more growing, the processes taking place in solutions still play an important role in chemical analysis. In connection with the examples disclosed by the author, it is emphasized that the consideration of reactions occurring in solutions is indispensable in the further development of these methods.

In the field of extraction methods, recently quite a number of new solvents were introduced (such as tributyl phosphate, phosphinic oxide etc.). The main trend of researches points to finding organic metal compounds insoluble in water, in which the organic part should play the greater role, because for such compounds an adequate organic solvent can always be found. Also organic cations decomposable by water are often applied (such as R_3As^+ , R_3NH^+) which are being stabilized by the organic solvent proper.

The use of non-aqueous solvents is continuously increasing in significance. Ionizing solvents such as sulphuric acid, hydrogen fluoride etc. represent from a theoretical aspect a relatively elucidated field of non-aqueous solvents. The acidity of the solvent may increase, due to complex formation. E. g. the medium formed on the basis of the reaction $\text{HF} + \text{BF}_3 \rightarrow \text{BF}_4\text{H} \rightleftharpoons \text{BF}_4^+ + \text{H}^+$ discloses an acidity higher than that of pure hydrogen fluoride itself, and thus even poorly soluble bases such as benzene dissociate in this medium. Recently, attention is directed to an increasing extent on melts. While in aqueous solutions a pH scale can be established, it is possible to develop a scale $\text{pO}^{2-} = -\log(\text{O}^{2-})$ in melts, with the use of which latter the reactions taking place in melts can readily be interpreted.

The disclosed examples point to the fact that from an analytical aspect, the field of chemical reactions is still far from being elucidated.

Роль происходящих в растворе химических реакций в развитии химического анализа

Г. ШАРЛОТ

Резюме. Хотя основывающиеся не на прохождении химических реакций физические методы получают все большее значение в количественном анализе, всетаки происходящие в растворе процессы играют важную роль в анализе еще и в настоящее время. В связи с несколькими приведенными примерами автор указывает на то, что их учет в процессе развития этих методов является необходимым.

В области экстракционных методов в последнее время применяют много новых растворителей (трибутилфосфат, фосфинокись, и т. п.). Основным направлением исследований является поиск нерастворяющихся в воде металлоорганических соединений, в которых более значительной является роль органической части, ибо для них всегда можно найти подходящий органический растворитель. Часто применяют даже разлагающиеся

в воде органические катионы, как например R_3As^+ , R_3NH^+ , которые стабилизируются органическим растворителем.

Применение безводных растворителей получает все большее значение. Ионизирующие растворителя, как например серная кислота, фтористый водород, и т. п. с теоретической точки зрения образуют относительно выясненную область безводных растворителей. Кислотность среды может повышаться вследствие образования комплексов. Например среда, образующаяся в результате реакции $HF + BF_3 \rightarrow BF_3 \cdot H \rightleftharpoons BF_4 + H^+$, является более кислой, чем чистый фтористый водород и таким образом в ней диссоциирует и менее растворимое основание, например C_6H_6 . В последнее время возрастает интерес к плавам. Во время, как в водных растворах возможно определить шкалу рН, в плавах возможно определение шкалы $pO^{2-} = -\log(O^{2-})$, при помощи которой объяснимы происходящие реакции.

Приведенные примеры указывают на то, что область химических реакций еще далеко не исчерпана с аналитической точки зрения.

Prof. Gaston CHARLOT; 10, rue Vaquelin, Paris V^e

EMPLOI DE LA THERMOGRAVIMÉTRIE ET DE LA SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE POUR SUIVRE LES RÉACTIONS A L'ÉTAT SOLIDE

C. DUVAL

(École Nationale Supérieure de Chimie de Paris)

Reçu le 18 mai 1961*

Introduction

La thermobalance, comme l'on sait, indique les gains ou les pertes de masse d'une substance chauffée ou refroidie en fonction de la température ou du temps. Cependant, malgré les perfectionnements qu'elle a subis depuis une quinzaine d'années, elle est loin de répondre d'une façon non équivoque, à tous les problèmes qui lui sont posés, en particulier, à ceux de structure. C'est pourquoi, les indications qu'elle donne sont souvent combinées avec l'analyse chimique, avec l'analyse thermique différentielle, avec l'analyse par rayons X. puis, avec J. LECOMTE, nous avons proposé [1] de lui adjoindre la spectrophotométrie infrarouge, notamment dans le domaine de 3 à 35 microns, en se servant d'appareils équipés avec des prismes de fluorure de calcium (ou de lithium), de chlorure de sodium et de bromure de césium; pour suivre les réactions à l'état solide. Le spectre infrarouge, pris sur la substance réduite en poudre fine, est un spectre moléculaire, en ce sens, qu'il indique qu'une substance renferme non seulement l'élément, le vanadium, par exemple, mais encore qu'il se trouve sous forme de pyro-, de méta- ou d'orthovanadate.

Or, précisément avec J. LECOMTE, nous avons déterminé depuis 1938, dans près de 90 mémoires, les fréquences fondamentales de la plupart des ions de la chimie minérale, les cations simples étant transparents en infrarouge:

- XO₂ métaborates, nitrites, chlorites,
- XO₃ chlorates, bromates, iodates, sulfites, sélénites, nitrates, carbonates,
- X₂O₅ pyrosulfites et pyrosélénites,
- X₂O₆ dithionates,
- X₂O₃ thiosulfates,
- XO₄ silicates, sulfates, phosphates, perchlorates, chromates, manganates, permanganates, vanadates, arséniates, periodates, etc.
- X₂O₇ pyrophosphates, pyrovanadates, bichromates, dimolybdates, dibungstates, etc.
- X₂O₉ dimesoperiodates.

Nous avons pu ainsi confectionner des atlas de fréquences de bandes. La figure 1 en montre un sélection pour les corps renfermant X₂O₇.

Outre la position des bandes, leur nombre est susceptible de fournir des indications utiles sur la pureté ou la complexité d'un mélange car le spectre intègre tout. Or ce nombre de bandes est prévu par les règles de sélection.

* Conférence présentée en séance plénière au Congrès de Chimie Analytique, Budapest, avril 1961.

Ainsi, soit le groupement XO_4 qui se représente par un tétraèdre avec un atome d'oxygène à chaque sommet et le vibreur X au centre, il présente 4 fréquences permises en spectrographie Raman et deux seulement en infrarouge. V_3 vibration triplement dégénérée de valence (1103 pour les sulfates) V :

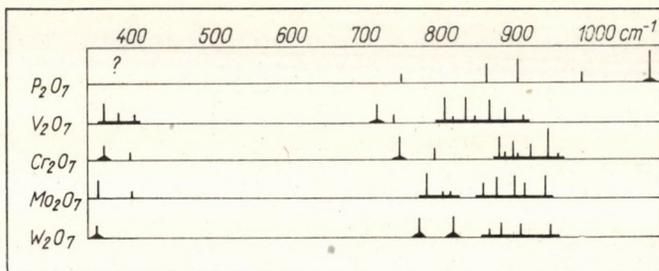


Fig. 1. Courbes de chauffage de: a) Na_2O_2 ; b) $Na_2O_2 + Al_2O_3$; c) $3 Na_2O_2 + BiO_3$; d) $3 Na_2O_2 + Cr_2O_3$; e) $Na_2O_2 + Sb_2O_3$

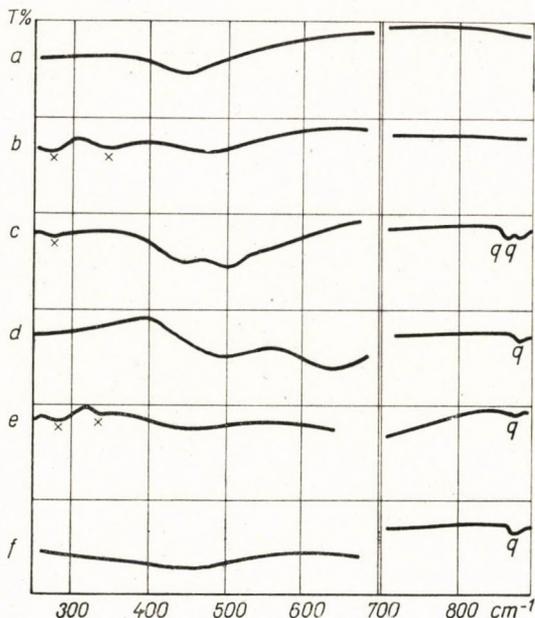


Fig. 2. Nombres d'onde des fréquences fondamentales des groupements X_2O_7 (pyrophosphate, pyrovanadate, bichromate, bimolybdate et bitungstate) en fonction du poids atomique de X .

vibration triplement dégénérée de déformation (520 cm^{-1} pour les sulfates). Or, si l'on porte en ordonnées les poids atomiques de X croissants et en abscisses les fréquences de V_3 , on obtient 4 courbes distinctes et sensiblement parallèles; la plus rapprochée du centre contient les éléments X tétravalents, la seconde, les éléments pentavalents, la troisième, les éléments hexavalents et la quatrième les éléments heptavalents pouvant donner des groupements XO_4 .

Remarquons encore que le spectre infrarouge ne détruit pas la substance examinée et qu'il lui suffit souvent de quelques milligrammes.

Les deux techniques combinées présentent un avantage sur l'analyse chimique conventionnelle, celui d'éviter toute séparation et cela est très important, vu que les réactions à l'état solide sont, en général, incomplètes. Ainsi, dans le cas où l'on chauffe de l'oxylithe avec le trioxyde de bismuth, il se forme un mélange oxydant bien connu en analyse, appelé *bismuthate*, auquel on a attribué gratuitement, sans avoir jamais pu l'analyser, les formules NaBiO_3 et Na_3BiO_4 . Par analyse infrarouge sur le solide, on voit tout de suite qu'il ne contient pas de groupe XO_4 . Il présente bien un groupe XO_3 mais c'est celui du carbonate (fig. 2). En fait, le bismuthate est un mélange d'oxyde Bi_2O_5 , d'oxylithe non altérée et de carbonate de sodium formé accidentellement [2, 3].

Mode opératoire

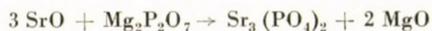
On commence par enregistrer une courbe de thermolyse de chacun des deux constituants isolés. Naturellement, on choisit de préférence des substances susceptibles de montrer un dégagement gazeux. En même temps, on a une idée de la température à laquelle les constituants ont perdu leur eau de mouillage ou de cristallisation. Ceci fait, on enregistre les courbes de divers mélanges pondéraux; on repère les températures approximatives des paliers éventuels, puis, on fait de prélèvements en divers points de ces paliers. Il n'est pas rare en effet de trouver à poids constants, par suite d'une isomérisation, une structure différente au début et à la fin du palier. Deux cas se présentent alors:

1. La réaction est complète ou bien le corps cherché s'isole facilement du mélange réactionnel sans craindre l'action de l'eau, par exemple, cas des chromites; on procède simplement à une analyse chimique de contrôle et le spectre infrarouge n'intervient que pour fournir une preuve de plus.

2. La réaction est incomplète et le corps cherché ne peut pas s'isoler sans destruction au moment de la reprise par l'eau. On prend alors les spectres d'absorption infrarouge des constituants individuels et l'on fait les identifications en se servant des atlas de nombres d'onde dont nous avons parlé. Nous allons donner quelques exemples d'application.

Réaction de double décomposition sans dégagement gazeux

Nous avons voulu d'abord vérifier une ancienne réaction de la thèse d'HEDVALL, le chauffage de l'oxyde de strontium avec le pyrophosphate de magnésium:



Les spectres infrarouges des produits de départ et du mélange final se présentent comme très différents et indiquent qu'il se forme bien un orthophosphate. Les nombreuses bandes faibles et les maxima à 856 (m) et 1460 (aF) cm^{-1} dus probablement à une faible carbonatation de notre oxyde de strontium, ainsi que le spectre caractéristique du pyrophosphate avec des maxima bien définis à 910 (m), 935 (F) et 1104 (TF) cm^{-1} , sont remplacés avec le produit final, par une succession de maxima faibles rappelant ceux de la magnésie, plus ou moins hydratée et légèrement carbonatée et par une large région d'absorption fort intense entre 970 et 1120 cm^{-1} qui caractérise l'ion orthophosphate, ainsi qu'il ressort de nos travaux antérieurs [5]. Notons seulement que le spectre du mélange final ne coïncide pas exactement avec celui de l'orthophosphate de strontium pur.

Polymérisation spontanée des borates

En chimie organique, on connaît depuis le début de l'ère des substances plastiques, des centaines de substances qui, comme le styrolène ou le chlorure de polyvinyle, sont capables de se polymériser spontanément. Il en résulte des modifications considérables de leur spectre d'absorption infrarouge. Le phénomène est plus rare en chimie minérale mais nous l'avons mis en évidence sur les métaborates métalliques $(\text{MBO}_2)_n$ pour lesquels nous nous proposons de voir si l'on retrouvait bien les vibrations fondamentales d'un modèle moléculaire XO_2 à trois masses vibrantes. La complication du spectre infrarouge des métaborates exclut immédiatement une telle interprétation [6]. Un métaborate de plomb fabriqué depuis 20 ans donne un spectre totalement différent de celui du produit fraîchement préparé; ce dernier commence à évouler au bout d'une semaine. Le métaborate de baryum, conservé à sec, dans un tube bien bouché, évolue en moins d'un an. Nous avons pu mettre ainsi en évidence deux types de spectres différents, l'un concernant des molécules fortement polymérisées et l'autre, des molécules peu polymérisées. Ils coexistent par exemple dans le métaborate de sodium du commerce. D'après nos recherches, l'ion BO_2^- n'existe pas à l'état de monomère; des travaux théoriques, effectués indépendamment de nous, ont confirmé cette conclusion.

Le spectre d'absorption infrarouge d'orthoborates métalliques conduit aussi à la conclusion de molécules polymères car le spectre est trop compliqué pour répondre à celui d'un édifice moléculaire à quatre masses vibrantes BO_3 .

Combinaison douteuse

En mélangeant intimement l'iode et la magnésie hydratée finement pulvérisée, on obtient une substance brune comme en analyse dans laquelle l'iode se trouve plus ou moins dissimulé. On sait que l'iode ne possède pas de bandes

d'absorption dans la région étudiée. Notre échantillon de magnésie hydratée conduit seulement à une succession de maxima faibles, dus probablement à une légère carbonatation et à une bande forte vers 1430 cm^{-1} . Celle-ci disparaît en grande partie dans le spectre du produit réactionnel alors qu'il apparaît une bande très large et assez forte (centre vers 1060 cm^{-1}) qui caractérise une nouvelle combinaison. Nous avons songé d'abord à une hypoiodite mais il semblerait que la liaison I—O, si on la compare à la liaison Cl—O, conduirait à une absorption située vers des fréquences plus basses. Nous sommes plutôt restés sur l'idée qu'il s'agit d'un phénomène de liaison hydrogène, avec lequel la largeur de la bande mesurée s'allierait assez bien.

Cas d'une adsorption

Le permanganate de potassium se trouve fortement retenu par le sulfate de baryum fraîchement précipité et devient inerte vis à vis des réactifs habituels (eau oxygénée, sulfate ferreux, etc.). Plusieurs chimistes ont avancé l'idée d'une combinaison. Le spectre infrarouge du produit coloré représente la superposition de ceux des constituants; il n'existe pas de bande supplémentaire, pas de déplacement des bandes existantes. Ce résultat se voit le mieux en préparant des couches homogènes aussi minces que possible (1). Il s'agit donc d'un phénomène d'adsorption et non de la formation d'un composé. On tire une conclusion analogue de l'emploi simultané de la thermobalance et des rayons x (avec JEANNIN) [8].

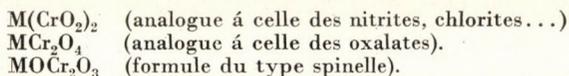
Sur une combinaison lâche

Par chauffage du silicomolybdate d'oxine, on prépare un produit répondant à la composition $\text{SiO}_2 + 12\text{ MoO}_3$. Il commence à perdre, comme nous l'avons montré avec T. DUPUIS [9], du poids par sublimation à partir de 813°C , alors que le mélange synthétique des 2 poudres, chauffé en même poids et avec la même vitesse, commence des 761° à se sublimer. Les spectres infrarouges du produit provenant de l'oxine et du mélange synthétique se présentent comme identiques et rappellent presque exclusivement celui de MoO_3 , dont la prédominance empêche complètement aux maxima d'absorption bien connus et très intenses, de la silice, vers 800 et 1090 cm^{-1} de se manifester. On ne peut donc pas considérer que, dans le premier, il existe une liaison chimique entre les deux constituants. Pour expliquer la différence de comportement thermique, nous suggérons que l'organisation moléculaire, dans le silicomolybdate d'oxime se conserverait un peu après la destruction de l'oxine, alors qu'elle n'existe vraisemblablement pas dans notre poudre synthétique.

Synthèse des chromites

Quand nous avons commencé cette étude, nous voulions préparer d'une manière simple des chromites par une réaction à l'état solide puis ensuite, sur poudre, étudier leur spectre d'absorption infrarouge afin de pouvoir décider entre les diverses structures possibles [4].

On peut hésiter, *a priori*, entre les trois formules simples suivantes, ou M désigne un métal bivalent.



Nous avons suivi à l'aide de la thermobalance, la réaction entre le bichromate de potassium sec et des chlorures anhydrides y compris celui de chrome-III, plus rarement avec des bromures, iodures et sulfates.

Dans une première série d'essais, nous avons mélangé intimement le chlorure anhydre, généralement préparé au moment de l'emploi et le bichromate de potassium, molécule à molécule, de façon à réaliser un poids total de 200 mg, dans un creuset de porcelaine s'adaptant sur l'anneau de la thermobalance de Chevenard. Lorsque la réaction se produit, on peut compter qu'elle a lieu suivant:



A cause de ce départ d'oxygène et de la volatilité du chlorure de potassium, on peut donc enregistrer la variation de poids de l'ensemble, en fonction de la température. De plus, comme le chromite formé est insoluble dans l'eau et même dans l'acide chlorhydrique bouillant, un lessivage méthodique laisse le produit attendu à l'état de pureté.

Le chauffage a été effectué linéairement à raison de 300° par heure jusqu'à 1000—1050° puis, on a maintenu le four à cette température pendant 30 minutes environ. A titre d'exemple, lorsqu'on chauffe une molécule de chlorure de cobalt anhydre avec une molécule de bichromate de potassium, on observe initialement (et pas toujours) une légère perte d'humidité jusque vers 168°, puis un palier horizontal plus ou moins long, dans le cas présent, jusqu'à 372°. La réaction démarre alors lentement pour s'accroître vers 580; d'après le poids du résidu après séchage à l'étuve, les rendements ont été calculés en se servant de la formule MCr_2O_4 et par rapport au poids du métal utilisé:

Nous avons ensuite fait varier les conditions expérimentales de deux manières = a) en changeant la nature du sel réagissant sur le bichromate; b) en gardant le chlorure mais en faisant varier les proportions.

Par exemple, dans le cas des sels de cadmium réagissant molécule à molécule sur le bichromate, on trouve les résultats suivants:

Tableau I

Chlorures	Couleur du produit	Rendement, %
ZnCl ₂	brun chocolat	82.3
MgCl ₂	ocre	73.8
MnCl ₂	brun noir	78.2
FeCl ₂	brun noir	64.7
CdCl ₂	vert	60.7
NiCl ₂	vert très foncé	78.2
CoCl ₂	vert foncé	82.2
CaCl ₂	vert clair	34.7
SrCl ₂	vert clair	15.7
BaCl ₂	vert clair	9.3
BeCl ₂	vert clair	35.5
PbCl ₂	vert clair	31.5
CrCl ₃	vert clair	86.8

Tableau II

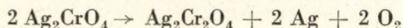
Sel métallique	Couleur du produit	Rendement %
CdCl ₂	vert	60.7
CdBr ₂	vert	38.6
CdI ₂	vert	47.5
CdSO ₄	vert	91.3

Le tableau III donne quelques exemples de rendements lorsque les corps ne réagissent plus molécule à molécule.

Tableau III

Chlorure métallique	Bichromate	Couleur du produit	Rendement %
1 AgCl	2 K ₂ Cr ₂ O ₇	vert	99.6
2 CrCl ₃	3 K ₂ Cr ₂ O ₇	vert clair	64.6
2 CdCl ₂	1 K ₂ Cr ₂ O ₇	vert	77.2
1 NiCl ₂	2 K ₂ Cr ₂ O ₇	vert foncé	85.1
1 CoCl ₂	2 K ₂ Cr ₂ O ₇	vert foncé	91.0

Dans le cas spécial du chlorure de chrome trivalent, il est intéressant de remarquer que l'analyse chimique donne Cr_2O_3 pour le corps formé. En effet, si la formule de l'acide chromeux hypothétique est $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, la formule de son sel de chrome-III doit s'écrire $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_4)_3$, c'est à dire $4\text{Cr}_2\text{O}_3$. Remarquons aussi que le chromite d'argent a été obtenu par une autre voie en chauffant le chromate jusqu'à 1000° , comme nous l'avions déjà fait avec T. DUPUIS [10].



Le résidu est alors repris par l'acide nitrique pour éliminer l'argent métallique et par l'ammoniaque pour dissoudre l'excès de chromate.

D'ailleurs, en vue de la comparaison des spectres infrarouges, nous avons été conduit à préparer l'oxyde Cr_2O_3 à partir de l'hydroxyde de chrome et chauffé jusqu'à 700° d'une part et à partir de bichromate chauffé jusqu'à 1000° et lessivage par l'acide chlorhydrique concentré et chaud comme dans la préparation des chromites, d'autre part.

Si l'on examine les spectres infrarouges de ces divers corps, on trouve le tableau suivant où toutes les bandes tout fortes sont présentés.

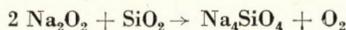
Tableau IV

Cr_2O_3 (par calcination de bichromate)	440 550 613
Cr_2O_3 (par chauffage de l'hydroxyde)	410 442 567 624
Cr_2O_3 comme chromite de chrome (III)	411 442 508 634
Chromite de baryum	411 442 567 627
Chromite d'argent (du bichromate)	439 549 609
id. (du chromate)	411 440 561 616
Chromite de zinc	371 516 624
Chromite de cadmium	364 vers 450 609
Chromite de cobalt	378 vers 521 609

Aucun chromate ne présente de bande dans cette région. On peut dire aussi que, aucune fréquence n'étant supérieure à 634 cm^{-1} , les chromites ne présentent ni une formule en CrO_2 ni une formule en Cr_2O_4 . Ils appartiennent tous au type-spinelle. Reste le cas de Cr_2O_3 pour lequel on trouve tantôt quatre maxima d'absorption. Dans le premier cas, on pourrait admettre une structure comme $\text{CrO}_2 \cdot \text{CrO}$ et dans le second CrCrO_3 jusqu'à plus ample informé.

Sur la « mise en solution » des oxydes par l'oxylithe

Déjà, avec LECOMTE [1], nous avons remarqué que la silice chauffée avec le peroxyde de sodium conduit à un orthosilicate avec dégagement d'oxygène



En effet, nous trouvons vers 1400 cm^{-1} une bande forte qui n'existait pas dans le produit de départ et identifiée par rapport aux spectres de la forstérite, de la willémitte, du zinnon, etc. qui sont de véritables orthosilicates. C'est pourquoi nous avons confié à M^{me} VILTANGE [3] la généralisation de ce travail aux oxydes que l'on doit mettre en solution. Jusqu'ici, le chimiste ne se préoccupait pas de savoir la nature du produit qu'il reprenait par l'eau. Il était soluble; cela lui suffisait. Maintenant, nous sommes plus avancées. Nous savons le rendement d'après la température et les proportions, la nature exacte des produits dissous et leur nombre. Nous connaissons la courbe de thermolyse du peroxyde de

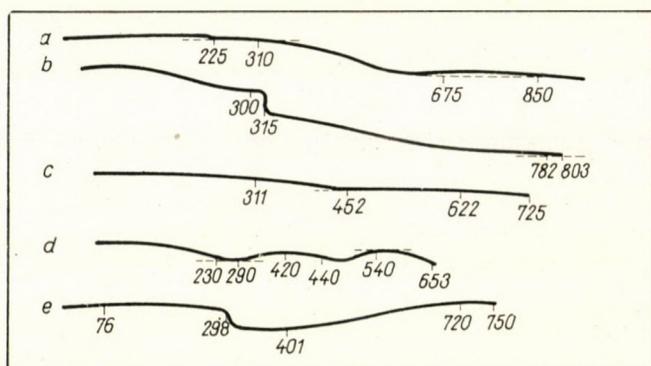
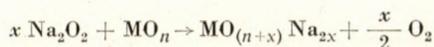


Fig. 3. Spectres d'absorption infra-rouge de: a) Bi_2O_3 , b) Bi_2O_5 , c) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ à 400° , d) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ à 800° , e) Bismuthate de sodium commercial Carbonate de sodium: [9]

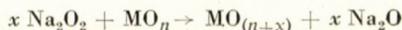
sodium (Fig. 3a); le début de sa décomposition (314°) ne varie pas d'un chauffage à un autre, aux erreurs d'expérience près. La comparaison de toute autre courbe de chauffage d'un mélange de celui-ci avec un oxyde pourra fournir des renseignements intéressants sur le mécanisme de la réaction déclenchée. Le peroxyde peut intervenir suivant quatre possibilités:

1. un dérivé sodé de l'oxyde métallique se forme. En d'autres termes, le peroxyde réagit en tout qu'«oxyde de sodium» et un atome d'oxygène sur deux se dégage librement. L'équation de la réaction peut donc prendre la forme schématique



La courbe thermogravimétrique ressemble à celle du peroxyde de sodium seul. Le début du dégagement d'oxygène se produit à une température souvent plus basse que 310° (fig. 3b); c'est le cas de l'alumine;

2. le métal de l'oxyde passe à une valence supérieure mais reste à l'état d'oxyde



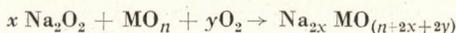
Nous n'observons pas de dégagement d'oxygène, sauf si la réaction n'est pas quantitative. Dans ce cas, il est dû à la fraction encédentaire de peroxyde de sodium (Fig. 3c); cas de l'oxyde de bismuth.

3. Le métal passe à une plus grande valence et se combine à l'oxyde de sodium qui apparaît



(Fig. 3d); cas du trioxyde de chrome.

4. Enfin, l'oxygène de l'air oxyde à lui seul le produit obtenu par les mécanismes (1) ou (2); l'équation globale s'écrira:



ou



Nous devons observer, dans un certain intervalle de température, un gain de poids (fig. 3e); cas de l'oxyde antimonieux.

M^{me} VILTANGE a rencontré ces quatre cas, au cours de son travail qui portait sur les oxydes suivants: Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , UO_3 , U_3O_8 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , et avec des variantes, par exemple, la formation simultanée de plusieurs dérivés sodiques du même oxyde, réaction secondaire de l'oxyde résiduel, quelquefois, la formation fugace de persels. Au cours de ce travail, elle a mis aussi un point un dosage microchimique du carbonate dans l'oxylythe, travail publié d'autre part, de façon à obtenir correctement le bilan des réactions.

Je voudrais remercier, au terme de cet exposé, pour leur contribution heureuse et dévouée: M. JEAN LECOMTE, Membre de l'Académie des Sciences de Paris, M^{me} THÉRÈSE DUPUIS, chargée de recherche au CNRS, M^{me} MICHELINE VILTANGE, attachée de recherche au C. N. R. S. et mon assistante M^{me} COLETTE WADIER.

RÉSUMÉ

L'auteur indique sur des exemples variés comment il combine les indications de la thermobalance et du spectromètre infrarouge pour suivre les réactions à l'état solide qu'il se dégage ou non un produit gazeux. Il prend des exemples variés pour montrer la fécondité de la méthode: l'action de la strontiane sur les pyrophosphates, la polymérisation spontanée des métaborates, l'adsorption du permanganate par le sulfate de baryum, la combinaison supposée $\text{SiO}_2 + 12 \text{MoO}_3$, l'action de l'iode sur la magnésie. Il s'occupe alors plus longuement de la synthèse des chromites dont il cherchait la structure et de la mise en solution par l'oxylythe des oxydes métalliques. Cette dernière réaction qui constitue la Thèse de M^{me} VILTANGE, s'effectue suivant quatre mécanismes différents; elle a été rendue difficile par la présence constante du carbonate de sodium ce qui a compliqué l'établissement des bilans de réaction.

Nous attirons, pour finir, l'attention sur les corps tels les borates qui «vivent» dans les flacons et sur le fait que nos deux méthodes combinées permettent aussi d'exprimer un résultat négatif quand les deux corps, malgré toutes les apparences, n'ont pas réagi.

BIBLIOGRAPHIE

1. DUVAL, C., LECOMTE, J.: Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids. Gothenburg, 1953. page 505.
2. DUVAL, C.: Mikrochim. Acta 1956, 1432.
3. VILTANGE, M.: Thèse. Paris (24 novembre 1960) et Ann. Chim. 5, 999 (1960).
4. DUVAL, C., LECOMTE, J.: Bull. Soc. Chim. France 1947, 104.
6. DUVAL, C., LECOMTE, J.: Bull. Soc. Chim. France 1952, 101.
7. POTTIER, A.: J. Chim. Phys. 48, 285 (1951).
8. JEANNIN, J., DUVAL, C.: Mikrochim. Acta 1959, 61.
9. DUPUIS, T., DUVAL, C.: Anal. Chim. Acta. 4, 50 (1950).
10. DUPUIS, T., DUVAL, C.: Anal. Chim. Acta 3, 345 (1949).
11. VILTANGE, M.: Chim. anal. 42, 608 (1960).

Investigation by Thermogravimetry and by Infrared Spectrophotometry of some Analytical Reactions Occuring in Solid Phase

C. DUVAL

Summary. On combining thermogravimetric measurements with infrared spectroscopy, it is possible to follow the reactions of various substances taking place in solid phase, independently of the eventual development of gases during the reaction. The suggested method lends itself not only to the determination of the elements but also to furnishing informations as regards their state of bond in the compound in question. Besides, the method offers the advantage of dispensing with the previous separation of accompanying elements. On the basis of preliminary investigations, the frequency of the more important analytical lines of most of the inorganic cations can be found in various atlases. After giving a schematic survey of the suggested procedure, examples are given to show its mode of application, followed by a review of recent results of researches. Among others, the effect of strontium on pyrophosphates, the spontaneous polymerization of metaborates, the adsorption of permanganate on barium sulphate, the reactions of silicotungstenic acid, and the investigations in respect to the preparation and structure of chromites are discussed. Using the suggested combined method, one can detect even the fact that two given substances do not enter a reaction with each other.

Исследование при помощи термогравиметрии и инфракрасной спектrophотометрии нескольких реакций, происходящих в твердой фазе

К. ДУВАЛ

Резюме. За ходом происходящих в твердой фазе реакций различных веществ можно наблюдать при помощи комбинированных инфракрасной спектроскопией термогравиметрических измерений, независимо от того, что реакцию — может быть — сопровождается выделением газов. Метод оказывается подходящим не только для определения элементов, но предоставляет также и сведения о состоянии связей в соединении. Следующим преимуществом метода является также и то, что нет необходимости в предварительном разделении веществ. На основании ранее выполненных испытаний, частота важнейших аналитических линий большинства неорганических катионов имеется в распоряжении в различных атласах. После обсуждения метода автор приводит примеры его применения и обсуждает новейшие результаты исследований. Между прочим приводит влияние стронция на пирофосфаты, спонтанную полимеризацию метаборатов, адсорпцию перманганата на сернистым барии, реакции кремнемолибденовой кислоты, а также и опыты по получению и строению хромитов. При помощи комбинированного метода с полной определенностью можно установить и то, если два твердых веществ не вступают друг с другом в реакцию.

Prof. Clement DUVAL; 10, rue Vaquelin, Paris V^e

NEUE ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE

R. KALVODA

(Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften,
Praha)

Eingegangen am 18. Mai 1961*

Wie schon öfters erwähnt wurde, vermag die oszillographische Polarographie den Bereich der Verbindungen, die mit der Polarographie erfaßbar sind, im wesentlichen um jene zu erweitern, die eine kapazitive Wirkung an der Elektrode ausüben [1]. Durch diesen Effekt äußert sich ein bedeutender Teil der organischen Verbindungen, wie verschiedene aliphatische Alkohole, aromatische Kohlenwasserstoffe, Pyridinderivate, Aminosäuren, Nucleinsäuren, Alkaloide usw. [2]. Es wurde festgestellt, daß auch viele Verbindungen, die sich in den üblichen Grundlösungen oszillopolarographisch nicht äußern, Kapazitätseinschnitte in extrem konzentrierten Grundlösungen (gesättigten KF-, $MgSO_4$ -, $MgCl_2$ -, $CaCl_2$ -Lösungen) bilden. Als typische Beispiele werden die o-, m- und p-Oxybenzoësäure und andere Derivate der Benzoësäure erwähnt. Charakteristische Kapazitätseinschnitte liefern auch Emulsionen verschiedener in Wasser unlöslicher Verbindungen (Mineral- und Pflanzenöl, Erdöl). Es kann auch auf diese Art die Stabilität der Emulsionen untersucht werden.

Beschreibung der Versuche

Apparatur und Lösungen

Bei den oszillopolarographischen Messungen wurde mit dem Polaroskop P 576 (Závody průmyslové automatisace, Praha) gearbeitet, auf dessen Leuchtschirm die Kurve $dE/dt = f(E)$ veranschaulicht wird. Dieses Instrument ermöglicht es auch, die Tiefe der Einschnitte an den Kurven mit Hilfe einer in senkrechter Richtung verschiebbaren leuchtenden Achse zu messen. Die Registration der sog. tensametrischen Maxima wurde mit dem Polarographen PA 101 (Yanagimoto—Tokyo) durchgeführt, der mit überlagerter Wechselspannung arbeitet.

Die in dieser Arbeit untersuchten Emulsionen wurden mit dem Mischer »Turmix« hergestellt.

Alle Reagenzien waren analysenreine Präparate, gegebenenfalls entsprachen sie den Forderungen des II. Tschechoslowakischen Arzneibuches. Das verwendete KF p. a. enthielt jedoch eine derart hohe Menge von Chloriden, daß die Elektrode bei den Versuchen mit 20molarer Lösung in Richtung zu positiven Potentialen nur bis zum Potential der Kalomelbildung polarisiert werden konnte.

* Vortrag auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961

Ergebnisse

Einfluß der Konzentration des Grundelektrolyten auf die Kapazitätseinschnitte

Die in der früheren Arbeit [2] beschriebenen Versuche zeigten am Beispiel der aliphatischen Alkohole, daß sich die Tiefe der Einschnitte mit Erhöhung der Konzentration des als Grundelektrolyt verwendeten NaOH vergrößert; außerdem gehen die lappenartigen Einschnitte in scharf ausgebildete Einschnitte über. In der erwähnten 10 M bis 15 M NaOH-Lösung äußerten sich weiter Verbindungen, die in 1 M-Lösung nur kleine Einbuchtungen bildeten. Es wurde daher erwartet, daß auch andere stark konzentrierte Grundlösungen zum Verfolgen von Verbindungen geeignet sein werden, die bisher als »oszillographisch inaktiv« galten.

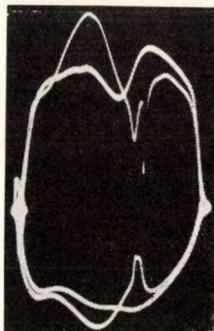


Abb. 1. Die $dE/dt = f(E)$ -Kurven bei den Vergleichsmessungen: 1. Kurve (mit scharfem Einschnitt) $2,5 \cdot 10^{-4}$ M Propylester der p-Oxybenzoesäure; 2. Kurve $1 \cdot 10^{-3}$ M o-Oxybenzoesäure; 10 M KF (mit Phosphatpuffer auf pH 7 eingestellt)

Gute Resultate wurden in KF erzielt, das wegen seiner guten Wasserlöslichkeit bis zu 20molaren Lösungen bilden kann; außerdem, da es nicht zur spezifischen Adsorption des F-Ions kommt, wird die Adsorption anderer Verbindungen im Gegensatz zu den Lösungen von KBr oder KJ nicht gehindert.

In manchen Fällen war es vorteilhaft, die KF-Lösung mit einer NaOH- oder Phosphatpufferlösung von pH 7 zu vermischen. In alkalischen KF-Lösungen wurden gut entwickelte Einschnitte im Konzentrationsbereich von 10^{-3} M bis 10^{-4} M, z. B. bei Hippursäure, Methionin, Phenylalanin und Benzoesäure festgestellt. Zur Ergänzung wurden noch die Methyl- und Propylester der p-Oxybenzoesäure untersucht. Diese, in Wasser schon sehr schlecht löslichen Substanzen bilden auch in anderen Grundlösungen spitze Einschnitte (Abb. 1). Die Oxyderivate der Benzoesäure mußten dagegen in neutralen KF-Lösungen untersucht werden, um Einschnitte zu erhalten (Abb. 2, 3). Die Potentiale der Einschnitte sind in Tab. I wiedergegeben. Weil sich bei verschiedener Konzentration der verfolgten Substanz die Form des Einschnittes in diesen Lösungen etwas ändert und dadurch auch Verschiebungen im Potential der Einschnitt-

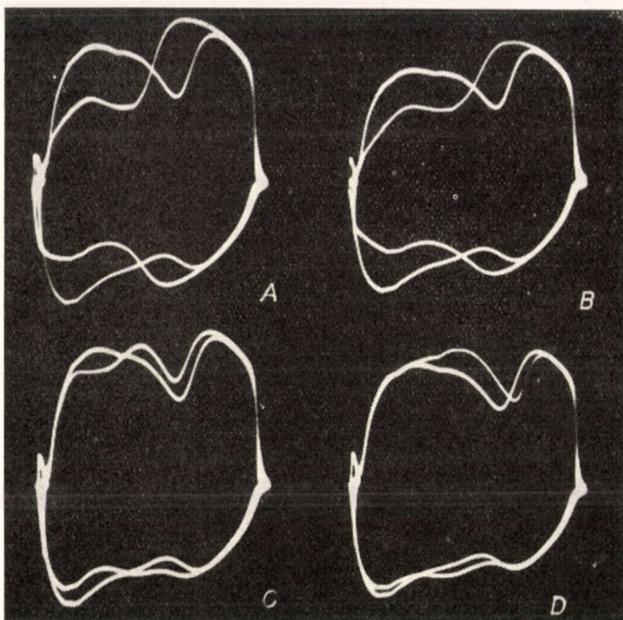


Abb. 2. Die $dE/dt = f(E)$ -Kurven der Derivate der Benzoesäure. Zum Vergleich ist auf jeder Abb. gleichzeitig die Kurve von $1,3 \cdot 10^{-3}$ M o-Oxybenzoesäure dargestellt (Kurve mit dem tiefsten Einschnitt). a) p-Oxybenzoesäure, b) m-Oxybenzoesäure, c) Benzoesäure, d) Acetylsalicylsäure; Konzentration $1,3 \cdot 10^{-3}$ M in 14 M KF (mit Phosphatpuffer auf pH 7 eingestellt).

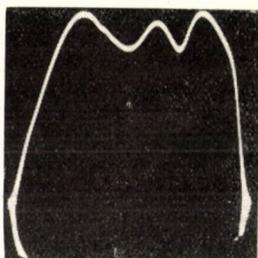


Abb. 3. Kathodischer Teil der $dE/dt = f(E)$ -Kurve von $1,5 \cdot 10^{-3}$ M p-Oxybenzoesäure und $1 \cdot 10^{-3}$ M o-Oxybenzoesäure (zweiter Einschnitt) in 10 M KF (mit Phosphatpuffer auf pH 7 eingestellt)

spitze entstehen können, wurden alle Potentialmessungen bei gleicher molarer Konzentration durchgeführt.

Beim Verdünnen der KF-Lösung bis zur 4molaren Konzentration verschwanden die meisten Einschnitte, die nur in extrem konzentrierten Lösungen sichtbar sind; in manchen Fällen entsteht dann auch nur eine sanfte Einbuchtung.

Ähnliche Resultate wie in der KF-Lösung wurden auch in gesättigter $MgSO_4$ - oder 50%iger $CaCl_2$ -Lösung erhalten. Konzentrierte Nitratlösungen

Tabelle I

Einschnittpotentiale einiger Derivate der Benzoesäure in 10M KF-Lösung, die gleichzeitig Phosphatpuffer (0,1M) vom pH 7 enthielt (gegen GKE)

Benzoessäure	— 1,12 V
o-Oxybenzoessäure	— 1,18 V
m- „	— 0,85 V*
p- „	— 0,75 V*
Acetylsalicylsäure	— 1,30 V

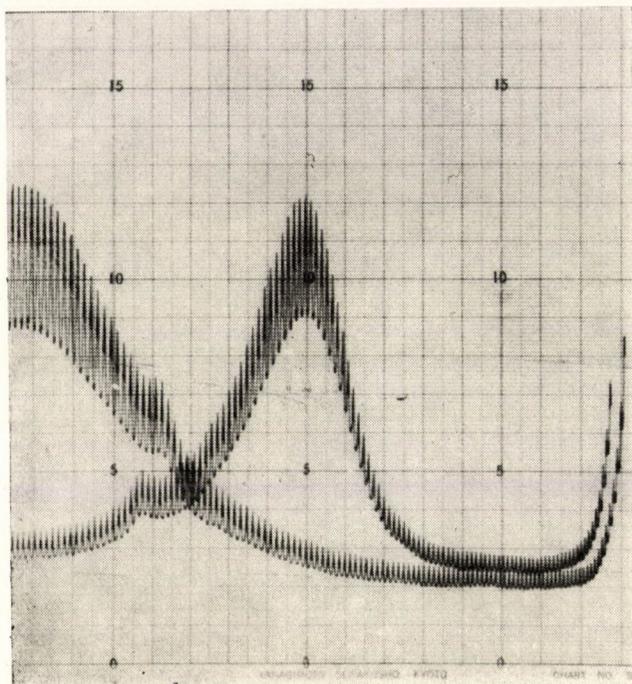
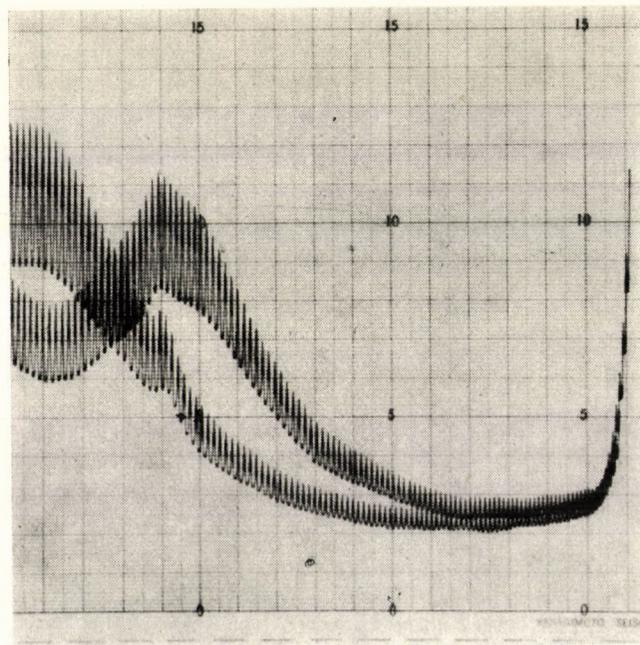
* nur eine Einbuchtung

sind zu diesen Versuchen nicht geeignet, da in ihnen die Quecksilberelektrode nur bis zum Potential von $-1,6$ V g. GKE polarisiert werden kann. Mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt; diese Salze wurden nur durch Erwärmen oder geringe Wasserzugabe in Lösung gebracht. Zum Verfolgen der Kapazitätseinschnitte erwiesen sich aber diese Bedingungen als nicht geeignet, da sich die Einschnitttiefe mit der Temperaturerhöhung vermindert. Diese Erscheinung wurde übrigens auch in KF-Lösungen beobachtet. So wurde z. B. bei $1,5 \cdot 10^{-3}$ M Salicylsäure in 13molarer KF-Lösung, die durch Zugabe von Phosphatpuffer auf pH 7 eingestellt worden war, bei einer Temperaturerhöhung von 4°C auf 100°C eine Verkleinerung des Einschnittes auf die Hälfte festgestellt.

Die oszillographisch durchgeführten Versuche wurden mit den Ergebnissen, die mit der polarographischen Methode mit überlagerter Wechselspannung erhalten wurden, verglichen (Abb. 4 a, b, c). Bei dieser Methode entstehen, wie schon PROSKURNIN und FRUMKIN gezeigt haben [3], an der Kurve in Anwesenheit von an der Elektrode adsorbierbaren Verbindungen beim Adsorptions- und Desorptionspotential, Maxima. Die hier erhaltenen Resultate waren den oszillographischen ganz analog. Beim Erscheinen eines oszillographischen Einschnittes wird auf der erwähnten polarographischen Kurve ein Maximum beobachtet, dessen schärfere oder stumpfere Gestalt der gleichen Form des Einschnittes der betreffenden Verbindung entspricht.

Untersuchung der Emulsionen

Im allgemeinen wurde beobachtet, daß der Einschnitt an der Kurve um so schärfer ist, je weniger die Verbindung im Wasser oder in der Grundlösung löslich ist. Diese Einschnitte sind besonders scharf und tief, falls die untersuchte Lösung nicht mehr homogen ist und schwach opalisiert. Das Erscheinen dieser scharfen Kapazitätseinschnitte führte zum Studium des oszillographo-

*Abb. 4a**Abb. 4b*

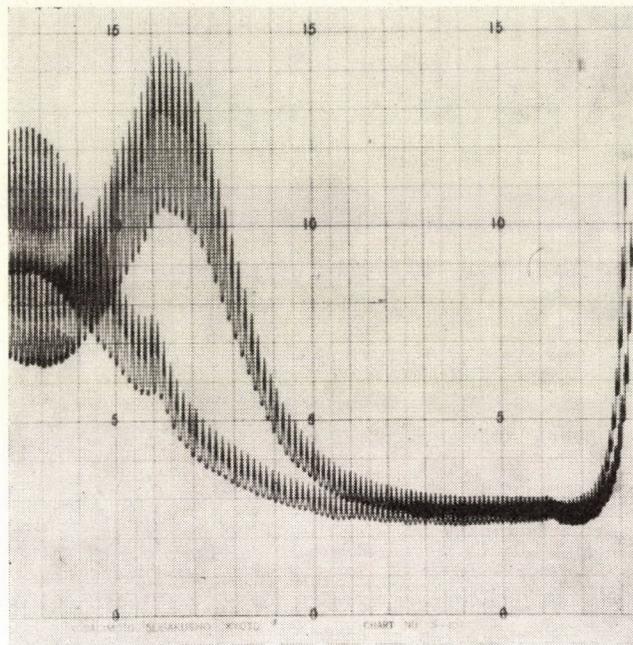


Abb. 4c Tensammetrische Kurven einiger Oxyderivate der Benzoesäure. a) o-Oxybenzoesäure, b) m-Oxybenzoesäure, c) p-Oxybenzoesäure. Konzentration der Säuren in 14 M KF (mit Phosphatpuffer auf pH 7 eingestellt) $2,5 \cdot 10^{-3}$ M; Bodenquecksilber, von $-0,2$ V aufgenommen

graphischen Verhaltens von Emulsionen schwer löslicher Stoffe. Im gegebenen Falle wurden Experimente mit Pflanzen- und Mineralölen bzw. Lebertran durchgeführt, die in kleinen Mengen in der Grundlösung emulgiert waren.

Vorbereitung der Emulsion: In dem Homogenisator Turmix wurde zu 200 ml 0,4M KCl-Lösung 0,1 ml des zu prüfenden Öles gegeben und durch 2,5 Minuten dauerndes Vermischen emulgiert. 10 ml dieser Emulsion wurden dann in ein elektrolytisches Gefäß pipettiert und entweder direkt oder nach Zugabe von 5 ml 1M KOH- oder 1M H_2SO_4 -Lösung untersucht.

Die an der oszillographischen Kurve entstandenen Einschnitte dieser Emulsionen waren nur dann reproduzierbar und gut meßbar, wenn die Emulsion stabil war; diese Bedingung wurde aber durch die beschriebene Herstellungsweise leicht erfüllt. Die Größe der Einschnitte änderte sich nicht während einiger Stunden. Das Verschwinden des Einschnittes einer Emulsion von Olivenöl in KCl-Lösung wurde erst nach einer Woche beobachtet. Der Potentialbereich, in welchem die emulgierte Verbindung an der Elektrode adsorbiert wird, ist durch tiefe Einschnitte und größeren Wert der Ableitung gekennzeichnet. Außerdem können noch andere kleinere Einschnitte beobachtet werden. Es wurden grundsätzliche Unterschiede zwischen der Gestalt der Kurve von Pflanzen- und Mineralölen in allen Grundlösungen beobachtet, je-

doch auch die einzelnen Pflanzenöle unterscheiden sich voneinander durch verschiedene Größe der betreffenden Einschnitte (Abb. 5—7). Beim Ricinusöl ist zu sehen, daß in KCl-Lösung nur der ganz negativ liegende Einschnitt ent-

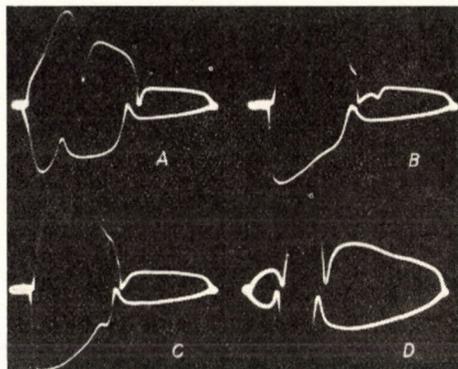


Abb. 5. Die $dE/dt = f(E)$ -Kurven der Emulsionen verschiedener Öle in 0,4M KCl. a) Ricinusöl, b) Lebertran, c) Leinöl, d) Paraffinöl. Vorbereitung siehe im Text

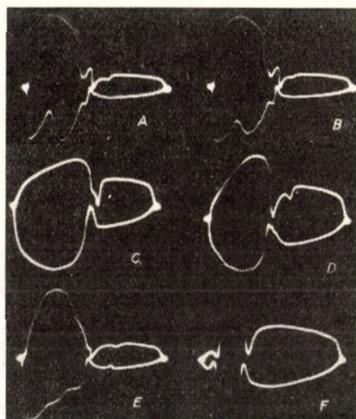


Abb. 6. Die $dE/dt = f(E)$ = Kurven der Emulsionen verschiedener Öle. a) Sonnenblumenöl, b) Lebertran, c) Ricinusöl, d) Rapsöl, e) Leinöl, f) Paraffinöl. Zu 10 ml Emulsion (Vorbereitung siehe Text) 5 ml 1 M KOH zugegeben

steht, wodurch sich auch die Form der Kurve ändert. Ähnlich ist der Fall in sauren und alkalischen Lösungen.

Mineralöle unterscheiden sich von den untersuchten Pflanzenölen und Fetten durch Adsorption in engerem Potentialbereich. So ist beispielsweise die Paraffinölemulsion in 0,4 M KCl im Potentialbereich von $-0,35$ bis $-0,75$ V g. GKE adsorbiert, zum Unterschied von den Pflanzenölen mit den Werten von $-0,20$ bis $-1,0$ V. Wird zu einer Paraffinölemulsion gesättigte KBr-Lösung

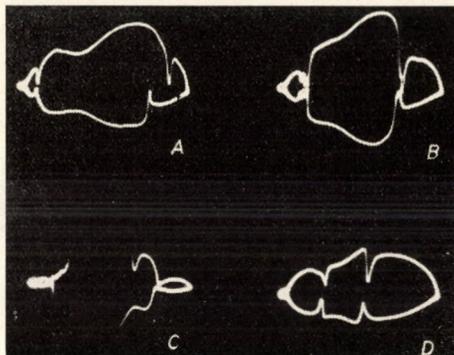


Abb. 7. Die $dE/dt = f(E)$ — Kurven der Emulsionen verschiedener Öle. a) Ricinusöl, b) Rapsöl, c) Leinöl, d) Paraffinöl. Zu 10 ml der Emulsion (Vorbereitung siehe im Text) 5 ml 1 M H_2SO_4 zugegeben

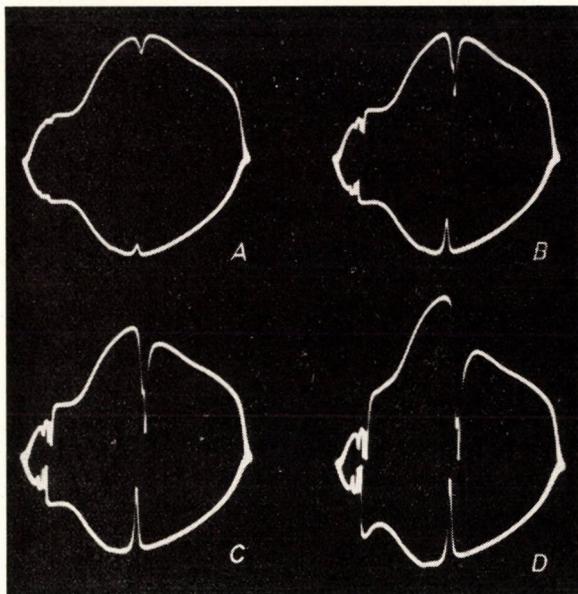


Abb. 8. Abhängigkeit der Tiefe der Einschnitte an der $dE/dt = f(E)$ — Kurve von der Konzentration der Olivenölemulsion. Der Ölgehalt in 1000 ml: a) 100 mg, b) 50 mg, c) 25 mg, d) 6 mg 0,4 M KCl

gegeben, so wird die Emulsion von der Elektrodenoberfläche verdrängt und es entsteht eine Kurve ohne Einschnitte.

Die Änderung der Einschnitttiefe mit der Konzentration ist aus Abb. 8 ersichtlich. Das Einschnittspotential ändert sich mit der Konzentration praktisch nicht.

Aus der verschiedenen Lage der Einschnitte einiger Öle ergibt sich auch die eventuelle Bestimmungsmöglichkeit ihrer Mischungen (Abb. 9). Auf diese Weise können Vermischungen von Pflanzenöl mit dem minderwertigen Paraffinöl identifiziert werden. Bei diesen Untersuchungen ist es vorteilhaft, die Öl-emulsion in der Elektrolysenzelle ziemlich zu verdünnen, so daß 100 ml der Lösung zirka 5 bis 10 mg des Öles enthält. Allerdings muß wegen der Konkurrenzadsorption bei diesen Versuchen immer die optimale Konzentration gewählt werden.

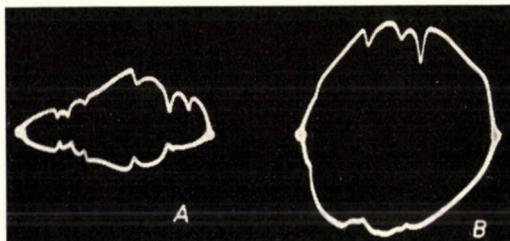


Abb. 9. Die $dE/dt = f(E) =$ Kurve der Emulsion einer Mischung von Ölen. B) (Einschnitte von links nach rechts) Paraffinöl — Leinöl — Ricinusöl, 0,5 M KOH; A) Ricinusöl (1. Einschnitt von rechts) — Leinöl (2. Einschnitt von rechts) — Paraffinöl (3. Einschnitt von rechts)

Außer den schon erwähnten Ölen wurden auch die Emulsionen einiger technischer Schmieröle untersucht: neben den Einschnitten, die auch reine Paraffinölemulsion aufweist, wurde noch einige ganze Reihe von anderen Einschnitten beobachtet, die für die jeweilige Art des Öles spezifisch sind.

Quantitative Bestimmungen

Zur Analyse von einzelnen Proben wird hier eine neue Art, die sog. oszillographische Titration, vorgeschlagen. Diese Methode beruht darauf, daß zu der »leeren« Grundlösung die Maßlösung der zu bestimmenden Substanz so lange zugegeben wird, bis mit Hilfe der leuchtenden, verschiebbaren Achse dieselbe Einschnitttiefe wie bei der Probe festgestellt wird. Falls in einer Lösung mehrere Komponenten zu bestimmen sind, werden zuerst die Tiefen der einzelnen Einschnitte gemessen. Dann wird diese Probe durch eine Grundlösung ersetzt, die abweichend durch kleine Zugaben von den Maßlösungen der einzelnen Verbindungen, die zu bestimmen sind, titriert wird. Die Tiefe der so entstandenen Einschnitte wird mit der verschiebbaren Achse kontrolliert. Diese Titration ist so durchzuführen, daß die gewünschte Tiefe aller Einschnitte fast gleichzeitig erreicht wird. Es ist also nicht möglich, zuerst nur mit einer Maßlösung zu titrieren, bis die bei der Probe festgestellte Einschnitttiefe erzielt wird, und erst dann mit der zweiten Maßlösung die Titration weiter zu führen. In diesem Falle wäre es höchstwahrscheinlich, daß sich bei der Titration mit der

zweiten Maßlösung auch die Tiefe des ersten Einschnittes ändern würde, da wir mit einer gegenseitigen Beeinflussung der Einschnitte in der oszillographischen Polarographie rechnen müssen.

Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Versuche deuten an, daß durch geeignete Wahl der Grundlösung die Reihe der oszillographisch erfaßbaren, kapazitiv wirkenden Verbindungen weiterhin ausgedehnt werden kann. Viele Verbindungen, die sich in den üblich angewendeten Grundlösungen von 1-molarer Konzentration nicht äußern, zeigen deutliche Effekte beim Erhöhen der Grundlösungskonzentration, wenn sich die Löslichkeit der verfolgten Substanz vermindert. Aus den bisher erreichten Ergebnissen geht hervor, daß die Gestalt der Einschnitte um so schärfer ist, je weniger löslich die Verbindung in der Grundlösung ist. Besonders spitzige Einschnitte beobachtet man bei Emulsionen.

Größere Konzentration der Grundlösung unterstützt wahrscheinlich die Adsorption von Anionen, da in konzentrierten Lösungen die elektrostatische Abstoßung geringer ist [4]. Ein weiterer günstiger Faktor ist die Anwendung eines Elektrolyten mit einem Anion, das sich nicht spezifisch adsorbiert, wie es beim Fluorid der Fall ist. Die Bromide, bei denen mit größerer spezifischer Adsorption gerechnet werden muß, unterdrücken beispielsweise schon die Einschnitte der Emulsion von Paraffinöl.

Die oszillographischen Resultate, die beim Studium der Kapazitätsercheinungen erhalten wurden, sind in manchen Hinsichten im Einklang mit den chromatographischen Untersuchungen. So wurde bei den Verbindungen, die im Falle einer stationären polaren Phase bei der Papierchromatographie höhere R_F -Werte zeigen, oszillographisch ein breiterer Potentialbereich der Adsorption an der Quecksilberelektrode beobachtet. Als Beispiel können die Oxyderivate der Benzoesäure dienen: die Salicylsäure, bei der es infolge der Bildung einer intermolekularen Wasserstoffbrücke zur Erhöhung des R_F -wertes (0,60) gegenüber dem meta-(0,27) und para-Derivat (0,13) kommt, zeigt einen Desorptionseinschnitt bei negativerem Wert als die beiden anderen Säuren (siehe Tab. I); dieser Einschnitt ist auch viel besser entwickelt.

Eine weitere Ausnutzungsmöglichkeit der Kapazitätsercheinungen ergibt sich bei dem Verfolgen von Emulsionen; in der klassischen Polarographie üben die Emulsionen häufig nur eine störende Wirkung auf die Welle aus.

Die neue vorgeschlagene quantitative Methode ist hauptsächlich zur Analyse von einzelnen Proben geeignet, wo die Vorbereitung einer die Konzentrationsabhängigkeit der Einschnitttiefe darstellenden Eichkurve zeitraubend wäre. Der Vorteil dieser Methode ist besonders groß bei Bestimmungen mehrerer Komponenten in einer Lösung. Hier würde es nämlich wegen der gegen-

seitigen Beeinflussung der Einschnitte notwendig sein, eine Reihe von Eichkurven bei verschiedenen Konzentrationen der begleitenden Substanzen zu konstruieren.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gezeigt, daß viele Verbindungen, die sich in den üblich angewendeten Grundlösungen von Imolarer Konzentration nicht an der Kurve $\frac{dE}{dt} = f(E)$ äußern, bieten deutliche Kapazitätseinschnitte bei Anwendung konzentrierter Grundlösungen. Als Beispiel werden verschiedene Benzoessäurederivate erwähnt.

Es ist auch möglich, oszillographisch Emulsionen zu verfolgen. Zu den quantitativen Bestimmungen wurde eine neue Art der »oszillographischen Titration« vorgeschlagen.

LITERATUR

1. HEYROVSKÝ, J., KALVODA, R.: *Oszillographische Polarographie*. (Akademie Verlag, Berlin) 1960.
2. KALVODA, R.: *Collection* **25**, 3071 (1960).
3. PROSKURNIN, M. A., FRUMKIN, A. N.: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 110 (1935).
4. FRUMKIN, A. N.: *Trans. Faraday Soc.* **55**, 156 (1959).
5. LEDERER, M.: *Austr. J. Sci.* **11**, 208 (1949).

New Possibilities of Application of Oscillographic Polarography

R. KALVODA

Summary. On the basis of experimental evidences it was proved that a number of compound which are not detectable by oscillography in the curve $\frac{dE}{dt} = f(E)$ in the stock solutions of 1 mole concentration generally used, disclose well perceptible shoulders of capacity on applying a stock solution of higher concentration. As examples, the oscillographic curves of various derivatives of benzoic acid are presented.

It is also possible to follow the behaviour of emulsions in an oscillographic way. For the quantitative determinations a new method of »oscillographic titrations« was evolved.

Новые возможности применения осциллографической полярографии

Р. КАЛВОДА

Резюме. На основании своих опытов автор показал, что много таких соединений, которые в применяемых вообще основных растворах с концентрацией в 1 моль не обнаруживаются на кривой $\frac{dE}{dt} = f(E)$, дают хорошо наблюдаемое врезание емкости в случае применения более концентрированного основного раствора. В качестве примера приводит различные производные бензойной кислоты.

Осцилло-полярографическим путем можно следить также и за эмульсиями. Для количественных определений автор разработал новый метод «осциллографических титрований».

Dr. Robert KALVODA; Praha III. Vlašská 9, ČSSR

ÜBER DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$

F. HANIC

(Institut für Anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava)

Eingegangen am 24. Mai 1961*

In den bisher bekannten Cu(II)-Carbonat-Verbindungen wurde keine Chelat-Verbindung bestätigt. In der Kristallstruktur von Azurit $\text{Cu}_3(\text{OH}(\text{CO}_3)_2)$ (I) sind die Sauerstoffatome jeder CO_3 -Gruppe gleichzeitig an drei Cu-Atome gebunden. Die Cu-Atome sind durch Sauerstoffatome in zwei Arten koordiniert. Cu_I ist planar quadratisch durch zwei OH-Gruppen in der Entfernung 1,98 Å und durch zwei O-Atome zweier CO_3 -Gruppen in der Entfernung 1,88 Å koordiniert. Cu_{II} hat eine oktaedrische Umgebung. Zwei OH-Gruppen sind in trans-Lage um 1,99 bzw. 2,04 Å, die weiteren zwei O-Atome von zwei CO_3 -Gruppen um 1,92 und 2,01 Å entfernt. Diese vier Atome bilden um das Cu-Atom wieder eine nahezu planar-quadratische Koordination. Die oktaedrische Koordination von Cu_{II} wird durch zwei O-Atome in der Entfernung von 2,38 und 2,83 Å ergänzt. Auch die SeO_3^{2-} Gruppe in der Struktur von $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SeO}_3$ (II) hat keine Neigung zur Bildung einer Chelat-Verbindung. Eine planar-quadratische Umgebung um das Cu-Atom bilden drei O-Atome von drei SeO_3 -Gruppen und ein Sauerstoffatom von H_2O in der Entfernung Cu—O : 1,96 Å und Cu—O (H_2O) : 1,94 Å. Mit zwei H_2O in der Entfernung 2,27 und 3,21 Å ist wieder die oktaedrische Koordination um das Cu-Atom (verlängertes Oktaeder) ergänzt.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

Dunkelblaue Kristalle von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ kristallisieren monoklin mit den Gitterkonstanten:

$$a = 5,63 \pm 0,02; \quad b = 10,54 \pm 0,04; \quad c = 7,47 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \beta = 98^\circ$$

Die systematischen Auslöschungen $\lambda h0l$ sind nur mit $l = 2n, 0k0$ nur mit $k = 2n$ vorhanden (führen auf die Raumgruppe $P2_1$) $c - C_{2h}^5$. Mit einem Zellinhalt von $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3]$ und mit einer pyknometrisch bestimmten Dichte

* Vortrag auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961

von $2,351 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ errechnet man für $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ ein Molekulargewicht 155,4, während der theoretische Wert 157,54 ist.

Strukturbestimmung

Die Berechnung des B-Wertes des isotropen Temperaturfaktors und des Umrechnungsfaktors von relativen auf absolute Strukturamplituden erfolgte nach den üblichen Methoden.

Die Atomlagen wurden von zwei Projektionen der Elektronendichte und zwar $\rho(xy0)$ und $\rho(0yz)$ gefunden. Zur Bestimmung der Vorzeichen der Koeffi-

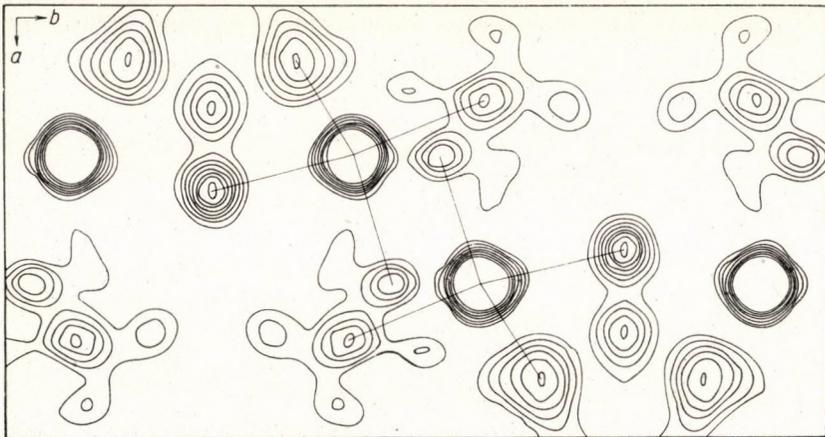


Abb. 1. Projektion der Elektronendichte $\rho(xy0)$. Die Schichtlinien sind in einem relativen Maßstabe eingezeichnet

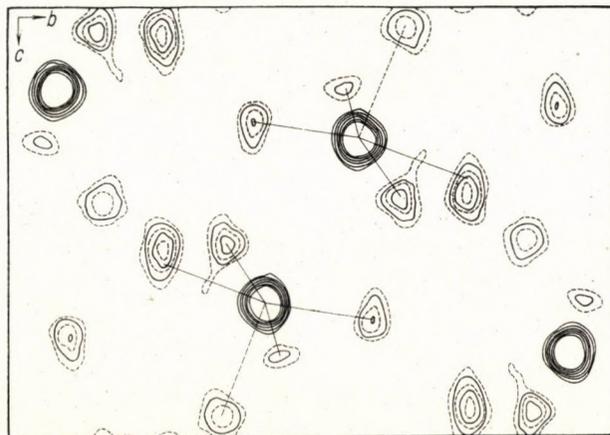


Abb. 2. Projektion der Elektronendichte $\rho(0yz)$. Die Schichtlinien sind in einem relativen Maßstab eingezeichnet

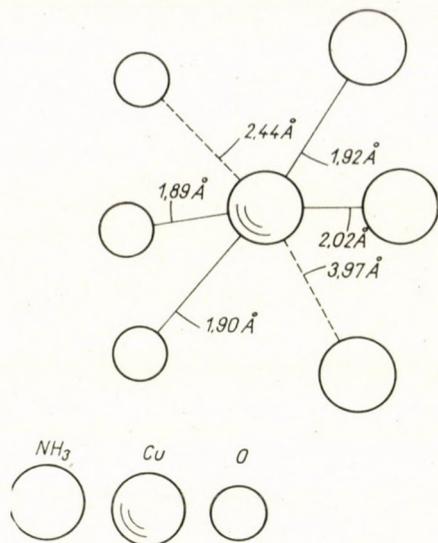


Abb. 3. Koordination vom Cu-Atom in der Struktur

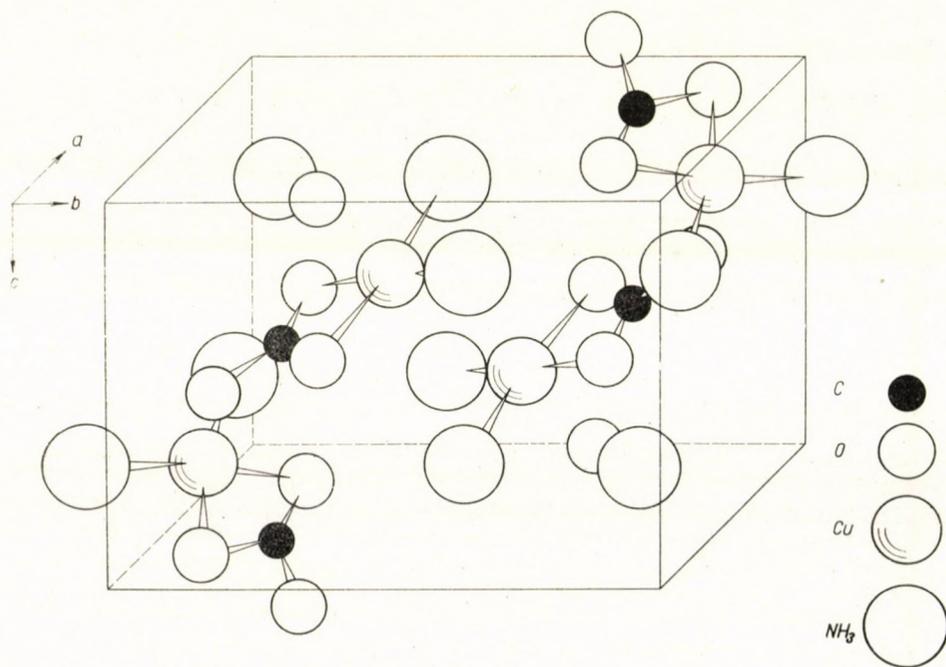


Abb. 4. Modell der Kristallstruktur $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$

zienten der Fouriersynthese wurden die Ungleichungen sowie die »Methode des schweren Atoms« benutzt.

Beschreibung der Struktur

Die Strukturanalyse bestätigte im Falle von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ die Existenz einer Chelatverbindung. Das Cu-Atom ist durch zwei NH_3 -Gruppen (Cu—N : 1,92 und 2,02 Å) und zwei O-Atome in der Entfernung 1,89 und 1,90 Å koordiniert. So sind die Baueinheiten der Struktur neutraler $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ -Moleküle. Das dritte Sauerstoffatom der CO_3 -Gruppe, das nicht direkt zum Kupferatom gebunden ist, nähert sich zum Cu-Atom des benachbarten Moleküls in einer Entfernung von 2,44 Å. Um das Cu-Atom entsteht auf diese Weise eine tetragonal-pyramidale Koordination der Liganden.

Zur Zeit wird die Struktur weiter verfeinert.

Die Kristalle von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ wurden von Doc. GAŽO bereitet.

LITERATUR

1. G. GATTOW, J. ZEMANN: Acta Cryst. **II**, 886 (1958).
2. G. GATTOW: Acta Cryst. **II**, 377 (1958).

On the Crystal Structure of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$

F. HANIC

Summary. According to X-ray diffraction studies, a chelate bond is present in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$. Two NH_3 groups and two oxygen atoms are coordinated to the Cu atom. The third oxygen atom of the CO_3^{2-} group is not directly bound to the Cu atom but to another Cu of the molecule in its vicinity.

Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$

Ф. ХАНИК

Резюме. Согласно рентгендифракционным испытаниям, в $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ имеется хелатная связь. Атом Cu координирует 2 группы NH_3 и 2 атома кислорода. Третий кислород группировки CO_3^{2-} не присоединяется непосредственно к атому Cu, а к находящейся вблизи другой молекуле.

F. HANIC; Bratislava, Hanácka 3b, ČSSR

ÜBER DIE KRISTALLSTRUKTUR VON AlF_3

F. HANIC, K. MATIAŠOVSKÝ, D. ŠTEMPELOVÁ und M. MALINOVSKÝ

(Institut für Anorganische Chemie der Slovakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava, und Lehrstuhl für Anorganisch-chemische Technologie an der Slovakischen Technischen Hochschule, Bratislava)

Eingegangen am 24. Mai 1961*

Die Struktur von AlF_3 wurde schon im Jahre 1933 von KETELAAR beschrieben [1]. Nach dieser Darstellung sind alle Al-Atome in der Struktur oktaedrisch durch die F-Atome koordiniert. Die erhaltenen Al—F Abstände sind aber verschieden. Die drei nächsten F-Atome sind um 1,71 und die drei anderen um 1,89 Å vom Al-Atom entfernt. Ein so großer Unterschied der M—F Abstände in dem Koordinationsoktaeder wurde in anderen Trifluoriden [2, 3, 4, 5] nicht gefunden. Es scheint darum zweckmäßig, die Struktur von AlF_3 neu zu bestimmen.

Darstellung von AlF_3

Reines AlF_3 wurde durch Sublimation des technischen Produkts (90% AlF_3) bei 1400—1450° C und normalem Druck bereitet. Dazu wurde ein vertikaler Silitofen eigener Konstruktion [6] benützt. Das Sublimat kondensierte in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle mit ca. 99,5% AlF_3 -Gehalt. Die Kristalle zeigen eine hohe Doppelbrechung: 0,045. Bei den Kristallen beobachtete man eine Zwillingsbildung.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

Zuerst wurde eine Elementarzelle mit der Symmetrie der äußeren Form der AlF_3 -Kristalle gewählt. Diese Elementarzelle ist rhomboedrisch flächenzentriert mit den Gitterkonstanten:

$$a = 7,015 \text{ \AA} ; \quad \alpha = 88^\circ 42'$$

Zellinhalt ist 8 AlF_3 .

Der flächenzentrierten rhomboedrischen Elementarzelle entspricht eine primitive Zelle mit den Gitterkonstanten:

$$a = 5,016 \text{ \AA} ; \quad \alpha = 58^\circ 32'$$

Zellinhalt ist 2 AlF_3 .

Diese Angaben stimmen gut mit den Ergebnissen von KETELAAR [1] überein:

$$a = 5,029 \text{ \AA} ; \quad \alpha = 58^\circ 31'$$

*Vortrag auf dem Kongreß für Analytische Chemie, Budapest, April 1961

Schließlich kann man die Struktur von AlF_3 auch mit einer dreifach-primitiven hexagonalen Elementarzelle beschreiben. Die Gitterkonstanten dieser Zelle sind:

$$a = 4,904 \text{ \AA}; \quad c = 12,424 \text{ \AA}$$

Zellinhalt ist 6 AlF_3 .

Die Anwesenheit der Reflexe ist nur durch die Bedingung:

$$-h + k + l = 3n$$

beschränkt.

Alle Reflexe vom Typ $h\bar{h}0l$ mit $l = 2n$ sind sehr schwach. Von diesen Reflexen sind nur sehr wenige beobachtbar: $1\bar{1}05$; $2\bar{2}07$; $2\bar{2}0\bar{1}$; $4\bar{4}01$; $5\bar{5}0\bar{1}$; $2\bar{2}05$; $1\bar{1}07$; $2\bar{2}0\bar{3}$.

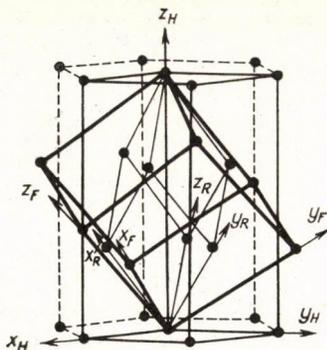


Abb. 1. Drei entsprechende Elementarzellen: flächenzentrierte rhomboedrische, primitive rhomboedrische und dreifachprimitive hexagonale Einheitszelle

Darum kann man die Raumgruppe $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6) als eine Pseudo-Symmetriegruppe für die Struktur des AlF_3 annehmen.

Von den möglichen Raumgruppen ergab sich aus den weiteren Strukturergebnissen (Pattersonsynthese, Fouriersynthese) als richtige Raumgruppe $R\bar{3}$ (C_{3i}^2).

Die Atomlagen wurden mittels der Projektion der Elektronendichte auf die (001)-Ebene der flächenzentrierten rhomboedrischen Elementarzelle gefunden. Die Lagen der Atome wurden durch 5fache Wiederholung der ($F_0 - F_c$) Synthese verfeinert. Die gefundenen Parameter der Atome sind:

Rhomboedrische Zelle	Dreifach primitive hexagonale Zelle
Al in $1a$ (0, 0, 0)	Al in $3a$ (0, 0, 0)
in $1b$ ($1/2, 1/2, 1/2$)	in $3b$ (0, 0, $1/2$)
F in $6f$ $x = 0,176$	F in $18f$ $x = 0,093$
$y = 0,324$	$y = 0,333$
$z = 0,250$	$z = 0,083$
	+ (0, 0, 0; $1/3, 2/3, 2/3$; $2/3, 1/3, 1/3$)

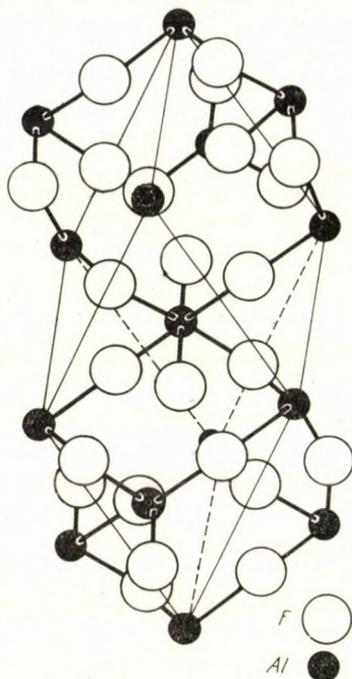


Abb. 2. Anordnung der Atome in der rhomboedrischen Elementarzelle

Für die Transformationen der Indexe und der Atomkoordinaten wurden folgende Transformationsmatrices benützt:

Übergang $F \rightarrow R$

$$\begin{vmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{vmatrix}$$

Übergang $R \rightarrow H$

$$\begin{vmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Übergang $F \rightarrow H$

$$\begin{vmatrix} \sqrt{1/2} & 1/2 & 0 \\ 0 & \sqrt{1/2} & 1/2 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

F : flächenzentrierte rhomboedrische Elementarzelle

H : primitive rhomboedrische Elementarzelle

H : dreifachprimitive hexagonale Elementarzelle

Alle Al-Atome sind durch 6 F oktaedrisch koordiniert. Im regulären Oktaeder ist der zwischenatomare Abstand $\text{Al}-\text{F}$: 1,79 Å, $\text{F}-\text{F}$: 2,53 Å. Die Entfernung $\text{Al}-\text{Al}$ ist 3,508 Å. Alle Oktaeder AlF_6 sind durch ihre Ecke aneinander gebunden. Die F-Ionen sind in verzerrter hexagonaler dichtester Packung angeordnet. In der Struktur entstehen Hohlräume, die durch 9 F und 2 Al koordiniert sind. Schwerpunkte dieser Hohlräume befinden sich in den Lagen $(0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4; 1/3, 2/3, 5/12; 1/3, 2/3, 11/12; 2/3, 1/3, 1/12, 2/3, 1/3, 7/12)$. Sechs F-Atome sind von diesen Schwerpunkten um 2,53 Å, weitere drei um 2,95 Å entfernt. Die Al-Atome befinden sich in der Entfernung 3,11 Å. Ohne

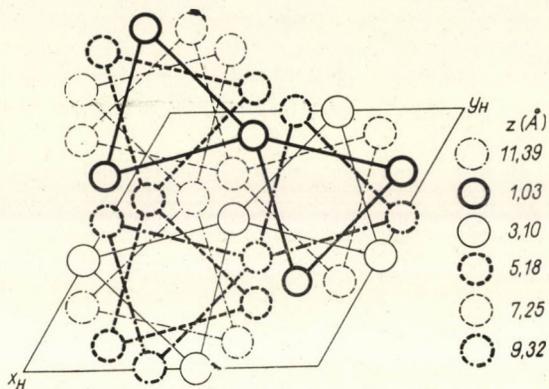


Abb. 3. Anordnung der Fluoratome in der dreifachprimitiven hexagonalen Elementarzelle des AlF_3 . Die Schwerpunkte der Fluoratome mit der gleichen z -Koordinate sind ähnlich bezeichnet

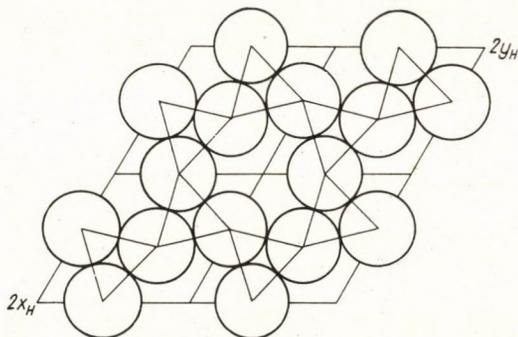


Abb. 4. Schematische Darstellung einer Fluorebene

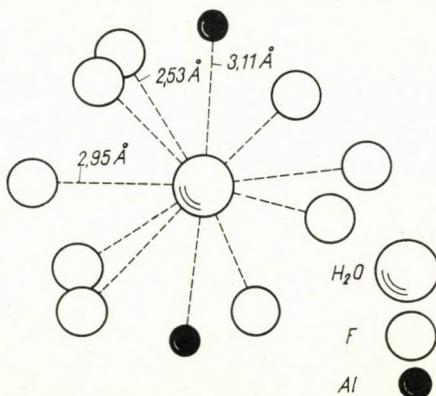


Abb. 5. Koordination des Hohraumes in der Struktur AlF_3 , das durch 9 Fluoratome und 2 Al-Atome abgeschlossen ist. Dieser Hohlraum kann durch ein H_2O -Molekül besetzt werden

Strukturänderung können diese Hohlräume durch H_2O -Moleküle besetzt werden. Durch diese Tatsache ist die große Stabilität der Hydrate $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlF}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ erklärbar.

Die Struktur von AlF_3 wird weiter durch die dreidimensionale Fourier-synthese verfeinert.

LITERATUR

1. KETELAAR, J. A. A.: Z. Krist. **85**, 119 (1933).
2. HEPPWORTH, M. A., JACK, K. H., PEACOCK, R. D., WESTLAND, G. J.: Acta Cryst. **10**, 63 (1957).
3. JACK, K. H., GUTMANN, V.: Acta Cryst., **4**, 244 (1951).
4. JACK, K. H., GUTMANN, V.: Acta Cryst., **4**, 246 (1951).
5. SIEGEL, S.: Acta Cryst., **9**, 684 (1956).
6. MATIAŠOVSKÝ, K., MALINOVSKÝ, M., PLŠKO, E., KUBÍK, C.: Chemické zvesti **14**, 487 (1960).

On the Crystal Structure of AlF_3

F. HANIC, K. MATIAŠOVSKÝ, D. ŠTEMPELOVÁ and H. MALINOVSKÝ

Summary. X-ray diffraction studies are reported. These were undertaken in order to elucidate the crystal structure of AlF_3 thus far not cleared up in a satisfactory mode. The authors partly subjected the data of literature to a control, and partly publish recent values on the basis of their own measurements. With the use of these, they succeeded in establishing the parameters of the crystal structure.

Кристаллическая структура AlF_3

Ф. ХАНИК, К. МАТИАШОВСКИ, Д. ШТЕМПЕЛОВА и Г. МАЛИНОВСКИ

Резюме. Авторы приводят выполненные ими рентгенодифракционные исследования, при помощи которых пытались показать до сих пор невскрытую успокаивающим образом кристаллическую структуру AlF_3 . Отчасти проверили имеющиеся в литературе данные, отчасти же из данных собственных измерений рассчитали новые данные, при помощи которых удалось им показать параметры кристаллической структуры.

F. HANIC

K. MATIAŠOVSKÝ

D. ŠTEMPELOVÁ

M. MALINOVSKÝ

Bratislava, Hanácka 3/b, ČSSR

DOSAGE DE L'OR DANS LES MINERAIS PAUVRES

G. THILLIEZ

(Laboratoire Central des Etablissements Kuhlmann, Département Analytique, Levallois-Perret, France)

Reçu le 24 mai 1961*

Le dosage de l'or dans les minerais pauvres se fait encore actuellement par voie sèche, dans la grande majorité des laboratoires. Nous ne reviendrons pas sur cette méthode bien connue qui, certes, a fait ses preuves et donné de très bons résultats, notamment dans le cas de teneurs élevées. Toutefois, cette méthode présente l'inconvénient d'être lente et délicate, et d'exiger des opérateurs particulièrement habiles. C'est pourquoi nous avons été amenés à mettre au point une méthode plus simple et plus rapide, pouvant être mise entre les mains de tout chimiste et présentant une reproductibilité satisfaisante.

L'étude a été poursuivie tout particulièrement sur les smaltines, minerais arséniés de cobalt, que nous avons examinées soit crues, soit grillées après élimination de l'arsenic.

Nous avons pu faire également porter nos essais sur des pyrites aurifères de teneurs diverses (trois à cent grammes par tonne) des minerais très pauvres (jusqu'à un gramme par tonne) et des boues cuproargentifères.

Nous avons eu également à notre disposition des déchets de récupération industrielle.

Bien des méthodes d'extraction de l'or sont proposées dans la littérature, mais ces méthodes s'appliquent en général à des solutions. Or, dans le cas des minerais, la mise en solution est un point particulièrement délicat. Nous avons toutefois essayé un mode opératoire basé sur l'extraction directe du minerai par agitation avec un mélange brome-éther [1]. Nous n'avons pas pu obtenir, avec nos minerais, de résultats satisfaisants.

Mise en solution des minerais

Nous avons mise au point une méthode d'attaque qui a l'avantage d'éliminer une grande partie des cations, et par là même de faciliter les opérations ultérieures. Il s'agit tout simplement d'une attaque par un mélange d'acide

* Conférence présentée au Congrès du Chimie Analytique, Budapest, avril 1961

sulfurique, d'acide nitrique et d'eau, attaque que l'on poursuit jusqu'à très fortes fumées blanches et qu'on renouvelle par précaution une deuxième fois.

Dans ces conditions, comme nous le vérifierons ultérieurement, tout l'or se trouve dans l'insoluble et une filtration, après dilution et ébullition de la solution, conduit à une première séparation.

Dans le cas des smaltines, en particulier, le précipité est constitué en majeure partie par la silice et le plomb.

L'attaque classique à l'eau régale (deux parties d'acide chlorhydrique, une de nitrique) sera effectuée sur cet insoluble et nous obtiendrons une solution finale sur laquelle se fera le dosage proprement dit de l'or.

Un examen spectrographique a démontré que, ni sur filtrat sulfurique amené à sec, ni sur l'insoluble à l'eau régale, on ne trouvait d'or en quantités appréciables (évaluées à moins de 1% de l'or total). Il n'y a donc pratiquement aucune perte d'or dans ces opérations. La même essai spectrographique sur des minerais auxquels avait été ajouté, avant l'attaque, de l'or sous forme de solutions étalon, n'a pas plus révélé la présence de cet élément dans les résidus.

Il faut toutefois remarquer que les solutions d'or obtenues se conservent mal et qu'il faut poursuivre sans attendre les opérations de dosage.

Dosage de l'or dans les solutions

Nous ne passerons pas en revue les nombreuses méthodes décrites dans la littérature, mais seulement celles qui ont particulièrement retenu notre attention.

Dosage par précipitation ou volumétrie

Tous ces dosages ne peuvent s'appliquer dans le cas de minerais pauvres. On ne peut en effet facilement opérer la mise en solution sur une quantité de minerai dépassant 20 g., et ceci nous amène à des quantités d'or trop faibles.

Dosage par extraction et colorimétrie

Les essais d'extraction par l'éther isopropylique suivie d'une colorimétrie du bromoaurate [2] ont montré une extraction incomplète et non sélective de nos solutions. Le colorimétrie de l'ion AuBr_4^- est sujette à de nombreuses interférences.

La rhodamine B [3] donne de bons résultats sur des solutions pures d'or, mais l'application à nos solutions ne nous a donné aucun résultat positif.

La dithizone [4], par contre, se présente comme un excellent agent d'extraction de l'or, notamment en milieu chloroformique. La meilleure zone de pH d'extraction se situe aux environs de 1.5. Les rendements sont de l'ordre de 100%. De plus peu de cations passent dans la phase chloroformique de dithizone au pH indiqué. Les principaux cations intéressés sont:

- Ag^+ , qui a été éliminé pendant la mise en solution du minerai
- Hg^{++} , qui, en cas de présence éventuelle, pourrait être éliminé par une simple calcination.
- Pt^{++} , qui ne peut être présent, l'attaque oxydante l'ayant fait passer à l'état de Pt^{++++} .
- Cu^{++} , qui, effectivement, est présent dans la majorité des cas mais qui, en milieu chloroformique est difficilement extrait au pH indiqué. De toute manière l'or est extrait préférentiellement.

Malheureusement les teintes obtenues sont assez variables et il est impossible de les utiliser pour une photolorimétrie précise. De plus, la dithionose est un réactif qui est souvent livré impur, et il est nécessaire de le purifier avant analyse.

La *paradiméthylaminobenzylidènerhodanine* est un excellent réactif de l'or, mais ce n'est malheureusement pas un réactif sélectif.

Divers milieux ont été utilisés avec ce réactif pour former le complexe en phase aqueuse. Il est à remarquer que l'intensité de coloration est très variable suivant ces milieux. De plus la stabilité varie également: l'abaissement du pH donne une coloration plus stable, mais moins intense. Un pH voisin de 1, en milieu chlorhydrique, paraît donner les meilleurs résultats. De même la concentration du réactif intervient dans la coloration: une quantité plus grande de réactif donne une coloration plus intense, mais moins stable. Les meilleures conditions sont trouvées réalisées en ajoutant, pour 50 ml de solution chlorhydrique d'or, 2 ml de solution de réactif à 100 mg/l. On obtient ainsi une coloration complètement développée au bout de 10—15 minutes et stable plus d'une heure. En employant une dilution de 25 μg dans 50 ml de solution chlorhydrique, la densité optique, mesurée avec une cuve de 50 mm et à une longueur d'onde de 500 $\text{m}\mu$, est de l'ordre de 0.28, et on décèle jusqu'à 1 μg , soit 0.02 parties par million. Les solutions suivent alors la loi de BEER et on peut admettre qu'autour de 25 μg d'or, l'erreur relative ne dépasse pas $\pm 2\%$.

Toutefois cette méthode ne peut s'appliquer sur nos solutions d'attaque: on obtient bien, en général, une coloration, mais celle-ci est peu stable et on ne peut compter sur aucune fidélité.

Nous avons, avec ce même réactif, essayé la méthode proposée par COTTON et WOOLF [5] qui est basée sur l'extraction du complexe de la paradiméthylaminobenzylidènerhodanine en milieu acétate d'isoamyle. Si, en milieu pur, nous avons obtenu d'excellents résultats, il n'en a pas été de même avec nos solutions; comme dans les essais en phase aqueuse, nous n'observons aucune fidélité et une coloration incertaine.

Principe de la méthode proposée

La facilité d'extraction à la dithionose jointe aux bons résultats obtenus en colorimétrie avec la paradiméthylaminobenzylidènerhodanine sur des solutions d'or pures, nous a conduits à envisager l'emploi conjugué des deux réactifs.

Le point délicat est alors le passage de la solution chloroformique de dithizone à la solution aqueuse destinée à la colorimétrie. Il faudra réaliser une minéralisation totale de la dithizone car la moindre trace de composés organiques (pouvant également provenir du chloroforme) aboutirait à une floculation ou à une mauvaise coloration.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par un mélange d'eau oxygénée, d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique.

On opère alors la colorimétrie sur la solution obtenue. Le texte intégral du mode opératoire est donné en fin de communication.

Domaine d'application

Les teneurs envisagées doivent se trouver au-dessous de 1‰.

La colorimétrie donne les résultats les plus précis aux environs de 0.4 à 0.5 $\mu\text{g/ml}$. Il est donc facile d'obtenir des dilutions telles que l'on arrive à des prélèvements de cette concentration (La solution à passer au colorimètre se fait dans une fiole de 50 ml).

Toutefois, pour des minerais très pauvres, on peut très bien se contenter d'une évaluation sur des prélèvements de plus faible concentration. Pour un minerai dosant 1 partie par million, par exemple, on pourra peser 20 g. et diviser en 4 parties aliquotes de 5 g, ce qui donnera une concentration finale de 0.1 $\mu\text{g/ml}$ encore très décelable et chiffrable.

Interférence des cations

Nous avons vu que l'argent était éliminé lors de l'attaque et que le mercure pourrait l'être par calcination.

Le platine donnerait un complexe, avec la paradiméthylaminobenzylidène-rhodanine, mais il n'est pas extrait (voir plus haut).

Le cuivre partiellement extrait sous forme Cu^{++} n'est pas gênant car le complexe n'est formé qu'avec Cu^+ .

On peut donc dire que la méthode semble pouvoir s'appliquer à l'ensemble des minerais.

Résultats obtenus

I — Solutions d'or pures

Nous avons traité des solutions d'or en suivant intégralement le mode opératoire proposé (on observait, lors de l'attaque sulfonitrique, l'apparition d'or précipité). Les résultats trouvés étaient parfaitement concordants entre eux.

II — Essais sur minerais

Nous avons pratiqué de nombreux essais, sur des smaltines notamment. Nous donnons ici quelques résultats comparés, lorsque cela a pu être fait, à

des chiffres donnés par d'autres laboratoires opérant par voie sèche. Tous ces chiffres sont exprimés en grammes par tonne.

Smaltines crues:

I : 24—22—23—24—25—27—22—24—24—26.	Voie sèche: 23.5—24.5
II : 23—25—21—23—24	Voie sèche: 23.5—23.6
III : 15—13—11—12	Voie sèche: 3.50—10—10.80
IV : 19 —21—19	
V : 11.5—11—10	

Smaltines grillées

I : 14 —14.5—16	Voie sèche: 10—17
II : 20.5—19.5—21	
III : 21 —17.5—19	

Pyrites aurifères

3.5—3—2.8	Voie sèche: 2.5
24—27—26	25
106 —95—90.5	110

Bo ues cuproargentifères — (dosant 2 à 4⁰/₀₀ d'argent, 30 % environ de cuivre)

20—20—17—18
41—41—45—41

Ces essais présentent une reproductibilité correcte. Prenons par exemple la smaltine I qui nous a servi de base de mise au point de la méthode. Réunissons les valeurs trouvées et notons moyenne, écarts et carrés des écarts. Nous en déduisons l'écart type sur les mesures individuelles et l'écart type sur la moyenne des mesures, suivant le tableau ci-dessous:

Valeur	Ecart ε	ε^2
24	0.1	0.01
22	2.1	4.41
23	1.1	1.21
24	0.1	0.01
25	0.9	0.81
27	2.9	8.41
22	2.1	4.41
24	0.1	0.01
24	0.1	0.01
26	1.9	3.61
241		$\Sigma \varepsilon^2 = 22.90$
moyenne: 24.1		

Ecart type sur les mesures individuelles $s = \sqrt{\frac{\Sigma \varepsilon^2}{n-1}}$ où $s = 1.59$

Ecart type sur la moyenne des mesures: $s' = \frac{s}{\sqrt{n}}$ où $s' = 0.50$

On peut donc admettre qu'avec une probabilité de 95%, on obtienne un intervalle de confiance de ± 1.1 pour 10 mesures.

III — Additions d'or sur les minerais

Nous avons également comparé des analyses de minerai effectuées directement, puis avec addition d'une quantité connue d'or (à partir d'une solution étalon).

La moyenne des résultats sur la smaltine citée ci-dessus donnait 24 μg pour une prise d'essai correspondant à 1 g. Nous avons ajouté avant attaque une quantité d'or telle qu'en effectuant la colorimétrie sur une prise d'essai moitié, nous retrouvions 12 μg venant de la smaltine, 12 μg venant de l'addition.

Les quatre essais opérés ont donné des chiffres allant de 10 à 13 μg ce qui, compte tenu de l'addition des erreurs, reste correct.

Durée d'une analyse

Un opérateur habitué au dosage peut dans une seule journée réaliser une analyse complète, en l'effectuant en quatre ou cinq exemplaires.

Conclusion

Nous pensons que la méthode proposée, facile à exécuter dans tous les laboratoires et par tout chimiste, pourrait servir avec avantage aussi bien pour le contrôle de laboratoire que pour les échanges commerciaux de minerais pauvres. L'expérience nous a montré que les écarts entre analyses effectuées par voie sèche par différents laboratoires étaient au moins aussi importants sur la même échantillon.

Il est de plus à remarquer que, sur le même principe, par la dithizone et la paradiméthylaminobenzylidènerhodanine, il est possible de doser, en même temps et sur la même prise d'essai, l'argent dans le minerai.

* * *

Texte détaillé de la méthode proposée

Objet et domaine d'application

Cette méthode est destinée au dosage de l'or dans les minerais dosant moins de 1⁰/₀₀ de cet élément. Elle convient en particulier aux smaltines.

Principe

Attaque sulfonitrique du minerai

Dosage sur l'insoluble contenant l'or à l'état métallique par une attaque à l'eau régale de cet insoluble suivie d'une extraction à la dithizone, puis d'une colorimétrie de l'extrait minéralisé et remis en solution à l'aide de la paradiméthylaminobenzylidènerhodanine.

Appareillage :

- Appareillage courant de laboratoire et notamment:
- Ampoules à décantation de 125 ml
 - Capsules de quartz de 50—60 mm de diamètre (contenance minima 20 ml)
 - Entonnoirs à plaque filtrante de diamètre 40 mm et porosité 4
 - Epiradiateurs
 - Bain de sable, ou mieux, plaque chauffante, réglables avec précision
 - Spectrophotocolorimètre (longueur d'onde de 500 m μ)
 - Agitateur mécanique à mouvement alternatif (cet appareil n'est pas indispensable)

Réactifs :

- 1 — Acide nitrique D = 1.38
- 2 — „ chlorhydrique D = 1.19
- 3 — „ sulfurique d = 1.84
- 4 — Solution de dithizone à 0.001% dans le chloroforme (cette solution doit être préparée le jour même du dosage et le degré de pureté du produit rend souvent une purification nécessaire — voir annexe)
- 5 — Solution de paradiméthylaminobenzylidènerhodanine à 100 mg/litre dans l'alcool éthylique à 95°. Cette solution doit être agitée et filtrée car il y a généralement quelques impuretés insolubles. On peut la conserver deux ou trois jours.
- 6 — Solution de chlorure de sodium à 10% dans l'eau.
- 7 — Eau oxygénée chimiquement pure à 110 volumes.
- 8 — Solution étalon à 200 mg/litre d'or. Cette solution obtenue par attaque de 20 mg d'or par 2—3 ml d'eau régale (2 HCl, 1 HNO₃ en volume) pour 100 ml, reste stable au moins une quinzaine de jours.
- 9 — Solution étalon à 5 mg/l d'or obtenue par dilution de la précédente. Cette dernière solution, peu stable, doit être faite le jour du dosage.

Mode opératoire :**Prise d'essai :**

Peser le minerai porphyrisé au préalable au mortier d'agate et séché à 100—110° à l'étuve:

Minerais de teneur inférieure à 10 ppm	10—20 g
Minerais de teneur supérieure à 10 ppm	5 g

1^{ère} attaque :

Attaquer avec précaution, la prise d'essai dans un erlenmeyer de 250 ml, à large ouverture, recouvert d'un verre de montre, en agitant avec soin par:

- 25 ml d'eau
- 20 ml d'acide nitrique (1) ajouté par petites portions, puis une fois la réaction calmée:
- 5 ml d'acide sulfurique (3)

(Pour une pesée plus importante, prendre les quantités de réactifs proportionnelles et un erlenmeyer de plus grand volume).

Chauffer fortement sur plaque chauffante, ou mieux sur épiradiateur retourné muni d'une toile métallique amiantée en agitant fréquemment.

Retirer le verre de montre après départ de la plus grande partie des vapeurs nitreuses, et laisser encore 5 mn après apparition de fortes fumées blanches.

Laisser refroidir — Recommencer une attaque identique.
Laisser refroidir, diluer à 100 ml environ, faire bouillir 5 minutes.

Filtration :

On filtre à chaud sous vide en se servant d'un vase à vide avec couvercle rodé, sur un entonnoir à plaque filtrante de diamètre 40 mm et de porosité 4, le filtrat étant recueilli dans un erlenmeyer (ce dernier filtrat servirait éventuellement au dosage de l'argent).

On lave 3 ou 4 fois à l'eau chaude par décantation.

On détache alors avec un agitateur la matière se trouvant sur l'entonnoir à plaque filtrante et on la fait passer à l'aide d'acide chlorhydrique (2) dans l'erlenmeyer d'attaque. L'acide chlorhydrique employé doit être mesuré (3—4 ml).

2ème attaque :

On ajoute alors en acide nitrique (1), la moitié du volume d'acide chlorhydrique employé, 1 ml de la solution de chlorure de sodium (6) et on place l'erlenmeyer recouvert d'un verre de montre sur la plaque chauffante réglée vers 150—160°.

On laisse chauffer une dizaine de minutes (on dissout ainsi l'or du minerai).

On filtre alors sur le même entonnoir à plaque filtrante, à chaud, au-dessus d'une capsule de quartz. On lave 3 fois avec 1 ml d'acide chlorhydrique (2) et 0.5 ml d'acide nitrique (1).

On porte la capsule contenant la solution d'or, munie d'un verre de montre, sur la plaque chauffante réglée à la même température. On retire le verre de montre à cessation de formation de bulles, puis on va à sec.

On reprend par 2 ml d'acide chlorhydrique (2) et on va de nouveau à sec.

On reprend par 10 ml environ d'eau et 1 ml d'acide chlorhydrique (2) et on laisse environ 10 minutes sur la plaque.

On fait alors passer dans une fiole jaugée de 100 ml, refroidit, amène au trait de jauge, homogénéise. Il peut rester un léger trouble qui ne gêne pas.

On procède *immédiatement* à l'extraction. (Les solutions sont peu stables).

Extraction

On prend un volume de solution correspondant à 15—25 μg d'or que l'on place dans une ampoule à décanter, munie d'un bouchon de liège, dans laquelle on a mis le volume d'eau nécessaire pour avoir 50 ml en tout; on ajoute si c'est nécessaire, de l'acide chlorhydrique (2) pour avoir, compte tenu de l'acide ajouté dans la capsule, 0.2 ml dans l'ampoule.

On homogénéise et ajoute 10 ml de solution de dithizone (4). On agite très fortement pendant 2 mn, on laisse décanter et prélève la phase chloroformique dans une capsule de quartz dans laquelle on a versé au préalable 0.5 ml de solution de chlorure de sodium (6).

On fait une seconde extraction avec 5 ml de solution (4) dans les mêmes conditions.

L'échelle d'étalonnage s'obtiendra sur la solution primitive, l'or une fois extrait. Par exemple, si l'on a fait l'essai en double, on ajoutera 3 ml de solution étalon d'or (9) dans une des ampoules, 5 ml dans l'autre, et on fera deux extractions comme précédemment.

On aura alors les extraits correspondant à deux essais, et aux étalons 15 μ g et 25 μ g.

Traitement des extraits — Colorimétrie :

Porter les capsules de quartz contenant l'or sous épipradiateurs à distance suffisante pour éviter les projections et évaporer à sec (15—20 mm). Laisser encore la capsule 5 mm sous épipradiateur. Ajouter ensuite dans chaque capsule:

- 2 ml d'eau oxygénée (7)
- 0.6 ml d'acide chlorhydrique (2)
- 0.3 ml d'acide nitrique (1)

Recouvrir d'un verre de montre et porter sur la plaque chauffante réglée à 150—160°.

Après cessation de formation de bulles, retirer le verre de montre et aller à sec (Il est inutile de rincer les verres de montre qui ont été balayés par les condensations).

Ajouter 10 ml d'eau environ et 0.6 ml d'acide chlorhydrique (2) et laisser encore 10 mn sur la plaque chauffante.

Laisser refroidir, puis faire passer la solution dans des fioles jaugées de 50 ml que l'on complète aux $\frac{3}{4}$ et agiter.

Verser goutte à goutte exactement 2 ml de solution de paradiméthylaminobenzylidènerhodanine (5). Compléter au trait de jauge et homogénéiser.

Effectuer la colorimétrie à une longueur d'onde $\lambda = 500 \text{ m}\mu$ de préférence dans des cuves larges (50 mm), après 30 mn à 1 heure.

La loi de BEER est suivie et, en portant en abscisse les teneurs en or, en μ g et en ordonnée les densités optiques, on obtient une droite avec les points 0, 15, 25 μ g (Le point 0 s'obtiendra sur une solution d'eau acidulée dans laquelle on verse la même quantité de réactif). On lit sur cette droite l'abscisse correspondant à la densité optique trouvée pour l'essai.

Expression des résultats :

Soit x μg cette abscisse

P le poids du minerai contenu dans la prise d'essai primitive, et amené au volume V en ml

v le volume (en ml) prélevé pour la colorimétrie

$$\text{Teneur du minerai en parties par million} \frac{x}{P} \times \frac{V}{v} .$$

Remarques:

I. Il est avantageux de se servir d'un agitateur mécanique à mouvement alternatif pour extraire. On évite ainsi l'opération fastidieuse de l'agitation manuelle.

II. Lorsque l'on opère sur un minerai de titre inconnu, il est nécessaire de faire un dosage approché pour choisir ensuite un prélèvement convenable pour le dosage. On le fera en comparant, lors de l'extraction à la dithizone, les changements de teinte obtenus par addition par fractions du réactif sur des volumes connus de filtrats à analyser et de solutions étalons.

III. Il est également indispensable de se servir de réactifs parfaitement purs, et notamment chloroforme, paradiméthylaminobenzylidènerhodanine et dithizone (un réactif mauvais se remarque facilement: pas de changement de teinte ou décomposition lors de l'extraction, coloration peu nette de la solution finale). Il est souvent nécessaire de purifier la dithizone, ce réactif étant rarement fourni à l'état pur. (cf. Annexe).

Annexe — Purification de la dithizone

On portera une solution de 50 mg de dithizone dans 50 ml de chloroforme dans une ampoule à décantation de 250 ml. On agite en présence de 50 ml d'ammoniaque environ N/10. La dithizone passe dans la phase aqueuse alcaline; on rejette le chloroforme contenant les impuretés.

On ajoute alors 50 ml d'acide chlorhydrique environ N/5. La dithizone est précipitée. On ajoute de nouveau 50 ml de chloroforme et on agite. On extrait ainsi la dithizone pure.

L'extrait chloroformique est évaporé soit sous vide, soit simplement par un courant d'air comprimé. On met en flacon brun bouché la dithizone pure obtenue.

BIBLIOGRAPHIE

1. SHINAN, M.: *Japan Analyst* **2**, 96 (1953); cité par:
CHARLOT, G., BEZIER, D.: *Analyse quantitative minérale* — 3ème Edition (Masson, Editeur, Paris) 1955.
2. MCBRYDE, W. A., YOE, J. H.: *Anal. Chem.* **20**, 1094 (1948); cité par:
MORRISON, G. H., FREISER, H. — *Solvent extraction in Analytical Chemistry* (John WILEY and Sons, Inc. New York 1957).
3. MCNULTY, B. J., WOOLLARD, L. D.: *Anal. Chim. Acta* **13**, 154 (1955). Cité par:
SANDELL, E. B.: *Colorimetric Determination of traces of Metals* (Interscience publishers, New York—London) 1959.
4. IWANTSCHIEFF, G.: *Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse.* (Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr.); 1958.
5. COTTON, T. N., WOOLF, A. A.: *Anal. Chim. Acta* **22**, 192 (1960).

Determination of Gold in Minerals Poor in Gold

G. THILLIEZ

Summary. A rapid method was evolved by the author for the determination of gold in minerals of low gold content. The suggested procedure consists in three consecutive steps as follows.

The sample of mineral is treated with a mixture of sulphuric and nitric acids (gold is retained in the insoluble residue, this is the first separation). Subsequently, the insoluble portion is subjected to a treatment with aqua regia.

The amount of gold dissolved in this way is extracted in the second step by a chloroform solution of dithizone. On removing the solvent by evaporation, the residue is treated with a mixture of aqua regia and hydrogen peroxide.

The extract obtained in the described way is dissolved in the third step in hydrochloric acid, and the concentration of the gold complex formed with p-dimethyl benzylidene rhodanine is measured by colorimetry.

Определение золота в бедных золотом минералах

Г. ТИЛЛИЕ

Резюме. Автор разработал быстрый метод, состоящий из следующих трех шагов:

Минерал обрабатывают смесью серной и азотной кислот (золото остается в нерастворившейся части; первое отделение). Затем нерастворимую часть обрабатывают царской водой.

Находящееся в результате вышеуказанной операции в растворе золото, автор привлекает дитизонным хлороформным раствором. После испарения растворителя остаток обрабатывает смесью царской воды и перекиси водорода.

Полученный вышеуказанным способом экстракт растворяет в соляной кислоте и концентрацию образованного с п-диметилбензилиден-родамином комплекса измеряет колориметрически.

G. THILLIEZ; 95, rue Danton, Levallois-Perret (Seine), France.

ЭКСТРАКЦИЯ ХЕЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА

Ю. А. ЗОЛОТОВ

(Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского Академии наук
СССР, Москва)

Поступило 29. мая 1961*

Известно, что выбору органического растворителя при экстракции хелатных соединений большого внимания не уделяется. Нередко считают, что для извлечения хелатов пригодны почти любые не смешивающиеся с водой органические растворители. Природа растворителя, если и учитывается, то лишь с точки зрения растворимости используемого органического реагента. Для экстракции хелатов, образуемых данным реагентом с различными элементами, используется, как правило, один-два растворителя, в которых хорошо растворим реагент. Так, оксихинолинаты и нитрозо-нафтолаты экстрагируют главным образом хлороформом, теноилтрифторацетонаты — бензолом, дитизонаты — четыреххлористым углеродом или хлороформом и т. д. Между тем, можно показать, что учет одной лишь растворимости реагента в органическом растворителе недостаточен для понимания влияния природы растворителя на экстракцию. Большое значение имеют свойства иона металла — центрального атома хелатного соединения. В настоящей работе вопрос о влиянии природы растворителя рассмотрен с точки зрения координационной насыщенности или ненасыщенности центрального атома.

Была изучена экстракция ацетилацетонатов кобальта, нептуния(V) и железа(III), оксихинолинов нептуния(V) и вольфрама, 1-нитрозо-2-нафталатов урана(VI) и нептуния(V), теноилтрифторацетонатов нептуния(V), кобальта, церия(III) и некоторых других хелатов. Исследовались растворители, принадлежащие к различным классам органических соединений. Для каждого растворителя изучалась зависимость экстракции (в процентах или коэффициентах распределения) от pH водной фазы.

Полученные данные показали, что в отношении влияния природы растворителя хелаты делятся на две группы. Экстракция хелатов первой группы довольно сильно зависит от природы растворителя; эти хелаты, как правило, лучше экстрагируются полярными кислородсодержащими растворителями, особенно спиртами, и значительно хуже — малополярными бескислородными растворителями типа углеводородов или их галоидозамещенных. Зависимость экстракции от природы растворителя в ряде случаев

* Доклад на Конгрессе по аналитической химии в Буданешт (апреля 1961).

оказывается очень значительной — некоторые хелаты полностью экстрагируются одними растворителями и совсем не экстрагируются другими. Хелатные соединения второй группы экстрагируются растворителями различной природы — как активными кислородсодержащими, так и бескислородными малополярными, а в некоторых случаях даже лучше — бескислородными растворителями.

Приведем примеры экстракции хелатов первой группы.

На табл. I приведены данные о влиянии природы растворителя на экстракцию 1-нитрозо-2-нафтолатов уранила и нептуния(V). Исходная концентрация урана в водной фазе равнялась $6.6 \cdot 10^{-4}$ М, нептуний использовался в индикаторных количествах в виде Np^{239} . Лучше всего экстрагируют нитрозо-нафтолаты спирты и кетоны, значительно хуже — простые эфиры, углеводороды и их галоидозамещенные.

Таблица № I

Экстракция 1-нитрозо-2-нафтолатов U(VI) и Np(V) различными растворителями. Концентрация урана $6.6 \cdot 10^{-4}$ М; нептуний в индикаторных количествах. Сравнение производилось при pH 5.3 (U) и 9.3 (Np)

Растворитель	Процент экстракции	
	U(VI)	Np(V)
н-Бутиловый спирт	100	89
Изоамиловый спирт	100	86
Метилэтилкетон	—	62
Этилацетат	100	—
Амилацетат	92	22
Диэтиловый эфир	90	5
Хлороформ	85	17*
Бензол	81	3

* О поведении хлороформа см. в тексте.

Известно, что ацетилацетонаты двухвалентных кобальта и никеля не экстрагируются хлороформом и самим ацетилацетоном [1, 2]. На этом основаны методы отделения железа и других элементов от кобальта и никеля. Другие растворители как будто бы не изучались. Мы провели опыты по экстракции ацетилацетоната Co(II) изобутиловым спиртом и циклогексаном и нашли, что изобутиловым спиртом кобальт экстрагируется на 50-60% за одну экстракцию (pH 8.1—8.4). Эти эксперименты были проведены при помощи изотопа Co^{60} (концентрация кобальта $6.8 \cdot 10^{-6}$ М, ацетилацетона 0.1 М).

В табл. II представлены данные по экстракции теноилтрифторацетоната кобальт(II) (Co^{60} с носителем). Имеются литературные данные о том что бензольным раствором ТТА Co экстрагируется плохо [3]. Наши дан-

ные подтверждают это и одновременно показывают, что Со хорошо экстрагируется, если вместо бензола использовать изобутиловый спирт или метилэтилкетон. (концентрация Со $6.8 \cdot 10^{-6}$ М, концентрация ТТА—00.1 М.)

Таблица № II

Экстракция теноилтрифторацетоната кобальта (II) (Co^{60} с носителем) различными растворителями. Указан исходный pH

Растворитель	Процент экстракции		
	pH 7.6	pH 8.8	pH 9.3
Изобутиловый спирт	99,0	97,1	89,2
Метилэтилкетон	98,5	97,3	95,5
Бензол	44,5	66,2	11,7

Детальнее изучалось влияние природы растворителя на экстракцию теноилтрифторацетоната нептуния(V). Нептуний использовался в индикаторных количествах, концентрация ТТА в органических растворителях составляла 0.01 М. Результаты приведены на рис. 1 и 2. Лучшими растворителями для теноилтрифторацетоната являются спирты — изобутиловый,

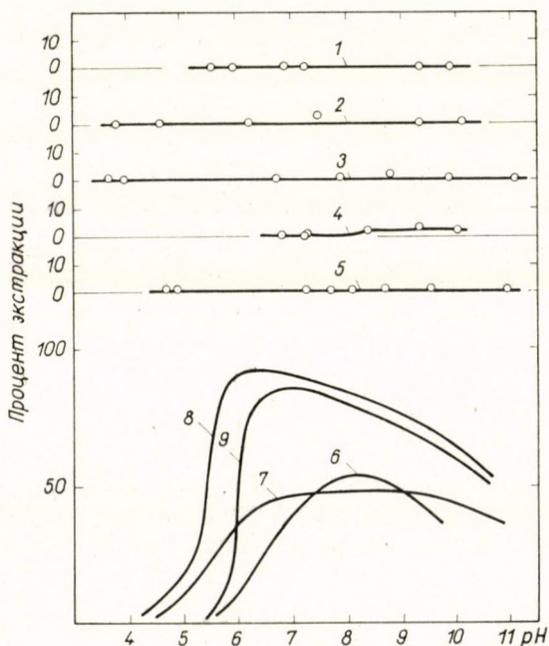


Рис 1. Экстракция теноилтрифторацетоната нептуния(V) различными растворителями 1 — н-гептан; 2 — хлороформ; 3 — дихлорэтан; 4 — нитробензол; 5 — диизопропиловый эфир; 6 — этилацетат; 7 — метилэтилкетон; 8 — н-бутиловый спирт; 9 — изоамиловый спирт

н. бутиловый, изоамиловый и гексиловый. Кетоны (циклогексанон и метилэтилкетон) тоже экстрагируют нептуний, но хуже спиртов. Примерно так же, как и кетоны, или несколько слабее, экстрагируют нептуний сложные эфиры — этилацетат и амилацетат. Простые эфиры (диизопропиловый эфир), галоидозамещенные углеводороды (дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод) и углеводороды (бензол, гептан) не экстрагируют нептуний.

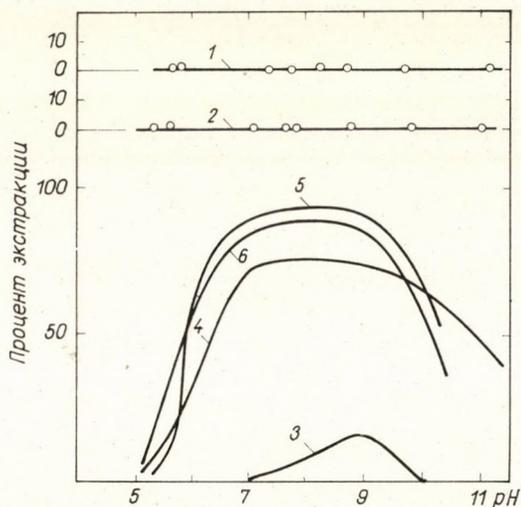


Рис. 2. Экстракция теноилтрифторацетоната нептуния(V) различными растворителями 1 — бензол; 2 — четыреххлористый углерод; 3 — амилацетат; 4 — циклогексанон; 5 — изобутиловый спирт; 6 — гексиловый спирт

Примерно такой же характер зависимости экстракции от природы растворителя наблюдался также в случае оксихинолината, купферроната и ацетилацетоната пятивалентного нептуния.

В ряде опытов обращало на себя внимание поведение хлороформа. Неочищенный перед экстракцией хлороформ иногда заметно экстрагировал некоторые хелатные соединения нептуния. Это можно было приписать действию этилового спирта, который, как известно, всегда содержится в хлороформе в качестве стабилизатора. Шестикратная промывка хлороформа водой с последующей перегонкой (такая обработка обеспечивает очистку от спирта) приводила к тому, что нептуний уже не экстрагировался хлороформом. Опыты с искусственно приготовленными растворами спирта в хлороформе показали, что экстракция действительно зависит от присутствия спирта. При увеличении процентного содержания спирта коэффициент распределения резко возрастает.

Приведем примеры экстрагирования хелатов второй группы.

Ацетилацетонат железа(III) одинаково хорошо экстрагируется спиртами и бензолом. Теноилтрифторацетонат церия(III) (Ce^{144} с носителем) почти одинаково полно экстрагируется изобутиловым спиртом, циклогексаном и бензолом. Экстракция комплексов лантанидов с ТТА бензольным раствором реагента и ранее освещалась в литературе [4, 5]. Ацетилацетонат церия(III) экстрагируется изобутиловым спиртом, бензолом и метилэтилкетонном.

Теоретические соображения о зависимости экстракции хелатов от координационного числа центрального атома, высказанные в работе [6], позволяют объяснить полученные данные.

В зависимости от соотношения валентности и координационного числа (к. ч.) центрального атома хелатные соединения могут быть разделены на координационно насыщенные и координационно ненасыщенные [6]. Если к. ч. центрального атома не превышает его удвоенную валентность*, то хелатное соединение не имеет свободных координационных мест, центральный атом полностью экранирован лигандами (координационно насыщенные хелаты); если к. ч. центрального атома больше удвоенной валентности, то у хелата остаются свободные координационные места, которые в общем случае оказываются занятыми молекулами воды (координационно ненасыщенные хелаты). При этом имеется в виду, что реагент является бидентатным.

Гидратированные координационно ненасыщенные хелаты экстрагируются обычно плохо. Чтобы сделать экстракцию эффективной, нужно вытеснить воду (или «блокировать» ее) молекулами какого-либо органophilного вещества. Такими молекулами могут быть, в частности, молекулы органического растворителя; «активные», способные к координации растворители (главным образом кислородсодержание) легче вытесняют воду и экстрагируют координационно ненасыщенные хелаты лучше, чем «малоактивные» бескислородные растворители. Координационно насыщенные хелаты способны экстрагироваться растворителями весьма различной природы, в том числе и «неактивными», например углеводородами или их галоидозамещенными.

Легко видеть, что те изученные нами хелаты, для экстракции которых характерно значительное влияние природы растворителя, принадлежат к координационно ненасыщенным. В самом деле, нептуний (V) образует в водных растворах катион NpO_2^+ , который, как предполагается [7], имеет к. ч. 6 и может, следовательно, давать координационно ненасыщенные хелаты. Для уранил-иона также можно считать доказанным к. ч. 6 [8]. К. ч. 6 характерно ряде случаев и для кобальта(II) [9]. Напротив, лантаниды образуют, видимо, координационно насыщенные хелаты (к. ч. 6); к коорди-

* В ряде случаев комплексобразователем может быть сложный катион, например UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} . Соответственно, речь тогда будет идти не о валентности, а о заряде иона. Это же замечание относится и к работе [6].

национно насыщенным относится, очевидно, и ацетилацетонат железа(III). Эти хелаты экстрагируются растворителями различной природы, в том числе бензолом. Видимо, распространенная точка зрения о том, что природа растворителя не играет существенной роли при экстракции хелатных соединений, оказывается справедливой лишь по отношению к именно этой группе хелатов.

Для того, чтобы обеспечить экстракцию координационно ненасыщенных хелатов, не обязательно использовать чистый активный растворитель, способный к координации или связывающий воду. Этот растворитель можно вводить в качестве добавки к инертному растворителю, например бензолу, причем для этого пригодны и такие растворители, которые в чистом виде для экстракции не применяются, например этиловый спирт, диоксан, ацетон, а также первичные амины. Опыты с хлороформом, содержащим спирт, являются примером этого.

В ряде случаев, при наличии избытка реагента, координационная ненасыщенность центрального атома может быть удовлетворена присоединением дополнительных молекул реагента, как нейтральных (образование соединений типа, например, $M^{(n)}R_2 \cdot 2HR$), так и диссоциированных (образование, например, $M^{(n)}R_3^-$). При использовании полидентатных реагентов свободные координационные места центрального атома занимают атомами-донорами, находящимися в молекуле реагента. Во всех последних случаях хелаты могут экстрагироваться и неактивными бескислородными растворителями, например CCl_4 , C_6H_6 и другими. Так, дитизонаты ряда ионов, способных давать с бидентатными реагентами координационно ненасыщенные хелаты, экстрагируются CCl_4 . В литературе описано тридентатное производное 8-оксихинолина, которое позволяет экстрагировать кальций хлороформом без добавки первичных аминов, способствующих экстракции простого оксихинолината [10].

Для использования изложенных представлений необходимо знать, какие ионы способны проявлять в хелатах (с бидентатными реагентами) координационную ненасыщенность. При обсуждении этого вопроса нельзя не учитывать того, что координационное число иона в различных его соединениях не остается постоянным. Природа атомов-доноров, с которыми соединяется ион, и тип образующего соединения могут оказывать влияние на координационное число. Координационную ненасыщенность могут по-видимому, проявлять хелатные соединения Li , Tl^+ , NpO_2^+ и его аналогов и почти всех двузарядных катионов, в особенности щелочноземельных элементов, а также Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} и его аналогов. Координационно насыщенными обычно являются хелаты четырехвалентных элементов и, видимо, трехвалентных.

В литературе найден ряд примеров, которые также, как и результаты наших экспериментов, подтверждают высказанные соображения. Приведем

некоторые из них. Уранил-ион извлекается преимущественно растворителями с гидрофобной группой; это относится, например, к комплексу с ТТА [11]. Салицилатный комплекс уранила экстрагируется метилизобутилкетонном, но не экстрагируется хлороформом [12]. Оксихинолинаты Mg, Ca и Sr не экстрагируются хлороформом; если же к хлороформу добавить немного бутилцеллосольва, экстракция улучшается [13]. Оксихинолилат бериллия значительно лучше экстрагируется метилизобутилкетонном, чем хлороформом [14]. CCl_2 стронция с перфтороотановой кислотой извлекается изопропиловым спиртом или метилизобутилкетонном, но не экстрагируется хелатное соединение [15]. С другой стороны, оксихинолилат алюминия (координационно насыщенный хелат) экстрагируется бензолом, хлороформом, четыреххлористым углеродом, петролевым эфиром, изоамиловым спиртом и бутилацетатом, причем, видимо, лучше всего — четыреххлористым углеродом [16]. Некоторые комплексы U(IV) (к. ч. 8) с β -дикетонами прекрасно растворимы в четыреххлористом углероде, бензоле и даже в сероуглероде, но лишь слабо — в эфире и спирте [17].

Можно обратить внимание на возможность отделения координационно насыщенных хелатных соединений от координационно ненасыщенных. По существу мы имеем дело с новым фактором избирательности, основанным на выборе органического растворителя. Схема разделения пары катионов, один из которых дает с данным реагентом координационно насыщенное, а второй — ненасыщенные хелатные соединения, состоит в том, что раствором реагента в неактивном растворителе, например бензоле, экстрагируется при соответствующем pH координационно насыщенный хелат. При этом ненасыщенное хелатное соединение может в ряде случаев совсем не экстрагироваться. Затем, иногда при том же значении pH, раствором реагента в активном растворителе, например бутиловом спирте, экстрагируется, если это нужно, координационно ненасыщенный хелат. Мы показали возможность разделения Np(V) и лантанидов путем экстракции теноилтрифторацетонатов. Области pH экстракции Np(V) и, например, Ce(III) одинаковы, разделить их, изменяя pH, невозможно. Оба теноилтрифторацетоната хорошо экстрагируются изобутиловым спиртом, бензолом же экстрагируется только церий. Для опытов по разделению был использован прометий-147. При pH 8 0.01 M раствором ТТА в бензоле экстрагируется Pm¹⁴⁷, нептуний-239 затем экстрагируется при том же pH раствором ТТА в изобутиловом спирте. Радиохимический анализ показал, что разделение хорошее. Мы изучаем возможности разделения пар Ba¹⁴⁰ — La¹⁴⁰, Sr⁹⁰ — Y⁹⁰, Np(V) — Pu(IV) и других.

Автор выражает благодарность И. П. Алимарину за ценные советы и дискуссию и Г. А. Игнатъевой за помощь в проведении экспериментов.

РЕЗЮМЕ

Изучена экстракция теноилтрифторацетонатов Np(V), Co(II) и Ce(III), ацетилацетонатов Co(II) и Fe(III) и ряда других хелатных соединений в зависимости от природы органического растворителя. Показано, что Np(V) и Co(II) хорошо экстрагируются растворами ТТА, например, в изобутиловом спирте. Ацетилацетонат кобальта экстрагируется изобутиловым спиртом.

Показано, что координационно ненасыщенные хелатные соединения (координационное число центрального атома больше его удвоенной валентности, реагент бидентатный), как правило, лучше экстрагируются активными кислородсодержащими растворителями, особенно спиртами, и хуже извлекаются простыми эфирами, углеводородами и их галоидозамещенными. Координационно насыщенные хелаты могут, видимо, экстрагироваться растворителями весьма различной природы, в том числе малополярными бескислородными растворителями, например, галоидозамещенными углеводородами. Обращено внимание на возможность разделения координационно насыщенных и координационно ненасыщенных хелатных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моррисон, Дж., Фрейзер, Г.: Экстракция в аналитической химии. (Пер. с англ.) (Госхимиздат, Ленинград) 1960.
2. ТАБУШИ, М.: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **37**, 232, 252 (1959).
3. МАЈУМДАР, С. К., ДЕ, А. К.: Z. anal. Chem. **177**, 97 (1960).
4. KEENAN, T. K., SUTTLE, J. F.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 2184 (1954).
5. Хайд, Э. К.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Том 7. Ядерная химия и действие излучений. Женева, 8—20 августа 1955 г.
6. Золотов, Ю. А., Алимарин, И. П.: Докл. АН СССР **136**, 603 (1961).
7. KRAUS, K. A., NELSON, F., JOHNSON, G. L.: J. Am. Chem. Soc. **71**, 2510 (1949).
8. Липилина, И. И.: Уранил и его соединения (Изд. АН СССР, Москва), 1959.
9. Порай-Кошиц, М. А.: Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений кобальта и никеля, 10—13 октября 1960. Тезисы докладов. Кишинев, 1960, стр. 54.
10. UMLAND, F., MECKENSTOCK, K.-U.: Angew. Chem. **71**, 373 (1959).
11. DYRSSEN, D.: Svensk Kem. Tidskr. **68**, 212 (1956).
12. НОК—BERNSTROM, B.: Svensk Kem. Tidskr. **68**, 34 (1956).
13. LUKE, C. L.: Anal. Chem. **28**, 1443 (1956).
14. ГОТО, Н., КАКИТА, Y.: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. **80**, 1448 (1959).
15. DYRSSEN, D.: J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 291 (1958).
16. Райнес, М. М., Ларионов, Ю. А.: Зав. лаб. **14**, 1000 (1948).
17. SACCONI, L. GIANNONI, G.: J. Chem. Soc. **1954**, 2368.

Extraktion von Chelatverbindungen und die Koordinationszahl des Zentralatom

J. A. SOLOTOW

Zusammenfassung. Bei der Untersuchung der Extraktion von Np(V), Co(II) und Ce(III) aus einer Thenoyltrifluoracetat-Lösung, ferner von Co(II) und Fe(III), aus einer Acetylacetonat-Lösung und einer Reihe anderer Chelatverbindungen erwies sich ein Zusammenhang mit der Natur der organischen Lösungsmittel. Es wurde festgestellt, daß Np(V) und Co(II) aus einer Thenoyltrifluoracetat-Lösung sehr gut mit z. B. Isobutanol extrahiert werden können. Auch das Kobaltacetylacetonat konnte mit Isobutanol extrahiert werden.

Es wurde gezeigt, daß prinzipiell die ungesättigten koordinierten Chelatverbindungen (wobei die Koordinationszahl weit über die Doppelte der Valenz war, bei einem bidentaten Reagens) mit aktiven Sauerstoff enthaltenden Lösungsmitteln, besonders mit Alkoholen besser extrahiert werden können, während einfache Äther, Kohlenwasserstoffe und deren Halogen-derivate zur Extraktion weniger geeignet sind. Die koordinierte gesättigte Chelate können offenbar durch Lösungsmittel verschiedener Natur extrahiert werden, ausser anderen mit apolaren, sauerstofffreien Lösungsmitteln, z. B. halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen. Die Möglichkeit einer Trennung der gesättigten und ungesättigten Koordinationsverbindungen wurde auch untersucht.

Extraction of Chelate Compounds and the Coordination Number of the Central Atom

Y. A. ZOLOTOV

Summary. The investigation of the extraction of Np(V), Co(II) and Ce(III) thenoyltrifluoroacetates, of Co(II) and Fe(III), acetylacetonates and a series of other chelate compounds showed a correlation with the nature of the organic solvents. It was proved that Np(V) and Co(II) can readily be extracted as thenoyl trifluoroacetates *e. g.* with isobutyl isobutanol. Also the acetylacetonate of cobalt can be extracted with isobutanol.

It was found that the coordinatively unsaturated chelate compounds (the coordination number of the central atom ranged much over the double of the valence, with bidentate reagent) can be extracted better, in principle, by solvents containing active oxygen, particularly by alcohols, and can be extracted more difficultly with simple ethers, hydrocarbons and their haloid derivatives. Coordinatively saturated chelates can be apparently extracted by solvents of different nature, among them apolar solvents containing no oxygen, *e. g.* haloidsubstituted hydrocarbons. Attention was paid to the possibility of separating coordinatively saturated compounds from unsaturated ones.

YURIY A. ZOLOTOV; Vorobevskoye Chausse 47a, Moskva, USSR

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ М- И П-КРЕЗОЛОВ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

В. ВОРОБЬЕВ

(Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов,
Братислава)

Поступило 31. мая 1961*

Количественное определение фенола и о-крезола путем хроматографии на бумаге разработал Худечек [1], который использует для разделения фенолов распределительную хроматографию в системе водациклогексан и для их количественного определения зависимость площадей пятен на концентрации фенолов. Мы определили что этот метод возможно применить тоже для м- и п-крезолов если они не присутствуют совместно. У м- и п-крезолов в этой системе распределительной хроматографий, и во всех остальных известных системах, очень близкие, в практике одинаковые значения

Эти крезолы можно отличить только по окраске при обнаруживании некоторыми реактивами, например диазотированной сульфаниловой кислотой, с которой м-крезол дает оранжевую окраску а п-крезол краснофиолетовую. Если оба крезола присутствуют совместно, то возникает одно пятно и его окраска зависит от соотношения изомеров. Мы наблюдали что окраска пятен в этих случаях не равномерна в том смысле, что пятно в середине более оранжевое и на краях наоборот более фиолетовое. Из этого наблюдения мы сделали вывод что м- и п-крезолы не образуют на хроматограмме однородную смесь, но м-крезол сосредоточивается в середине пятна и п-крезол на окраинах. Мы пробовали использовать это наблюдение для разработки метода количественного определения м-крезола в присутствии п-крезола.

Разработка метода

Мы хроматографировали смеси м- и п-крезолов в разных соотношениях чтобы было возможно определить влияние концентраций п-крезола на величину площадей пятен целого диапазона концентраций м-крезола. Для обнаружения м-крезола мы использовали реактив Джибса (2,6-дибромхинонхлоримин), с которым мета-крезол дает синюю окраску и п-крезол не окрашивается. Измерением площадей пятен чистого м-крезола и сравнением с площадями пятен м-крезола в смеси крезолов мы установили что п-крезол не влияет на величину площадей м-крезола т. е. что этим способом

* Доклад на Конгрессе по аналитической химии в будапеште (апреля 1961).

возможно количественно определить м-крезол в присутствии п-крезола. Полученные результаты в таблице № I.

Таблица I

Определение м-крезола в присутствии п-крезола

Придано		Обнаружено м-крезол	Придано		Обнаружено м-крезол
м-крезол	п-крезол		м-крезол	п-крезол	
мг	мг	мг	мг	мг	мг
1,0	9,0	1,3 1,6	2,0	18,0	2,4 1,5
3,0	7,0	2,9 4,0	4,0	16,0	7,0 6,2
5,0	5,0	5,1 5,7	10,0	10,0	8,5 10,8
7,0	3,0	6,1 7,5	14,0	6,0	16,3 14,2
9,0	1,0	8,9 8,8	18,0	2,0	19,5 17,0

п-Крезол в присутствии м-крезола подобным способом определить нельзя, но можно было предположить что смесь обоих крезолов будет давать пятна, площади которых будут пропорциональны сумме концентраций обоих крезолов. Эту предпосылку мы проверили второй серией опытов, при которой мы наносили смеси м- и п-крезолов разных концентраций. Сравнением площадей пятен смеси крезолов с пятнами чистого м- и п-крезола после обнаружения диазотированной сульфаниловой кислотой мы определили что нет существенной разницы в площади пятен чистых крезолов и их смесей. Мы выбрали для определения суммы крезолов п-крезол потому что его пятна более интенсивно окрашены и также потому что в большинстве случаев применения разработанного метода, как например при анализах

Таблица № II

Определение суммы м- и п-крезолов

Придано			Обнаружено сумма	Придано			Обнаружено сумма
м-	п-	сумма		м-	п-	сумма	
мг	мг	мг	мг	мг	мг	мг	
9.0	1.0	10.0	8.6 10.6	18	2	20.0	23.0 21.1
7.0	3.0	10.0	8.4 8.6	16	4	20.0	19.7 17.5
5.0	5.0	10.0	8.6 10.4	10	10	20.0	19.2 17.5
3.0	7.0	10.0	8.9 10.0	4	16	20.0	20.0 17.8
1.0	9.0	10.0	10.1 10.7	2	18	20.0	20.0 18.6

крезолов в угольных дегтях или в присутствии их производных при конденсации с формальдегидом, составляет п-крезол большую часть. Результаты определения суммы крезолов полученные сравнением с площадями пятен п-крезола в таблице № II.

Техника хроматографии

Технику хроматографирования мы приняли в основном от Худечка [1], но сделали некоторые нужные изменения, которые позволяют применить определение для больших серий анализов проб с широким диапазоном концентрации и отношений крезолов. Мы приняли хроматографирование между стеклянными пластиками, потому что эта техника лучше всех устраняет летучесть крезолов при продвижении фазы. Не приняли мы способ увлажнения бумаг насыщением водяным паром при комнатной температуре, так как оно длительное, не надежное и не позволяет применить бумагу с большим количеством мест для нанесения проб. Лучший способ увлажнения бумаг, который обеспечивает оптимальный и равномерный состав воды в хроматографической бумаге заключается в макании бумаг в дистиллированную воду и их подсушке на воздухе. Ход сушки и оптимальный состав воды в бумаге мы наблюдали измерением электрической проводимости бумаги между латунными электродами при помощи чехословацкого прибора «кондуктоскопа». Из хроматографических бумаг лучше всех себя оправдал ватман № 3, который при сушке сохраняет самую равномерную влажность.

Ход определения

Бумага величиной 18 на 28 см погружается в воду, избыточная вода отсасывается фильтровальной бумагой и увлажненная хроматографическая бумага подвергается в подвешенном состоянии сушке на воздухе. В определенных интервалах времени измеряется значение сопротивления в разных местах бумаги. При среднем значении сопротивления около 10 к Ω наносятся (той же микропипеткой величиной 1 μ л) одинаковые объемы четырех спиртовых растворов определяемого крезола (разные концентрации 0.1—2%) и четырех растворов проб. После нанесения растворов снова проверяется влажность бумаги, бумага сейчас-же вкладывается между стеклянные пластинки и проявляется подвижной фазой циклогексан-хлороформ-этиловый спирт в отношении 9 + 1 + 0.2. В случае отсутствия фенолов с близкими значениями R_F выгодно применить фазу с повышенным отношением хлороформа к циклогексану (5 + 5) при том же отношении этилового спирта, потому что в этой фазе повышены значения R_F и получаются достаточно великие пятна за более короткий срок. м-Крезол обнаруживается опрыски-

ванием реактивом Джибса (сперва 1%-ным раствором 2,6-дибромхинонхороримида в 96%-ном этиловом спирте а потом 5%-ным спиртовым раствором едкого кали). Сума крезолов обнаруживается реактивом Паули т. е. сперва опрыскиванием диазотированной сульфаниловой кислотой (5 частей 0.3%-ного раствора сульфаниловой кислоты в 8%-ной соляной кислоте и 1.5 части 1%-ного нитрита натрия в воде) а потом 20%-ным раствором соды. После опрыскивания пятна очерчиваются карандашом и площади пятен измеряются планиметрически. Калибровочная прямая получается отложением значений пятен против концентрацию крезолов на полулогарифмической бумаге. Рекомендуется выполнить не менее пяти определений.

Оценка метода

Точность отдельных определений не высока из за отклонений в влажности бумаг, в опрыскиваний, очерчиваний и подобное, но среднее значение нескольких определений дает удовлетворительные результаты. Выгоды определения заключаются в том, что оно не длительное, сравнительно простое и что его возможно применить для определения крезолов в сложных смесях фенолов и их продуктов. Мы с успехом применили разработанный метод для количественного определения свободных крезолов в продуктах конденсации смеси крезолов с формальдегидом, в которых все известные методы оказались безуспешными.

Ценным выводом разработанного метода то, что указывает возможность определять и такие соединения, которые нельзя разделить хроматографией на бумаге но возможно различить при их обнаруживании.

РЕЗЮМЕ

Разработан метод совместного определения м- и п-крезола без разделения при хроматографировании. Принцип метода заключается в обнаруживании м-крезола реактивом Джибса, с которым п-крезол не окрашивается. Обнаружено что п-крезол не влияет на величину пятен м-крезола. Сумма крезолов определяется сравнением площадей пятен смесей обнаруженных диазотированной сульфаниловой кислотой с пятнами п-крезола.

ЛИТЕРАТУРА

1. HUDEEČK, S., BERANOVÁ, D.: Chemické listy **50**, 1456 (1956).

Papierchromatographische Bestimmung vom m- und p-Kresol nebeneinander

V. VOROBYOV

Zusammenfassung. Es wurde eine Methode zur Bestimmung von m- und p-Kresol nebeneinander ohne ihrer Trennung am Papier ausgearbeitet.

Das Prinzip dieser Methode beruht auf dem Nachweis von m-Kresol durch das Gibbs-Reagens, mit welchem das p-Kresol keine Verfärbung aufweist. Es wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von p-Kresol die Fleckenflächen des m-Kresols nicht beeinflusst. Die Summe der Kresole wird durch den Vergleich der Fleckenfläche der Gemische mit denen des p-Kresols nach dem Nachweis mit diazotierter Sulfanilsäure bestimmt.

Determination of m- and p-Cresol in the Presence of Each Other BY Paper Chromatography

V. VOROBYOV

Summary. A method was evolved for the determination of m- and p-cresol in the presence of each other by paper chromatography without any previous separation.

In principle, the method consists in detecting m-cresol by the Gibbs reagent which does not react with p-cresol. It was proved by experiments that the surface of spots of m-cresol is not affected by the presence of p-cresol. The combined amount of cresols is determined by comparing the surfaces of spots of the mixtures with that of p-cresol on its detection with diazotized sulphanic acid.

V. VOROBYOV; Wissenschaftliches Forschungsinstitut für Kabel und Isoliermaterialien, Bratislava, ČSSR

ÜBER BIS-Ni(II)-(SALICYLALDOXIM)

J. CSÁSZÁR

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 7. Februar 1961

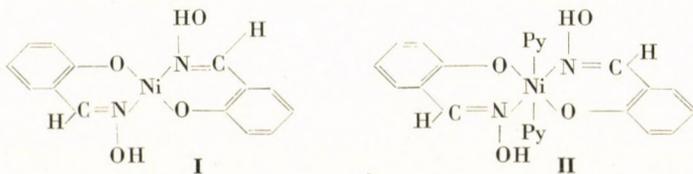
Die Struktur der Ni(II)-Komplexe der Koordinationszahl vier wurde in den letzten Jahren eingehend erörtert. Es wurden zahlreiche Verbindungen verschiedener Zusammensetzung hergestellt und deren sterische Anordnung mittels Röntgenuntersuchungen in vielen Fällen geklärt. Es wurde nachgewiesen, daß das K-bis-Ni(II)-Dithiooxalat [1], Ni(II)-(Phthalocyanin) [2], bis-Ni(II)-(Dimethylglyoxim) [3], bis-Ni(II)-(Salicylaldoxim) [4] usw. einen planar-quadratischen Aufbau aufweisen, während in anderen Fällen — bis-Ni(II)-Acetylaceton [5] usw. — der sterische Aufbau der Komplexe nicht eindeutig entschieden werden konnte.

Viele Ni(II)-Komplexe sind im kristallinen Zustande diamagnetisch (planar-quadratisch), werden aber in Lösung paramagnetisch (tetraedrisch oder oktaedrisch) [6–10], aber es können sich auch planar-quadratische paramagnetische Komplexe bilden [11, 12]; das paramagnetische Verhalten des Komplexes zeigt also noch nicht eindeutig die Gegenwart der tetraedrischen Form an. MAKI [13] gab das Termenergiediagramm der tetragonalen Ni(II)-Komplexe an und wies auf die Möglichkeit einer von der Ligandfeldstärke abhängige Multiplizitätsänderung des Grundzustandes hin.

Nach früheren Feststellungen [14] sind die Komplexe des Typs Ni—O₄ paramagnetisch, während die Ni—O₂N₂ Komplexe in Abhängigkeit von der spezifischen Eigenschaft des Ligandendons para- bzw. diamagnetisch sind. Das Ziel gegenwärtiger Arbeit ist, über das Absorptionsspektrum des bis-Ni(II)-(Salicylaldoxim) (NiSAOx₂) Komplexes und einige seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften zu berichten.

Allgemeine Feststellungen

Das kristalline NiSAOx₂ ist von trans-planarer Anordnung mit D_{2h}-Symmetrie [13] (Formel I).



Kristallin, in Chloroform ist es mit einem BM-Werte, 1,1 para-, in Benzol dia-, in Pyridin dagegen mit einem BM-Werte 3,1 paramagnetisch. Die giftgrüne Verbindung gibt in Pyridin und anderen N-haltigen Lösungsmitteln gelöst, von der Konzentration abhängig, gelbe, rotviolette, rote Lösungen. Im Falle einer Pyridinlösung wird im Sinne des Gleichgewichtes



die Ausbildung eines Pyridinadduktes angenommen [7], welches aber nur bei Pyridinüberschuß stabil, und auch dann kristallin nicht isolierbar ist. Mit der Einbindung von zwei Mol Pyridin bildet sich ein Komplex der Koordinationszahl sechs (Formel II) mit stark polarer sp^3d^2 -Bindung [9] aus, was auch durch die Geschwindigkeit der Austauschreaktionen bewiesen wird. CLARK und ODELL [9] stellten bei der Pyridinlösung von $NiSAOx_2$ und mehreren bis-Ni(II)-(Salicylaldimin)-Komplexen das Abnehmen der magnetischen Suszeptibilität mit steigender Temperatur fest. Sie nehmen ein dia-para-Gleichgewicht an, dessen Gleichgewichtskonstante bei einigen bis-Ni(II)-(Salicylaldimin) Komplexen auch berechnet wurde [9].

Besprechung der Versuchsergebnisse

Mit dem in verschiedenen Lösungsmitteln ausgemessenen Absorptionsspektrum des Liganden (SAOx) haben wir uns schon früher [15] befaßt. Bei 307 und 257 $m\mu$ fanden wir zwei scharfe Banden, welche sich unter Einwirkung

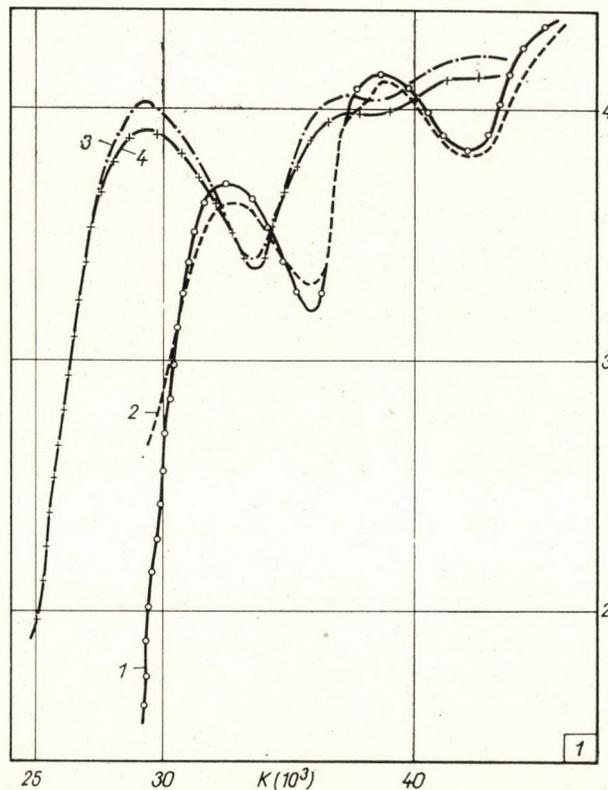


Abb. 1. SAOx: Kurve 1: in Äthanol ($cc = 0,000175$); Kurve 2: in Äthanol + 0,5 M HCl ($cc = 0,0000875$); Kurve 3: in Äthanol + 0,5 M NaOH ($cc = 0,0000875$); Kurve 4: in Äthanol + 0,5 M KOH ($cc = 0,0000875$)

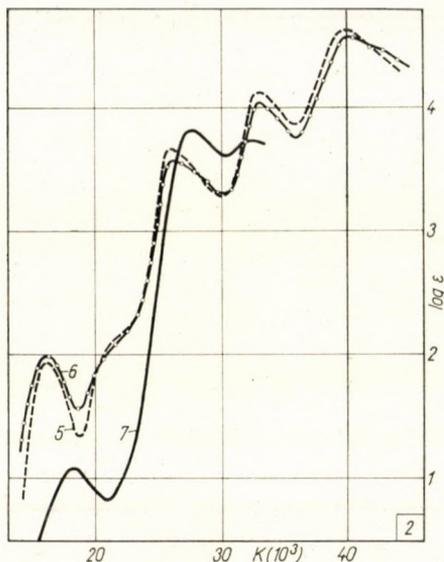


Abb. 2. $[\text{NiSAOx}_2]$: Kurve 5 : in Chloroform ($c = 0,0012$); Kurve 6 : in Äthanol ($c = 0,000277$); Kurve 7 : in Pyridin ($c = 0,0003$)

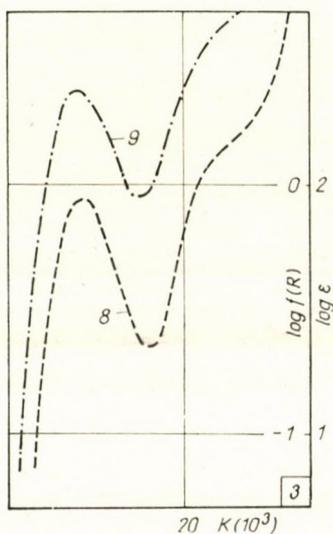


Abb. 3. $[\text{NiSAOx}_2]$: Kurve 8 : Lösungsspektren (in Chloroform); Kurve 9 : Reflexionsspektren

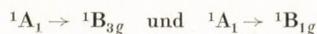
von Basen beträchtlich (340 und $268 \text{ m}\mu$) nach den langen Wellen verschoben (Abb. 1, Kurve 1—4, in weiteren kurz 1/1 usw.). Mangels quantenmechanischer Berechnungen ist es schwer, die Bandenzuordnung eindeutig durchzuführen, es ist aber wahrscheinlich, daß es sich um Elektronenanregungsprozesse im aromatischen Ring bzw. im sich ausbildenden mesomeren System handelt.

Das Absorptionsspektrum des NiSAOx₂ in Methanol, Äthanol (2/6), Propanol, Aceton, Chloroform (2/5), Dioxan verläuft vollkommen übereinstimmend (Tabelle I). Die zwei charakteristischen Banden des Liganden sind um 305 und 250 m μ unverändert aufzufinden, aber außer diesen erscheint bei 625 und 470 m μ eine Bande mittlerer Intensität bzw. eine Inflexion, bei 380 m μ eine neue Bande von großer Intensität. Die Lösungsspektren in Chloroform (2/5 und 3/8) sowie die Reflexionsspektren (3/9) zeigen einen vollkommen gleichen Verlauf, wodurch angezeigt wird, daß in der Struktur des Komplexes durch die Lösung keine tiefgreifende Veränderung bewirkt wird.

Tabelle I

Lösungsmittel	m μ und log ϵ					
Methanol	—	619	~470	350	304	250
		2,00		3,72	4,00	4,58
Äthanol	—	626	~470	384	305	252
		2,00		3,56	4,05	4,58
Propanol	—	628	~470	386	305	251
		2,02		3,55	4,04	4,56
Aceton	—	624	~470	382	—	—
		1,97		3,64		
Chloroform	—	624	~470	388	305	254
		1,94		3,67	4,13	4,63
Dioxan	—	622	~470	385	304	250
		1,95		3,67	4,19	4,68
Pyridin	930	—	548	368	—	—
	0,92		1,08	3,74		

Bei 625 und ~470 m μ erscheint eine Bande mittlerer Intensität bzw. eine Inflexion, den im Termsystem des Zentralions stattfindenden Übergängen



entsprechend [13]. Die Lage dieser Banden bzw. der Inflexion ändert sich kaum in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen HCl-Konzentrationen (siehe z. B. Abb. 4). MAKI [13] beobachtete bei 1220 und 1115 m μ im Staubspektrum des Komplexes zwei niedrige, spinverbotene Banden.

Sehr interessant ist die Wirkung der HCl-Konzentration auf einige Gebiete im Absorptionsspektrum des Komplexes. Von gewissen HCl-Konzentrationen (etwa $5 \cdot 10^{-3}$) an ist die Lage und Intensität der Banden bei 625 und —470 m μ von der HCl Konzentration unabhängig. Die hohen Ligandenbanden bei 305 und 250 m μ steigen bei Verringerung der HCl-Konzentration in geringem Maße. Über einer HCl-Konzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ Mol zersetzt sich der Komplex, was auch dadurch bewiesen wird, daß das bei entsprechender

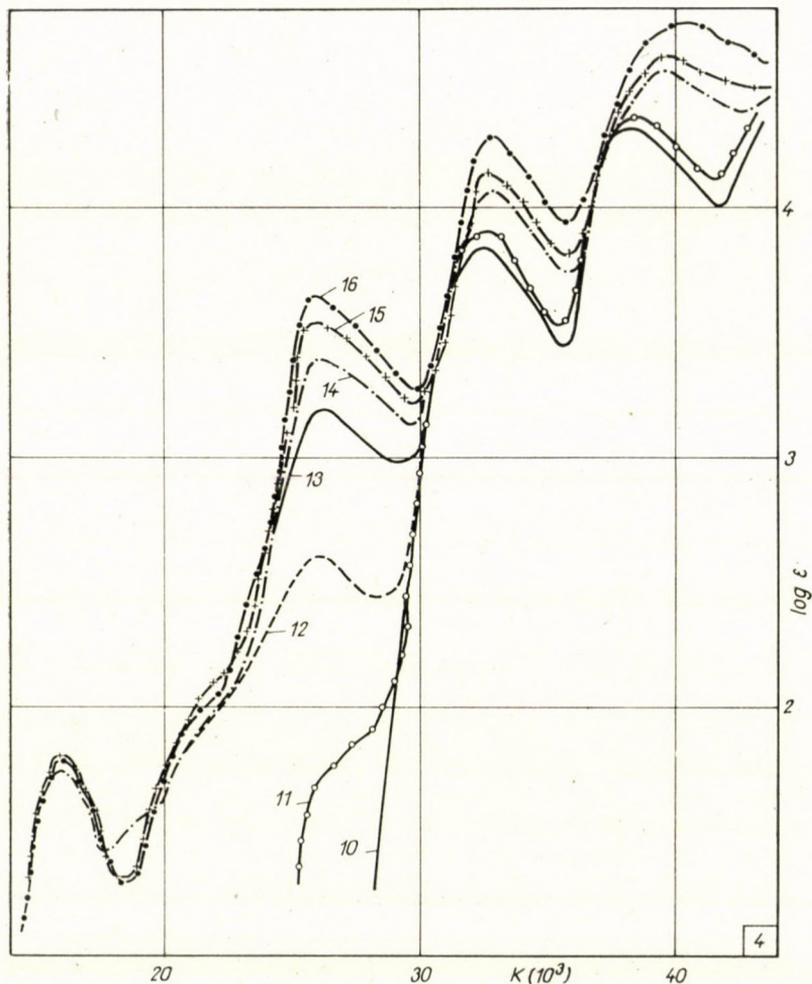


Abb. 4. $[\text{NiSAOx}_2]$ in Chloroform-Äthanol 1: 1 Lösungen: Kurve 10: + 0,01 M HCl; Kurve 11: + 0,001 M HCl; Kurve 12: + 0,0008 M HCl; Kurve 13: + 0,0006 M HCl; Kurve 14: + 0,0005 M HCl; Kurve 15: + 0,00033 M HCl; Kurve 16: + 0,0001 M HCl

Konzentration ausgemessene Spektrum sehr gut mit demjenigen des Ni(II)-Chlorokomplexes übereinstimmt [16]. Die größte und interessanteste Veränderung zeigt das Gebiet der 380 $m\mu$ -Bande. Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß mit Verringerung der HCl-Konzentration, d. h. mit abnehmendem Zerfall des Komplexes die Intensität dieser Bande zunimmt. Es ist also offensichtlich, daß diese Bande zu einem Elektronenübersprung im sich unter Mitwirkung des Zentralions ausbildenden neuen konjugierten System gehört (Abb. 4 und Tabelle II).

Tabelle II

c_{Komplex}	c_{HCl}	$\log \epsilon$ (bei 380 $m\mu$)
$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	—
$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	1,70
$4,6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	2,60
$4,7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	3,18
$4,75 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	3,39
$4,85 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	3,54
$4,95 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	3,64

In Gegenwart von aliphatischen Polyaminen, z. B. Äthylendiamin (En) [5/18], Trimethyldiamin (TMDA) [5/19], Pentamethyldiamin (PMDA) [5/20], Teträthylenpentamin (TEPA) [5/21] usw. färbt sich die Lösung rotviolett, gelb, rötlichgelb, und im Falle einer En- sowie einer PMDA-Lösung ist eine starke Fluoreszenz zu beobachten. Die Struktur der Spektren dieser Lösungen stimmt mit dem Aufbau der Absorptionskurven der übrigen paramagnetischen Ni(II)-Komplexe überein. Die beiden Banden mit längeren Wellen erscheinen unverändert, während die mit kürzeren Wellen zufolge der Eigenabsorption der Amine und des Liganden verschwommen wird (Tabelle III).

Tabelle III

Lösungsmittel	$m\mu$ und $\log \epsilon$			
Chloroform	—	624 1,94	—	~470
Äthylendiamin	895 0,88	—	540 0,80	—
TMDA	920 0,88	—	552 0,87	—
PMDA	920 1,00	—	570 0,94	—
TEPA	900 0,90	—	535 0,96	—

Sowohl in den Spektren der genannten Amine wie auch der Pyridinlösung sind also die Banden der Übergänge ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ und ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ aufzufinden [17]. Bei Veränderung der Pyridinkonzentration erhalten wir eine Kurvenschar mit einem mehr oder weniger beständigen Schnittpunkt bei 860 $m\mu$ (Abb. 6). Die Intensität der 625 $m\mu$ -Bande nimmt mit steigender

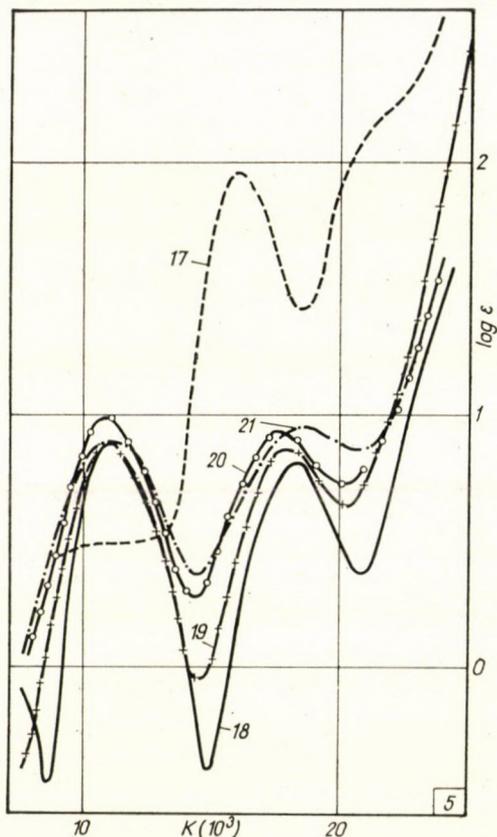


Abb. 5. $[\text{NiSAOx}_2]$: Kurve 17: in Chloroform ($cc = 0,0012$); Kurve 18: in Äthylendiamin ($cc = 0,0012$); Kurve 19: in TMDA ($cc = 0,0012$); Kurve 20: in PMDA ($cc = 0,0012$); Kurve 21: in TEPA ($cc = 0,0012$)

Pyridinkonzentration ab (7a), und diese verschiebt sich allmählich in Richtung der $548 \text{ m}\mu$ -Bande (Tabelle IV).

Tabelle IV

ccPyridin	$\text{m}\mu$ und $\log \epsilon$
0 (CHCl_3 -Lsg.)	624 (1,94)
$4,27 \cdot 10^{-2}$	621 (1,58)
$1,24 \cdot 10^{-1}$	609 (1,40)
$2,48 \cdot 10^{-1}$	562 (1,19)
$4,97 \cdot 10^{-1}$	544 (1,17)
$6,21 \cdot 10^{-1}$	547 (1,15)
Py-Lsg.	548 (1,08)

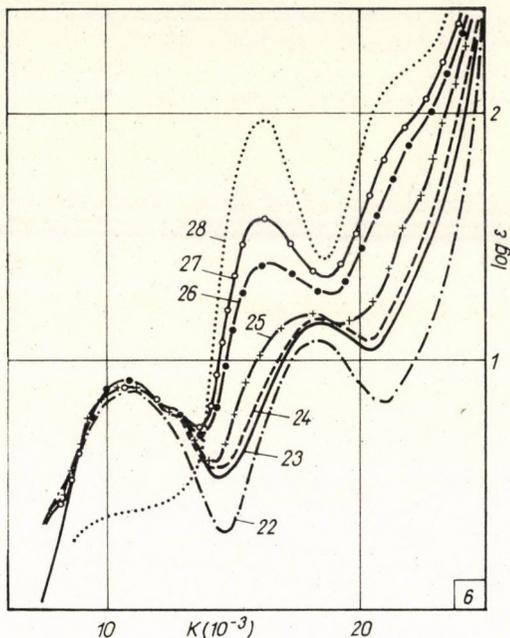
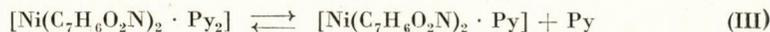
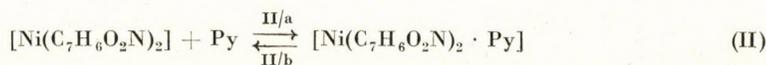


Abb. 6. $[\text{NiSAOx}_2]$: Kurve 22: in Pyridin ($c = 0,0003$); Kurve 23: in Chloroform + 0,621 M Pyridin; Kurve 24: in Chloroform + 0,497 M Pyridin; Kurve 25: in Chloroform + 0,248 M Pyridin; Kurve 26: in Chloroform + 0,124 M Pyridin; Kurve 27: in Chloroform + 0,0427 M Pyridin; Kurve 28: in Chloroform. Die Konzentration war immer 0,01 M

Die Extinktion der pyridinhaltigen Lösungen hängt stark von der Temperatur ab (Abb. 8). Die bei 22, 30, 35, 40 und 45° C abgelesenen Werte von $\log I_0/I$ steigen mit wachsender Temperatur linear. Die Steilheit der für den Zusammenhang $\log I_0/I - 1/T$ bei Lösungen von verschiedener Pyridinkonzentration sich ergebenden Geraden steigt mit abnehmender Pyridinkonzentration. Den Zusammenhang zwischen den Richtungstangenten der betreffenden Geraden und der Pyridinkonzentration zeigt Kurve 7b. Mit steigender Temperatur können sich also die gebundenen Pyridinmoleküle allmählich abspalten; so nimmt die Perturbationswirkung längs der z-Achse ab, damit verändert sich der relative Energiewert der am niedrigsten liegenden Singlett- und Triplett-Zustände, und letzterer tritt immer mehr in den Vordergrund. Dieser Prozeß vollzieht sich natürlich um so leichter, je geringer die Anzahl der im System bindungsfähigen Pyridinmoleküle ist. Dies sowie die vorläufigen Gleichgewichtsmessungen lassen darauf schließen, daß außer dem Gleichgewicht (I) auch mit folgenden Gleichgewichten zu rechnen ist:



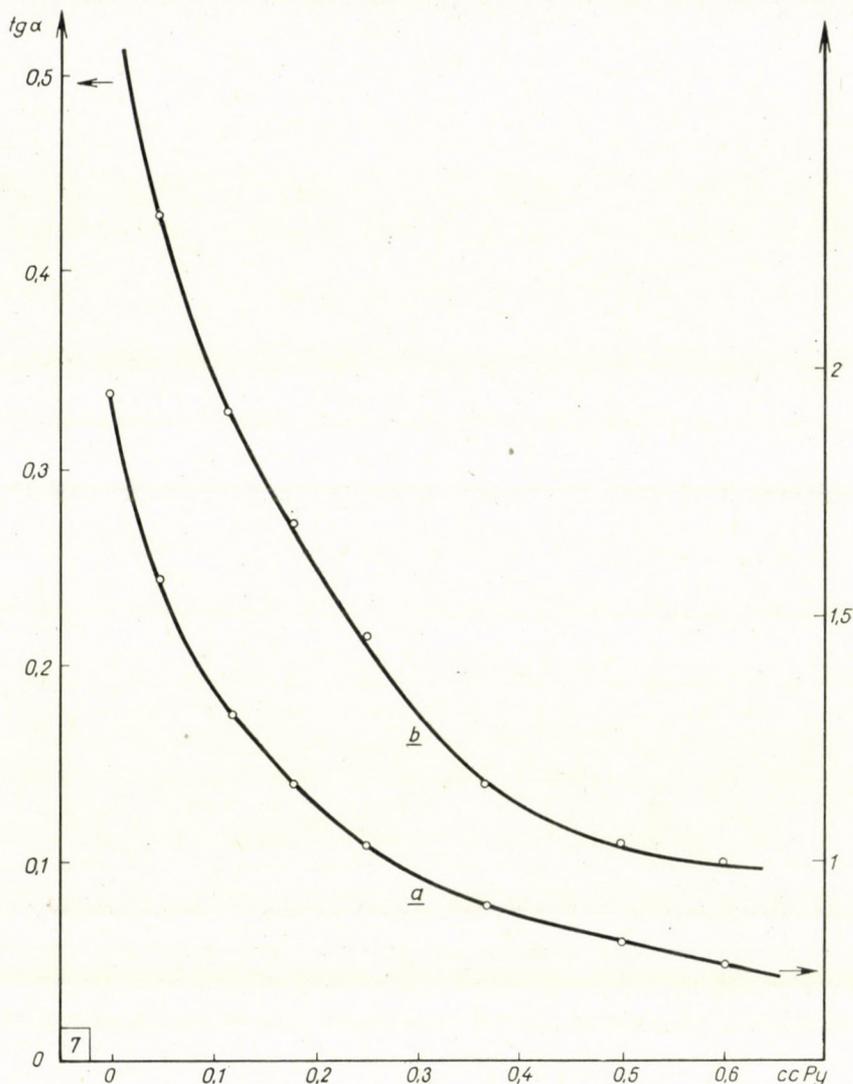


Abb. 7. Änderung der $\log \varepsilon$ (Kurve a) und $\operatorname{tg} \alpha$ (Kurve b) Werte mit der Pyridinkonzentration

Bei niedrigeren Temperaturen überwiegt das Gleichgewicht (I) und (IIa), während bei steigender Temperatur auch (III) allmählich in den Vordergrund tritt. So ist es verständlich, daß in reiner Pyridinlösung, also bei großem Pyridinüberschuß die Temperatureinwirkung gering ist, da ja die Gleichgewichte (IIb) und (III) nur mit wenig Wahrscheinlichkeit in Betracht kommen können. Bei niedriger Pyridinkonzentration sind also die Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2]$, $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{Py}]$ und $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{Py}_2]$ gleichermaßen

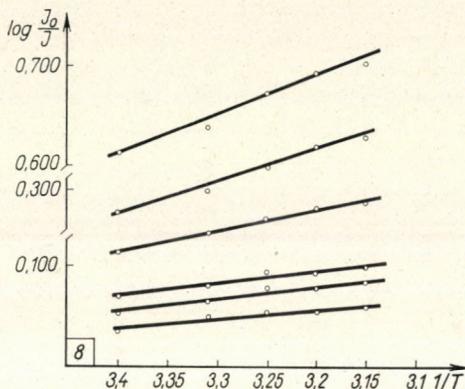


Abb. 8. Zunahme von $\log I_0/I$ als Funktion der $1/T$ Werte bei verschiedenen pyridinhaltigen Lösungen [1: $cc_{Py} = 0,0427$ M; 2: $cc_{Py} = 0,0124$ M; 3: $cc_{Py} = 0,248$ M; 4: $cc_{Py} = 0,368$ M; 5: $cc_{Py} = 0,497$ M; 6: gelöst in Pyridin]

in Betracht zu ziehen, bei mittlerer Konzentration nur die beiden letzteren, während bei großem Pyridinüberschuß allein das Py_2 -Addukt vorhanden ist.

Arbeitsweise

Der Komplex wurde nach Literaturangaben [18] hergestellt, seine Reinheit mittels N-Analyse kontrolliert. Die Reinigung der Lösungsmittel geschah auf die übliche Weise. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman DU Spektrophotometer mit 10, 1,0 und 0,1 cm Quarzküvetten ausgemessen. Zum Vergleich dienten die entsprechenden Lösungsmittel, im Falle von Aminen das entsprechende Amin. Die Gleichgewichtskonstante wurde im Sinne folgender Erwägung berechnet:

Auf Grund des Gleichgewichtes (I) ist

$$K = \frac{[NiSAOx_2 \cdot Py_2]}{[NiSAOx_2] [Py]^2}$$

wo α die Fraktion des $NiSAOx_2$, E die gemessene Extinktion des Gemisches bei einer gegebenen Wellenlänge, E_1 und E_2 die Extinktionen von $NiSAOx_2$ bzw. $NiSAOx_2 \cdot Py_2$, sind. So ist da die Schichtdicke (1 cm) und die Konzentration während der Messung konstant bleibt,

$$E = E_1\alpha + E_2(1 - \alpha)$$

woraus

$$\alpha = \frac{E - E_2}{E_1 - E_2}$$

Aus diesem Ergebnis ist die Gleichgewichtskonstante auf Grund des Zusammenhanges

$$K = \frac{1 - \alpha}{\alpha \cdot Py^2}$$

leicht zu berechnen.

Herrn Prof. Dr. Á. Kiss, Korresp. Mitglied der Akademie, spreche ich für seine ständige freundliche Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aus. Ebenso danke ich Herrn Dr. J. Szőke, unter dessen Leitung ich das Reflexionsspektrum im Physikalischen Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften ausgemessen habe.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Absorptionsspektren des bis-Ni(II)-(Salicylaldoxim) in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen bei verschiedenen Temperaturen untersucht, und die Veränderungen der Extinktionskurven auf Grund der Term aufspaltungstheorie erklärt.

LITERATUR

1. COX, E. G., WARDLAW, W., WEBSTER, K. C.: J. Chem. Soc. **1935**, 1475.
2. ROBERTSON, J. M., WOODWARD, I.: J. Chem. Soc. **1937**, 219.
3. GODYCKI, L. E., RUNDLE, R. E.: Acta Cryst. **6**, 487 (1953).
4. MERRITT, L. L., GUARE, C., LESSOR, A. E., Jr.: Acta Cryst. **9**, 253 (1956).
5. LYLE, F. K. C., MOROSIN, B., LINGAFELTER, E. C.: Acta Cryst. **12**, 938 (1959).
6. FRENCH, H. S., MAGEE, M. Z., SHEFFIELD, E.: J. Am. Chem. Soc. **64**, 1924 (1942).
7. WILLIS, J. B., MELLOR, D. P.: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1237 (1947).
8. BASOLO, F., MATOUSH, W. R.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 5663 (1953).
9. CLARK, H. C., ODELL, A. L.: J. Chem. Soc. **1955**, 3431, 3435.
10. SACCONI, L. und Mitarb.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 4092 (1957); **82**, 3487 (1960).
11. BALLHAUSEN, C. J.: Kgl. Danske. Vid. Mat. phys. Medd., **29**, No 9, (1955).
12. BALLHAUSEN, C. J., LIEHR, A. D.: J. Am. Chem. Soc. **81**, 538 (1959).
13. MAKI, G.: J. Chem. Phys. **28**, 651 (1958).
14. MELLOR, D. P., CRAIG, D. P.: J. Proc. Roy. Soc., N. S. W., **74**, 475 (1940).
15. CSÁSZÁR, J., BALOG, J.: Acta Phys. et Chem., Szeged, **6**, 33 (1960).
16. CSÁSZÁR, J., BALOG, J., LEHOTAI, L.: Acta Phys. et Chem., Szeged, **2**, 56 (1956).
17. ORGEL, L. E.: J. Chem. Phys. **23**, 1004 (1955).
18. PFEIFFER, P. und Mitarb.: Annalen **503**, 84 (1933).

On bis-Ni(II)-salicylaldoxime

J. CSÁSZÁR

Summary. The absorption spectra of bis-Ni(II)-(Salicylaldoxime) were investigated in various solvents and solvent mixtures at various temperatures, and the changes in extinction curves were interpreted on the basis of the term splitting theory.

О бис-Ni(II)-салициловом альдоксима

Й. ЧАСАР

Резюме. Автор изучал абсорбционные спектры бис-Ni(II)-салицилового альдоксима в различных растворителях и смесях растворителей. Далее изучал влияние кислоты на абсорбционный спектр и установил постоянную равновесия, наступающего в смеси пиридина и хлороформа.

Dr. József Császár; Szeged, Rerrich Béla tér, Ungarn

ÜBER DIE WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF ELEKTRODENVORGÄNGE, IV.*

WIRKUNG EINES WECHSELSTROMS AUF DIE KORROSION DES METALL-
PAARES Hg-Zn IM FALLE EINES KATHODENGESTEUERTEN VORGANGES

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY und R. SZEGEDI

(Lehrstuhl für physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest,
und Elektrochemische Forschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,
Budapest)

Eingegangen am 1. März 1961

In unseren früheren Mitteilungen [1, 2] wurde darüber berichtet, daß dem Gleichstrom überlagerter Wechselstrom an der Quecksilberelektrode in n H₂SO₄-Lösung die Wasserstoffüberspannung verringert. Die überspannungsverringemde Wirkung läßt sich dadurch erklären, daß die Polarisierbarkeit der Elektrode nach der die Wasserstoffüberspannung darstellenden Tafel-schen Gleichung in Richtung positiver bzw. negativer Potentiale ungleich ist, so daß die periodischen Potentialschwankungen, die durch den Sinusstrom verursacht werden, den zeitlichen Mittelwert der Überspannung verschieben. Das Verhalten der Elektrode läßt sich durch einen, der Doppelschicht entsprechenden Kondensator und einen Widerstand, dessen Charakteristik der Tafel-schen Gleichung entspricht, gut modellieren.

Die genannte Erscheinung kann — soweit sie an anderen Elektroden und in anderen Lösungen ebenfalls auftritt — die Geschwindigkeit jener Korrosion beeinflussen, die durch Lokalelemente verursacht wird. Literaturangaben nach wurde die Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion einiger Metalle bzw. auf die Funktion einiger galvanischer Elemente vereinzelt bereits untersucht. Manche fanden, daß die Wirkung des Wechselstroms auf die Korrosion des Eisens verschwindend sei [3], andere stellten eine Zunahme der Korrosion fest [4, 5]. Außerdem wurde die Wirkung gleichgerichteter Wechselströme auf die Korrosion des Eisens gemessen [6]. In den galvanischen Elementen aus den Metallpaaren Pb—Fe [7] bzw. Pt—Fe und Fe—n [8] steigerte der Wechselstrom den gelieferten Gleichstrom. Diese Untersuchungen erschlossen aber die Wirkung des Wechselstroms weder systematisch noch befriedigend, so daß wir uns eine eingehendere Untersuchung der Korrosionswirkung des Wechselstroms zum Ziel setzten.

Als erstes untersuchten wir die Wirkung des Wechselstroms auf die Funktion des galvanischen Elementes, das durch das Metallpaar Hg—Zn gebildet wird, sowie auf die Korrosion der Zn-Anode.

* Mitteilung III: Acta Chim. Hung. 31, 407 (1962).

Meßeinrichtung und Meßergebnisse

Das Schema der Meßeinrichtung ist in Abb. 1 dargestellt. Das Metallpaar, das die korrosionverursachenden, lokalen Elemente in erster Näherung modellierte, bestand aus einer Quecksilberelektrode der Oberfläche $1,0 \text{ cm}^2$ in einem kelchförmigen Glasgefäß sowie aus einer Zn-Elektrode der Oberfläche $62,4 \text{ cm}^2$, die mittels Pizein in einem Glasrohr befestigt war. Die Elektroden tauchten in eine 5%ige KCl-Lösung. Der Stromkreis der beiden Elektroden wurde durch eine Drossel (H) der Selbstinduktion 98 Hy und das zur Messung der Gleichstromintensität dienende Galvanometer (A_1) der Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-6}$ bzw. $1 \cdot 10^{-5} \text{ A/skt.}$ geschlossen.

Der Wechselstrom veränderlicher Frequenz vom Tonfrequenzgenerator G wurde über den Kondensator C der Kapazität $12 \mu\text{F}$ und das zur Messung der Wechselstromintensität dienende Milliamperemeter A_2 an die Hg-Elektrode sowie an die, ebenfalls in der Lösung

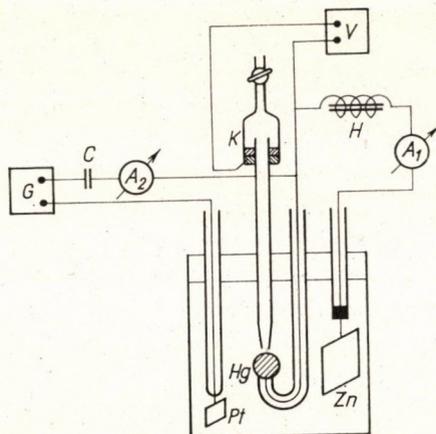


Abb. 1. Schema der Versuchseinrichtung

untergebrachte blanke Pt-Elektrode gelegt. Der Kondensator C und die Drossel H dienen zur gegenseitigen Abtrennung der Gleich- und Wechselstromkreise.

Das Zeitmittel des Potentials der Hg-Elektrode gegenüber der Kalomelektrode K wurde in unseren Untersuchungen am Gleichspannungs-Röhrenvoltmeter V gemessen. Die Kapillaröffnung der Elektrode K wurde nahe an die Oberfläche der Hg-Elektrode gebracht, damit der Spannungsabfall, der durch den Strom am Ohmschen Widerstand der Lösung zwischen der Öffnung und der Elektrodenoberfläche verursacht wird, möglichst gering werde. Die Lösungen wurden aus KCl analytischen Reinheitsgrades und destilliertem Wasser hergestellt. Die Hg-Elektrode bestand aus vakuumdestilliertem Quecksilber. Die Reinheit der Zn-Elektrode betrug 99%; die Oberfläche der Elektrode wurde vor der Messung mit Schleifpapier gereinigt, 10 Minuten in $n \text{ HCl}$ -Lösung geätzt und nach Abwaschen mit destilliertem Wasser verwendet. Die verwendete Lösung stand mit der Luft in Berührung. Vor Beginn der eigentlichen Messung wurde der Stromkreis der Hg- und Zn-Elektrode während 3 Stunden kurzgeschlossen, da unserer Erfahrung nach in dieser Zeit der stationäre Zustand praktisch erreicht wurde (der durch das, aus dem Metallpaar gebildete galvanische Element gelieferte Strom wurde stationär).

Aus unseren Messungen ging hervor, daß eine Verminderung der Oberfläche der Zn-Anode auf ein Drittel der ursprünglichen Größe, die Intensität (i_-) des Gleichstroms im Stromkreis praktisch nicht beeinflusste. Dies beweist, daß in der Funktion des galvanischen Elementes der Kathodenvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist; die Geschwindigkeit der Auflösung des Zn wird hauptsächlich durch die Depolarisationsvorgänge an der Hg-Elektrode

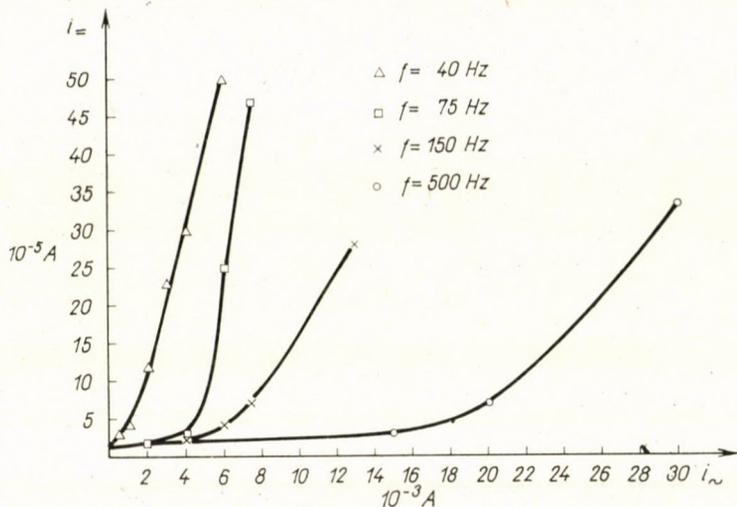


Abb. 2. Wirkung des Wechselstroms auf den durch das galvanische Paar Hg—Zn gelieferten Gleichstrom

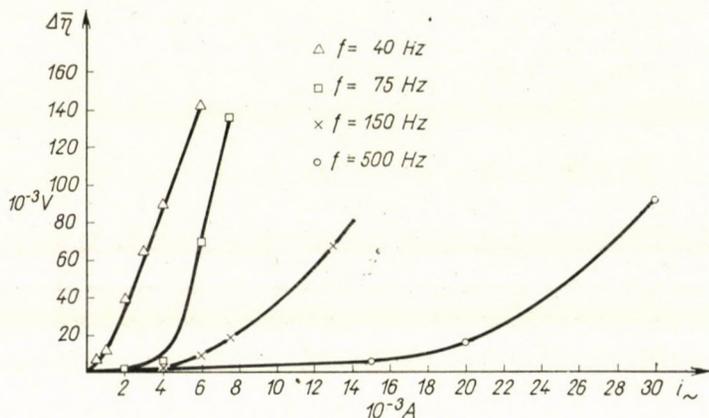


Abb. 3. Änderung der Überspannung an der Hg-Elektrode als Funktion der Frequenz des Wechselstromes

bestimmt, die infolge der Einwirkung von gelöstem Sauerstoff auftreten (kathodische Steuerung).

Wenn durch die Hg-Kathode auch ein Wechselstrom der Effektivintensität i_{\sim} geleitet wird, steigt der, durch die Auflösung (Korrosion) des Zn bestimmte Gleichstrom $i_{=}$ an. Die Änderung der Intensität des Korrosionsgleichstroms als Funktion der Intensität i_{\sim} des überlagerten Wechselstroms der Frequenz f veranschaulicht Abb. 2. Wie ersichtlich, erhöht der Sinusstrom

die Geschwindigkeit der Auflösung des Zn um so mehr, je größer die Intensität und je geringer die Frequenz des Sinusstroms ist.

Durch die Einwirkung des Wechselstroms nimmt — parallel mit der Zunahme der Gleichstromintensität — die Überspannung an der Quecksilber-elektrode ab. Die Differenz zwischen dem Zeitmittel der Überspannung unter Einwirkung des Wechselstroms und der Überspannung in Abwesenheit von Wechselstrom (d. h. die Überspannungsabnahme $\Delta\bar{\eta}$) ist in Abb. 3 als Funktion von i_{\sim} für verschiedene Frequenzen dargestellt. Wie ersichtlich, ist die Überspannungsabnahme an der Quecksilberelektrode ebenfalls um so größer, je größer i_{\sim} und je kleiner f ist.

Deutung der Ergebnisse

Aus obigem geht klar hervor, daß zwischen der durch den Wechselstrom verursachten Erniedrigung der Überspannung und der Zunahme von i_{\sim} ein enger Zusammenhang besteht. Dieser Zusammenhang wird durch Abb. 4 und 5 veranschaulicht, aus denen hervorgeht, daß der Zusammenhang zwischen $\Delta\bar{\eta}$ und i_{\sim} linear ist, was darauf hinweist, daß hier das *Ohmsche* Gesetz gilt. Der Wechselstrom erhöht also i_{\sim} dadurch, daß er die Polarisation des galvanischen Elementes Hg—Zn durch Verringerung der Überspannung an der Hg-Elektrode herabsetzt. Dieser Umstand bekräftigt die Annahme eines kathodengesteuerten Vorganges. Die Richtungstangenten der Geraden in Abb. 4 und 5 und die hieraus berechenbaren Widerstände (R) sind ungleich ($R = 296 \Omega$ bzw. $R =$

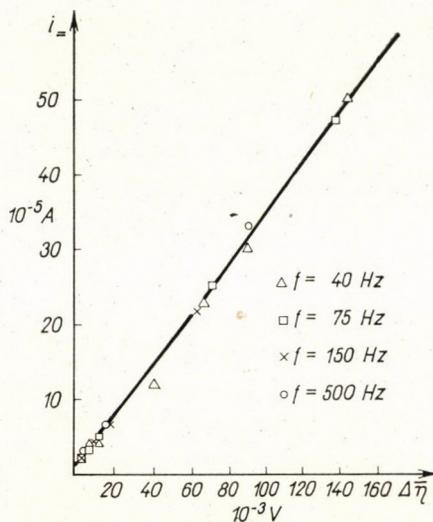


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der durch den Wechselstrom verursachten Verringerung der Überspannung und dem durch das galvanische Paar Hg—Zn gelieferten Gleichstrom. Galvanometerempfindlichkeit $1 \cdot 10^5 \text{ A/Skt}$

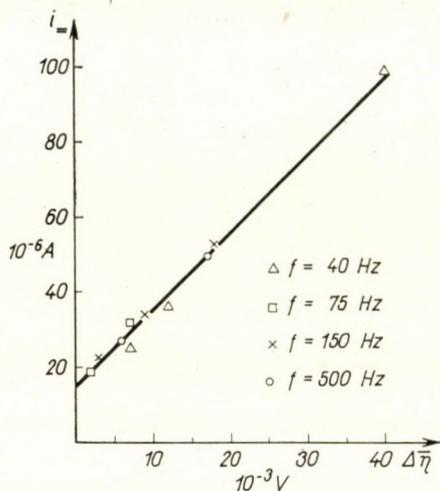


Abb. 5. Zusammenhang zwischen der durch den Wechselstrom verursachten Verringerung der Überspannung und dem durch das galvanische Paar Hg—Zn gelieferten Gleichstrom. Galvanometerempfindlichkeit $1 \cdot 10^{-6}$ A/Skt

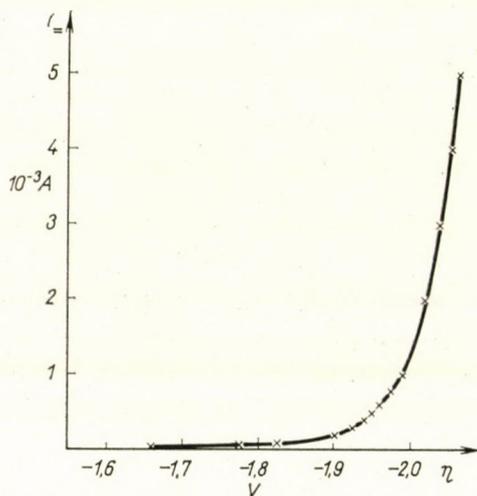


Abb. 6. Gleichstrompolarisationskurve der Hg-Elektrode

492 Ω); der Grund hierfür liegt darin, daß der Innenwiderstand des Galvanometers in den beiden Versuchsreihen (wegen Shunt) verschieden war.

In Abb. 6 ist der Zusammenhang der Überspannung an der Hg-Elektrode bei Gleichstrompolarisation mit i_{-} aufgetragen.

Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß die Intensität des durch das kathodengesteuerte galvanische Element Hg—Zn gelieferten Gleichstroms und damit die Korrosion der Zn-Anode durch den Wechselstrom dadurch er-

höht wird, daß letzterer die Polarisation der Hg-Elektrode verringert. Die Überspannung der Wasserstoffabscheidung an der Hg-Elektrode hängt von der Intensität und der Frequenz des Wechselstroms in der gleichen Art ab, wie dies auch schon frühere Erfahrungen zeigten; die Ursache der Abnahme ist also vermutlich die gleiche, die Asymmetrie der positiven und negativen Polarisierbarkeit der Hg-Elektrode. Diese Asymmetrie spiegelt sich auch in der Gleichstrompolarisationskurve auf Abb. 6: die Polarisation in negativer Richtung ist durch die, bei diesen Potentialen stetig ansteigende Depolarisation beschränkt, während die Depolarisation, die bei positiver Polarisation auftritt, bei den angewandten Stromstärken vernachlässigt werden kann, so daß die Potentialänderungen in positiver Richtung praktisch nur durch die Kapazität der Elektrodendoppelschicht bestimmt werden.

Das Metallpaar Hg—Zn kann als Modell lokaler Elemente betrachtet werden. Hiernach vermag der Wechselstrom bei kathodengesteuerten Vorgängen, im Falle einer Asymmetrie der Polarisierbarkeit der Kathode, die Korrosionsgeschwindigkeit ändern.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Intensität des Gleichstroms, der im Falle einer Kathodensteuerung durch das galvanische Element Hg—Zn geliefert wird, und somit die Korrosion der Zn-Anode, steigt, wenn durch die Kathode Wechselstrom geleitet wird. Die Zunahme der Korrosion ist um so größer, je größer die Intensität, und je geringer die Frequenz des Wechselstroms ist. Die Erscheinung wird durch die asymmetrische Polarisierbarkeit der Hg-Kathode verursacht, derzufolge die Überspannung der Wasserstoffabscheidung bei Einwirkung von Wechselstrom abnimmt.

LITERATUR

1. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY.: Acta Chim. Hung.: **30**, 29 (1962) Magyar Kém. Foly. **67**, 244 (1961).
2. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I., MÉSZÁROS, L.: Acta Chim. Hung. **30**, 431 (1962); Magyar Kém. Foly. **67**, 378 (1961).
3. BERGIUS, F., KRASSA, P.: Z. Elektrochem. **15**, 712 (1909).
4. ALLMAND, A. J., BARKLIE, R. H. D.: Trans. Faraday Soc. **21**, 1 (1926).
5. KIKUCHI, S., AOKI, T.: J. Chem. Soc. Japan **51**, 132 (1948).
6. FUJITAKA, S., KIKUCHI, S., SAKAGUCHI, Y.: J. Chem. Soc. Japan **51**, 134 (1948).
7. AMY, L., MOUNJOS, C.: Rev. gén. elec. **66**, 187 (1957).
8. SMIALOWSKI, M.: Korrosion u. Metallschutz **10**, 166 (1934).

Effect of Sinusoidal Current on Electrode Processes, IV.

Effect of Alternating Current on the Corrosion of the Pair of Metals Hg—Zn in the Case of a Cathode-governed Process

T. ERDEY-GRUZ, J. DÉVAY and R. SZEGEDI

Summary. The intensity of the direct current generated by a Hg—Zn galvanic element in the case of a cathode-governed process, and together with this intensity also the degree of corrosion of the zinc anode increase when alternating current is supplied to the cathode. The increase

of corrosion is the higher, the greater the intensity and the lower the frequency of the alternating current. The phenomenon is due to the asymmetric polarizability of the Hg cathode. As a consequence of this, the overpotential of the hydrogen evolution decreases on the effect of a sinusoidal current.

Действие синусоидального тока на электродные процессы, IV.

Действие переменного тока на коррозию металлической пары Hg—Zn
в случае процесса с катодным управлением

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, Й. ДЕВАЙ и Р. СЕГЕДИ

Резюме. Интенсивность постоянного тока, предоставляемого гальваническим элементом Hg—Zn в случае процесса с катодным управлением и вместе с тем и коррозия цинкового анода увеличиваются, если через катод проводится переменный ток. Увеличение коррозии тем сильнее, чем больше интенсивность переменного тока и чем меньше его частота. Указанное явление обуславливается асимметрической поляризуемостью Hg-катада, вследствие чего при действии синусоидального тока снижается перенапряжение выделения водорода.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ

Dr. József DÉVAY

Róbert SZEGEDI

Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

ÜBER DIE WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF ELEKTRODENVORGÄNGE, V.*

BERECHNUNG DER DURCH WECHSELSTROM AN DER QUECKSILBERKATHODE
VERURSACHTEN ÜBERSPANNUNGSÄNDERUNG

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY, I. VAJASDY, G. HORÁNYI und L. MÉSZÁROS

(Lehrstuhl für physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest,
und Elektrochemische Forschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,
Budapest)

Eingegangen am 29. März 1961

In unserer vorangehenden Mitteilung [1] wurde festgestellt, daß auf Einwirkung eines Wechselstroms, der an der Elektrode periodische Potentialschwankungen von großer Amplitude hervorruft, die Wasserstoffüberspannung an der Quecksilberelektrode in n H₂SO₄-Lösung herabgesetzt wird. Die Änderung der Überspannung ist um so größer, je größer die Dichte und je geringer die Frequenz des Wechselstroms ist. Die Verschiebung verhält sich in erster Näherung wie eine Funktion der Amplitude der, durch den Sinusstrom verursachten, periodischen Schwankung des Elektrodenpotentials. Es wurde durch Näherungsberechnung nachgewiesen, daß das Verhalten der Elektrode durch einen der Kapazität der Elektrodendoppelschicht entsprechenden Kondensator und einen Parallelwiderstand beschrieben werden kann, dessen Charakteristik der Tafelschen Gleichung [2] entspricht, welche die Wasserstoffüberspannung beschreibt. Auf Grund dieses Modells wurde folgende Gleichung der periodischen Überspannungsschwankung abgeleitet [3]

$$\eta = a + b \ln(bC) + bB \sin \omega t -$$

$$- b \ln \left\{ \frac{I_0(B)}{A} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k I_{2k}(B) \frac{2k\omega \sin 2k\omega t + A \cos 2k\omega t}{A^2 + (2k\omega)^2} + \right. \quad (1)$$

$$\left. + 2 \sum_{k'=1}^{\infty} (-1)^{k'+1} I_{2k'-1}(B) \frac{A \sin (2k'-1)\omega t - (2k'-1)\omega \cos (2k'-1)\omega t}{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2} \right\}$$

wo $A = \frac{i_0}{Cb}$, $B = \frac{i_m}{Cb\omega}$, i_0 die Gleichstromdichte, i_m die maximale Dichte des Sinusstroms, C die Kapazität des Kondensators je Flächeneinheit, ω die Kreisfrequenz des Sinusstroms ($\omega = 2\pi f$, wo f die Frequenz ist), $I_0(B)$, $I_{2k}(B)$ und $I_{2k'-1}(B)$ modifizierte Bessel-Funktionen erster Art, t die Zeit, a und b die Konstanten der Tafelschen Gleichung sind.

Die Gleichung gilt nur näherungsweise, da sie unter der Voraussetzung $C = \text{konst.}$ abgeleitet wurde, während aus den Messungen [1] hervorgeht, daß

* Mitteilung IV: Acta Chim. Hung. 32, 355 (1962).

C mit η etwas veränderlich ist. Es läßt sich immerhin feststellen [3], daß Gleichung (1) die periodischen, zeitlichen Änderungen der Überspannung praktisch richtig wiedergibt.

Es wurde versucht, aus den erhaltenen Ergebnissen die Verschiebung des Zeitmittels der Überspannung bei Polarisation durch asymmetrischen Wechselstrom gegenüber der Überspannung bei Elektrolyse durch Gleichstrom zu berechnen. Im folgenden teilen wir unsere diesbezüglichen Untersuchungen mit.

Zur Bestimmung der Verschiebung der Überspannung auf Einwirkung des Wechselstroms muß das Zeitmittel des Ausdruckes (1) berechnet werden. Hierzu wird der Ausdruck

$$\ln \left\{ \frac{I_0(B)}{A} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k I_{2k}(B) \frac{2k\omega \sin 2k\omega t + A \cos 2k\omega t}{A^2 + (2k\omega)^2} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{k'=1}^{\infty} (-1)^{k'+1} I_{2k'-1}(B) \frac{A \sin (2k'-1)\omega t - (2k'-1)\omega \cos (2k'-1)\omega t}{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2} \right\} \quad (2a)$$

aus (1) in eine Fourier-Reihe der Gestalt

$$D_0 + \sum_{n=1}^{\infty} D_n \sin(n\omega t + \varphi_n), \quad (2b)$$

entwickelt und in (1) eingesetzt.

Da das Integral der periodischen Glieder über eine Periode 0 ergibt, erhalten wir nach Einsetzen für das Zeitmittel ($\bar{\eta}_{\sim}$) von η den Ausdruck

$$\bar{\eta}_{\sim} = a + b \ln(Cb) - bD_0. \quad (3)$$

Formen wir (2a) folgendermaßen um

$$\ln \left\{ \frac{I_0(A)}{A} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k I_{2k}(B) \frac{2k\omega \sin 2k\omega t + A \cos 2k\omega t}{A^2 + (2k\omega)^2} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{k'=1}^{\infty} (-1)^{k'+1} I_{2k'-1}(B) \frac{A \sin (2k'-1)\omega t - (2k'-1)\omega \cos (2k'-1)\omega t}{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2} \right\} = \\ = \ln \frac{I_0(B)}{A} + \ln(1+x), \quad (4)$$

wo die Substitution

$$x = \frac{A}{I_0(B)} \left\{ 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k I_{2k}(B)}{A^2 (2k\omega)^2} (2k\omega \sin 2k\omega t + A \cos 2k\omega t) + \right. \\ \left. + 2 \sum_{k'=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k'+1} I_{2k'-1}(B)}{A^2 + (2k'-1)^2 \omega^2} [A \sin (2k'-1)\omega t - (2k'-1)\omega \cos (2k'-1)\omega t] \right\} \quad (5)$$

verwendet wurde.

Nach den ausgeführten Berechnungen war $|x|$ stets < 1 , so daß $\ln(1+x)$ in die Taylor-Reihe

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad (6)$$

entwickelt werden kann.

Die Taylor-Reihe (6) ist absolut konvergent, so daß wir durch Einsetzen des Wertes von x aus (5), Ausführen der Potenzierung, Umordnung der Reihe sowie Addition des Wertes von $\ln \frac{I_0(B)}{A}$ die Fourier-Reihe von (2a) erhalten.

Unter Verwendung des trigonometrischen Zusammenhanges

$$\alpha \sin n\omega t + \beta \cos n\omega t = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \sin(n\omega t + \varphi_n), \quad (7)$$

(wo $\varphi_n = \arctg \frac{\beta}{\alpha}$ ist), läßt sich x wie folgt anschreiben:

$$x = \frac{A}{I_0(B)} \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k d_{2k} \sin(2k\omega t + \varphi_{2k}) + \right. \\ \left. + \sum_{k'=1}^{\infty} (-1)^{k'+1} d_{2k'-1} \sin[(2k'-1)\omega t + \varphi_{2k'-1}] \right\}, \quad (8)$$

wo auf Grund von (7) folgende Bezeichnungen eingeführt wurden:

$$d_{2k} = 2I_{2k}(B) \frac{\sqrt{A^2 + (2k\omega)^2}}{A^2 + (2k\omega)^2} = \frac{2I_{2k}(B)}{\sqrt{A^2 + (2k\omega)^2}} \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \\ d_{2k'-1} = 2I_{2k'-1}(B) \frac{\sqrt{A^2 + (2k'-1)^2\omega^2}}{A^2 + (2k'-1)^2\omega^2} = \frac{2I_{2k'-1}(B)}{\sqrt{A^2 + (2k'-1)^2\omega^2}} \\ (k' = 1, 2, 3, \dots) \quad (9)$$

Durch gemeinsame Bezeichnung läßt sich (8) wie folgt schreiben:

$$x = \frac{A}{I_0(B)} \sum_{n=1}^{\infty} d_n \sin(n\omega t + \varphi_n) \quad (10)$$

wo

$$d_n = \left(\cos n \frac{\pi}{2} + \sin n \frac{\pi}{2} \right) \frac{2I_n(B)}{\sqrt{A^2 + (n\omega)^2}} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \text{ ist.} \quad (11)$$

Der in (2a) enthaltene Anteil des Zeitmittels der Überspannung wird aus (6) unter Vernachlässigung der Glieder berechnet, die höher als zweiten Grades sind.

Durch Einsetzen des Ausdruckes für x aus (10) in (6) kann man beobachten, daß das konstante Glied der Gleichung für das Zeitmittel der Überspannung nur aus dem quadratischen Glied hervorgeht, da das Integral der Sinusfunktion über eine Periode 0 ist.

Nach (10) ist

$$\begin{aligned} \left[\frac{I_0(B)}{A} \right]^2 x^2 &= \left[\sum_{n=1}^{\infty} d_n \sin(n\omega t + \varphi_n) \right]^2 = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \sin^2(n\omega t + \varphi_n) + 2 \sum_{l \neq m} d_l d_m \sin(l\omega t + \varphi_l) \cdot \sin(m\omega t + \varphi_m) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \cos 2(n\omega t + \varphi_n) + \\ &+ 2 \sum_{l \neq m} d_l d_m \sin(l\omega t + \varphi_l) \cdot \sin(m\omega t + \varphi_m). \end{aligned} \quad (12a)$$

Durch Integration von (12a) über eine Periode (wobei das Integral der periodischen Funktionen 0 wird) wird aus dem Glied der Taylor-Reihe, das x^2 enthält, das Glied

$$- \frac{1}{4} \left[\frac{A}{I_0(B)} \right]^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2. \quad (12b)$$

des Zeitmittels der Überspannung. Da die Glieder höheren Grades als 2 vernachlässigt wurden, wird der Näherungswert von D_0 aus (3)

$$D_0 \approx \ln \frac{I_0(B)}{A} - \left\{ \frac{1}{4} \left[\frac{A}{I_0(B)} \right]^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \right\}. \quad (13)$$

Schließlich erhalten wir durch Einsetzen von D_0 in (3) das Zeitmittel der Überspannung

$$\bar{\eta}_{\sim} \approx a + b \ln(Cb) - b \ln \frac{I_0(B)}{A} + b \left\{ \frac{1}{4} \left[\frac{A}{I_0(B)} \right]^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \right\}. \quad (14)$$

Wir stellen noch einmal fest, daß dieser Zusammenhang unter der Annahme von $C = \text{konst.}$ und unter Vernachlässigung der Glieder dritten und höheren Grades der Taylor-Reihe (6) erhalten wurde.

Demnach ergibt die Differenz der bei Gleichstromelektrolyse beobachteten Überspannung ($\eta_{=}$) und $\bar{\eta}_{\sim}$ die durch den Wechselstrom verursachte Überspannungsänderung:

$$\Delta \bar{\eta} = \bar{\eta}_{\sim} - \eta_{=} . \quad (16)$$

Wir sahen, daß $A = \frac{i_-}{Cb}$ ist. Wenn wir hieraus i_- ausdrücken und in (14) einsetzen, erhalten wir

$$\bar{\eta} \approx a + b \ln i_- - b \ln I_0(B) + b \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{A}{I_0(B)} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \right\}. \quad (17)$$

$$\text{Da } \eta_- = a + b \ln i_- \text{ ist,} \quad (18)$$

erhalten wir nach (16) für die Überspannungsänderung

$$\Delta \bar{\eta} \approx -b \ln I_0(B) + b \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{A}{I_0(B)} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} d_n^2 \right\}. \quad (19)$$

Tabelle I

i_- 10 ⁻² A/cm ²	i_m 10 ⁻³ A/cm ²	f Hz	C 10 ⁻⁵ F/cm ²	$\bar{\eta} \sim, V$			$\Delta \bar{\eta} \cdot 10^{-3} V$		
				gemessen	berechnet	grob berechnet	gemessen	berechnet	grob berechnet
6	14,1	1000	2,5	-1.124	-1,140	-1,131	39	23	32
			1,8		-1,123	-1,105		40	58
2	14,1	1000	2,1	-1.042	-1,064	-1,059	68	46	51
			1,7		-1,043	-1,039		67	71
0,4	14,1	1000	1,9	-0.961	-0,974	-0,974	71	58	58
			1,8		-0,969	-0,969		63	63
			1,7		-0,969	-0,968		63	64
2	14,1	500	2,4	-0.960	-1,003	-0,994	150	107	116
			1,9		-0,971	-0,957		139	153
			1,7		-0,946	-0,927		164	183
0,4	14,1	500	1,9	-0.854	-0,876	-0,875	178	156	157
			1,7		-0,851	-0,850		181	182
0,4	7,05	500	2,0	-0.968	-0,981	-0,980	64	51	52
			1,7		-0,970	-0,969		62	63

Die Anwendbarkeit der Zusammenhänge (17) bzw. (19) ist in Tab. I für einige Werte von i_- , i_m und f dargestellt. Die gemessenen und berechneten Werte von $\bar{\eta}_{\sim}$ bzw. $\Delta\bar{\eta}$ sind in den durch »gemessen« bzw. »berechnet« bezeichneten Spalten der Tabelle angeführt. Die Berechnungen wurden für einige solche, experimentell bestimmte Werte von C ausgeführt, die zu einigen, bei der periodischen Änderung der Überspannung auftretenden Überspannungswerten gehören. Bei der Berechnung wurde als Höchstwert $n = 5$ verwendet, d. h., die Summation im letzten Glied der Gleichungen (17) und (19) wurde bis zum fünften Glied ausgeführt.

Wie ersichtlich, hängen die berechneten Werte von $\bar{\eta}_{\sim}$ und $\Delta\bar{\eta}$ recht beträchtlich von C ab. Da sich der Wert von C bei der, durch den Wechselstrom verursachten, periodischen Schwankung der Überspannung ständig ändert, besteht eine Unsicherheit bezüglich des Wertes von C , mittels dessen die Beziehungen (17) und (19) berechnet werden sollen. In Anbetracht dieser Unsicherheit ist die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten befriedigend. Hier muß auch berücksichtigt werden, daß die Berechnung wegen der, bei der Ableitung von (17) und (19) verwendeten Vereinfachungen, der Vernachlässigung der Glieder dritten und höheren Grades der Taylor-Reihe, der Annahme von $C = \text{konst.}$ und der Beschränkung des Wertes von n auf 5, nur Näherungswerte liefern kann.

Zur Berechnung von $\bar{\eta}_{\sim}$ und $\Delta\bar{\eta}$ kann auch eine gröbere Näherung verwendet werden, indem das letzte Glied von (17) und (19) vernachlässigt wird. In diesem Fall ist

$$\bar{\eta}_{\sim} \approx a + b \ln i_- - b \ln I_0(B), \quad (20)$$

und

$$\Delta\bar{\eta} \approx -b \ln I_0(B). \quad (21)$$

Hiermit berechnete Werte sind in den Spalten »grobe Näherung« der Tabelle enthalten. Wie ersichtlich, können auch (20) und (21) zur Näherungsrechnung verwendet werden. Diese letztgenannten Gleichungen sind bemerkenswert, weil hiernach die Überspannungsänderung bei gegebenem Wert von b lediglich von $B = \frac{i_m}{Cb\omega}$ abhängt. Hieraus ist offensichtlich, daß in Hinsicht auf die Überspannungsänderung, die Amplitude der durch den Wechselstrom hervorgerufenen Potentialschwankung entscheidend ist. Wenn nämlich das Verhalten der Elektrode in erster Näherung lediglich durch den Kondensator der Kapazität C dargestellt wird, so wäre die, durch die Stromstärke i_m hervorgerufene Amplitude der Spannung $\frac{i_m}{C\omega}$, so daß B und damit im Sinne von (20) und (21) auch $\Delta\bar{\eta}$ proportional der dieserart bestimmten Amplitude ist. Dieser Umstand stimmt mit dem experimentellen Befund überein [1].

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Näherungsgleichung zur Beschreibung der Wirkung des Sinusstromes auf die Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilberelektrode abgeleitet, die darauf beruht, daß das Verhalten der Elektrode durch einen, der Kapazität der Doppelschicht entsprechenden Kondensator und einen Parallelwiderstand beschrieben wird, dessen Charakteristik der Tafelschen Gleichung entspricht. Die gemessenen und berechneten Werte der Differenz des Zeitmittels der Überspannungsschwankung, die durch Polarisation mittels asymmetrischen Sinusstroms auftritt und der bei Gleichstrompolarisation beobachteten Überspannung, d. h. der durch Sinusstrom verursachten Überspannungsverringerung, zeigen eine befriedigende Übereinstimmung. Die Richtigkeit der zur Beschreibung der Überspannungsänderung abgeleiteten Näherungsbeziehung wird durch die experimentelle Tatsache unterstützt, daß die Überspannungsabnahme vor allem eine Funktion der Amplitude der, durch den Wechselstrom verursachten, periodischen Elektrodenpotentialschwankung ist.

LITERATUR

1. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY.: Acta Chim. Hung. **30**, 29 (1962), Magyar Kém. Foly. **67**, 244, (1961).
2. TAFEL, J.: Z. Phys. Chem. **50**, 641 (1905).
3. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I., MÉSZÁROS, L.: Acta Chim. Hung. **30**, 431 (1962); Magyar Kém. Foly. **67**, 378 (1961).

Effect of Sinusoidal Current on Electrode Processes, V.
Calculation of the Changes in the Overpotential on the
Mercury Cathode due to Alternating Current

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY, I. VAJASDY, GY. HORÁNYI and L. MÉSZÁROS

Summary. An approximate formula was evolved for the description of the effect of sinusoidal current on the overpotential occurring on the mercury electrode. The formula is based on the fact that the behaviour of the electrode can be characterized by a condenser corresponding to the capacity of the double layer and a resistor shunted parallel to it which has an adequate characteristic. The difference between the mean values in time of the periodic fluctuation of overpotential obtained in the case of polarization with an asymmetric sinusoidal current and the overpotential observed in the case of polarization by direct current, *i. e.* the measured and calculated values of the decrease of overpotential occurring on the effect of sinus current showed a satisfactory accordance. The correctness of the approximative correlation evolved for the description of the changes in overpotential is supported by the experimental evidence that the decrease of overpotential is mainly a function of the amplitude of the periodical changes in electrode potentials on the effect of alternating current.

Действие синусоидального тока на электродные процессы, V.

Расчет перенапряжения, обусловленного переменным током на ртутном катоде

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, Й. ДЕВАИ, И. ВАЯШДИ, ДЬ. ХОРАНИ и Л. МЕСАРОШ

Резюме. Авторы вывели приближенную формулу для описания действия, оказанного синусоидальным током на возникающее на ртутном электроде перенапряжение, на основании того, что поведение электрода описывается конденсатором, соответствующим емкости двойного слоя, и включенным параллельно с сопротивлением, обладающим характеристикой, соответствующей уравнению Тафеля. Разница между временной средней величиной периодического колебания перенапряжения, полученного в случае поля-

ризации ассиметрическим синусоидальным током, и между перенапряжением, наблюдаемым в случае поляризации постоянным током, т. е. измеренные и рассчитанные величины падения перенапряжения, возникающего при действии синусоидального тока, показывают хорошее совпадение. Правильность выведенной для описания изменения перенапряжения приближенной зависимости подтверждается экспериментальным фактом, согласно которому падение перенапряжения является в первую очередь функцией амплитуды периодических изменений потенциала электродов, вызванных переменным током.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ

Dr. József DÉVAY

Irma VAJASDY

György HORÁNYI

Lajos MÉSZÁROS

} Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

ÜBER DAS D-MANNOSE-2,4-DINITRO-PHENYL-HYDRAZON

Á. GERECS, L. SOMOGYI und M. BUKOVECZ

(Chemisch-Technologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 11. Mai 1961

In unserer früheren Mitteilung [1] berichteten wir über die 2,4-Dinitrophenylhydrazone und O-Acetylderivate derselben von D-Xylose, D-Arabinose, D-Glucose und D-Galaktose. Aus diesbezüglichen Untersuchungen haben wir festgestellt, daß das ein Molekül Kristallwasser enthaltende D-Xylosehydrazon wie auch dasselbe ohne Kristallwasser, wenn das Trocknen bei 87° durchgeführt wurde, und das ein Molekül Kristallwasser, -methanol oder -äthanol enthaltende D-Glucosehydrazon (Gruppe 1) sich bei der Acetylierung bei etwa 0° in derselben Weise verhalten, da sich aus den ersteren ein O-Triacetyl-, aus den letzteren ein O-Tetraacetylderivat bildete. Demgegenüber fanden wir, daß sich während der Acetylierung bei etwa 0° aus den folgenden Pentosehydrazonen das entsprechende O-Tetraacetyl- und aus dem Hexosehydrazon das O-Pentaacetylderivat bildete (Gruppe 2): bei 100° getrocknetes D-Xylosehydrazon-monohydrat, D-Xylosehydrazon, welches ohne Kristallwasser kristallisierte, D-Arabinose- und D-Galaktosehydrazon (diese enthalten weder Kristallwasser noch -methanol oder -äthanol). Die acetylierten Hydrazone der Gruppe 2 sind offenkettige Verbindungen, deren Struktur wir in üblicher Weise bewiesen haben.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über unsere, mit D-Mannose-2,4-dinitrophenylhydrazon durchgeführten Versuche. Das in wasserfreiem Äthanol dargestellte und aus demselben kristallisierte Hydrazon [2] enthält kein Kristalläthanol, dagegen kristallisiert das Hydrazon aus Wasser und aus Methanol mit einem Molekül Kristallwasser bzw. -methanol. Welches auch immer von diesen Hydrazonen bei etwa 0° acetyliert wurde, entstand ein O-Tetraacetylderivat, $[\alpha]_D^{20} = -39,2^\circ$ (Chloroform). Dasselbe Tetraacetat wurde erhalten, als wir das Kristallwasser bzw. -methanol vor der Acetylierung entweder bei 78° oder bei 100° entfernten. Das Tetraacetat konnte bei 100° zu einem amorphen O-Pentaacetat (II) weiteracetyliert werden, $[\alpha]_D^{20} = +32,23^\circ$ (Chloroform). Letztere Verbindung besitzt eine offenkettige Struktur, welche in üblicher Weise dadurch bewiesen wurde, daß wir aus dem Pentaacetylal-D-mannose mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin dieselbe Verbindung erhielten. Unsere Untersuchungen zur Bestimmung der Struktur des O-Tetraacetats sind im Gange.

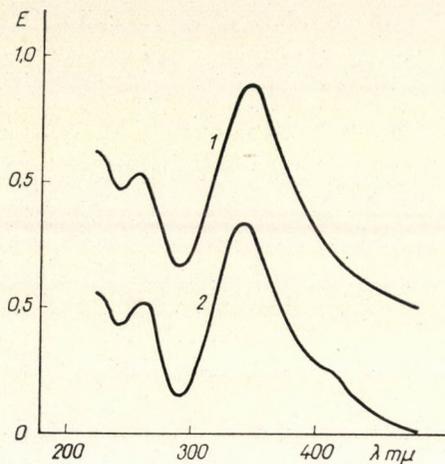


Abb. 1. Kurve 1: O-Triacetyl-D-xylose-2,4-dinitrophenylhydrazon; Kurve 2: O-Tetraacetyl-D-mannose-2,4-dinitrophenylhydrazon

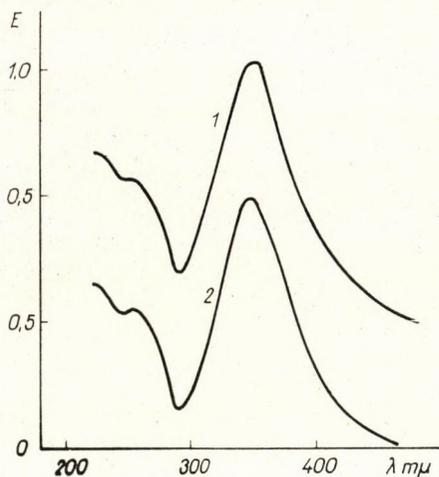


Abb. 2. Kurve 1: O-Tetraacetyl-al-D-xylose-2,4-dinitrophenylhydrazon; Kurve 2: O-Pentaacetyl-D-mannose-2,4-dinitrophenylhydrazon

Auch in bezug auf die ultraviolette Absorption muß das Tetraacetat in Gruppe 1 (Abb. 1) und das Pentaacetat in Gruppe 2 (Abb. 2) eingeordnet werden. Innerhalb der Gruppen wiesen die Absorptionskurven denselben Charakter auf.

Die ultravioletten Absorptionskurven wurden von M. VAJDA (Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität Budapest) aufgenommen.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiet werden von uns fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

D-Mannose-2,4-dinitro-phenylhydrazon (M). Ein aus 1,8 g fein gepulverter D-Mannose (10 Mmol), 1,9 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin (10 Mmol) und 50 ml wasserfreiem Äthanol bestehendes Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anfangs entstand eine Lösung, aus welcher sich das Hydrazon allmählich abschied: 3,03 g, orangegelbe Prismen, Schmp. 169–172°. Aus wasserfreiem Äthanol umkristallisiert (0,2 g, 40 ml) Schmp. 173–175° [2].

$C_{12}H_{16}O_9N_4$ (360,290). Ber. N 15,55%. Gef. N 15,57%. Gewichtsverlust bei 78°, 12–14 Torr etwa 0,1%.

D-Mannose-2,4-dinitro-phenylhydrazon mit 1 Mol Kristallwasser (M_w). 2,8 g Hydrazon *M* wurden aus 100 ml Wasser derart umkristallisiert, daß das fein gepulverte Hydrazon siedendem Wasser zugesetzt wurde: 2,4 g, zitronengelbe Kristalle, Schmp. 163–164°. Gewichtsverlust bei 78° und 12–13 Torr 4,85%, ber. 4,63%; beim Trocknen bei 100° färbt sich die Substanz orangegelb, während die Kristallform auch hier unverändert bleibt.

D-Mannose-2,4-dinitro-phenylhydrazon mit 1 Mol Kristallmethanol (M_M). 1,0 g Hydrazon *M* wurde in 125 ml siedendem Methanol gelöst und 75 ml Methanol wurden unter atm. Druck abdestilliert. Nach Abkühlen 0,88 g gelbe Prismen, Schmp. 180–181°.

$C_{12}H_{16}O_9N_4 \cdot CH_3OH$ (392,333). Ber.: N 14,28. Gef.: N 14,26; 14,38%. Gewichtsverlust bei 78°, und 1 Torr 7,7%, ber. 8,15%; die Kristallform bleibt unverändert.

O-Tetraacetyl-D-mannose-2,4-dinitro-phenylhydrazon (I).

0,51 g Hydrazon M_v wurden mit 2,3 ml Essigsäureanhydrid und 2,5 ml Pyridin bei etwa 0° in üblicher Weise acetyliert. 0,66 g Rohsubstanz, Schmp. 158–160°. Aus 12 ml 96%igem Äthanol umkristallisiert: 0,57 g citronengelbe Nadeln, Schmp. 163–164°, $[a]_D^{20} = -39,2^\circ$ (Chloroform, $c = 0,915$)

$C_{20}H_{24}O_{13}N_4$ (528,444). Ber.: N 10,63%. Gef.: N 10,38; 10,42%.

Dieselbe Verbindung wurde aus den Hydrazonen *M*, M_M , aus den bei 78° bzw. bei 100° getrockneten Hydrazonen M_w und M_M erhalten. Das aus Äthanol zweimal umkristallisierte Tetraacetat schmilzt bei 67° (bei etwa 125° sintert und teilweise schmilzt die Substanz dann nach Erstarren folgt das Schmelzen bei 167°).

O-Pentaacetyl-al-D-mannose-2,4-dinitro-phenylhydrazon (II). a) Aus Pentaacetyl- α -D-mannose. Zu einem Gemisch von 1,31 g Pentaacetyl-al-D-mannose (Sirup, Reinheit 83,4% 2,79 Mmol), 0,553 g gepulvertem 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,79 Mmol) und 25 ml Dioxan wurden 10 ml 50%ige Essigsäure, dann nach völliger Lösung portionsweise noch 15 ml 50%ige Essigsäure zugefügt. Die geringe Menge an flockigem Niederschlag wurde durch Filtrieren entfernt, die eisgekühlte Lösung während etwa 2 Stunden mit 200 ml Wasser portionsweise versetzt und im Eisschrank stehen gelassen. In 2–3 Tagen erstarrte die ausgeschiedene ölige Substanz. Nach Zerreiben, Filtrieren, Waschen mit Eiswasser wurde sie bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck getrocknet: 1,16 g, sie sinterte bei 60°, schmolz unscharf bei 80°, $[a]_D^{20} = +24,6^\circ$ (Chloroform, $c = 1,014$). 302 mg Rohsubstanz wurden mit 3 ml Essigsäureanhydrid und 325 mg wasserfreiem Natriumacetat acetyliert (2 Stunden, 100°): 261 mg Pentaacetylhydrazon, $[a]_D^{20} = +32,76^\circ$ (Chloroform, $c = 1,007$).

$C_{22}H_{26}O_{14}N_4$ (570,480). Ber.: N 9,82%. Gef.: N 9,89; 9,93%.

b) Aus O-Tetraacetat. 2,0 g Hydrazon *I* wurden mit 20 ml Essigsäureanhydrid und 2,0 g wasserfreiem Natriumacetat bei 100° acetyliert (2 Stunden). In Eiswasser gegossen schied 3,0 g amorphe Rohsubstanz aus. Schmp. 80° (unscharf), $[a]_D^{20} = +28,2^\circ$ (Chloroform, $c = 0,993$). Zwecks Reinigung wurden 504 mg Rohsubstanz in 15 ml Chloroform gelöst, die Lösung filtriert, unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand in Eisessig gelöst und die Lösung in Wasser gegossen: 477 mg amorphe Substanz, $[a]_D^{20} = +32,23^\circ$ (Chloroform, $c = 1,024$).

Dank gebührt Frau M. BALOGH für die Durchführung der Mikroanalysen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, daß sich aus folgenden D-Mannose-2,4-dinitro-phenylhydrazonen während einer Acetylierung bei etwa 0° das O-Tetraacetat bildet: Ohne Kristallwasser oder -alkohol kristallisiertes Hydrazon, Kristallwasser oder -methanol enthaltendes Hydrazon und dasselbe im solvatfreien, bei 78° oder bei 100° getrockneten Zustand. Das O-Tetraacetat konnte durch Acetylierung bei 100° in das O-Pentaacetat umgewandelt werden. Die ultravioletten Absorptionskurven des O-Tetraacetats und des O-Pentaacetats zeigen bei etwa 260 m μ dieselbe Abweichung wie jene von O-Triacetyl- und O-Tetraacetyl-D-xylose-2,4-dinitro-phenylhydrazon.

LITERATUR

1. GERECS, Á., SOMOGYI, L., KÓNYA, A., BUKOVECZ, M.: Acta Chim. Hung. **30**, 95 (1962).
2. LLOYD, E. A., DOHERTY, D. G.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 4214 (1952).

On D-Mannose-2,4-dinitro-phenylhydrazone

Á. GERECS, L. SOMOGYI and M. BUKOVECZ

Summary. It was found that on acetylation at about 0° the following D-mannose-2,4-dinitro-phenylhydrazones afford O-tetraacetate: the hydrazone crystallizing without crystal water or alcohol, the hydrazone containing crystal water or methanol and the same hydrazones dried at 78° and 100°, respectively. On acetylating the O-tetraacetate at 100°, in converted into O-pentaacetate. The ultraviolet absorption curves of the O-tetraacetate and of the O-pentaacetate showed at about 260 m μ the same deviation as those of O-triacetyl- and O-tetraacetyl-D-xylose-2,4-dinitro-phenylhydrazone.

O D-манноз-2,4-динитрофенилгидразоне

А. ГЕРЕЧ, Л. ШОМОДИ и М. БУКОВЕЦ

Резюме. Авторы установили, что в случае ацелирования при 0°-ах из следующих D-манноз-2,4-динитрофенилгидразонов образуется O-тетраацетат: из гидразона, кристаллизуемого без кристаллической воды или кристаллического спирта, гидразона содержащего кристаллическую воду или кристаллический метанол, затем то-же самое, но в бессольватном состоянии высушенном при 78° или 100°. O-тетраацетат может быть превращенным в O-пентаацетат ацелированием при 100°-ах. Ультрафиолетовые абсорпционные кривые O-тетраацетата и O-пентаацетата обнаруживают то-же самые отклонения при 260 m μ -ах, чем кривые O-триацетил- и O-тетраацетил-D-ксилоз-2,4-динитрофенилгидразона.

Prof. Dr. Árpád GERECS
László SOMOGYI
Margit BUKOVECZ

Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, I.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1, 4-ХИНОНОВ С ПИРЕНОМ

(ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ)

Ф. ТЮДЁШ и Б. ТУРЧАНИ

(Центральный Исследовательский Институт Химии Академии Наук Венгрии,
Будапешт)

Поступило 20 февраля 1962 г.

Кинетические исследования радикальной полимеризации стирола, ингибированной тринитросоединениями или хинонами, в отдельных случаях дали такие неожиданные результаты, которые можно объяснить лишь тем, что стирол образует молекулярные соединения с хиноном или тринитросоединением, в результате чего одновременно существенно меняются и реакционная способность ингибитора, и механизм реакции ингибирования [1, 2]. В связи с этим мы сочли необходимым провести обстоятельные физико-химические исследования вышеупомянутых органических молекулярных соединений; об этих исследованиях подробнее будет сообщено позднее.

Исследованные нами молекулярные соединения — по терминологии, используемой в настоящее время — относятся к электроно-донорно-акцепторным комплексам. Эти соединения имеют определенный стехиометрический состав (обычно 1:1) и характерное светопоглощение в видимой области спектра. Что касается структуры этих соединений, то, следуя Малликену [3], предполагают наличие межмолекулярного резонанса, связанного с передачей электронов (*charge transfer*); результаты такой интерпретации находятся в сводной статье Бриглеба [4]. В последнее время Дьюар применил метод молекулярных орбит для объяснения строения этих комплексов [5]. Этот автор считает более правильным называть эти комплексы — π -комплексами.

В наших исследованиях мы пытались получить, в первую очередь, молекулярные соединения хинонов с ароматическими углеводородами в кристаллическом состоянии. Эти молекулярные соединения — хотя они в растворах и расплавах несомненно существуют, и их спектры, константы равновесия и теплоты образования могут быть определены — в кристаллическом состоянии вообще не известны. Исключения составляют комплексы полиметилбензолов, уже давно описанные Пфейфером [6]. Исходя из этого, нами было исследовано более десяти различных поликонденсированных ароматических углеводородов и было установлено, что твердая фаза этих комплексов, как правило, не стабильна; более того не удалось с уверенностью

установить даже ее промежуточного образования. Единственным, наиболее интересным исключением является пирен, который с 1,4-бензохиноном и его замещенными (самых различных окислительно-восстановительных потенциалов) дает отлично кристаллизующиеся, характерного цвета, определенного стехиометрического состава комплексы. До сих пор было получено 15 комплексов пирена с хинонами. Некоторые из них приведены в ниже-следующей таблице:

Хинон	соотношение компонентов пирен:хинон	окраска	Т. плавл.
Дурохинон	1:1	желтый	120°
2,3-ксилохинон	1:1	оранжево-красный	128°
Бензохинон	2:1	красный	124°
2,5-дихлорхинон	1:1	черный	148°
Тетрахлорхинон	1:1	черный	173°

Ни о-хиноны, ни многоядерные хиноны не дают кристаллических комплексов с пиреном. Хотя 1,4-нафтохинон дает кристаллический комплекс оранжевого цвета с т. пл. 94° С, но последний метастабилен: во время хранения он за несколько месяцев постепенно распадается на компоненты.

На основе всего вышесказанного можно сделать вывод, что явление образования молекулярных соединений между ароматическими углеводородами и хинонами весьма ограничено. Это заметно и потому, что у нитросоединений (напр., пикриновая кислота) подобная избирательность, которая могла бы быть объяснена геометрическими факторами, не обнаруживается [6].

В настоящее время исследуются инфракрасные, видимые и ультрафиолетовые спектры кристаллических комплексов пирена с хинонами. Кроме того, намечается изучение парамагнитных свойств этих молекулярных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tüdös, F., Kende, I., Azori, M.: Международный Симпозиум по макромолекулярной Химии II, 31 (1960, Москва); J. Polymer Sci. **53**, 17 (1961).
2. Tüdös, F., Simándi, L., Azori, M.: Конференция по Химии, Дебрецен 1961. X; MTA KKKI Közleményei N° 7; Высокомолекулярные соединения, IV. (1962) (в печати).
3. Mulliken, R. S.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 811 (1952).
4. Briegleb, G., Czekalla, J.: Angew. Chem. **72**, 401 (1960).
5. Dewar, M. S. J., Lepley, A. R.: J. Am. Chem. Soc. **83**, 4560 (1961).
6. Pfeiffer, P.: Organische Molekülverbindungen (Ferdinand Enke, Stuttgart) 1922.

Dr. Ferenc Tüdös }
Béla Turcsányi } Budapest II. Pusztaszeri út 59/67.

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ПОЛУЧЕНИЮ И НАРУШЕНИЮ ЭМУЛЬСИИ СМОЛЫ-ВОДЫ

М. НАДАШИ, А. УЙХИДИ, Б. БАБОШ и А. ХОСВАТ

(Научно-исследовательский Институт Основной Химической Промышленности, Веспрем и Веспремский Химический Университет, Кафедра органической химии)

Поступило 29. января 1961 г.

Введение

Во время газификации и обезгаживания угля содержание германия в угле переходит частично в побочные продукты, в смолу и в газовую воду. Смолы, в зависимости от их условия происхождения, содержат 8—25 г/т двуокиси германия. Получение германия с этой химической точки зрения из важного сырья в промышленном масштабе осуществляется только таким образом, если смола и в дальнейшем остается пригодной к переработке. Поэтому для выделения содержания германия смолы являлась единственным пригодным процессом — экстракция.

Задача лабораторных опытов в первую очередь состояла в выяснении основных принципов процесса [1]. Необходимо было установить, при помощи чего и при каких условиях можно-ли вообще извлекать содержание германия смолы. Наши опыты велись в оборудовании фракционного действия. Смола, в нагреваемых агитаторах смешивалась с водяными растворами, и полученная эмульсия смолы-воды, отстаивалась в теплом состоянии. Хотя разделение двух фаз не было полной, нами было установлено, что с помощью жидких алкалических растворов германий извлекается из смол бурых углей. Возможно было установить и то, что кроме германия в водяном растворе-который из-за подобия к естественным газовым водам нами был назван искусственной газовой водой — находится и содержание дифенола смолы, и в то же время пирокатехин, который во время процесса является для лекарственного производства ценным вторым основным продуктом. Самой подходящей промывной жидкостью оказался жидкий водяной раствор карбоната аммония.

После установления возможности вымывания германия, задача лабораторных опытов теперь уже заключалась в определении оптимальных параметров экстракции. Эти опыты велись тоже в уже упомянутых лабораторных оборудовании фракционного действия. Наилучшего выхода германия достигнули при температуре 80—85° С, при помощи раствора карбоната аммония, в объеме одинаковом со смолой, и в случае времени контакта 60 мин. При этих условиях практически оказалась достаточной экстракция в одной ступни [2].

1. Применение фильмового реактора для непрерывного получения эмульсии смолы-воды

После лабораторной опытной стадии следовала выработка промышленного, непрерывно-производственного осуществления процесса. Для непрерывного получения эмульсии смолы-промывной жидкости выявились многие возможности, из числа которых самым подходящим являлось применение ротационного фильмового реактора с качающимися лопатками.

1.1. Описание фильмового реактора.

Применяемость к химическим целям и процессам ротационных фильмовых испарителей выработана на Органической Химической Кафедре Химического Университета в г. Веспрем в Венгрии [3, 4, 5, 6]. В этих ротационных фильмовых испарителях очень хорошие условия по теплопередаче осуществляются таким образом, что испаряемый раствор держится в интенсивном турбулентном движении. Из этого следует, что при всяких химических реакциях или процессах, имеющих место в гетерогенных фазисах, в оборудовании такого типа в значительной мере повышается и скорость передачи материалов. В дальнейшем, при этих процессах благоприятным оказы-

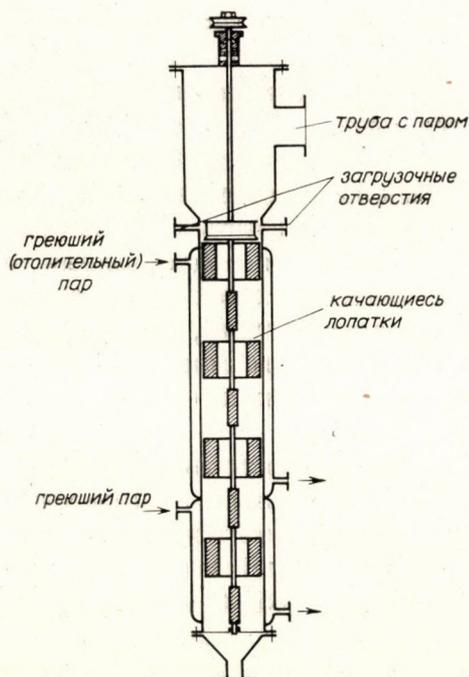


Рис. 1. Фильмовый реактор

ваается и хорошая способность теплопередачи пленочных испарителей и в таком случае, если реакцию или процесс необходимо провести насколько это возможно — при изотермических условиях. На основе этих обсуждений являлось целесообразным осуществлять изготовление эмульсии смолы-воды в ротационном пленочном реакторе, чтобы таким образом стало бы возможным заменить сосуды, больших объемов, и работающих в промышленности периодически — современными, относительно небольшими, но имеющими большую производительность — оборудованьями непрерывного действия.

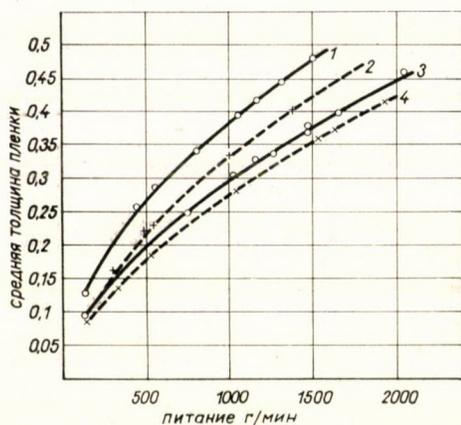


Рис. 2. Изменение средней толщины жидкостной пленки в зависимости от скорости питания
 1. $v = 502,4$ м/мин; 2. $v = 502,4$ м/мин; 3. $v = 251,2$ м/мин; 4. $v = 251,2$ м/мин

Параметры относительно установления действия пленочного реактора при помощи лабораторного пленочного реактора небольшого размера определили на Кафедре Органической Химии в веспремском химическом Университете. Чертеж пленочного реактора дан на рис. 1. Прибором является вертикальная, кислотоупорная стальная трубка, с внутренним диаметром 80 мм, снабженная нагревательной рубашкой. Нагреваемая, т. н. активная поверхность* реактора 0,126 м². Интенсивное движение вещества происходит по всей длине, т. е. по всей поверхности нагреваемой поверхности

Оформление турбулентного фильма (пленки) имеет место при помощи лопаток, вмонтированных на ось, и работающих с разными числами оборотов. Вращающаяся часть может иметь два типа. В первом случае лопатки двигаются на расстоянии 0,5 мм от стенки, и неподвижно закреплены на ось, а во втором случае лопатки шарнирно прикрепляются на вращающуюся

* Активной поверхностью является та часть пленочного реактора, где подаваемая реакционная смесь вследствие непосредственного механического движения делает турбулентный поток.

ось и вследствие центробежной силы непрерывно касаются со стенкой реактора. Рис. 2. изображает среднюю толщину жидкостной пленки, образованной в установке, в зависимости от скорости подачи и при разных значениях

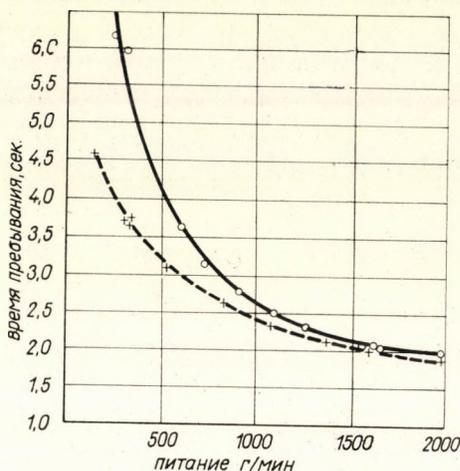


Рис. 3. Изменение времени пребывания в зависимости от скорости питания

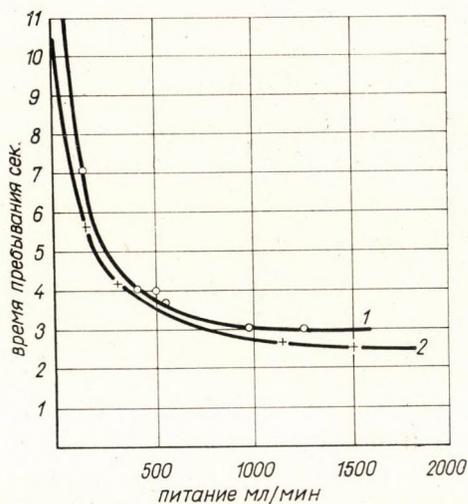


Рис. 4. Изменение времени пребывания в фильмовом реакторе с качающимися лопатками
1. $v = 550$ м/мин; 2. $v = 250$ м/мин

окружной скорости. Полная линия фиксирует условия в оборудовании с неподвижными лопатками, а пунктирная — в установке с качающимися лопатками. Оказывается, что в системе с качающимися лопатками средняя толщина пленки меньше, чем в установке с неподвижными лопатками.

С точки зрения экстракции самое важное то что время пребывания обратно пропорционально со скоростью подачи, как это видно и из рис. 3., а в случае данной скорости подачи повышается с окружной скоростью. Однако, как это изображает рис. 4., в случае применения вращающейся части с качающимися лопатками, изменение окружной скорости смесителя влияет менее на время пребывания, чем в оборудовании с неподвижными лопатками. Наконец рис. 5. изображает оформление толщины жидкостной пленки в зависимости от вязкости. С увеличением вязкости толщина слоя в начале повышается быстро, и потом уже только умеренно.

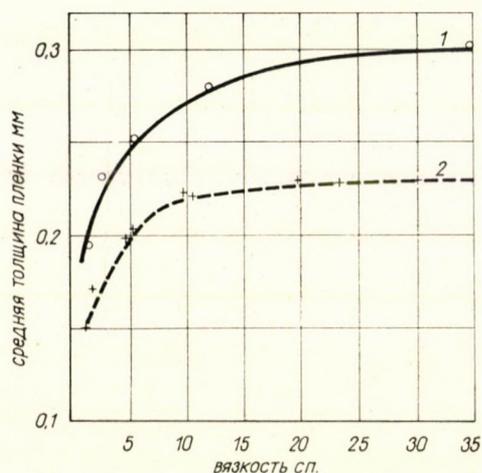


Рис. 5. Изменение толщины жидкостной пленки в зависимости от вязкости, питание: 400 мл/мин
 1. $v = 276$ м/мин; 2. $v = 276$ м/мин

Для изучения процесса передачи материалов, имеющего место при поверхности раздела гетерогенных фаз, в виде модельного опыта пользовались экстракцией иода из водяного раствора иодида калия. Экстракция велась при помощи четырехлористого углерода. Относительно этого опыта отметим только единственные характерные данные: по случаю однократного взбалтывания упомянутых двух жидкостей экстракционное равновесие наступало через 30 мин., а в фильмовом реактора, в случае применения качающихся лопаток при окружной скорости 500 м/мин, для создания равновесия достаточным оказалось и 4,5 сек.

1.2. Лабораторные опыты.

Зная данные, характерные с точки зрения работы фильмового реактора, нами были сделаны те опыты, в течение которых мы изучали возможность получения эмульсии смолы-воды, т. е. получения содержания германия

смолы при помощи жидкого раствора карбоната аммония. На основе опытов прежде всего было установлено, что ротационный फिल्मый реактор пригодный к исполнению этого действия, потому что данные, полученные при его помощи являлись одинаковыми, и даже лучшими, чем данные опытов, исполненных в смесительных агитаторах. Одновременно во время опытов нами были определены и данные, устанавливающие оптимальную работу फिल्मового реактора. В फिल्मовом реакторе более выгодным оказалось применение вращающейся части с качающимися лопатками и с точки зрения выхода германия, и с точки зрения безопасности производства. Насадки качающихся лопаток изготавливаются из бакелита. С увеличением окружной скорости лопаток повышается и количество извлекаемого германия, что является вследствие с одной стороны большей турбуленции, и с другой стороны повышения времени пребывания. Оптимальная окружная скорость лопаток была между 330—400 м/мин, что соответствует оборотам 1300—1600/мин. Время пребывания при скорости подачи, соответствующей оптимальной производительности было 4,2 сек.

Оптимальная температура была и в फिल्मовом реакторе 80—85° С. Применение более высокой температуры необходимо было избегать и по причине применения суперцентрифуги, использованной для разделения эмульсии, так как при более высокой температуре из-за более интенсивного разложения карбоната аммония эмульсия сильно пенилась и поэтому уменьшалась производительность суперцентрифуги.

Относительно концентрации раствора карбоната аммония, в этом случае при отношении смолы: воды 1:1 достаточным оказалось применение концентрации приблизительно 1% (в.). Однако если изучали влияние объемного отношения смолы водяного раствора, с увеличением объемного отношения водяного раствора повышалась эффективность извлечения германия, что теоретически объясняется тем, что в этом случае эмульсия имеет меньшую вязкость и таким образом при более благоприятных условиях потока повышался и размер передачи материалов. Однако в случае увеличения объемного отношения водяного раствора получалась бы газовая (подсмольная) вода с меньшей концентрацией по германию, которая дальше может быть обрабатываема только после предварительного упаривания. Таким образом с целью устранения этого великого коэффициента нарастания затрат задача состояла в уменьшении объемного отношения водяного раствора. Поэтому стало возможным установить, что при увеличении концентрации карбоната аммония в промывной жидкости в случае уменьшения объемного отношения смолы-водяного раствора получается почти одинаковая концентрация германия (рис. 6.), в случае объемного отношения 1:1, для оптимального извлечения германия оказывается достаточным 1 в. %-ный раствор карбоната аммония, а в случае объ. %-а 1:0,5 достаточным является 2 %-ный, а при использовании еще меньшего количества промывной жид-

кости с целью получения необходимого выхода германия надо использовать 5, или 10 в.%-ный раствор.

При условиях потоков, соответствующих лабораторным опытам, оптимальная производительность лабораторного фильмового реактора была 30 кг/ч. смолы, что считая на единичную активную поверхность означает 240 кг/ч. смолы.

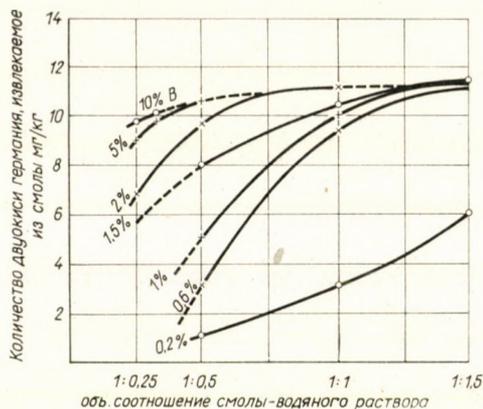


Рис. 6. Зависимости количества извлеченного двуокиси германия от объёмного соотношения смолы-водного раствора и от концентрации промывной жидкости (карбонат аммония)

1.3. Заводские опыты.

На основе опытов, исполненных при помощи лабораторного фильмового реактора с целью проведения полужаводских опытов длительности, мы дали проектировать фильмовый реактор с активной поверхностью 1 м². Проектирование основных размеров фильмового реактора имело место при помощи использования отношения диаметра и активной длины лабораторного реактора, и с применением уравнения известной геометрической поверхности, чтобы могли быть обеспечены почти одинаковые условия потока. Производительность фильмового реактора по расчетам была 240 кг/час. Однако полужаводские опыты показали, что производительность фильмового реактора скачкообразно увеличилась и стала пригодной к переработке 1 т смолы/час. Это объясняется тем, что время пребывания с увеличением размеров установки увеличивалось в 5—6 раза. Это наблюдение и в остальных областях соответствует опытам, относящимся к фильмовому реактору.

2. Непрерывное нарушение эмульсии смолы-воды при помощи суперцентрифуги

Для нарушения эмульсии смолы-воды, полученной в фильмовом реакторе из-за близкого удельного веса водного раствора и смолы — может входить в расчет только суперцентрифуга. Удельный вес смолы при тем-

пературе 80—85° С — 1.002, а у. в. искусственной газовой (подсмольной-) воды — 1.0008. Предварительные опыты для непрерывного нарушения эмульсии велись на заводе «Зуглои Гепдьар» с помощью лабораторной центрифуги типа ФШ—44, а полузаводские опыты нами были исполнены с прототипом производственной суперцентрифуги типа ФЦ—100.

Производительность лабораторной суперцентрифуги была 30—35 лит. эмульсии/час. Разделение смолы и водяного раствора — по сравнению с разделением, исполненным при лабораторных опытах с осаждением, где содержание водяного раствора в смоле было 30—40% — много улучшилось, но еще не было совершенным. Разделенная смола еще все содержала 10—15% раствора карбоната аммония, и поэтому стало необходимым с одной стороны дополнительная водянистая промывка уже экстрагированной смолы — чтобы карбонат аммония, оставленный в смоле, в случае дальнейшей дистилляционной переработки не мешал бы — а с другой стороны дополнительное обезвоживание смолы — потому что при дистилляционной обработке смолы допустимое максимальное содержание воды — 5%.

Производительность производственной суперцентрифуги типа ФЦ—100 считая на смолу была 280—300 лит/час и содержание воды при помощи ее разделенной смолы снизилось ниже 5%. Вследствие этого стало возможным избежать упомянутых двух дополнительных операций. Однако кроме этого стало возможным и благоприятное изменение объемного отношения смолы-промывной жидкости.

Нами было уже отмечено, что при лабораторных экстракционных опытах наибольшее извлечение германия достигается при обработке смолы с карбонатом аммония одинакового объема. С применением лабораторного фильмового реактора и суперцентрифуги сравнивая со смолой — для извлечения германия в таком же количестве оказалось достаточным уже половина объема промывочной жидкости. Однако из-за меньшей способности разделения лабораторной центрифуги использование промывочной жидкости в меньшем количестве уже не являлось возможным. На полузаводской опытной установке применили уже соотношения смолы: промывочной жидкости — 3:1, и даже 4:1 (в объ.). Таким образом еще больше уменьшалось количество переработанной искусственной газовой (подсмольной) воды, что ведет к экономии капитальных затрат, так как и мощность связанных отделений может быть уменьшена. Концентрация дифенола и германия в искусственной газовой (подсмольной) воде может быть увеличена с внедрением многоступенчатой, противоточной экстракции.

РЕЗЮМЕ

Обобщая результаты опытов может быть установлено, что при обработке темы, каждая из трех опытных стадий имела свое значение, однако относительно развития крупнозаводской технологии важную часть составили полузаводские опыты. Значит вследствие небольшого содержания германия в смоле точный контроль технологического процесса и установления эффективности стало возможным только в случае переработки большего количества смолы. При помощи тематических опытов, проведенных на полузаводской установке нами были полученные и те данные, с которыми стало возможным упростить процесс. Наконец с построением и эксплуатацией полузаводской установки мы дошли до такой стадии технологического опыта, когда получается уже удовлетворительная база для проектирования крупнозаводской установки, так как расчет оборудования, применяемого на крупном заводе с точки зрения масштабного эффекта на основе первых двух шагов оценивается уже в порядке величин. Значит на крупном заводе вместо до сих пор использованного фильмового реактора с активной поверхностью 4 м^2 достаточным оказывается строение установки с активной поверхностью 1 м^2 , и для нарушения эмульсии могут быть применены или уже примененная суперцентрифуга типа ФЦ—100, или суперцентрифуга типа ФЦ—150, с мощностью 4—5 раза большей, находящейся в настоящее время в стадии испытания.

В заключение поблагодарим академика доктора Ш. Мюллера, профессора, ведущего кафедры и кандидата др. Пал Такача за их ценные советы, и в дальнейшем ассистента Ласло Фарадима, за его сотрудничество в опытной работе. Выразим благодарность специалистам завода «Зуглои Гепдьар», за предоставление нам в распоряжение упомянутых типов суперцентрифуг и за их советы, которые помогали в нашей работе относительно решений возникающих вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Венгерский патент, ч. 147039. (1959.)
2. NÁDASY, M., HORVÁTH A., TAKÁCS P.: Magyar Kémikusok Lapja 15, 294 (1960).
3. BERTY, J., UJHIDY, A., BARNA, B., VÍC, A.: Magyar Kémikusok Lapja 12, 101 (1957).
4. BERTY, J., UJHIDY, A., BARNA, B., VÍC, A.: Magyar Kémikusok Lapja 12, 237 (1957).
5. UJHIDY, A., BABOS, B., VÍC, A.: Magyar Kémikusok Lapja 13, 205 (1958).
6. UJHIDY, A., BABOS, B., FARÁDY, L.: Magyar Kémikusok Lapja 15, 366 (1960).

Verfahrenstechnische Untersuchung der Herstellung und Zerlegung einer Teer-Wasser-Emulsion

M. NÁDASY, A. UJHIDY, B. BABOS und A. HORVÁTH

Zusammenfassung. Bei der Entwicklung der Großbetriebstechnologie sind die halbbetriebmäßigen Versuche von besonderer Bedeutung. Infolge des geringen Germaniumgehaltes des Teeres ist nämlich eine genaue Kontrolle des technologischen Vorganges und die Ermittlung der Ausbeuten nur bei Verarbeitung einer größeren Menge Teeres möglich. Mittels der im halbbetriebmäßigen Apparat durchgeführten Dauerversuche wurden identische Resultate erhalten, die eine Vereinfachung des Prozesses ermöglichten. Außerdem wurde durch die Einrichtung und in Betriebhaltung des halbbetriebmäßigen Apparates eine solche Stufe technologischen Forschung erreicht, die schon eine genügende Unterlage zur Projektierung der Großbetriebseinrichtung bildet. Das Dimensionieren der im Großbetrieb anzuwendenden Apparate kann nämlich von Standpunkte der Maßstabswirkung auf Grund der beiden ersten Stufen ordnungsgemäß geschätzt werden. Im Großbetrieb ist statt der bisher angewandten Einrichtung von 4 м^2 ein Filmreaktor von nur 1 м^2 aktiver Oberfläche genügend, während zur Zerlegung der Emulsion eine Superzentrifuge vom Typ FC 100 oder vom Typ FC 150 verwendet werden kann. Letztere hat eine 4—5mal größere Leistung und steht z. Z. unter Entwicklung.

Investigation of the Production and Decomposition of a Tar-Water Emulsion from the Aspect of Process Engineering

M. NÁDASY, A. UJHIDY, B. BABOS and A. HORVÁTH

Summary. In evolving the technique on large scale, particularly the semi-pilot plant experiments were of great importance. Owing to the low germanium content of tar, the precise control of the technological process and the determination of yields is only possible when greater amounts of tar are being processed. Long-period experiments in the semi-pilot plant gave identical data which could be utilized in simplifying the procedure. Lastly, on erecting and operating the semi-pilot plant, such a step was attained in technological researches which already offered a satisfactory basis for planning a large scale equipment because the dimensions of apparatus to be used in the large scale plant can be estimated as regards the orders of magnitude already on the basis of the first two steps, from the aspect of scale effect. Namely, in a large scale plant a film reactor of 1 sq. m. active surface is satisfactory instead of the equipment of 4 sq. m. active surface applied up to the present. For the decomposition of the emulsion, supercentrifuges of the type FC 100 or of the type FC 150 can be applied. The latter have an output 4—5-times higher, and are now under planning.

Dr. Miklós NÁDASY;	Veszprém, Wartha Vince u. 1—3.
Dr. Aurél UJHIDY;	Veszprém, Vegyipari Egyetem
Barnabás BABOS;	Veszprém, Vegyipari Egyetem
Albert HORVÁTH;	Veszprém, Wartha Vince u. 1—3.

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett VI. 19 — Terjedelem: 10 (A/5) ív, 50 ábra

62.55587 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

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

The *Acta Chimica* appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to:

Acta Chimica, Budapest 502, Postafiók 24.

Correspondence with the editors and 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 I. Fő u. 32. 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. Quatre fascicule seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica, Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura» (Budapest I. Fő u. 32. — Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют один том. 4 томов публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica, Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

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

INDEX

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

- CHARLOT, G.: Quelques exemples du rôle des réactions chimiques en solution dans le développement de la chimie analytique 271
- DUVAL, C.: Emploi de la thermogravimétrie et de la spectrophotométrie infrarouge pour suivre les réactions à l'état solide 281
- KALVODA, R.: Neue Anwendungsmöglichkeiten der oszillographischen Polarographie 293
- HANIC, F.: Die Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ 305
- HANIĆ, F., MATIAŠOVSKÝ, K., ŠTEMPELOVÁ, D. und MALINOVSKÝ, M.: Die Kristallstruktur von AlF_3 309
- THILLIEZ, G.: Dosage de l'or dans les minerais pauvres 315
- Золотов, Ю. А.: Экстракция хелатных соединений и координационное число центрального атома — (Zolotov, Yu. A.: Extraction of Chelate Compounds and the Coordination Number of the Central Atom) 327
- Воробьев, В.: Одновременное определение м- и п-крезолов методом хроматографии на бумаге — (Vorob'ev, V.: Simultaneous Determination of m- and p-Cresol by a Paper Chromatographic Method) 337

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- CsÁSZÁR, J.: Über bis-Ni(II)-(Salicylaldoxim) 343
- ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J. und SZEGEDI, R.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, IV. Wirkung eines Wechselstroms auf die Korrosion des Metallpaares Hg—Zn im Falle eines kathodengesteuerten Vorganges 355
- ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY. und MÉSZÁROS, L.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, V. Berechnung der durch Wechselstrom an der Quecksilberkathode verursachten Überspannungsänderung 363

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- GERECS, Á., SOMOGYI, L. und BUKOVECZ, M.: Über das D-Mannose-2,4-dinitro-phenylhydrazon 371
- Тюдёш, Ф. и Турчани, Б.: Органические молекулярные соединения, I. Кристаллические молекулярные соединения 1,4-хинонов с пиреном. (Предварительное сообщение) — [Tüdös, F. und Turcsányi, B.: Organische Molekülverbindungen, I. Die kristallinen Molekularverbindungen des Pyrens mit 1,4-Chinonen. (Vorläufige Mitteilung)] 375

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Надаши, М., Уйхиди, А., Бабош, Б. и Хорват, А.: Производственное исследование по получению и нарушению эмульсии смолы-воды — (Nádasy, M., Újhidy, A., Babos, B. und Horváth, A.: Verfahrenstechnische Untersuchung der Herstellung und Zerlegung einer Teer-Wasser-Emulsion) 377

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSÚRÖS 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, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza. A kéziratok elkészítésére vonatkozó „Tájékoztató”-t a szerkesztőség kívánatra díjmentesen elküldi az érdeklődőknek.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető a belföld számára az „Akadémiai Kiadó”-nál (Budapest V. Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-46), a külföld számára pedig a „Kultúra” Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest I. Fő utca 32. Bankszámla: 43-790-057-181) vagy annak külföldi képviselőinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfangs. Vier Hefte bilden einen Band. Jährlich erscheinen 4 Bände.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

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

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

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, I. CHOLNOKY,
T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECs,
GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, B. LENGYEL, S. LENGYEL,
K. PCLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, F. TUDÓS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÚRÖS

TOMUS 32.

FASCICULUS 4



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1962

ACTA CHIM. HUNG.

POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF XANTHENE-TYPE PHTHALEIN DERIVATIVES, I.

REDUCTION OF THE QUINOIDAL AND LACTO FORM OF
3,6-DI-(DIETHYLAMINO)-9-(2'-CARBOXYPHENYL) XANTHYDROL
(RHODAMINE B)

GY. PÁLYI, F. PÉTER and I. SZEBERÉNYI

(Department for Applied Chemistry, Technical University, Budapest)

Received February 9, 1961

Only a very few data referring to the polarographic investigation of xanthene-type phthalein derivatives [1—7] were to be found in literature.

Phenolphthalein was studied by KOLTHOFF and LEHMICKE [3] and a reaction mechanism yielding a triphenylmethyl-type free radical was found. Experiments with fluoresceine at various pH values made by DELAHAY [2] show the quinoidal and lacto form of the compound to be polarographically active. The half-wave potential values of some xanthene-type phthalein derivatives were measured also by BERG [5]. RAMETTE, BLACKBURN and SANDELL [6, 7] studied the equilibria of Rhodamine B in a water—organic solvent system.

In one of our previous publications [4] the effects of structure on the half wave potentials were investigated.

Because of the significance of this compound in dyestuff chemistry and industry, systematical experiments were made to investigate the reduction of some xanthene-type phthalein derivatives on the dropping mercury electrode. For the analytical application of the polarographic reduction of these compounds an attempt has been made to explain the polarographic character of the waves and to discuss the mechanism of the electrode reaction. In this publication observations are presented dealing with the reduction of the quinoidal and lacto form of 3,6-di-(diethylamino)-9-(2'-carboxyphenyl) xanthydrol (Rhodamine B).

Experimental

Methodical remarks

For the experiments Rhodamine B of BASF was used. The commercial product was several times recrystallized and the effectiveness of purification was controlled by the paper-chromatographic method. A Radelkisz Type 7-77-4/b No. 286 polarograph was used. The supporting electrolyte was Britton—Robinson buffer solution. The potential values were measured against standard calomel electrode. The outflow velocity of mercury was $m = 0.208 \cdot H$, where H is the height of the mercury reservoir (cm).

Experimental results

In the pH range 2.11—11.50 two waves appeared. The systematic investigation of waves was carried out at pH 2.11 and 11.50. The effect of the height of the mercury reservoir, of the concentration of depolarizer and of temperature on the limiting currents and half-wave potentials were studied.

1. Effect of the height of mercury reservoir

The sum of the limiting currents vs. height of mercury reservoir diagram at pH 2.11 is presented in Fig. 1 and that at pH 11.50 in Fig. 2. The dependence of the second wave height on H is illustrated in Fig. 3 at pH 2.11 and in Fig. 4 at pH 11.50. The i — V curves obtained at pH 11.50 are shown in Fig. 5.

It appears from these results that the sum of the heights of the waves is proportional to $H^{1/2}$ and the height of the second to H. (H = the height

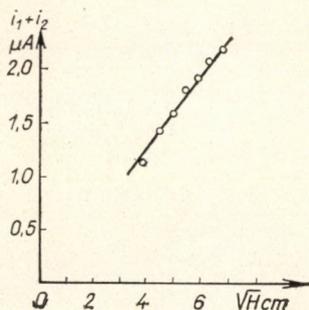


Fig. 1. Dependence of the sum of limiting currents on the height of the mercury reservoir
pH = 2.11; $t = 18^\circ\text{C}$; $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M

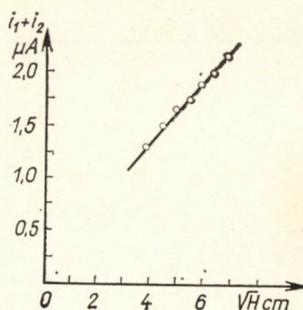


Fig. 2. Dependence of the sum of limiting currents on the height of the mercury reservoir
pH = 11.50; $t = 18^\circ\text{C}$; $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M

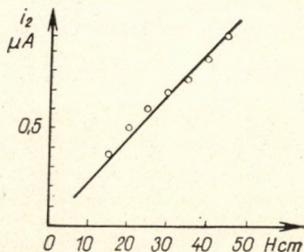


Fig. 3. Dependence of height of second wave on the height of the mercury reservoir
pH = 2.11; $t = 18^\circ\text{C}$; $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M

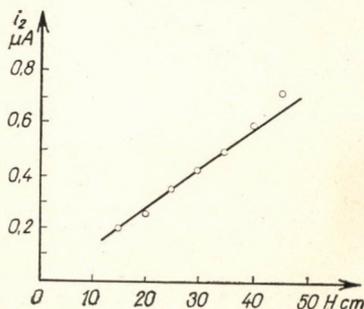


Fig. 4. Dependence of height of second wave on the height of the mercury reservoir
pH = 11.50;
 $t = 18^\circ\text{C}$; $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M

of mercury reservoir.) This verifies the adsorption character of the process corresponding to the second wave.

The change in height of the mercury reservoir has no effect on the half-wave potential.

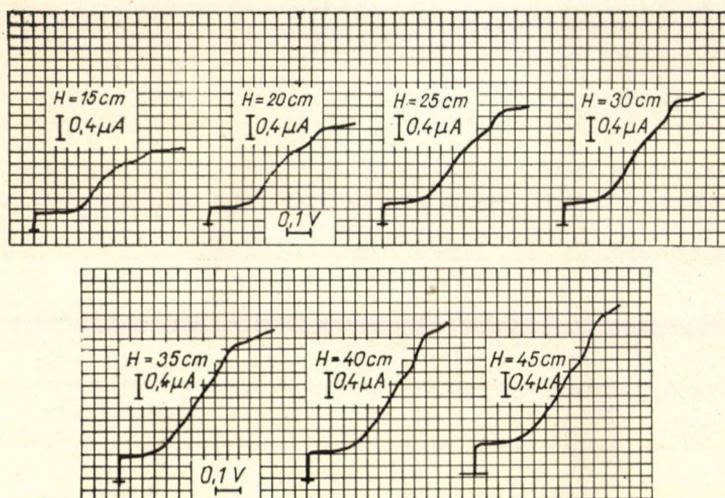


Fig. 5. Polarograms obtained at different heights of the mercury reservoir H = the height of the mercury reservoir
 $\text{pH} = 11.50$; $t = 18^\circ\text{C}$; $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

2. Effect of depolarizer concentration

The influence of depolarizer concentration on the height of total and second wave is shown in Fig. 6 and Fig. 7 at $\text{pH} 2.11$ and 11.50 , respectively.

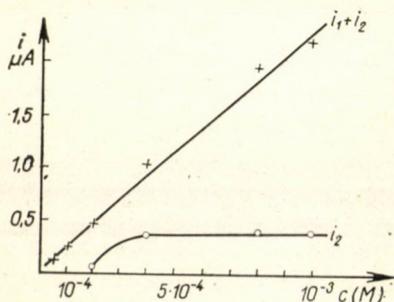


Fig. 6. Dependence of sum of limiting currents and the height of second wave on the concentration
 $\text{pH} = 2.11$; $H = 45 \text{ cm}$; $t = 18^\circ\text{C}$

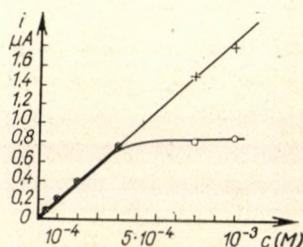


Fig. 7. Dependence of sum of limiting currents and the height of second wave on the concentration
 $\text{pH} = 11.50$; $H = 45 \text{ cm}$; $t = 18^\circ\text{C}$

The polarograms obtained at different depolarizer concentrations at pH 11.50 are shown in Fig. 8.

The sum of heights of waves is linearly proportional to the depolarizer concentration proving that the electrode reactions represented by the waves are parts of one process controlled by diffusion.

The dependence of the second wave height on the depolarizer concentration shows an adsorption isotherm type.

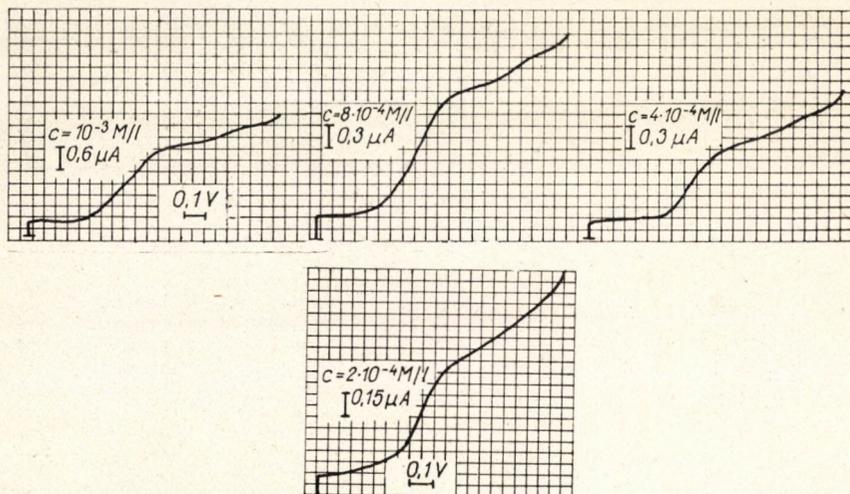


Fig. 8. Polarograms at different concentrations of depolarizer.
pH = 11.50; $H = 45$ cm; $t = 18^\circ\text{C}$

3. Effect of changes in temperature

The average value of temperature coefficients of the sum of the two waves, above the pH range 2.11—11.50 is 1.62%. This agrees with values characterizing the diffusion waves (1.60—2.20%) which also verifies the fact, that the waves are parts of one process controlled by diffusion. On increasing temperature, the second wave shifts towards more positive potentials and approaches the first wave. In the pH range 2.11—11.50, the average value of the shift is 1.2 mV/C°.

4. Effect of pH. Discussion of mechanism

The changes in half-wave potentials with pH values are shown in Fig. 9.

a) The $E_{1/2}$ vs. pH diagram of the first wave shows a breaking point at pH 6.65. This value is actually the middle-point of a short pH range above which a chemical reaction takes place.

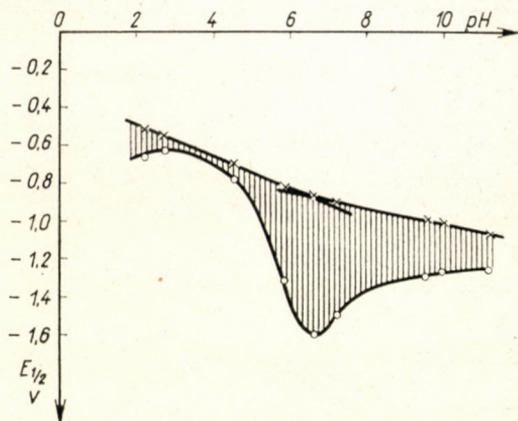
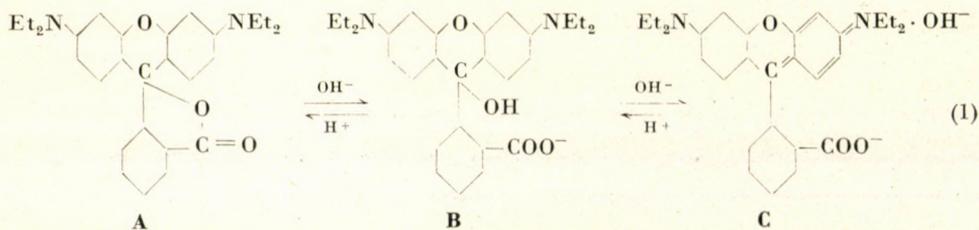


Fig. 9. Dependence of half-wave potentials on pH.
 $t = 18^{\circ}\text{C}$; $H = 45 \text{ cm}$; $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

The breaking point can be explained in the following way. In acidic media phthaleins are present in a lacto form. Increasing the pH value, a coloured quinoidal structure forms with a triphenylmethylcarbinol-type intermediary of the lacto form (Equ. 1)



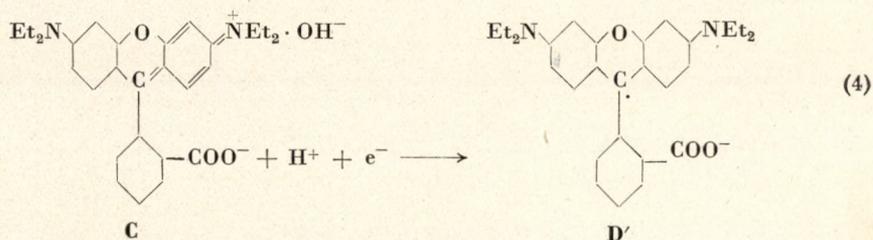
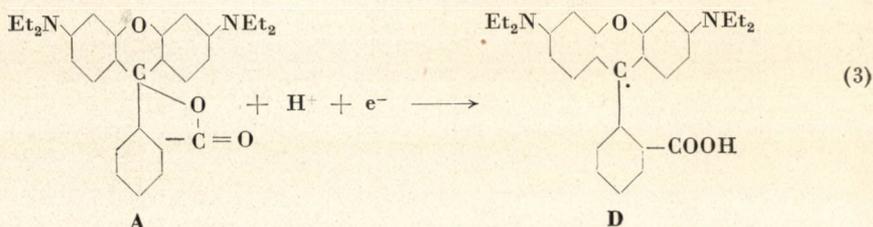
As only one breaking point was observable in the $E_{1/2}$ vs. pH diagram the results are in agreement with those of DELAHAY [2] who found the lacto form of fluorescein as polarographically active. Consequently — because of the known instability of triphenylmethyl-carbinol-type compounds — it was presumed that equilibrium $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ may be replaced by equilibrium $\text{A} \rightleftharpoons \text{C}$:



Starting from the breaking point the electrode reaction at a more acidic pH range was regarded as corresponding to the reduction of form A that one being in a more alkaline pH range to the reduction of form C.

The reduction of both the lacto (A) and the quinoidal (C) form probably yields a triphenylmethyl-type free radical in agreement with the observations of KOLTHOFF and LEHMICKE [3] concerning the first step of phenolphthalein reduction.

According to the above mentioned, the reduction in acidic and in alkaline media takes place according to equations (3) and (4).



Assuming that the breaking point corresponds to $[A] = [C]$, we can calculate the equilibrium constant (K_{AC}) of equilibrium (4):

$$K_{AC} = \frac{[C]}{[A][\text{OH}^-]} \quad (5)$$

In the breaking point:

$$\begin{array}{l}
 [A] = [C] = 5 \cdot 10^{-4}; [\text{H}^+] = 10^{-6.65} \\
 [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}; [\text{OH}^-] = 10^{-7.35}
 \end{array} \quad (6)$$

So the value of K_{AC} :

$$K_{AC} = \frac{1}{10^{-7.35}} \text{ and } p K_{AC} = -7.35 \quad (7)$$

b) The $E_{1/2}$ vs. pH diagram of the second wave about pH 6.65 shows a minimum which may be explained with the changes in structure of the adsorbed film. The distance between the two $E_{1/2}$ vs. pH curve characterizes the change in adsorption energy.

It is to be noted that although the concentration of depolarizer has no effect on the half-wave potential of the first wave, the electrode reactions are irreversible just because of the different slopes of the two parts of the $E_{1/2}$ vs. pH diagram [8].

Furthermore, it is necessary to note that the second wave — being according to the author's opinion the adsorption post-wave of the first one — is of the type of such adsorption waves which do not completely satisfy the Brdička theory [9] of adsorption waves, namely, their height reaches a limiting value only at relatively high concentrations [10—14]. This is attributed by ZUMAN [15] to the slow formation of the adsorbed film.

5. Analytical aspects

The sum of the wave heights is linearly proportional to the concentration of depolarizer both in acidic and alkaline media, as shown in Fig. 6 and Fig. 7. This makes possible the quantitative determination of Rhodamine B, over the concentration range $1 \cdot 10^{-4}$ M— $1 \cdot 10^{-3}$ M, within the experimental errors $\pm 1.5\%$ at a concentration of $1 \cdot 10^{-3}$ M.

SUMMARY

Two waves were found on the polarographic reduction of the quinoidal and lacto form of 3,6-di-(diethylamino)-9-(2'-carboxyphenyl) xanthydroly (Rhodamine B) in the pH range 2.11—11.50.

In experiments tending to determine the character of waves, the effect of the height of the mercury reservoir of the concentration of depolarizer and of temperature were investigated and the waves obtained at more negative potentials were attributed to the adsorption post-wave of the first one. However, the sum of the height of waves shows peculiarities characterizing waves controlled by diffusion. On the basis of results obtained with the change of pH, the equilibria of the quinoidal and lacto form were studied. For the equilibrium constant of the $A + OH^- \rightleftharpoons C$ equilibria of the quinoidal (C) and lacto (A) form, a value of $10^{7.35}$ ($pK_{AC} = -7.35$) was found.

On the basis of these investigations it would be possible to determine the quantitative polarography of Rhodamine B, employing the linear dependence of the sum of waves on the concentration of depolarizer, both in acidic and alkaline media in the concentration range $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ M.

LITERATURE

1. KOLTHOFF, I. M. LINGANE, J. J.: Polarography. (Interscience Publishers, New York) 1952. Vol. II. pp. 725.
2. DELAHAY, P.: Bull. Soc. Chim. France **1948**, 348.
3. KOLTHOFF, I. M., LEHMICKE, D. J.: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1879 (1948).
4. PÉTER, F., PÁLYI, GY.: Magyar Kém. Folyóirat, **67**, 420 (1961).
5. BERG, H.: Chem. Techn. (Berlin) **6**, 585 (1954).
6. RAMETTE, R. W., SANDELL, E. B.: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4872 (1956).
7. RAMETTE, R. W., BLACKBURN, T. R.: J. Phys. Chem. **62**, 1601 (1958).

8. WIRT, K., Z. Elektrochem. **44**, 303 (1936);
VAN RYSELBERGHE, P.: J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2047 (1946);
KIMBALL, G.: J. Chem. Phys. **8**, 199 (1940).
9. BRDIČKA, R.: Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **12**, 522 (1947).
10. SOUCHAY, P.: Anal. Chim. Acta **2**, 17 (1948).
11. ZUMAN, P., TENYGL, I., BREZINA, M.: Chem. listy **47**, 1152 (1953).
12. ZUMAN, P., KABÁT, M.: Chem. listy **48**, 368 (1954).
13. PÉTER, F., RUSZNÁK, I., PÁLYI, GY., SZABADOS, I.: Magyar Kém. Folyóirat **66**, 178 (1960);
Acta Chim. Hung. **24**, 363 (1960).
14. PÉTER F., PÁLYI GY., SZABADOS I.: Magyar Kém. Folyóirat, **67**, 428 (1961).
15. ZUMAN, P.: Chem. Zvesty **8**, 789 (1954).

Polarographische Untersuchung von Phthaleinderivaten vom Xanthentyp, I.

Reduktion der chinoidalen und der Lakto-Form des 3,6-Di-(diäthylamino)-9-(2'-carboxyphenyl)-xanthidrols (Rhodamin B)

GY. PÁLYI, F. PÉTER und I. SZEBERÉNYI

Zusammenfassung. Bei der Reduktion der chinoidalen und der Lakto-Form des Rhodamin B auf der tropfendem Quecksilberelektrode sind auf der Kurve $i-V$ zwei Wellen im pH-Intervall 2,11—11,50 beobachtbar.

Um den Charakter dieser Wellen zu ermitteln, wurde die Wirkung der Änderung des Quecksilberniveaus, der Depolarisatorkonzentration und der Temperatur untersucht. Es wurde festgestellt, daß die bei negativerem Potential auftretende Welle als die Adsorptionsschwelle der ersten betrachtet werden kann. Dieselben Funktionen der Gesamthöhe der beiden Wellen weisen jedoch die die Diffusionsströme kennzeichnenden Eigenschaften auf.

Auf Grund der bei Änderung des pH-Wertes gemachten Erfahrungen wurde das zwischen der chinoidalen und der Lakto-Form eintretende Gleichgewicht dessen pH-Abhängigkeit, und der Mechanismus der Reduktion beider Formen entsprechenden Reduktion untersucht. Die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichtes $L + OH^- \rightleftharpoons C$ der chinoidalen (C) und der Lakto (L)-Form betrug $K_{LC} = 10^{7,35}$.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen bestand die Möglichkeit, das Rhodamin B durch eine polarographische Methode quantitative zu bestimmen. Es wurde festgestellt, daß die Gesamthöhe der beiden Wellen mit der Konzentration eine lineare Abhängigkeit im Konzentrationsbereich $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ M sowohl in saurer wie auch in basischer Lösung aufweist.

Полярграфическое изучение фталейновых производных типа ксантена, I.

Восстановление хиноидальной и лакто-формы 3,6-ди(диэтиламино)-9-(2'-карбокисфенил)-ксантидрола (родамина б)

ДЬ. ПАЛИ, Ф. ПЕТЕР и И. СЕБЕРЕНИ

Резюме. При восстановлении на каплюющем ртутном электроде хиноидальной и лакто-формы 3,6-ди(диэтиламино)-9-(2'-карбокисфенил)-ксантидрола (Родамина Б) в диапазоне pH 2,11—11,50, на кривой $i-V$ наблюдаются две волны.

В процессе исследований, направленных на установление характера волн, авторы изучали влияние изменения уровня ртути, концентрации деполаризатора и температуры и установили, что волна, возникающая при более отрицательном потенциале, может считаться адсорпционной послеволновой первой волны. С другой стороны, те-же функции общей высоты двух волн обнаруживают свойства, характерные на диффузионные токи.

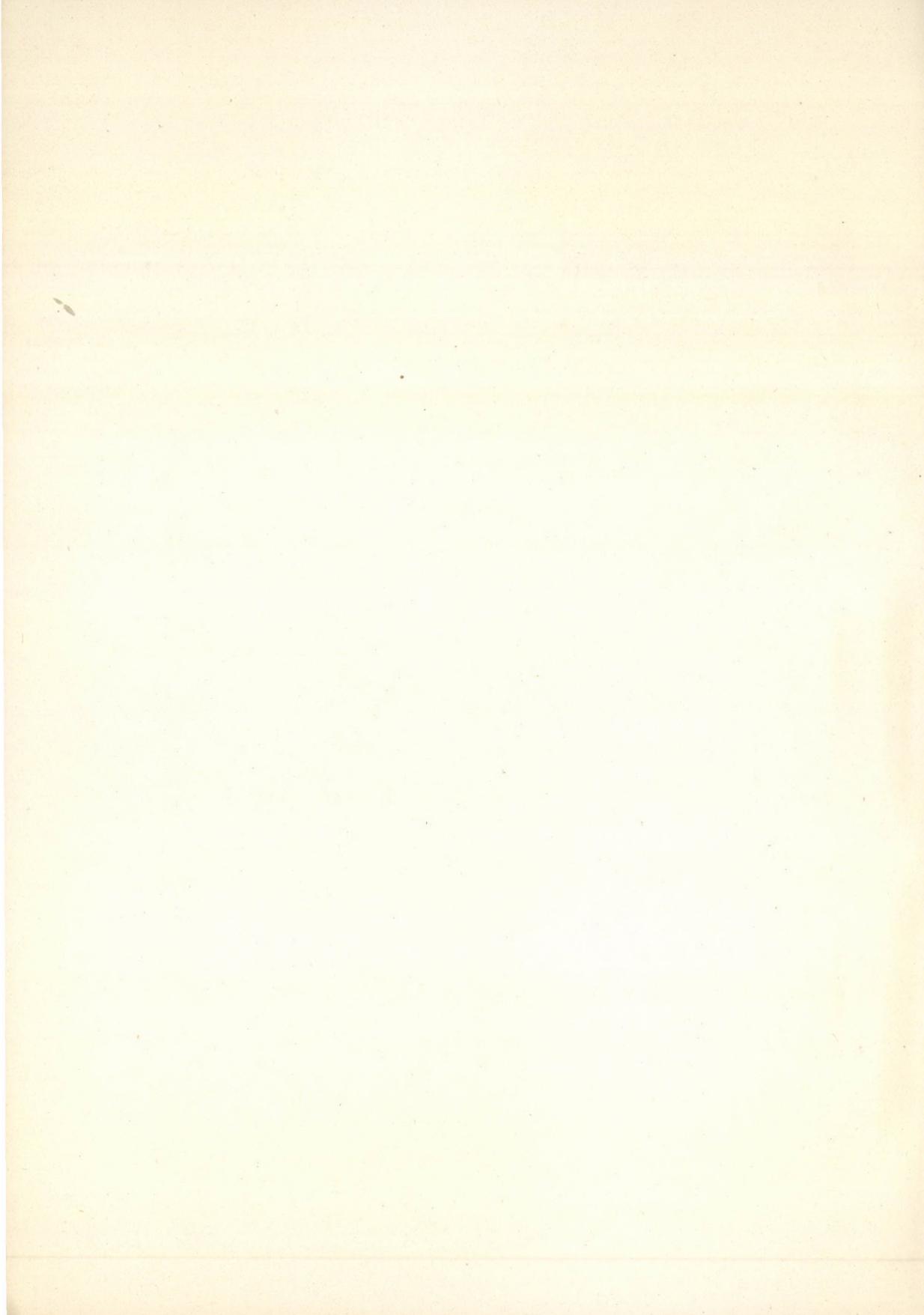
На основании наблюдавшегося при изменении рН, авторы изучали равновесие между хиноидальной и лакто-формами, зависимость этого равновесия от величины рН, а также механизм электродных реакций, соответствующих восстановлению двух форм. Для постоянной равновесия хиноидальной (С) и лакто- (L) форм $L + OH^- \rightleftharpoons C$, получили величину $K_{LC} = 10^{7.35}$.

На основании проведенных исследований предоставлена возможность для количественного определения Родамина Б полярографическим методом. Показано, что общая высота двух волн изменяется линейно согласно концентрации как в кислой, так и в щелочной средах, в пределах концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-8}$ М.

Gyula PÁLYI; Budapest XII. Meredek u. 43.

Ferenc PÉTER; Budapest VIII. Rákóczi út 27/b.

István SZEBERÉNYI; Budapest X. Gyömrői út 86.



ÜBER EINIGE THEORETISCHE FRAGEN DER RADIOMETRISCHEN TITRATION

V. JESENÁK und J. TÖLGYESSY

(Chemische Fakultät der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava)

Eingegangen am 25. März 1961*

Die Grundlagen der radiometrischen Maßanalyse und die Praxis ihrer Ausführung wurden in der Literatur [1, 2, 3] schon mehrfach behandelt. Wir untersuchten mathematisch die Verhältnisse im Reaktionsmilieu bei einer radiometrischen Fällungstitration und erhielten gewisse Ergebnisse über die Genauigkeit dieser Methode für die drei, in der Literatur [1, 4, 5, 6] beschriebenen Möglichkeiten ihrer Ausführung.

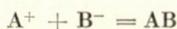
Bei der Ableitung der angeführten Zusammenhänge wurde aus einer gewissen Analogie mit der polarometrischen Maßanalyse ausgegangen [9].

Verhältnisse im Reaktionsmilieu während einer Fällungstitration

Wir wollen eine Fällungsreaktion des Typs



untersuchen, wobei die Ionenreaktion



stattfindet. Bei der Reaktion möge sich ein schwerlösliches Salz AB bilden, dessen Löslichkeitsprodukt durch

$$L_{AB} = [A^+] \cdot [B^-] \quad (2)$$

auszudrücken ist. Dabei möge AC die untersuchte, und BD die Maßlösung darstellen. Wir wollen nun die Konzentration der Ionen A^+ und B^- in Abhängigkeit von dem zugeführten Volumen (v) der Maßlösung erhalten. Die mit der Titrierlösung zugeführte Menge des Ions B^- ist $c_0 \cdot v$, und die Menge der aus der Lösung durch die Fällung entfernten Ionen B^- gleich

$$\gamma_0 \cdot v_0 - \gamma (V_0 + v).$$

* Vortrag auf dem Kongreß für analytische Chemie, Budapest, April 1961.

In der Lösung verbleibt daher

$$c(V_0 + v)$$

woraus

$$c_0 \cdot v = \gamma_0 V_0 - \gamma(V_0 + v) + c(V_0 + v) \text{ ist.} \quad (3)$$

Wenn wir nun für c aus (2) einsetzen, erhalten wir

$$\gamma^2 - \frac{\gamma_0 \cdot V_0 - c_0 \cdot v}{V_0 + v} \gamma - L_{AB} = 0. \quad (4)$$

Wir begingen dabei folgende Fehler: Gleichung (2) ist nur im Falle einer gesättigten Lösung von AB gültig. Dies trifft bei der Titration nur nach der Bildung des ersten Niederschlages von AB zu. Weiterhin ist zu bemerken, daß das Lösungsprodukt in gewissem Maße auch von der Zusammensetzung der Lösung abhängt. Beide Vernachlässigungen sind aber in unserem Falle zulässig, wie es aus weiterem ersichtlich wird.

Wenn wir in Gleichung (4) den Bruch mit Q bezeichnen

$$\frac{\gamma_0 \cdot V_0 - c_0 \cdot v}{V_0 + v} = Q \quad (5)$$

erhalten wir nach einer Umordnung die Konzentration des Ions A^+ in der Lösung in Abhängigkeit vom Volumen der zugeführten Titrierlösung in der Form

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(Q + \sqrt{Q^2 + 4 L_{AB}} \right). \quad (6)$$

Durch einen ähnlichen Gedankengang erhält man für die Konzentration von B in der Lösung über dem Niederschlag

$$c = \frac{1}{2} \left(-Q + \sqrt{Q^2 + 4 L_{AB}} \right), \quad (7)$$

und für die Summe der Konzentrationen beider Ionen

$$\gamma + c = \sqrt{Q^2 + 4 L_{AB}}. \quad (8)$$

Aktivitätskurven

Wenn nun die bei der Titration verfolgte Größe (H) eine bekannte Funktion der Konzentration von A^+ und B^- ist

$$H = F(c, \gamma) \quad (9)$$

so erhalten wir ihre Abhängigkeit von der Menge der zugeführten Titrierlösung durch Einsetzen von γ und c aus (9) in die Gleichungen (6), (7) und (8).

Bei der radiometrischen Titration ist die Aktivität der Lösung (in Impulsen pro Zeiteinheit) bei konstanter Markierung proportional der Konzentration des markierten Ions.

Im Falle der Titration einer aktiven Probe mit einer *nicht aktiven* Maßlösung, ist laut

$$*AC + BD = *AB + CD \tag{10}$$

die Aktivität der Lösung über dem Niederschlage AB proportional der Konzentration von A⁺, d. h.

$$\gamma_0 = k \cdot I_0 \text{ und } \gamma = k \cdot I \tag{11}$$

durch Einsetzen in die Gleichung (6) erhalten wir

$$I^2 - \frac{k \cdot I_0 \cdot V_0 - c_0 \cdot v}{k \cdot (V_0 + v)} I - \frac{L_{AB}}{k^2} = 0 \tag{12}$$

Auf Abb. 1 stellen wir den Verlauf der Aktivität in Abhängigkeit von *v* für die dort angeführten Verhältnisse dar.

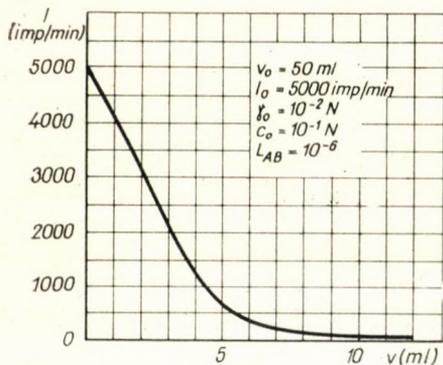


Abb. 1

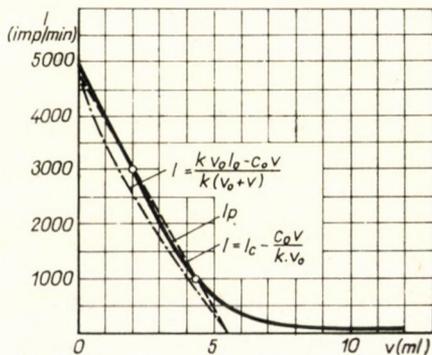


Abb. 2

Wenn es möglich ist, in Gleichung (12) das letzte Glied zu vernachlässigen, so ist der Verlauf der Kurve durch eine Hyperbel auszudrücken:

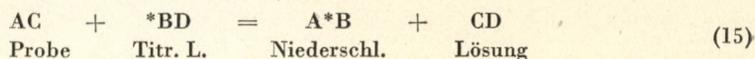
$$I = \frac{k \cdot V_0 \cdot I_0 - c_0 \cdot v}{k(V_0 + v)} \tag{13}$$

Durch weitere Vernachlässigung des Volumens der Titrierlösung gegenüber dem Volumen der Probe zerfällt die Gleichung (13) in zwei Geraden:

$$I = I_0 - \frac{c_0 \cdot v}{k \cdot V_0} \text{ und } I = 0 \tag{14}$$

Auf Abb. 2 ist der Verlauf der Titrationskurve laut Gleichung (12) und der Verlauf, der durch die Vernachlässigungen erhaltenen Gleichungen (13) und (14), veranschaulicht.

Falls die Titration einer inaktiven Probe mit einer *aktiven* Titrierlösung vorgenommen wird



so ist die Aktivität der Lösung proportional der Konzentration von B⁻:

$$c = k \cdot I \quad (16)$$

und wir erhalten durch Substitution in Gleichung (7)

$$I^2 + \frac{\gamma_0 \cdot V_0 - c_0 \cdot v}{k(V_0 + v)} I - \frac{L_{AB}}{k^2} = 0. \quad (17)$$

Der Verlauf der Kurve ist aus Abb. 3 zu ersehen.

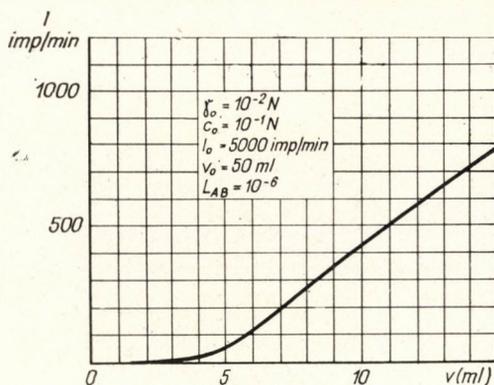
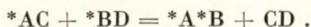


Abb. 3

Die dritte Möglichkeit ist die Bestimmung einer aktiven Probe durch Titration mit einer aktiven Lösung.



In diesem Falle sinkt anfangs die Aktivität, da infolge der Bildung des Niederschlages $* \text{A} * \text{B}$ eine Verminderung der Konzentration der Ionen $* \text{A}^+$ eintritt. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes steigt die Aktivität wieder durch Zufluß der Ionenart $* \text{B}^-$ und nähert sich bei mehrfachem Überschreiten des Äquivalenzverbrauches einem Grenzwerte.

Es gelten hier die Zusammenhänge

$$\gamma_0 = k_1 \cdot I_{a0} \quad (18)$$

$$\gamma = k_1 \cdot I_a \quad (19)$$

$$c = k_2 \cdot I_b \quad (20)$$

Für den Anteil der gemessenen Aktivität der Lösung, der durch die Ionenart *A⁺ verursacht ist, gilt dann nach Einsetzen von (18) und (19) in Gleichung (6)

$$I_a^2 - \frac{k_1 \cdot I_{a0} V_0 - c_0 \cdot v}{k_1 (V_0 + v)} I_a - \frac{L_{AB}}{k_1^2} = 0. \quad (21)$$

Für den Anteil der Aktivität der Ionenart *B⁻ erhält man

$$I_b^2 + \frac{k_1 \cdot I_{a0} \cdot V_0 - c_0 \cdot v}{k_2 (V_0 + v)} I_b - \frac{L_{AB}}{k_2^2} = 0. \quad (22)$$

Wenn wir die Brüche

$$\frac{k_1 \cdot I_{a0} \cdot V_0 - c_0 \cdot v}{k_1 (V_0 + v)} = R \quad (23)$$

und

$$\frac{k_1 \cdot I_{a0} \cdot V_0 - c_0 \cdot v}{k_2 (V_0 + v)} = R' \quad (24)$$

bezeichnen, erhalten wir

$$I_a = \frac{1}{2} \left[R + \sqrt{R^2 + \frac{4 L_{AB}}{k_1^2}} \right] \quad (25)$$

$$I_b = \frac{1}{2} \left[-R' + \sqrt{R'^2 + \frac{4 L_{AB}}{k_2^2}} \right]. \quad (26)$$

Die gemessene Aktivität gleicht der Summe beider, d. h. $I = I_a + I_b$

$$I = \frac{1}{2} \left[R - R' + \sqrt{R^2 + \frac{4 L_{AB}}{k_1^2}} + \sqrt{R'^2 + \frac{4 L_{AB}}{k_2^2}} \right]. \quad (27)$$

Da aber aus (23) und (24) $R/R' = k_2/k_1$, erhält man durch Substitution in (27)

$$I = \frac{1}{2} \left[R \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) + \sqrt{R^2 + \frac{4 L_{AB}}{k_1^2}} + \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_2} R \right)^2 + \frac{4 L_{AB}}{k_2^2}} \right]. \quad (28)$$

Diese unbequem zu handhabende Gleichung vereinfacht sich in einigen Spezialfällen wie folgt:

a) Stehen die Aktivitäten der Ionen A^+ und B^- im Verhältnis ihrer Konzentrationen, so wird $k_1 = k_2 = k$, und $R = R'$. Die Gleichung (27) erhält die Form

$$I = \sqrt{R^2 + \frac{4 L_{AB}}{k^2}} \quad (29)$$

Der Verlauf der Aktivitätskurve ist auf Abb. 4 dargestellt.

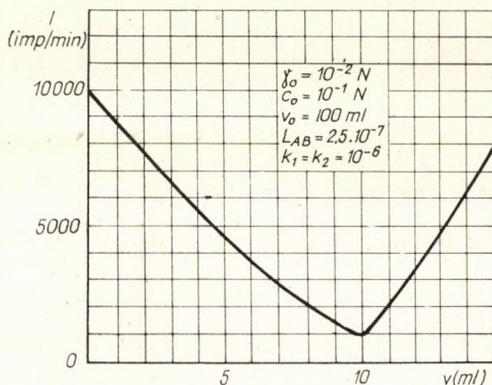


Abb. 4

b) Wenn es möglich ist k_1 gegenüber k_2 zu vernachlässigen, d. h. wenn die Markierung der Probe um vieles intensiver ist, als die Titrierlösung, erhält man

$$I \approx \frac{1}{2} \left[R + \sqrt{R^2 + \frac{4 L_{AB}}{k_1^2}} \right] \quad (30)$$

c) Im entgegengesetzten Falle, d. h. $k_1 \gg k_2$, vereinfacht sich die Gleichung (28) zu

$$I \approx \frac{1}{2} \left[-\frac{k_1}{k_2} R + \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_2} R\right)^2 + \frac{4 L_{AB}}{k_2^2}} \right] \quad (31)$$

Die rechnerische Bestimmung der relativen Titrationsfehler

Da die experimentelle Bestimmung vieler Punkte der Titrationskurve langwierig ist, wird durch LANGER [2] und andere Autoren [3, 7] empfohlen, den Äquivalenzpunkt nur durch zwei Bestimmungen zu ermitteln. Bei der Titration einer aktiven Probe mit inaktiver Lösung wird zur Berechnung des Äquivalentverbrauches die Formel

$$v_{\text{ex}} = \frac{I_0 \cdot v}{I_0 - I_1} \quad (32)$$

angegeben, wobei die Erfüllung der Bedingung $v < V_E$ vorausgesetzt wird. Dabei bezieht sich die erste Bestimmung auf die Aktivität der Probe ohne Zugabe der Titrierlösung.

Bei der Bestimmung einer inaktiven Probe mit einer aktiven Lösung wird laut Literatur

$$v_{\text{ex}} = \frac{v_1 \cdot I_2 - v_2 \cdot I_1}{I_2 - I_1} \quad (33)$$

angewendet. Im dritten Falle (Probe und Lösung markiert) sind beide Gleichungen anwendbar.

Bei der angeführten Berechnungsweise handelt es sich um die Bestimmung des Äquivalenzpunktes durch eine lineare Extrapolation. Da aber die

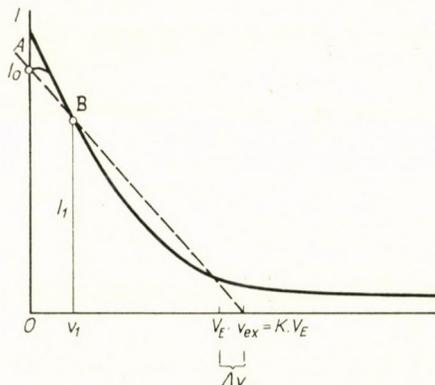


Abb. 5

wirkliche Titrationskurve im Gebiete $v > V_E$ für Gleichung (32) keine Gerade ist, noch eine Asymptote besitzt, so kann sie durch eine Gerade nicht eindeutig ersetzt werden.

Wir berechneten den Fehler, den wir bei der angeführten Bestimmungsweise begehen:

die Koordinaten der experimentellen Punkte seien (Abb. 5)

$$A(0, I_0)$$

$$B(v_1, I_1)$$

Die Extrapolationsgerade hat die Form

$$I' = \frac{I_1 - I_0}{K \cdot V_E} v + I_0 \quad (34)$$

wobei $v_1 = K \cdot V_E$ gesetzt wurde. Der Schnittpunkt der Geraden mit der v -Achse gibt den experimentellen Äquivalenzpunkt

$$v_{\text{ex}} = \frac{K \cdot V_E \cdot I_0}{I_1 - I_0} \quad (35)$$

und die Abweichung vom richtigen Werte wird

$$\Delta v = V_E - v_{\text{ex}} = V_E \left(1 - \frac{K \cdot I_0}{I_1 - I_0} \right). \quad (36)$$

Der relative Fehler der Bestimmung ergibt sich somit zu

$$\delta = \frac{\Delta v}{V_E} = \left[1 - \frac{K \cdot I_0}{I_1 - I_0} \right] \quad (37)$$

wobei für I die explizite Form von (17) zu setzen ist

$$\delta = \left[1 - \frac{K \cdot I_0}{I_0 - \frac{1}{2} \left[\frac{k \cdot I_0 \cdot V_0 - c_0 \cdot K \cdot V_E}{k(V_0 + K \cdot V_E)} - \sqrt{\left(\frac{k \cdot I_0 \cdot V_0 - c_0 \cdot K \cdot V_E}{k(V_0 + K \cdot V_E)} \right)^2 + \frac{4 L_{AB}}{k^2}} \right]} \right]. \quad (38)$$

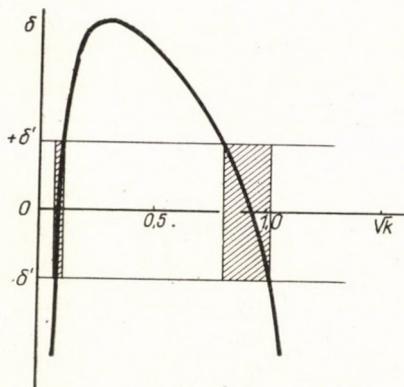


Abb. 6

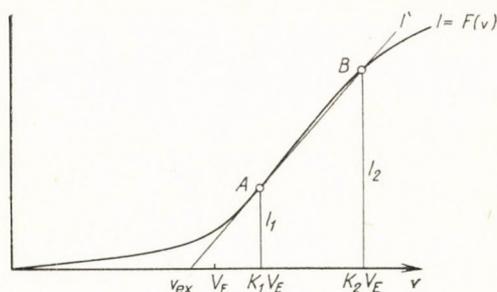


Abb. 7

Der Verlauf des relativen Fehlers ist für einen konkreten Fall auf Abb. 6 dargestellt. Der Fehler, den wir durch Anwendung der Gl. 2. begangen haben, bezieht sich auf ein Gebiet sehr niedriger K -Werte, das für die Praxis nicht in Betracht kommt. Die geforderte Genauigkeit der Messung bestimmt zwei Intervalle für die Werte von K , denen die bei der Messung zugesetzte Titrierlösungsmenge entsprechen sollte. Außerhalb dieser Intervalle übertrifft der Meßfehler den geforderten Maximalwert.

Bei der Titration einer inaktiven Probe mit einer markierten Maßlösung (Abb. 7) seien die Meßpunkte A ($K_1 V_E, I_1$) und B ($K_2 V_E, I_2$). Die durch Extrapolation erhaltene Gerade ergibt sich zu

$$I' = \frac{I_2 - I_1}{V_E (K_2 - K_1)} v + I_1 - \frac{I_2 - I_1}{K_2 - K_1} K_1 \quad (39)$$

und der experimentell erhaltene Äquivalenzverbrauch

$$v_{\text{ex}} = V_E \left(K_1 - \frac{K_2 - K_1}{I_2 - I_1} I_1 \right). \quad (40)$$

Der relative Fehler beträgt in diesem Falle

$$\delta = \frac{\Delta v}{V_E} = \frac{I_2(1 - K_1) - I_1(1 - K_2)}{I_2 - I_1}. \quad (41)$$

Eine Analyse der Methode mit in der Praxis benützten Werten von v/V_0 und L_{AB} weist darauf hin, daß die Meßfehler der Extrapolationsmethode in ungünstigen Fällen ganz erhebliche Werte annehmen können. Die abgeleiteten Zusammenhänge gestatten durch die Bestimmung dreier Meßpunkte, oder durch stufenweise Korrekturen, bei denen für die angewandten Titrierlösungsmengen keine Bedingungen gestellt werden, die theoretischen Meßfehler in gewünschten Grenzen zu halten. Andererseits ist es möglich anhand der angeführten Gleichungen (12, 17, 28, 37 und 41) für die vorgenommene Bestimmung die optimalen Versuchsbedingungen zu finden und die Verhältnisse der Volumina und der Konzentrationen von Probe und Maßlösung, wie auch die Intensität der Markierung richtig zu wählen. Bei der Wahl der letzteren Größe werden außer dem schon erwähnten noch praktische Gesichtspunkte eine Rolle spielen. Keinesfalls kann es empfohlen werden, wie es in der Literatur [2, 3, 8] angegeben wird, in der Nähe von $K = 0,5$ zu arbeiten, da bei diesem Werte der Meßfehler noch zu hoch liegt.

Verzeichnis der Symbole

AB, CD, AC, BD	— Reaktionskomponenten
L_{AB}	— Löslichkeitsprodukt der Komponente AB
c	— Normalität des Ions B^- in der Lösung
γ	— Normalität des Ions A^+ in der Lösung
V_0	— Volumen der Probe
v	— Volumen der zugeführten Maßlösung
Q, R, R'	— Hilfsgrößen
I	— Aktivität in Impulsen pro Zeiteinheit
k, K	— Konstanten
δ	— theoretischer relativer Meßfehler
Indices unten rechts:	
o	— Ausgangszustand
a	— bezieht sich auf das Ion A^+
b	— bezieht sich auf das Ion B^-
E	— Äquivalenzpunkt, theoretisch
ex	— Äquivalenzpunkt, experimentell
1, 2, 3	— bezieht sich auf die Zustände 1, 2, 3

ZUSAMMENFASSUNG

Die Theorie der auf Niederschlagbildung beruhenden radiometrischer Titration wird behandelt. Die Ionenkonzentration wurde als Funktion den zugefügten Maßlösung untersucht. Mittels dieses Zusammenhanges kann die Aktivität bei den radiometrischen Fällungstitrationen ausgedrückt werden. Drei Typen der Durchführung solcher Titrationen wurden diskutiert. Ferner wurden die vereinfachten Bestimmungsmöglichkeiten des Äquivalenzpunktes und die theoretischen Fehlerquellen der Methode besprochen. Die abgeleiteten Zusammenhänge können zur Bestimmung und Kontrolle der Genauigkeit der radiometrischen Titrationen herangezogen werden.

LITERATUR

1. LANGER, A.: J. Phys. Chem. **45**, 639 (1941).
2. LANGER, A.: Anal. Chem. **22**, 1288, (1950).
3. ALIMARIN, I. P., GIBALO, I. M.: Sawodskaja lab. **21**, 1022 (1955).
4. TÖLGYESSY, J.: Chem. listy **54**, 686 (1960).
5. ALIMARIN, I. P.: Berichte der Konferenz in Genf, Nr. 706, 1955.
6. MOELLER, D. W., TERRIL, J. G., SEAL, JR.: Berichte der Konferenz in Genf, Nr. 233, 1955.
7. TÖLGYESSY, J., SCHILLER, P.: Magyar Kém. Folyóirat **63**, 269 (1957).
8. SIROTINA, I. A., ALIMARIN, I. P.: Sch. anal. Khim. **12**, 367 (1957).
9. MAJER, V.: Z. Elektrochem. **42**, 123 (1936).

Some Theoretical Problems of Radiometric Titrations

V. JESENÁK and J. TÖLGYESSY

Summary. The theory of radiometric titrations based on precipitate formation is discussed. Ion concentration was investigated as a function of standard solution added. On using this correlation, it is possible to establish the activity in radiometric precipitation titrations. Three types of possible titration techniques are presented, and the simplified determinations of the point of equivalence and the theoretical errors of the method are discussed. The derived correlations lend themselves to the determination of accuracy and to the control of radiometric titrations.

Несколько теоретических вопросов радиометрических титрований

В. ЕСЕНАК и ДЬ. ТЭЛЬДЕШИ

Резюме. Авторы занимаются теорией радиометрических титрований, основывающихся на образовании осадков. Концентрацию ионов испытывали в зависимости от добавленного титрованного раствора. При помощи этой зависимости в радиометрических титрованиях можно выразить активность. Обсуждают возможность тройного выполнения титрований. Далее занимаются упрощенным определением точки эквивалентности и теоретическими ошибками метода. Выведенные зависимости используются для определения и проверки точности радиометрических титрований.

Viktor JESENÁK }
Juraj TÖLGYESSY } Bratislava, Kollárovo nám. 2, ČSSR.

SPEKTROCHEMISCHE ANALYSE RADIOAKTIVER SUBSTANZEN, I.

MESSUNGEN IM WECHSELSTROMBOGEN

V. SVOBODA und V. DĚDEK

(Forschungsinstitut zur Herstellung und Anwendung von Radioisotopen, Praha)

Eingegangen am 28. April 1961*

Einleitung

Bei der üblichen Reinheitsprüfung von radioaktiven Materialien durch die Emissionsspektralanalyse kam neben der laufend gebrauchten »copper-spark«-Methode [1, 2, 3, 4, 5] die Bogenanalyse auf den Graphitelektroden [6, 7, 8, 9] zur Geltung. Die Anwendung des Lichtbogens ermöglicht eine Empfindlichkeitserhöhung der Methode, und überdies sind die Graphitelektroden in der benötigten Reinheit leicht zugänglich. Bei der Bogenanregung auf den Graphitelektroden kommt es gewöhnlich auch bei einem Übermaß an Grundsubstanz zu keiner nennenswerten Erniedrigung der absoluten Empfindlichkeit. Unter solchen Umständen wird dagegen die Empfindlichkeit der Bestimmung von Spurenverunreinigungen bei der »copper-spark«-Methode bereits herabgesetzt [3, 10].

Bei Ausarbeitung unserer Arbeitsmethodik wählten wir die Methode des »trockenen Rückstandes«, die schon häufig mit Erfolg verwendet wurde [11, 12, 13, 14]. Die Proben werden im Wechselstrombogen mit Hochfrequenzzündung bis zum vollen Abdampfen angeregt [15, 16, 17]. In diesem Falle war es angebracht, größere Schwierigkeiten, verbunden mit der Plasmastabilität und Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse, vorauszusehen. Aus diesem Grunde wurde der größte Arbeitsaufwand den Parameterbehandlungen von Bogenentladung bei Kleinprobenanalysen gewidmet.

Beschreibung der Versuche

Bei Auswahl der Elektrodenform wurde berücksichtigt, daß wegen der Arbeitssicherheit die an den Elektroden abgedampfte radioaktive Probenmenge unter der Grenze von 0,5 mg gehalten werde. Nach einer Reihe von Überprüfungen bewährten sich am besten Elektroden, deren Form aus Abb. 1 ersichtlich ist. Diese Elektroden wurden von der Firma Elektrokarbon, Topolčany aus Graphitstäben hergestellt. Ihre Form ermöglichte ein rasches und vollkommenes Abdampfen der ausgetrockneten Probe ins Plasma. Das Plasma selbst ist dabei schmalförmig, verhältnismäßig stabil gegen seitliche Wanderung und zeichnet sich durch hohe Atomkonzentration in Volumeinheit aus. Diese Form erwies sich auch als die vorteilhafteste bei der gegebenen optischen Anordnung der Lichtquelle vor dem Spektrographenspalt.

Die obere Elektrodenfläche wurde vorher mit einer 1%igen Lösung von Polystyrol in Benzol imprägniert. Die Probe wurde mittels einer Mikropipette mit silizierter Spitze

* Vorgetragen auf dem Kongreß für analytische Chemie, Budapest, April 1961.

tropfenweise — $5 \mu\text{l}$ je Tropfen — auf die imprägnierte Fläche der beiden Elektroden aufgetragen. Die Trocknung der Tropfen wurde mit einer Infrarotlampe vorgenommen. Bei Temperaturmessungen wurden auf die Elektroden $10 \mu\text{g}$ Zink in Form einer Zinkchloridlösung aufgetragen.

Die Lichtquelle wurde auf dem Spektrographenkollimator mit geeignetem Quarzkondensator abgebildet, der 65 mm vor dem Spalt so eingestellt wurde, daß die Abbildung der Elektrodenenden bei optimaler Entfernung derselben knapp außerhalb der Kollimatorfassung

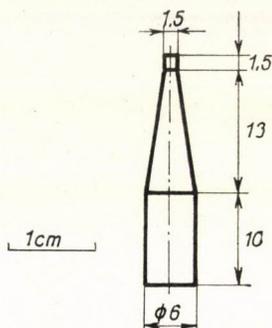


Abb. 1. Elektrodenform

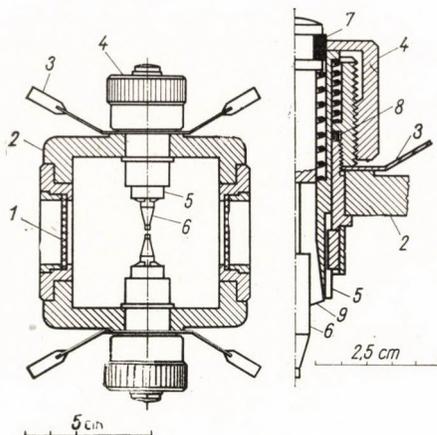


Abb. 2. Entladungsgefäß 1 — Quarzfenster, 2 — Deckel aus Texgumoid, 3 — Büchse für Stromanschluß, 4 — Schraubenmutter zum Einstellen des Elektrodenabstands, 5 und 9 — Bestandteile des Elektrodenhalters, 6 — Graphitelektrode, 7 und 8 — Teflondichtung

zu liegen kam. Für den UV-Spektralbereich wurde die Abbildung mit Hilfe eines Fluoreszenzschirms durchgeführt. Diese Anordnung ermöglichte eine gute Lichtausbeute bei ausreichender Gleichmäßigkeit der Spektrallinien in Längsrichtung. Die Aufnahmen der Spektren mit einem Hilger-Medium-Quartz- und einem sowjetischen Autokollimationsspektrographen KSA-1 (mit Glasoptik) erfolgte gleichzeitig.

Die Entladung wurde in einem Schutzentladungsgefäß mit Quarz-Austrittsfenstern vorgenommen. Die abnehmbaren Deckel des Entladungsgefäßes wurden mit Kunststoffringen abgedichtet. In die Deckel können rostfreie Stahlelektrodenhalter eingesteckt und konzen-

trisch befestigt werden. Die Einstellung des Elektrodenabstandes und die Justierung in die optische Achse können von außen her bei geschlossenem Entladungsgefäß erfolgen. Die Dichtung der Elektrodenhalter ist mittels Teflon durchgeführt. Das Entladungsgefäß ist für Gas-spülung eingerichtet. Das Abfallgas wird in ein Aerosolfilter geführt. Die Konstruktion des Entladungsgefäßes ist aus Abb. 2 ersichtlich.

Zur Wechselstrombogenanregung wurde der Abreibbogensgenerator Zeiss ABR-3 verwendet. Bei Entladungen in Sauerstoffatmosphäre kam es vor, daß der Lichtbogen infolge der starken Ionisation in der Elektrodenumgebung auch nach dem Auslöchen des Hochfrequenzzündfunken weiter brannte. Zur Aufhebung dieser Erscheinung wurde in den Abreibbogensgenerator ein Starkstromkontaktgeber VS 20-003 eingebaut. Der Kontaktgeber öffnete synchron mit mechanischer Zündfunkensteuerung auch den Starkstromnetzkreis. Dieser Kontaktgeber bewährte sich bei Verwendung von Einschaltungszeiten von 0,5, 0,2 und 0,1 sec. Bei kürzeren Einschaltungszeiten machte sich Selbstverzögerung bemerkbar.

Zu den Aufnahmen von Spektren fanden FOMA-SUPER-PANCHRO-Platten $17/10^\circ$ DIN, 9×24 cm Verwendung. Die Entwicklung mittels einer automatischen Entwicklungsmaschine wurde im allgemeinen 6 Minuten bei 20° C vorgenommen. Der verwendete Entwickler hatte folgende Zusammensetzung: 3 g Metol, 9,9 g Hydrochinon, 60 g wasserfreies Natriumsulfit, 5,9 g Kaliumbromid und 75 g Natriumcarbonat für 1 Liter. Bei diesem Entwicklungsverfahren erwies sich der Neigungswert der Schwärzungskurve im ganzen Spektralmeßbereich als zufriedenstellend.

Für die Schwärzungsmessungen der Spektrallinien wurde das Schnellphotometer II der Firma Zeiss verwendet.

Zur Untersuchung einiger Entladungsparameter bediente man sich der Bildaufnahme-kamera mit schneller Filmbewegung Marke AVIMO, die einerseits zur Aufnahme des Spannungs- und Stromverlaufes an den Elektroden von dem Leuchtschirm eines zweikanaligen Kathodenoszillographen, andererseits zur Beobachtung der seitlichen Wanderung des Plasmas diente. Im letzten Falle wurde das Plasmabild über einen 0,1 mm breiten Spalt aufgenommen. Das Auflösungsvermögen dieser Einrichtung betrug etwa $1,5 \cdot 10^{-4}$ sec.

Ergebnisse und Besprechung

Die Entladungsatmosphäre

Bei geringen Probenmengen gewinnt die Frage der Entladungsatmosphäre an Wichtigkeit. Die Entladung verläuft vorwiegend in der Trägergasatmosphäre, welche also für die Entladungscharakteristik bestimmend ist. Wir untersuchten Lichtbogenentladung in Luft, Sauerstoff, Argon und Kohlendioxid. Die Abhängigkeit der Entladungstemperatur von der Art der Atmosphäre ist aus Tab. I ersichtlich.

Tabelle I

Atmosphäre	Durchschnittstemperatur des Plasmas in °K		
	Unsere Messung, Wechselstrom- bogen 15 A	DKHOFF ¹⁸ , Gleichstrom- bogen 6–9 A	SCHÖNTAG ²¹ , Gleichstrom- bogen 6 A
Luft	8300	6000	5880
Sauerstoff	9550	—	—
Stickstoff	8250	—	—
Kohlendioxid	9050	—	—
Argon	9200	5550	über 7000

Die höchste Verdampfungsgeschwindigkeit wurde in Sauerstoff, die niedrigste in Argon ermittelt. Der Untergrund war im Spektralbereiche von 2200—6000 Å (bei gleicher Brenndauer) in Sauerstoff und Argon am niedrigsten (Abb. 3).

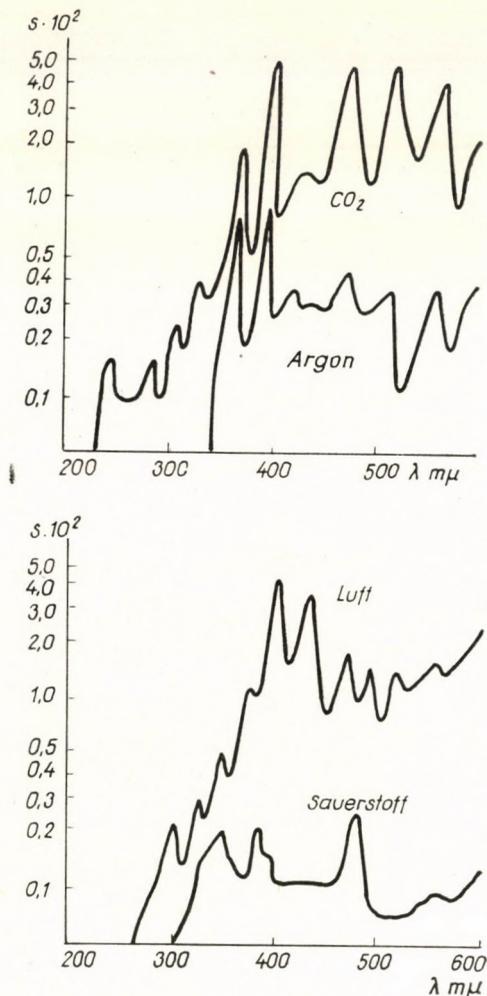


Abb. 3. Wellenlängenabhängigkeit der Untergrundschrägung in verschiedenen Atmosphären

Temperaturmessung der Entladung

Die Entladungstemperatur gehört zu den wichtigsten Parametern. Änderungen derselben beeinflussen die Analysenreproduzierbarkeit. Die Temperaturhöhe ist einer der Faktoren, welche die absolute Analysenempfindlich-

keit bestimmen. Temperaturmessungen im Plasma wurden durch Intensitätsvergleich von zwei Zink-Spektrallinien durchgeführt [18]. Die Verdampfungsgeschwindigkeit bei Zink ist verhältnismäßig hoch. 10 μg Zink wurden inner-

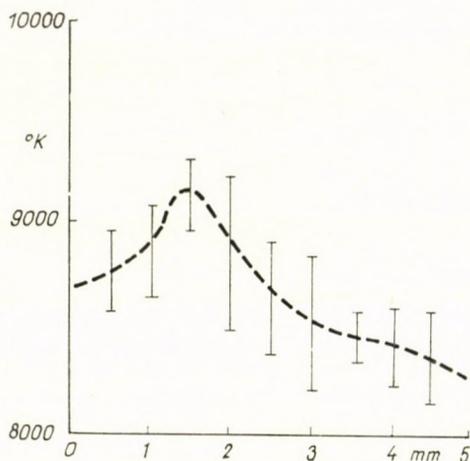


Abb. 4. Abhängigkeit der Entladungstemperatur vom Elektrodenabstand (in der Mitte der Analysenfunkstrecke gemessen)

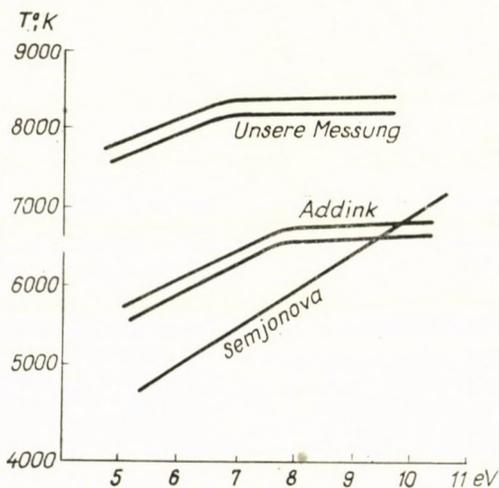


Abb. 5. Abhängigkeit der Lichtbögentemperatur von der Ionisierungsspannung der Probe. (Vergleich der Meßergebnisse)

halb 200 msec verdampft. Die gemessenen Temperaturen entsprechen also vor allem den ersten Entladungsphasen, wo auch der Hauptanteil der Probe verdampft.

Wie aus Abb. 4 entnommen werden kann, bleibt der Elektrodenabstand ohne jeden maßgebenden Einfluß auf die Lichtbögentemperatur. Die Tempera-

turabhängigkeit der Ionisierungsspannung des angeregten Elementes kommt nicht so ausschlaggebend zum Vorschein, wie es beim Verdampfen einer großen Probenmenge im Gleichstrombogen der Fall ist [19]. Der Abhängigkeitsverlauf ähnelt eher demjenigen, den ADDINK [20] bei Graphitverdünnung der Probe gemessen hat (siehe Abb. 5). Höhere Durchschnittstemperatur wurde wahrscheinlich durch kürzere Entladungsdauer verursacht.

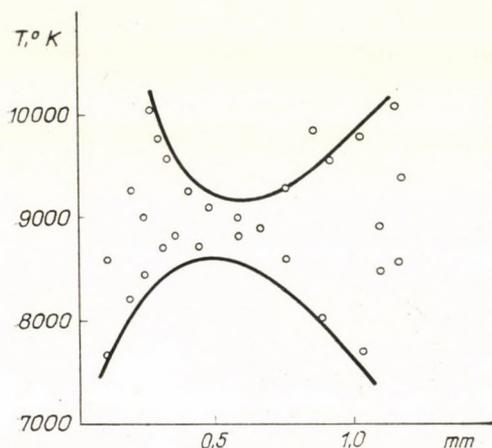


Abb. 6. Temperaturstreuung bei verschiedenen Elektrodenabständen an der sekundären Funkenstrecke

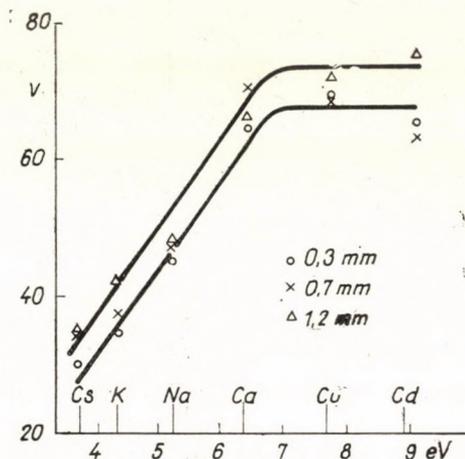
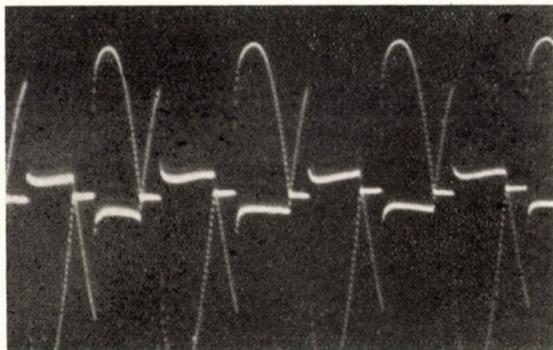


Abb. 7. Abhängigkeit der Brennspannung von der Ionisierungsspannung der Probe bei verschiedenen Elektrodenabständen an der sekundären Funkenstrecke

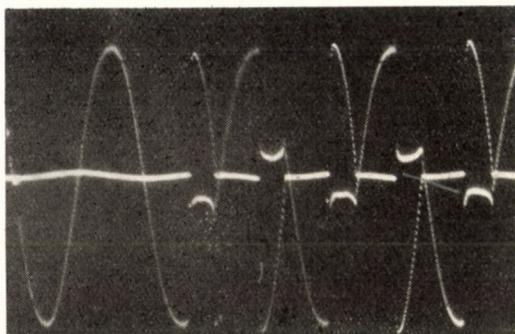
Der Elektrodenabstand an der sekundären Funkenstrecke beeinflusst lediglich die Temperaturstreuung (siehe Abb. 6). Der optimale Abstand beträgt 0,5 mm.

Entladungsverlauf

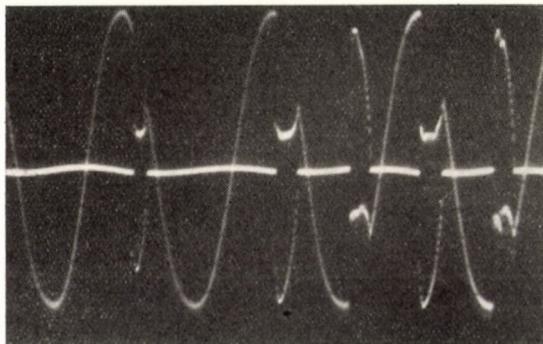
Mit der gesteigerten Probenmenge und der Herabsetzung der Ionisierungsspannung der Probe sinkt das Potential an der Analysenfunkkenstrecke (siehe Abb. 7 und 8). Der Lichtbogenstrom ist praktisch von der Ionisierungsspannung des angeregten Elementes unabhängig. Da der Lichtbogen immer nur in derselben Wechselstromphase gezündet wird, ändert sich die Brenndauer in den einzelnen Halbperioden in Abhängigkeit von der Brennspannung des Lichtbogens (siehe Abb. 8). Sie hängt auch von der Ionisierungsspannung ab (Abb. 9). Aus den Oszillogrammen, mittels derer die angeführten Abhängigkeiten untersucht wurden, geht hervor, daß sich die Bogenzündung an den kalten Elektroden ziemlich schwierig gestaltet.



a) — Cs — Brennspannung 29 V, Brenndauer 6,6 msec



b) — K — Brennspannung 40 V, Brenndauer 3,6 msec



c) — Cd — Brennspannung 70 V, Brenndauer 2,6 msec

Abb. 8. Spannungs- und Stromverlauf an der Analysenfunkkenstrecke

Die seitliche Plasmainstabilität wurde in der Mitte zwischen den senkrechten Elektroden photographisch untersucht (Abb. 10). Änderung der Atmosphäre oder der Probe bleibt auf diese Entladungseigenschaft ohne jeden Einfluß.

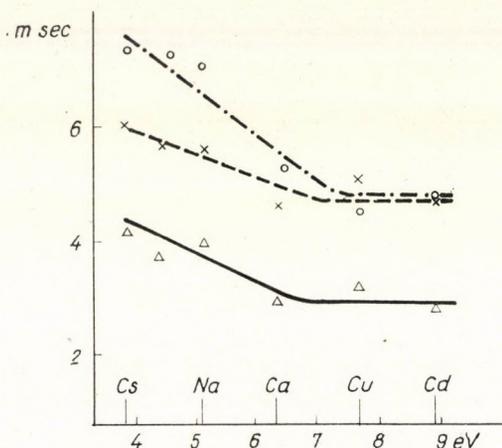


Abb. 9. Abhängigkeit der Brenndauer in der Halbperiode von der Ionisierungsspannung bei verschiedenen Elektrodenabständen an der sekundären Funkenstrecke

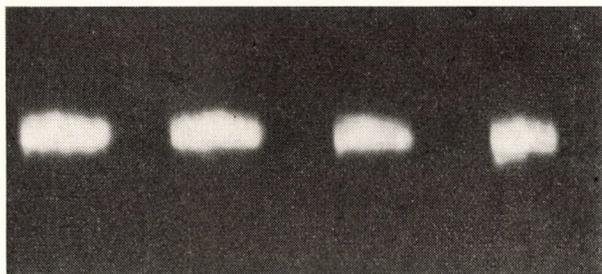


Abb. 10. Seitliche Wanderung des Plasmas in einzelnen Halbperioden der Wechselstromentladung

Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Methode

In Tab. II ist die absolute Empfindlichkeit der Methode angeführt. Es werden nur diejenigen Mengen der Elemente berücksichtigt, die bei der gegebenen Anordnung (Elektrodenabstand 4 mm, Abbildung am Kollimator) und bei den gegebenen Anregungsbedingungen (Wechselstromlichtbogen 220 V, 15 A, Belichtungszeit $4 \times 0,5$ sec mit 1,5 sec Pausen, Sauerstoffatmosphäre)

Tabelle II

Element	Spektrallinie Å	Untere Nachweisbarkeitsgrenze in m μ g				
		Unsere	ADDINK	BIRKS	DEGTAREWA	ZAJDEL
Cu	3274	0,7	10		4	
	3247	0,7	8			
Cd	3610	20	300			
	3261	60	300			
	2843			10		
	2288		100			
Zn	3282	100				
	3345		300	500	120	
Sr	4215	0,5		10		
	3464		2000			
In	4511	5				
	4101	7				
	3257	10	100	50		
	3258	30	400			
K	4044	300				
	3446	500	30 000			
	7698				120	
Ca	4555	600				
	4593			8000		
Co	3453	10	40	50		100
	2407				40	
La	3337	30	400			
Mn	2576	6	15	5	4	10
	2593	6				
	2605	10				
Y	3710	15				
	3215	17				

dem Intensitätswert $\left(\frac{S}{\gamma}\right)$ der Spektrallinien von 0,2 über der Untergrundintensität entsprechen.

Wir prüften die Abhängigkeit der Spektrallinienintensitäten von der absoluten Menge der Elemente in verschiedenen Matrizen. Für die Mehrzahl der verwendeten Spektrallinien erwies sich diese Abhängigkeit bis zur Menge von etwa 100 μg als linear. Ausnahmen bildeten die Linien Cu 3247 und Zn 3282.

Der Durchschnittsfehler der Bestimmung betrug etwa 30%.

Für die sorgfältige Konstruktion des Entladungsgefäßes danken wir an dieser Stelle Herrn J. KLÍMA.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden einige Parameter der Wechselstrom-Abreibbogenentladung bestimmt. Die auf Grund dieser Messungen ausgearbeitete analytische Methode zur Reinheitskontrolle von radioaktiven Lösungen ist verhältnismäßig empfindlich, die Analysengenauigkeit für Spuren-mengen hat sich jedoch als relativ niedrig erwiesen. Wir beabsichtigen nun Mittel und Wege zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der spektrochemischen Analyse kleiner Substanzmengen im Lichtbogen zu suchen.

LITERATUR

1. GERLACH, W., RIEDL, E.: Z. anorg. Chem. **221**, 103 (1934).
2. FRED, M., NACHTRIEB, N. H., TOMKINS, F. S.: J. Opt. Soc. Am. **37**, 279 (1947).
3. NACHTRIEB, N. H.: Principles and Practice of Spectrochemical Analysis (N. Y.) 1950.
4. BIRKS, F. T.: Spectrochim. Acta **3**, 167 (1956).
5. FIALKOWSKI, W.: II. spektrograf. kongres ČSR, 1959.
6. ZAJDEL, A. N., KALITEJEWSKIJ, N. I., LIPIS, L. V., TSCHAJKA, M. P.: Schur. anal. Khim. **12**, 17 (1957).
7. ZAJDEL, A. N., KALITEJEWSKIJ, N. I., LIPIS, L. V., TARAKANOVA, V. M.: Optika i spektroskopija **3**, 16 (1957).
8. KALITEJEWSKIJ, N. I., RASUMOWSKIJ, A. N.: Atomnaja energija **3**, 548 (1957).
9. JOHNSON, A. J., VEJVODA, E.: Anal. Chem. **31**, 1643 (1959).
10. ZAJDEL, A. N., KALITEJEWSKIJ, N. I., LIPIS, L. V., TSCHAJKA, M. P.: Emissionnij spektralnij analiz atomnich materialow. (FISMATGIS, Moskwa) 1960.
11. SCHEIBE, G., RIVAS, A.: Angew. Chem. **49**, 443 (1936).
12. DUFFENDAK, O., WOLF, R.: Ind. Eng. Chem. An. Ed. **10**, 161 (1938).
13. SILBERSTEIN, CH. I., MAKAROW, L. P.: Sawods. labor. **21**, 342 (1955).
14. DEGTAREWA, O. F., OSTROWSKAJA, M. F.: Sawods. labor. **26**, 564 (1960).
15. ADDINK, N. W. H.: Spectrochim. Acta **7**, 45 (1955).
16. ADDINK, N. W. H.: Spectrochim. Acta **1956**, 229.
17. SLAVIN, M.: Ind. Eng. Chem. An. Ed. **10**, 407 (1938).
18. DIKHOFF, J. A. M.: Proceed. Colloq. Spectroscop. Internat. VI, 162 1957.
19. SEMJONOWA, O. P.: Dokl. Akad. Nauk SSSR. **51**, 683 (1946).
20. ADDINK, N. W. H.: Proceed. Colloq. Spectroscop. Internat. VI, 168, 1957.
21. SCHÖNTAG, A.: Microchim. Acta **1955**, 376.

Spectrochemical Analysis of Radioactive Substances, I. Measurements in A. C. Arc

V. SVOBODA and V. DĚDEK

Summary. Some parameters of a. c. arc discharge were determined. The analytical method evolved on the basis of these measurements for the control of purity of radioactive solutions proved to be relatively sensitive. However, in the case of trace amounts, the accuracy of the method is relatively low. Further ways must be found, to raise the sensitivity and reproducibility of the spectrochemical analysis in the arc.

Спектрохимический анализ радиоактивных веществ, I.

В. СВОБОДА и В. ДЕДЕК

Резюме. Авторы определили несколько параметров дугового разряда переменного тока. Разработанный на основании этих измерений аналитический метод для проверки чистоты радиоактивных растворов оказался относительно чувствительным, однако в случае следов загрязнений, точность анализа относительно небольшая. Ищут дальнейшие возможности для повышения чувствительности и воспроизводимости спектрохимического анализа небольших количеств веществ в дуге.

V. SVOBODA }
V. DĚDEK } Prístavní 24, Praha 7, ČSSR.

ÜBER DIE GENAUIGKEIT MIKROPHOTOMETRISCHER MESSUNGEN VON SPEKTRALLINIEN

E. PLŠKO

(Abteilung für Silikatchemie, Institut für Anorganische Chemie der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften, Bratislava)

Eingegangen am 5. Mai 1961*

Photographische Photometrie, die bei der Auswertung von Spektrogrammen verwendet wird, hat ihre Grundlage in den Schwärzungsmessungen von Spektrallinien mit Hilfe eines Mikrophotometers. Auf Grund dessen ist die Reproduzierbarkeit und die Richtigkeit der Spektralanalyse, außer anderen Faktoren, auch von der Genauigkeit der Schwärzungsbestimmung der Spektrallinien abhängig. Deshalb wurde in der Literatur eine ziemlich große Anzahl von Arbeiten der Bestimmung der Intensität von Spektrallinien auf Grund photographischer Registrierung gewidmet [1, 2, 3, 4]. Der Genauigkeit eigener Schwärzungsmessungen von Spektrallinien und den Fehlern, die bei diesen Messungen auftreten, wurde im allgemeinen weniger Aufmerksamkeit gewidmet [5]. Es wurden deshalb die Ergebnisse wiederholter Schwärzungsmessungen von Spektrallinien eingehend analysiert. Es wäre zu erwarten, ohne die spezifischen Bedingungen der Schwärzungsmessung der Spektrallinie zu berücksichtigen, daß die Fehlerverteilung im Falle der Transmission normal wird, d. h. daß sie der Gaußschen Gleichung entspricht; im Falle der Schwärzung, da es sich um eine logarithmische Beziehung handelt, wäre eine lognormale Fehlerverteilung zu erwarten [6]. Die experimentellen Ergebnisse deuten aber auf einen verschiedenartigen Charakter der Fehlerverteilung bei mikrophotometrischen Schwärzungsmessungen von Spektrallinien. Die Ursache sowie auch die Parameter dieser Fehlerverteilung werden in der vorliegenden Arbeit diskutiert.

Beschreibung der Versuche

Die Schwärzung der Spektrallinien $(S = \log \frac{I_0}{I})$ sowie auch die Transmission $(T\% = \frac{I}{I_0} 100)$ wurde mit Hilfe des Schnellphotometers VEB Zeiss mit einer stabilisierten Gleichstromquelle (12 V) gemessen. Es wurde mit 20facher Photometervergrößerung und der Breite des Meßspaltes von 0,25 mm gearbeitet. Die Meßtrommel der Tischbewegung wurde mit einer Mikrometermeßschraube versehen, so daß die Platteneinstellung mit einer Genauigkeit von ca 0,1 μ abzulesen war.

* Vorgetragen auf dem Kongreß für analytische Chemie, Budapest, April 1961.

Die Schwärzung und Transmission einer ausgewählten Spektrallinie wurde 250mal gemessen. Diese Linie wurde mit Hilfe des Spektrographen KS 55 mit Glasoptik (Spektalbreite 0,018 mm) aufgenommen. Die Ergebnisse der Schwärzungsmessungen wurden in Intervalle $\Delta S = 0,005$ verteilt; im Falle der Transmissionsmessungen wurden Intervalle $\Delta T\% = 0,1$ gebildet. Die Anzahl der Messungen, die den einzelnen Intervallen zugehören, stellen die Hystogramme auf Abb. 1 und 2 dar.

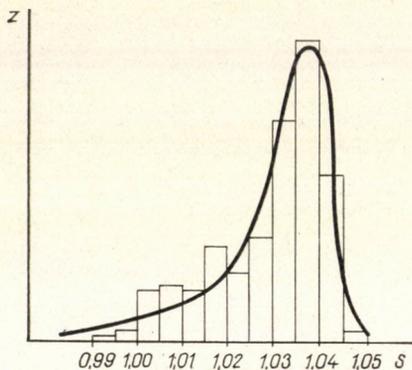


Abb. 1

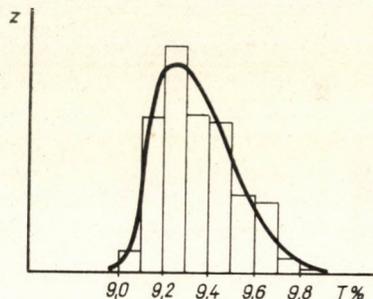


Abb. 2

Zwecks Beurteilung des Einflusses der Form einer Spektrallinie auf den Charakter der Meßfehlerverteilung wurde die Schwärzung und die Transmission einer gleichmäßig geschwärzten photographischen Platte 250mal gemessen. Die Hystogramme der Fehlerverteilung dieser Messung sind auf Abb. 3 und 4 dargestellt. Für die theoretische Auswertung wurde weiterhin die Schwärzung einer anderen, unter denselben Bedingungen aufgenommenen Spektrallinie 250mal gemessen. Das Hystogramm der Häufigkeit von Messungen im Intervall

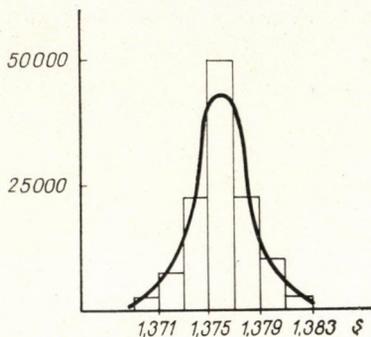


Abb. 3

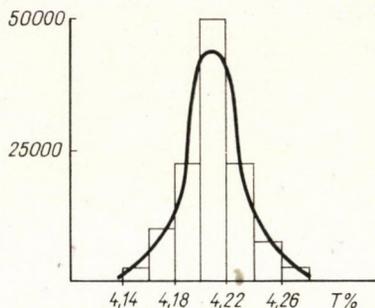


Abb. 4

$\Delta S = 0,002$ ist auf Bild 5 dargestellt. Außer der Schwärzungsmessung wurde bei jeder Abbildung der Mitte der Spektrallinie auf dem Photometerspalt die Einstellung der mikrometrischen Einrichtung abgelesen. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Schwärzung der Spektrallinie von der Abbildung auf dem Photometerspalt, d. h. von der Lage (x) der photographischen Platte, gemessen. Der in dieser Weise ermittelte Umriß der Linie ist auf Abb. 6a dargestellt. Abb. 6b zeigt das Häufigkeits-histogramm (y) von Einstellungen der mikrometrischen Einrichtung in einzelnen Intervallen $\Delta x = 0,4$.

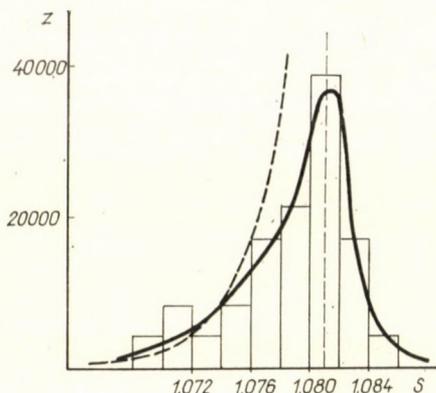


Abb. 5

Theoretischer Teil

Bei Schwärzungsmessungen mittels eines Mikrophotometers stellt die mit Hilfe einer mikrometrischen Einrichtung abgelesene Lage der photographischen Platte einen Faktor dar, der vom Experimentator direkt beherrscht wird. Die genaue Abbildung der Mitte der Spektrallinie auf dem Spalt des Mikrophotometers, mittels Drehung der mikrometrischen Meßschraube, wird durch zufällige Fehler belastet, worauf auch die Gaußsche Häufigkeitsverteilung der Einstellung der Lage der Spektralplatte deutet (Abb. 6b). Auf Grund dessen wird diejenige Lage der Platte am häufigsten vorkommen, bei

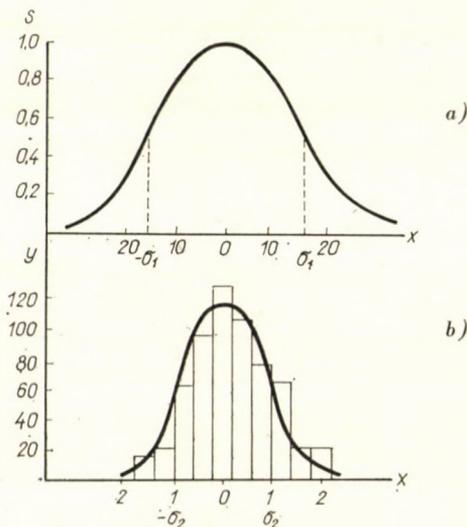


Abb. 6

der auf dem Photometerspalt die maximale Schwärzung abgebildet wird. Abbildungen, die auf eine oder andere Seite verschoben sind, und die den schwächeren Schwärzungen entsprechen, werden um so seltener auftreten, je mehr sie von der Mitte der Spektrallinie entfernt sind. Andererseits ist es bei keiner Einstellung der Meßtrommel möglich, höhere Werte als die maximalen Schwärzungswerte zu messen. Demzufolge ergibt sich der unsymmetrische Verlauf der Histogramme, an denen die Abhängigkeit der Häufigkeit der Messungen von der

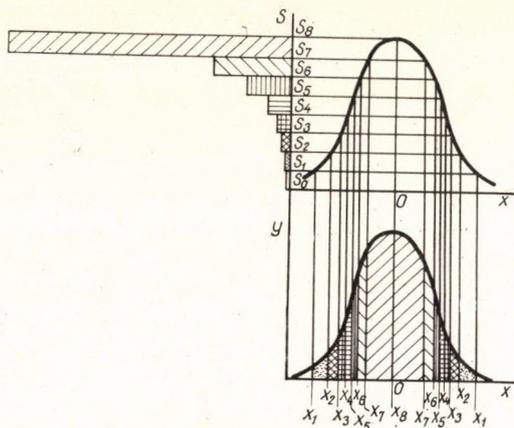


Abb. 7

Schwärzung dargestellt ist. Die Abhängigkeit der Messungshäufigkeit von der Lage der Spektralplatte (x) entspricht, infolge zufälliger Fehler der Einstellung, die eine einstellbare unabhängige Größe darstellt, einer Gaußschen Verteilung. Dagegen wird auf Abb. 1 und 5 die Häufigkeit der Messungen in Abhängigkeit von den Intervallen der gemessenen Schwärzung, deren Wert nicht unabhängig variabel, sondern eine Funktion der Lage der Spektralplatte darstellt, aufgetragen. Man kann den Verlauf dieser Abhängigkeit durch graphische Konstruktion auf Abb. 7 veranschaulichen. Der rechte Teil dieses Bildes zeigt, ähnlich wie auf Abb. 6 im oberen Teil, den Verlauf der Schwärzung der Spektrallinie in Abhängigkeit von der Lage im Spektrum entlang des Spektrums. Der untere Teil des Bildes zeigt den Verlauf der differentiellen Häufigkeit der Messungen (y) entlang des Spektrums bei einer bestimmten Lage der Spektralplatte. Es wurde in diesem Falle, zwecks besserer Veranschaulichung, eine breitere Gaußsche Kurve im Gegensatz zu den experimentell ermittelten Werten aufgetragen.

Wie aus Abb. 7 folgt, wird die Wahrscheinlichkeit, daß sich die gemessenen Werte im Intervall $(S_p - S_{p+1})$ befinden werden, der durch die y -Kurve

im Intervall $(x_p - x_{p+1})$ begrenzten Fläche proportional. Es ist möglich, die in dieser Weise ermittelten Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von S mittels eines Hystogramms darzustellen (Abb. 7, links oben). Dieses Hystogramm besteht aus Rechtecken, deren Flächenwerte den entsprechenden Flächen im Diagramm $y = f(x)$ gleichen. (Zwecks besserer Veranschaulichung wurden diese einzelnen Flächen in derselben Weise schraffiert.) Wenn wir uns dieses Hystogramm mit der Achse S in horizontaler Richtung vorstellen, bemerken wir ziemliche Ähnlichkeit mit den experimentell bestimmten Verläufen auf Abb. 1 und 5.

Die mathematische Erläuterung der differenziellen Kurve derartiger Verteilung erfolgt folgendermaßen:

Der Verlauf einer Spektrallinie (die Abhängigkeit I von x) repräsentiert bei geringeren als kritischen Spaltbreiten [7] den Verlauf des Diffraktionsmaximums nullter Ordnung; infolgedessen wird dieser Verlauf durch eine stetige Funktion charakterisiert. Man kann die Abhängigkeit des untersuchten Schwärzungsverlaufes von der Lage (x) auf Grund experimentell bestimmter Werte, infolge ziemlicher Ähnlichkeit mit der Gaußschen Kurve, in genügender Genauigkeit durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$S = k_1 \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma_1^2}} \quad (1)$$

Hierin bedeuten k_1 die maximale Schwärzung, und σ_1 gleicht jenem x -Wert, dem $S_{\max}/2$ entspricht (Standardabweichung).

Der Verlauf der Häufigkeit von Messungen in einem Einheitsintervall, in Abhängigkeit von der Lage auf der Spektralplatte, wird durch eine analoge Beziehung ausgedrückt:

$$y = k_2 \cdot e^{-\frac{x_2}{2\sigma_2^2}} \quad (2)$$

wobei k_2 die Proportionalitätskonstante darstellt (im Hystogramm bedeutet k_2 die Anzahl von Messungen, die im Maximum der Kurve dem Einheitsintervall Δx zugehören).

Die Häufigkeit von Messungen ($y \cdot dx$), die den zugehörigen Intervallen dS (d. h. $y \cdot dx/dS$) entspricht, wird mit Hilfe von Gleichungen (1) und (2) als eine Funktion von S errechnet; dies stellt die gesuchte Gleichung für die diskutierte Verteilung dar.

Durch Logarithmieren der Gleichung (1) und nach Umformung erhalten wir

$$x = \pm \sigma_1 \sqrt{2} \sqrt{\log \frac{k_1}{S}}, \quad (3)$$

wo \log natürliche Logarithmen bedeutet.

Durch Derivation von x nach S erhält man die Beziehung für die Zunahme von x infolge einer Schwärzungsänderung

$$\frac{dx}{dS} = \pm \sigma_1 \sqrt{2} \frac{1}{2S \sqrt{\log \frac{k_1}{S}}} . \quad (4)$$

Der Übergang von der Gleichung (4) zur Messungshäufigkeit, die der Schwärzungsänderung entspricht, erfolgt durch das schon erwähnte Multiplizieren von dx/dS mit y . In Übereinstimmung mit der Gleichung (4) kann dx/dS einen negativen, wie auch einen positiven Wert erreichen. Beim Übergang zur Messungshäufigkeit ist es deshalb nötig den zweifachen Wert des erwähnten Produktes zu verwenden:

$$\frac{dP}{dS} = 2 \frac{dx}{dS} y . \quad (5)$$

Man kann y mittels S unter Zuhilfenahme folgender Beziehungen ausdrücken. Durch Potenzieren der Gleichung (1) mit dem Exponenten σ_1^2/σ_2^2 erhalten wir

$$\frac{\sigma_1^2}{S \sigma_2^2} = k_1 \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma_2^2}} . \quad (6)$$

Wird die Gleichung (6) in die Gleichung (2) eingesetzt, ergibt sich nach der Substitution $\sigma_1^2/\sigma_2^2 = \varrho$ folgende Beziehung:

$$y = \frac{k_2}{k_1^{\varrho}} S e . \quad (7)$$

Setzt man die Gleichungen (4) und (7) in die Gleichung (5) so erhält man nach Umformung die gesuchte Beziehung

$$z = \frac{dP}{dS} = \sqrt{2} \sigma_1 \frac{k_2}{k_1^{\varrho}} \frac{S^{(e-1)}}{\sqrt{\log \frac{k_1}{S}}} . \quad (8)$$

Besprechung

Die Gleichung (8) beschreibt die monoton steigende Kurve (Abb. 8) von $z = 0$ bei $S = 0$ ins Unendliche bei

$$S = k_1 . \quad (9)$$

Mittels Gleichung (9) wird, in Übereinstimmung mit Gleichung (1), der maximale erreichbare S -Wert gegeben. Die Kurve (8) ist außer des Inter-

valls der S -Werte von $S = 0$ bis $S = k_1$ nicht definiert. Der unsymmetrische Charakter dieser Kurve ist in Übereinstimmung mit den unsymmetrischen Verteilungen, die experimentell ermittelt werden. Da die durch diese begrenzte Fläche (P) die Wahrscheinlichkeit der gegebenen Messung ausdrückt und der durch die Gaußsche Kurve (2) begrenzten Fläche gleicht, ergibt sich im Falle von $k_2 = 1/\sigma_2 \sqrt{2\pi}$

$$P = \sqrt{2} \sigma_1 \frac{k_2}{k_1^2} \int_0^{k_1} \frac{S^{(e-1)}}{\sqrt{\log \frac{k_1}{S}}} dS = 1. \quad (10)$$

Die Abhängigkeit der experimentell bestimmten Häufigkeitsverteilungen der Schwärzungsmessungen (Abb. 1 und 5) entspricht dem Charakter

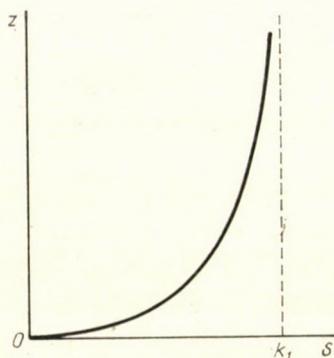


Abb. 8

des hergeleiteten Verlaufes; es erscheint jedoch — im Gegensatz zu den theoretischen Forderungen — auch eine geringe Anzahl von Messungen für $S > k_1$. Der Umstand, daß die Verteilung nicht streng bei $S = k_1$ beendet ist, wird durch andere Faktoren, die die Genauigkeit der mikrophotometrischen Messung beeinflussen (Schwankung der Stromspannung, Vibration des Galvanometers, Fehler beim Ablesen der Skalenwerte usw.), verursacht. Die erwähnten Fehler weisen einen zufälligen Charakter auf und folgen der Gaußschen Verteilung. (Infolge der logarithmischen Funktion der Schwärzung sind die Fehler der Schwärzungsmessungen durch einen lognormalen Verlauf gekennzeichnet.) Die Schwärzungsmessungen an einer gleichmäßig belichteten und entwickelten photographischen Platte (Abb. 3) stellen einen Beweis für diese Behauptung dar; in diesem Falle ist nämlich die Schwärzung nicht eine Funktion der Einstellung einer genauen Lage, was bei der Messung einer Spektrallinie die erwähnte charakteristische unsymmetrische Fehlerverteilung verursacht.

Die Abhängigkeit des experimentell bestimmten Verlaufes der Häufigkeitsverteilung entspricht den Resultierenden der bereits hergeleiteten unsymmetrischen Verteilung und der lognormalen Verteilung. Die unsymmetrische Verteilung, die durch die Ungenauigkeit der Abbildung der Linienmitte auf dem Mikrophotometerspalt verursacht wird, ist in erster Reihe von der Fähigkeit des Experimentators abhängig, während für die lognormale Verteilung in erster Reihe die Qualität des Gerätes maßgebend ist. Auf Grund der Form der ermittelten Fehlerverteilung kann man beurteilen, ob bei der Messung die Fehler des Experimentators oder die des Gerätes überwiegend sind. Je mehr sich die Verteilung einer lognormalen nähert, um so größer sind die Fehler des Gerätes als jene des Experimentators und umgekehrt. Als Sonderfall kann eine, der normalen ähnliche Verteilung vorkommen; dies ist jedoch als ein Resultat zweier entgegengesetzter Wirkungen zu betrachten. Nur in diesem Sonderfalle sind wir berechtigt aus parallelen Messungen den arithmetischen Durchschnitt als wahrscheinlichsten Wert zu betrachten.

Die Bestätigung der hergeleiteten Beziehungen erfolgt unter Anwendung vom Experimentalmaterial, das auf Abb. 5 und 6 dargestellt ist ($k_1 = 1,081$; $\sigma_1 = 16$; $\sigma_2 = 1$; $k_2 = 117$). Durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichung (8) folgt

$$z = \frac{\sqrt{2} \cdot 16 \cdot 117 \cdot S^{255}}{1.081^{256} \cdot \sqrt{\log \frac{1.081}{S}}} \quad (11)$$

Die Gleichung (11) ist auf Abb. 5 durch die gestrichelte Kurve dargestellt, die den Charakter der Verteilung wiedergibt. Die Abweichungen des Hystogramms vom Verlauf dieser Kurve sind durch die schon erwähnte Schwankung der Angaben des Gerätes verursacht. Der Modus dieser Gruppe von Messungen beträgt $S_m = 1,0181$ während der arithmetische Durchschnitt durch $S_a = 1,078$ gegeben ist; dies deutet auf Möglichkeiten einer Belastung genauer Untersuchungen durch systematische Fehler, die infolge der Anwendung des arithmetischen Durchschnittes auftreten.

Es ist deshalb notwendig die Qualität des Gerätes im vorhinein zu überprüfen, und durch Bestimmung der Fehlerverteilung, mittels wiederholter Schwärzungsmessungen von Spektrallinien, die persönlichen Fehler des Experimentators zu beurteilen, zwecks Bestimmung des Modus, der sich von dem arithmetischen Durchschnitt ziemlich unterscheiden kann, was besonders bei Präzisionsmessungen berücksichtigt werden muß.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund des Versuchsmaterials wurde eine Gleichung der theoretischen Verteilung von Fehlern, die bei mikrophotometrischen Schwärzungsmessungen von Spektrallinien durch ungenaue Einstellung der Linienmitte auf dem Photometerspalt auftreten, hergeleitet. Infolge des unsymmetrischen Verlaufes der diskutierten Fehlerverteilung ist der arithmetische Durchschnitt mit dem Modus von parallelen Messungen nicht identisch.

LITERATUR

1. KAISER, H.: *Spectrochimica Acta* **3**, 159 (1948).
2. HONERJÄGER-SOHN, M., KAISER, H.: *Spectrochimica Acta* **2**, 396 (1942).
3. NOAR, J., REYNOLDS, J.: 16. Congress G. A. M. S., Paris 1954. 243.
4. FAĽKOVA, O. B., FRISCHBERG, A. A.: *Savodskaja laboratorija* **21**, 336 (1955).
5. CURRY, D. R.: *Metallurgia (The British Journal of Metals)* **57**, 162 (1958).
6. AHRENS, L. H.: *Spectrochemical analysis of Silicates (London) 1954*, 39.
7. PLŠKO, E.: *Acta geologica geographica Univ. Comenianae Geologica* Nr. 6 (im Druck).

Accuracy of the Microphotographic Measurement of Spectral Lines

E. PLŠKO

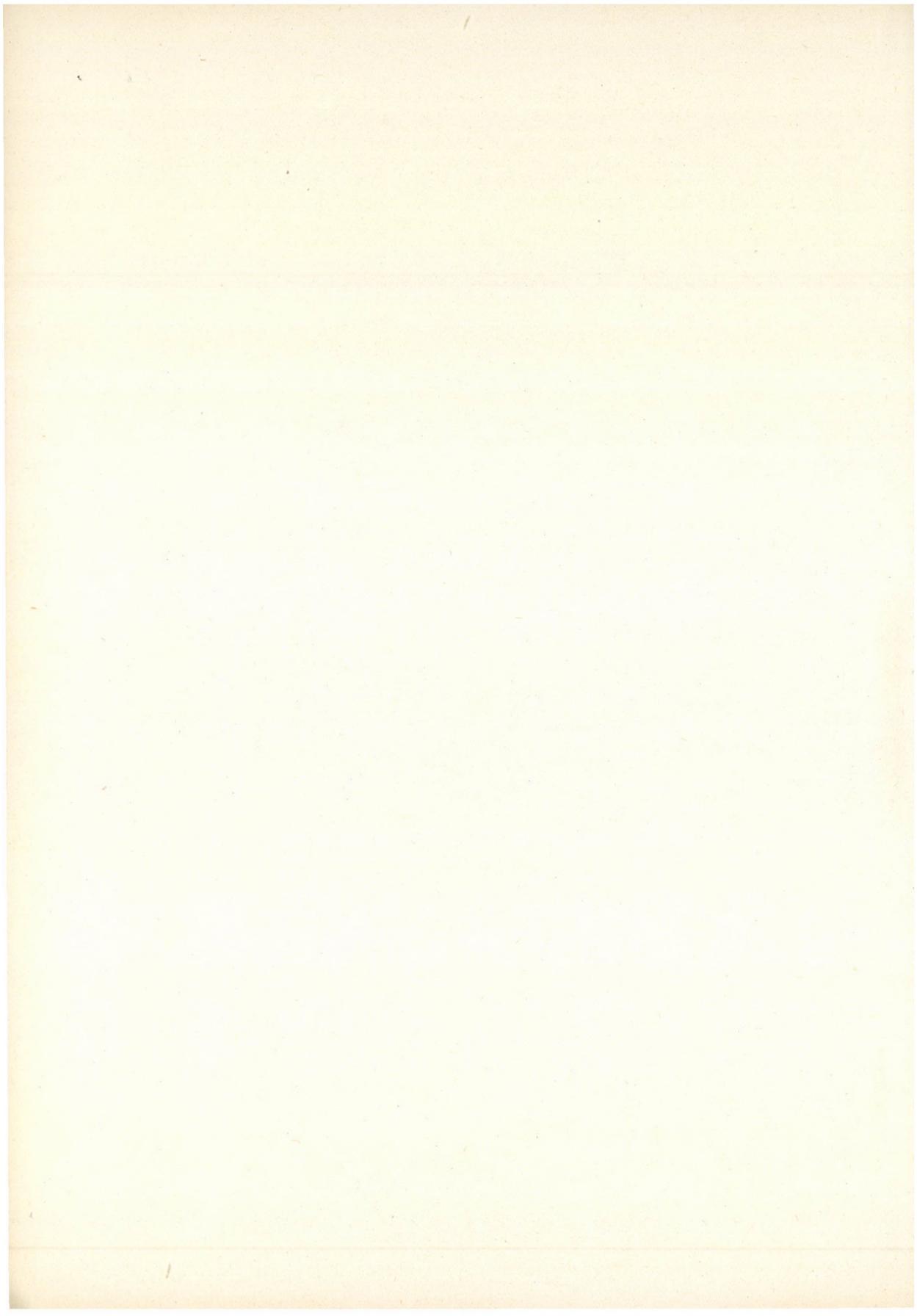
Summary. On the basis of experimental results, an equation is derived for the distribution of errors in the microphotometric measurement of blackenings, due to the inaccuracies of the adjustment of the centre of lines on the photometer slit. Owing to the asymmetric course of the discussed distribution of errors, the arithmetic mean values are not identical with the modus of the parallel measurements.

Точность микрофотометрических измерений спектральных линий

Э. ПЛШКО

Резюме. На основании экспериментальных данных, автор выводит уравнение для распределения ошибок, получающихся при микрофотометрическом измерении почернения спектральных линий в результате неточной установки середины линий в щели фотометра. Вследствие асимметрического вида обсуждаемого распределения ошибок, математическое среднее не совпадает с модусом параллельных измерений.

Eduard Plško C. Sc.; Bratislava, Hanácka 3/b, ČSSR



DETERMINATION OF IONIC MOBILITIES IN AQUEOUS HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS OF DIFFERENT CONCENTRATION AT VARIOUS TEMPERATURES

S. LENGYEL, J. GIBER and J. TAMÁS

(Department for Physical Chemistry and Radiology, L. Eötvös University, Budapest)

Received December 9, 1960

It is a well known fact that the mobility of hydrogen (and hydroxyl) ions in aqueous solutions is several times higher than that of other ions. This phenomenon was studied by many authors [1, 2, 3, 4, 5, 5a, 5b, 8], recently by GIERER and WIRTZ [6] and CONWAY, BOCKRIS and LINTON [7]. GIERER and WIRTZ gave a thorough review of the earlier investigations. According to the papers by GIERER and WIRTZ and by CONWAY, BOCKRIS and LINTON, the mechanism of the electric transport is influenced far more by the structure of the solution in the case of the hydrogen and hydroxyl ions than in the case of other ions.

Since the mechanism of electric transport in *concentrated* aqueous solutions of acids not forming complexes has not been studied yet, the determination of the mobilities, transference numbers and electric conductance of such solutions (*e.g.* aqueous hydrochloric acid solutions) at various concentrations and temperatures seemed to be of possible interest.

The transference numbers of hydrochloric acid in dilute solutions were determined by many authors. LONGSWORTH's data [9] are the most frequently cited. In the higher concentration-ranges HARNED and DREBY [10] (up to $m=3$ moles per kg water) and SZABÓ [11] (up to $c=6.3$ moles per liter solution) determined the values by measuring the electromotive force of concentration cells. Recently, after the appearance of the Hungarian version of the present paper [24] the determinations of KAIMAKOV and FIKS [25] were published, who measured the transference number of the hydrogen ion by a modified moving boundary method in a very extended concentration range. The data of HARNED and DREBY are shown in Fig. 1. In this concentration range the transference numbers after a slight elevation with increasing concentration seem to be practically independent of concentration.

A number of data are available for the electric conductance of aqueous hydrochloric acid solutions. In the present paper those of OWEN and SWEETON [21] were used.

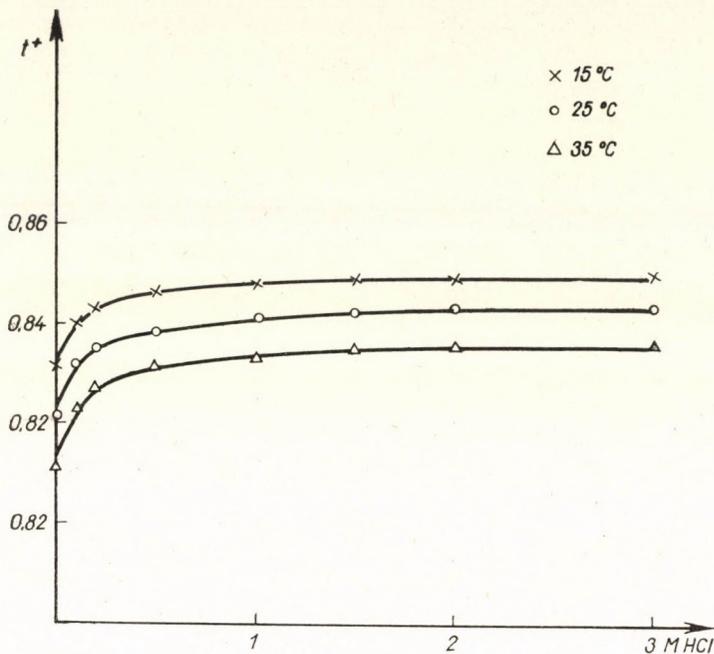


Fig. 1

Experimental results

The transference numbers of hydrochloric acid were measured in aqueous solutions at 15°, 25° and 35° C in the concentration range $1 \leq m \leq 15$ (in molality), and using the conductance data of other authors [21], the ionic mobilities were calculated.

The solutions were prepared from a pro analysi hydrochloric acid solution (Chinoin). The molalities of the solutions were determined by acidimetry in a sample of known weight, as recommended in the case of concentrated hydrochloric acid solutions [12].

The transference numbers were calculated from the electromotive force data of the cells with and without transference by the formula

$$t^+ = \frac{dE_t}{dE} \quad (1)$$

where t^+ denotes the transference number of the hydrogen ion and E_t and E the electromotive force of the cell with and without transference, respectively.

In order to determine the transference numbers, the electromotive forces of the concentration cell with transference and with silver chloride electrodes were measured in the mentioned concentration range at various temperatures. Table I contains the results of the measurements (E_t). On one side of the cell a solution of the concentration $m = 2.024$ was used, the concentration on the other side of the cell having been varied.

Table I

m	E_t (mV) 15°C	E_t (mV) 25°C	E_t (mV) 35°C
0.815	-49.88	-50.44	-50.90
1.445	-20.35	-20.56	-20.75
2.024	0.00	0.00	0.00
3.465	39.99	40.36	40.81
4.090	54.79	55.02	55.32
6.153	97.20	97.55	97.78
8.155	131.90	132.19	132.21
10.230	160.14	160.13	159.91
12.16	182.78	182.57	182.15
13.98	200.45	200.09	199.45
15.43	214.35	213.46	212.90

In order to calculate the electromotive force of the cell without transference (E) HARNED and EHLERS' activity coefficient data [13] were used up to $m = 4$, and ÅKERLÖF and TEARE's data [14] in the range of higher molalities (see Table II) both having been determined by e. m. f. measurements. However,

Table II

m	$\log \gamma$ 15°C	$\log \gamma$ 25°C	$\log \gamma$ 35°C
0.815	0.9011-1	0.8949-1	0.8876-1
1.445	0.9563-1	0.9465-1	0.9355-1
2.024	0.0194	0.0063	0.9922-1
3.465	0.1970	0.1775	0.1590
4.090	0.2817	0.2568	0.2308
6.153	0.5629	0.5262	0.4890
8.155	0.8395	0.7909	0.7428
10.23	1.1069	1.0469	0.9864
12.16	1.3328	1.2614	1.1894
13.90	1.5152	1.4327	1.3496
15.43	1.6610	1.5693	1.4760

from the activity coefficient data of ÅKERLÖF and TEARE measured at 10°, 20°, 30° and 40° C we calculated the activity coefficient values for 15°, 25° and 35° C using the partial molar enthalpies of solution determined by the same authors.

The method of graphical differentiation of E_t , with respect to E , led to the transference number values shown in Table III and Fig. 2.

As is shown by two of us [22], in spite of the considerable solubility [14] of silver chloride in hydrochloric acid, equation (1) yields the transference

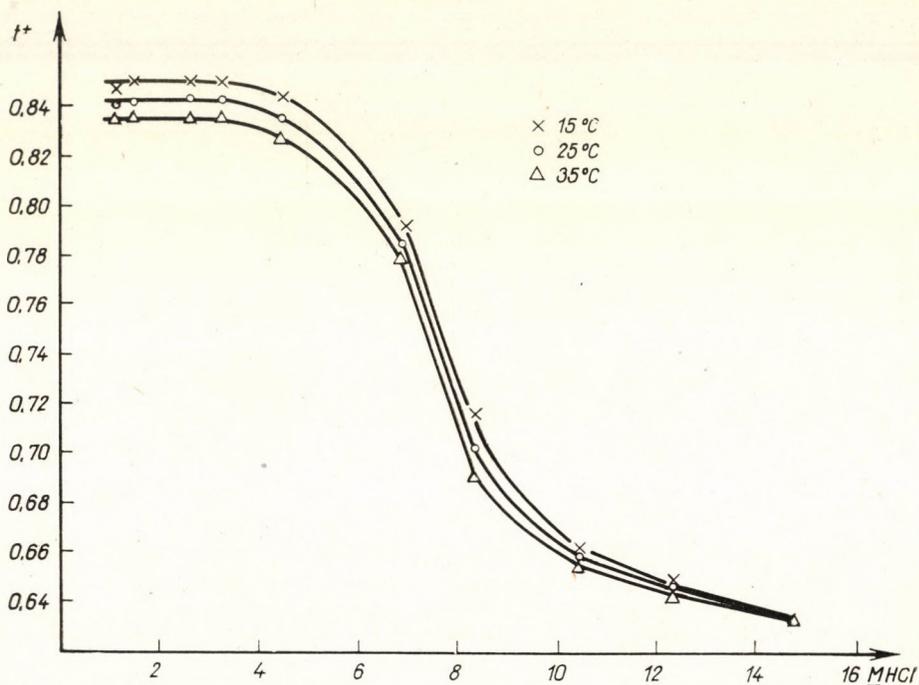


Fig. 2

Table III

m	$t^+_{15^\circ\text{C}}$	$t^+_{25^\circ\text{C}}$	$t^+_{35^\circ\text{C}}$
1.089	0.848	0.841	0.834
1.465	0.850	0.842	0.835
2.669	0.851	0.843	0.835
3.235	0.850	0.843	0.835
4.454	0.843	0.835	0.826
6.893	0.792	0.784	0.778
8.342	0.716	0.701	0.690
10.433	0.662	0.658	0.656
12.333	0.649	0.646	0.644
14.70	0.633	0.633	0.632

number of the hydrogen ion with a sufficient accuracy, since the error due to the processes on the boundaries between the pure hydrochloric acid solutions and the solutions saturated with silver chloride is less than 1% (see Table IV). This error was calculated by equation (63) of reference [22].

Table IV

m	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	11.0
$100 \frac{t-t'}{t'} \%$	+ 1.1	+ 0.65	+ 0.21	+ 0.50	0.0	- 0.53

In order to determine the values of the error, the activity data of ÅKERLÖF and TEARE [14] (column I in Table V, determined by e. m. f. measurements) and the activity values calculated by the present authors (column II in Table V) from STORONKIN and SUSAREV's vapour pressure data [20] were used.* The data of STORONKIN and SUSAREV seem to be the most accurate among those found in the literature [15, 16, 17, 18].

Table V

m	$\log \gamma$	
	I.	II.
5	0.3714	0.3766
6	0.5059	0.5087
7	0.6400	0.6415
8	0.7714	0.7725
9	0.8988	0.8990
10	1.0208	1.0210
11	—	1.1375
12	1.2457	1.2467

Congruence is found between the transference number values of the present authors and those of HARNED and DREBY [10] in the common concentration range. Thus, the statement was confirmed that the transference number of hydrogen ions in the aqueous hydrochloric acid solution, after a slight elevation with concentration in dilute solutions, remains constant up to the molality value of $m = 3$. Over that a rapid decrease is observed.

By using the transference number values of Table III and the conductivity data of OWEN and SWEETON [21] the relative mobilities of hydrogen ions (u^+) and that of chloride ions (u^-) were calculated for various concentrations

* The calculation of the activity coefficient from the vapour pressure data was carried out by RANDALL and YOUNG's [19] method.

at several temperatures (Table VI). The ionic mobilities plotted against concentration at 15° C are shown in Fig. 3.

Table VI

m	u_m^+	u_m^-	u_m^+	u_m^-	u_m^+	u_m^-	$\frac{u_m^+}{u_m^-}$			$\frac{u^+}{u_\infty^+}$	$\frac{u^-}{u_\infty^-}$
	15°C		25°C		35°C*		15°C	25°C	35°C	25°C*	
1.089	238.2	42.70	276.5	52.29	313.3	62.37	5.58	5.29	5.02	0.765	0.685
1.465	225.2	39.74	261.1	49.00	296.0	58.49	5.67	5.32	5.06	0.746	0.641
2.669	187.2	32.78	217.0	40.42	246.1	48.63	5.71	5.37	5.06	0.621	0.529
3.235	171.6	30.29	199.1	37.09	225.9	44.64	5.66	5.37	5.06	0.569	0.486
4.454	142.1	26.47	164.6	32.52	186.5	39.29	5.37	5.06	4.75	0.470	0.426
6.893	94.92	24.93	109.6	30.19	124.6	35.56	3.81	3.63	3.50	0.313	0.395
8.342	70.98	28.16	80.98	34.54	91.34	41.04	2.52	2.34	2.23	0.231	0.452
10.433	51.01	26.05	59.06	30.69	67.49	35.39	1.96	1.92	1.91	0.169	0.402
12.333	40.65	21.99	47.14	25.84	53.93	29.81	1.85	1.82	1.81	0.135	0.338

* The values of u_∞ are taken from B. E. CONWAY: Electrochemical Data. (Elsevier Publishing Co.) 1952 p. 145.

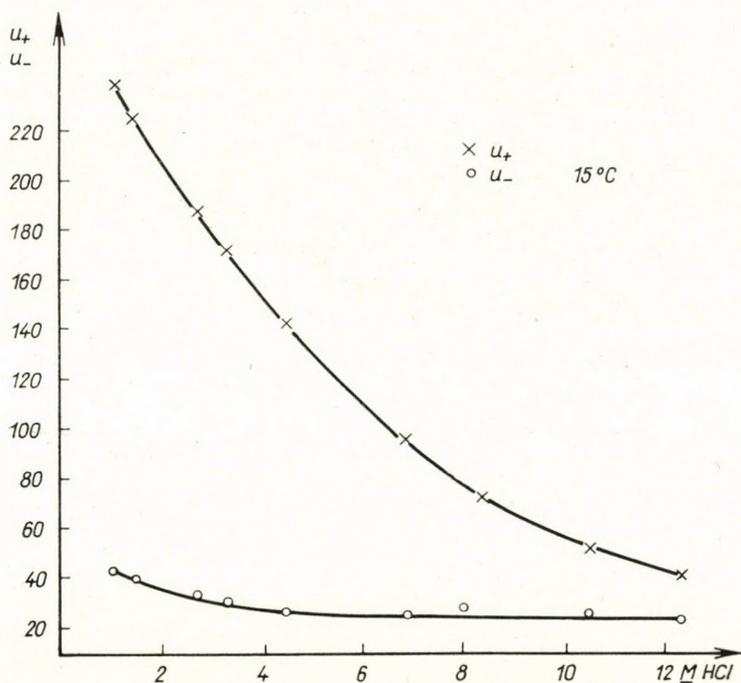


Fig. 3

The transference numbers against concentration curves indicate that the participation of hydrogen ions in electric conductance does not change practically up to $m = 3$, over which value this participation decreases with increasing concentration, a very rapid decrease being observed in the range from 6 to 8 moles per kg H_2O . The ionic mobility curve shows an almost negligible change above $m = 3$ in the case of chloride ions in contrast to hydrogen ions. The change of transference numbers is thus mainly due to the very considerable decrease of the ionic mobility of hydrogen with increasing concentration.

Thus, the experimental data seem to lead to the conclusion that there is no "extra conductivity" (by protolytic mechanism) in concentrated aqueous solutions of hydrochloric acid, since there are no reasons for assuming the formation of complexes or a decrease of dissociation of the acid.

SUMMARY

The electromotive force of the concentration cell with transference



was measured at 15°, 25°, and 35° C for eleven values of m in the molality range 0.8 to 15.4.

Combining the results of the measurements referred to above with activity coefficient values of the literature the transference number of hydrogen ions was calculated for aqueous solutions of temperatures given above in the molality range 1.08 to 14.7.

In the common concentration interval congruence is found between the authors' data and those obtained by HARNED and DREBY for the transference numbers of aqueous hydrochloric acid solutions. The transference numbers of hydrogen ions are practically independent of concentration up to $m = 3$, above which they decrease with increasing concentration, between $m = 6$ and $m = 8$ very rapidly, and arriving at the value 0.633 at $m = 14.7$. The error due to the processes on the boundaries between the pure acid solutions and those saturated with respect to silver chloride was estimated.

Combining the present results with the conductivity data of the literature, the ionic mobilities were calculated in the entire concentration range, at three temperatures.

LITERATURE

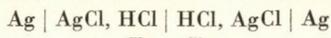
1. HÜCKEL, E.: *Z. Elektrochem.* **34**, 546 (1928).
2. BERNAL, J. D., FOWLER, R. H.: *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
3. WANNIER, G.: *Ann. Physik* [5]. **24**, 545 (1938).
4. HUGGINS, J.: *J. Phys. Chem.* **40**, 723 (1936).
5. WULFF, P., HARTMANN, H.: *Z. Elektrochem.* **47**, 858 (1941).
- 5a STEARN, A. E., EYRING, H.: *J. Chem. Phys.* **5**, 112 (1937).
- 5b DARMOIS, E., SUTRA, D.: *J. Phys. Radium*, **2**, 577 (1950).
6. GIERER, A., WIRTZ, K.: *Ann. Physik*, [6]. **6**, 257 (1949).
7. CONWAY, B. E. O. M. BOCKRIS, J., LINTON, H.: *J. Chem. Phys.* **24**, 834 (1956).
8. FRANK, H. S., WEN-YANG WEN: *Discuss. Faraday Soc.* **24**, 133 (1957);
ACKERMANN, T.: *Discuss. Faraday Soc.* **24**, 180 (1957);
EIGEN, M.: *Discuss. Faraday Soc.* **24**, 25 (1957).
9. LONGSWORTH, L. G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 2741 (1932).
10. HARNED, H. S., DREBY, E. C.: *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 3113 (1939).
11. SZABÓ, Z.: *Magyar Kém. Folyóirat* **40**, 52 (1935).
12. ERDEY, L.: *Bevezetés a kémiai analízisbe*, II. (Tankönyvkiadó, Budapest) 1956. p. 55.
13. HARNED, H. S., EHLERS, R. W.: *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2179 (1933).
14. ÁKERLÖF, G., TEARE, T. W.: *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1855 (1937).
15. BATES, S. J., KIRSCHMAN, H. D.: *J. Amer. Chem. Soc.* **41**, 1991 (1919).
16. DUNN, J. S., RIDEAL, E. K.: *J. Chem. Soc. (London)*, **125**, 676 (1924).

17. DOBSON, H., MASSON, J.: J. Chem. Soc. (London), **125**, 666 (1924).
18. RANDALL, M.: Trans. Faraday Soc. **23**, 502 (1927).
19. RANDALL, M., YOUNG, L. E.: J. Amer. Chem. Soc. **50**, 989 (1928).
20. STORONKIN, A. V., SUSAREV, M. P.: Vestnik Leningrad Univ., No. **6**, 119 (1952).
21. OWEN, B. B., SWEETON, F. H.: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2811 (1941).
22. LENGYEL, S., GIBER, J.: Acta Chim. Hung. **32**, 235 (1962).
23. LENGYEL, S., GIBER, J., TAMÁS, J.: Magyar Kém. Folyóirat **66**, 161 (1960).
24. GIBER, J., LENGYEL, S., TAMÁS, J., TAHL, P.: Magyar Kém. Folyóirat **66**, 170 (1960).
25. КАЙМАКОВ, Е. А., ФИКС, В. В.: Zhur. fiz. Khim. **35**, 1777 (1961).

Bestimmung der Ionenbeweglichkeit in wässrigen Salzsäurelösungen verschiedener Temperatur und verschiedener Konzentration

S. LENGYEL, J. GIBER und J. TAMÁS

Zusammenfassung. Die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette



mit Überführung wurde bei 15, 25 und 35° C bei 11 Punkten im Konzentrationsintervall 0,8—15,4 m ermittelt.

Aus diesen Ergebnissen wurde — durch Verwendung der in der Literatur befindlichen Werte der Aktivitätskoeffizienten — die Überführungszahl des Wasserstoff- und Chloridions bei den erwähnten drei Temperaturen im Konzentrationsintervall 1,08—14,7 m berechnet.

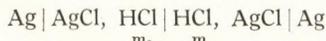
Die erhaltenen Werte der Überführungszahlen auf dem gemeinsamen Messungsgebiet stimmen mit den Messungswerten von HARNED und DREBY gut überein. Die Überführungszahlen sind bis zu einer Konzentration von etwa 3 m unabhängig von der Konzentration, dann weisen sie eine monotone Verminderung auf, die zwischen 6 und 8 m rapid ist, sodann erreichen sie bei 14,7 m den Wert von 0,633. Bei vorliegenden Berechnungen wurde der durch die Löslichkeit des Silberchlorids in Salzsäure verursachte Fehler theoretisch geschätzt.

Aus den erhaltenen Angaben wurden — unter Verwendung der Werte der elektrischen Leitfähigkeiten — die Ionenbeweglichkeiten für die angegebenen drei Temperaturen im ganzen Konzentrationsintervall errechnet.

Определение подвижности ионов в водных растворах соляной кислоты различной температуры и различной концентрации

Ш. ЛЕНДЕЛ, Я. ГИБЕР и Й. ТАМАШ

Резюме. Авторы определили электродвижущую силу переносного концентрационного гальванического элемента



в 11-ти пунктах при 15, 25 и 35° C, в интервале концентраций 0,8—15,4 м.

Из полученных данных с использованием литературных данных относительно коэффициента активности, рассчитали число переноса водородного и хлористого ионов при трех температурах, в интервале концентрации 1,08—14,7 м.

Величина полученных авторами чисел переноса в диапазоне общих измерений хорошо совпадает с измерениями Харнеда и Дреби. Числа переноса до концентрации примерно в 3 м. независимы от концентрации, затем снижаются монотонно, между 6 и 8 м. снижаются резко, а при 14,7 м. достигают величины 0,633. В расчетах авторы теоретически оценили ошибку, получающуюся в результате растворения хлористого серебра в соляной кислоте.

Из полученных данных с использованием литературных величин относительно электрической проводимости, авторы рассчитали значения подвижности ионов в полном интервале концентраций, при трех температурах.

Prof. Dr. Sándor LENGYEL	} Budapest VIII. Puskin u. 11—13.
Dr. János GIBER	
József TAMÁS	

ÜBER 8-OH-CHINOLIN-METALLKOMPLEXE

J. CSÁSZÁR

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 21. März 1961

Die 8-OH-Chinolin (oxin)-Metallkomplexe bilden eine wichtige und interessante Gruppe der äußerst stabilen Chelatkomplexe [1]. Sie wurden sowohl praktisch (analytisch), als auch theoretisch von zahlreichen Forschern untersucht, über ihre Absorptionsspektren finden wir aber nur spärliche Daten in der Literatur. In gegenwärtiger Arbeit werden die Absorptionsspektren des Oxins, sowie seiner mit Metallionen mit gesättigten und ungesättigten äußersten Elektronenschalen gebildeten Komplexe kurz behandelt.

1. Struktur der Komplexe

Nach PHILLIPS u. a. [2] ist Oxin ein planares, in neutralem Medium aus drei Ringen bestehendes Molekül. In saurerer Lösung bildet sich durch Addition eines Protons eine im wesentlichen ähnliche Struktur, wie bei der Komplexbildung [3] (Abb. 1, Formel 1 und 2). Oxin bildet also seine Komplexe durch das Entstehen eines fünfer Heteroringes (Abb. 2, Formel 3) über eine OH-Gruppe und ein tertiäres N-Atom. Die Komplexe des Me—O₄ bzw. Me—N₄ Typs haben mehr einen Ionen-, bzw. kovalenten Charakter, während bei jenen des Me—O₂N₂ Typs — also auch bei den Oxinkomplexen — beide Bindungsarten gemischt vorkommen können [4].

Zweiwertige Metallionen binden zwei Radikale mit planarquadratischer Anordnung (Abb. 2, Formel 3). Infolge der Verschiedenheit der Donoratome ist die Symmetrie des Komplexes niedrig: D_{2h}. Komplexe mit tetraedrischer Struktur kommen in Lösung nur selten vor, diese Struktur ist bei den untersuchten Verbindungen unwahrscheinlich. Die planarquadratischen Me(II)-Komplexe können in der Lösung mit Beibehaltung der D_{2h} Symmetrie zwei Lösungsmittelmoleküle in Transstellung binden (Abb. 3, Formel 4). Auch die Cu(II)- [5], die Zn(II)- [6, 7] sowie die Cd(II)-, Co(II)-, Pb(II)- und Ni(II)-Komplexe sind nach Röntgenuntersuchungen bei Wassergehalt ebenfalls von transplanarer Anordnung, während die wasserfreien Salze eine tetraedrische Struktur haben sollen [6, 7].

Mit drei Oxinmolekülen kombinierte Me(III)-Ionen (Abb. 4, Formel 5) bilden Komplexmoleküle der Symmetrie D_{3d} . Bei diesen Verbindungen treffen wir ein interessantes Beispiel der sterischen Hinderung [8—10]. Die 2-substituierten Oxine bilden mit Me(III)-Ionen — z. B. Al(III) — keine unlöslichen

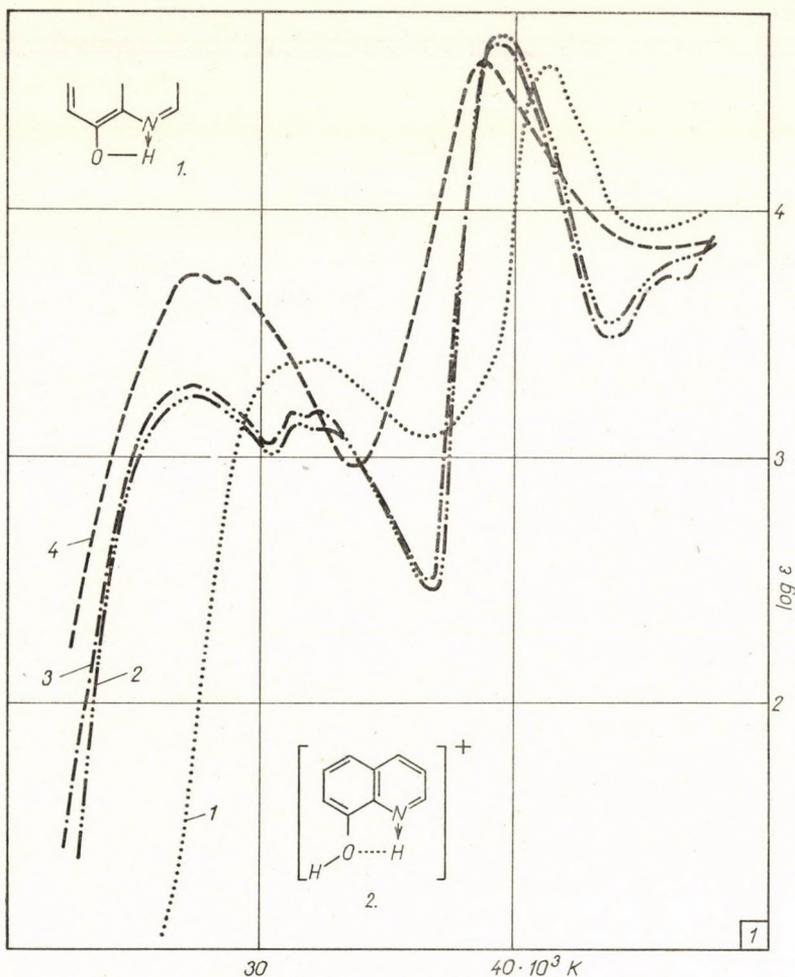


Abb. 1. Kurve 1: Oxin in Äthanol ($c = 0,000166$); Kurve 2: Oxin in Äthanol + 0,01M HCl ($c = 0,000278$); Kurve 3: Oxin in Äthanol + 0,1 M HCl ($c = 0,000138$); Kurve 4: Oxin in Äthanol + 0,01 M NaOH ($c = 0,000138$)

Tris-Chelatkomplexe, was analytisch wichtig ist, da es z. B. die Scheidung vom Al(III) und Zn(II) bzw. Mg(II) ermöglicht [11].

Bei $UO_2(II)$ - und $MoO_2(II)$ -Komplexen haben die beiden Oxinmoleküle ebenfalls eine planare Anordnung und bilden einen Komplex der Symmetrie D_{2h} (Abb. 5, Formel 6).

Der Komplex des Th(IV)-Ions ist nach der Koordinationszahl 8 aufgebaut. Die Symmetrie des sich bildenden Komplexes entspricht einem archimedischen Antiprisma [11].

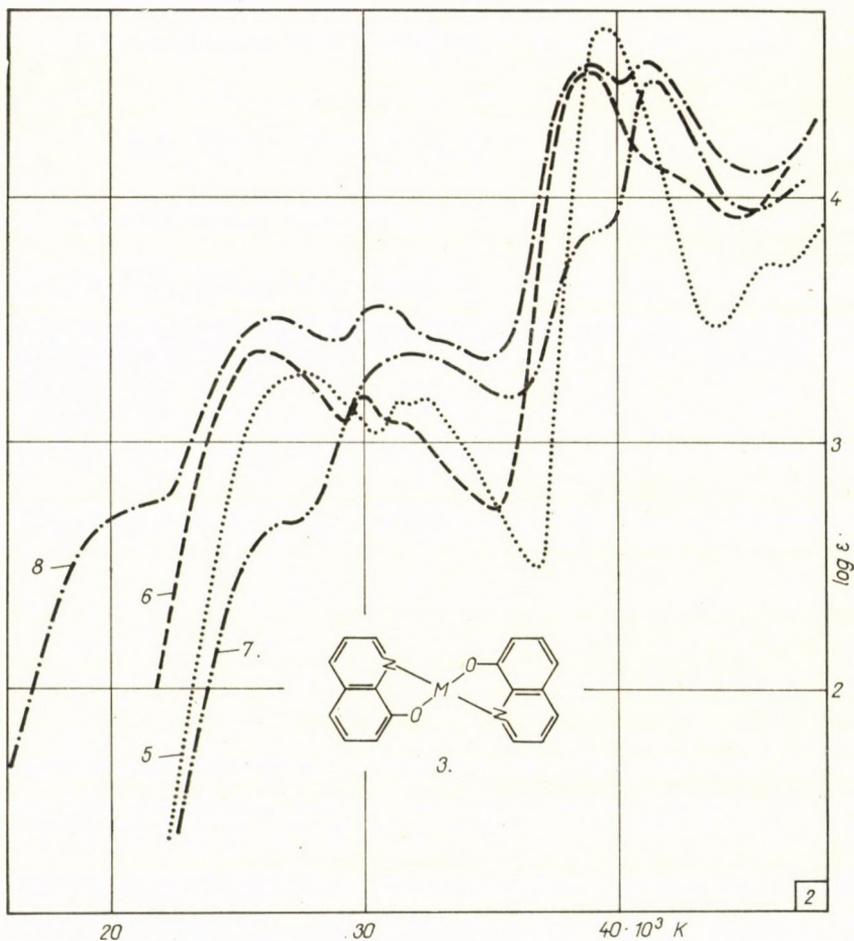


Abb. 2. Kurve 5: Abb. 1, Kurve 3.; Kurve 6: $\text{Mg}(\text{Oxin}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ in Äthanol ($c = 0,0000258$); Kurve 7: $\text{MoO}_2(\text{Oxin})_2$ in Äthanol ($c = 0,0000477$); Kurve 8: $\text{UO}_2(\text{Oxin})_2$ in Äthanol ($c = 0,00102$)

2. Versuchsdaten und ihre Erörterung

Die Versuchsdaten sollen in drei Gruppen behandelt werden. Zuerst wird die Eigenabsorption des Oxins und das Absorptionsspektrum der Komplexe von Metallionen mit gesättigten, sowie ungesättigten äußeren Elektronenschalen behandelt, dann auf die Wirkung der Konzentrationsänderung sowie der Säuren bzw. Basen kurz eingegangen.

A. Lichtabsorption des Oxins

Das Absorptionsspektrum des Oxins in Äthanol besitzt drei charakteristische Banden bei 315, 242 und 217 $m\mu$ (Abb. 1, Kurve 1., im folgenden kurz 1/1). In saurerer Lösung spaltet sich die 315 $m\mu$ Bande (1/2 und 1/3), und die

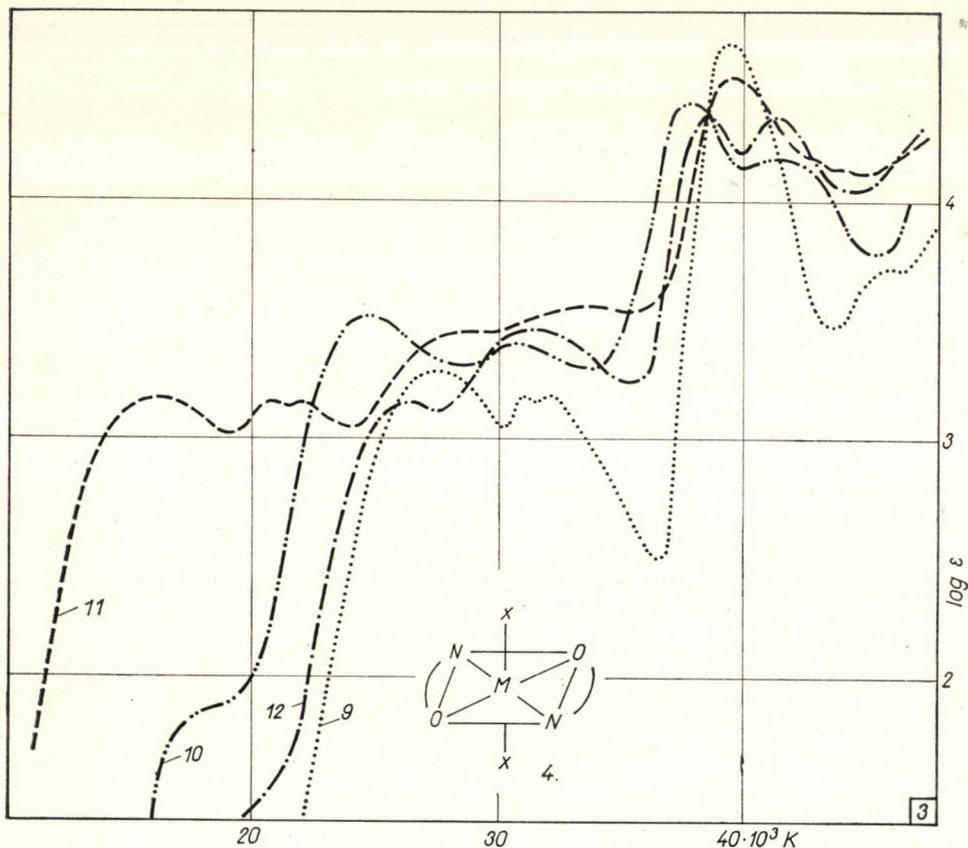


Abb. 3. Kurve 9: Abb. 1, Kurve 3; Kurve 10: $\text{Cr}(\text{Oxin})_3$ in Äthanol ($c = 0,000066$); Kurve 11: $\text{Fe}(\text{Oxin})_3$ in Äthanol ($c = 0,000102$); Kurve 12: $\text{Mn}(\text{Oxin})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Äthanol ($c = 0,000735$)

Banden verschieben sich nach den längeren Wellen. In basischer Lösung ist die Spaltung dieser Bande geringer (1/4).

Die Struktur der Spektren ist auf Grund der weiterentwickelten Theorie der orientierten Lichtabsorption [12] zu deuten. Das Oxin ist schon im Grundzustande in Richtung der y Achse polarisiert, aber es findet auch eine Erregung in Richtung der x Achse (Abb. 6 und 7, Formel 7 und 8) statt. Die 315, 242 bzw. 217 $m\mu$ Banden würden den Erregungen y , x' und y' entsprechen.

In saurer Lösung wird durch das N-Atom ein Proton gebunden, die Ionisation der OH-Gruppe wird zurückgedrängt, deshalb hat die Mesomerisation des

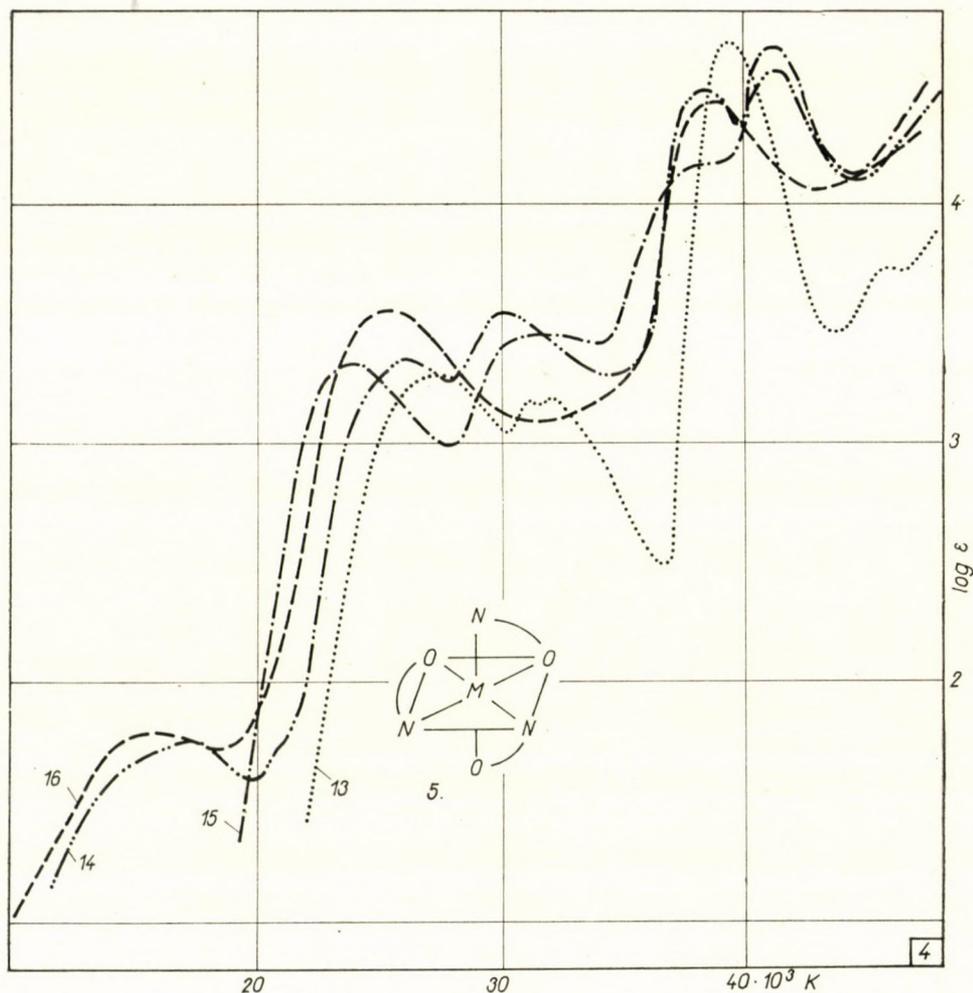


Abb. 4. Kurve 13: Abb. 1, Kurve 3; Kurve 14: $\text{Ni}(\text{Oxin})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Äthanol ($c = 0,000671$);
Kurve 15: $\text{Pd}(\text{Oxin})_2$ in Äthanol ($c = 0,000154$); Kurve 16: $\text{Cu}(\text{Oxin})_2$ in Äthanol
($c = 0,000181$)

O-Atoms eine geringere Wahrscheinlichkeit [13], und die x und y Banden erscheinen gesondert. Die Banden der x bzw. y Erregung liegen bei 365 und 315 $m\mu$, während die x' und y' Banden bei 253 und 219 $m\mu$ zu finden sind.

B. Komplexe von Metallionen mit gesättigten äußeren Elektronenschalen

Die charakteristischen Daten der Spektren der Mg(II), Cd(II), Zn(II), MoO₂(II), UO₂(II), Al(III), In(III) und Th(IV)-Komplexe sind in Tab. I zusammengefaßt. Wegen der abgeschlossenen Elektronenschale bilden sich nur Anlagerungskomplexe [14], die Komplexe sind diamagnetisch. Der ¹S Term

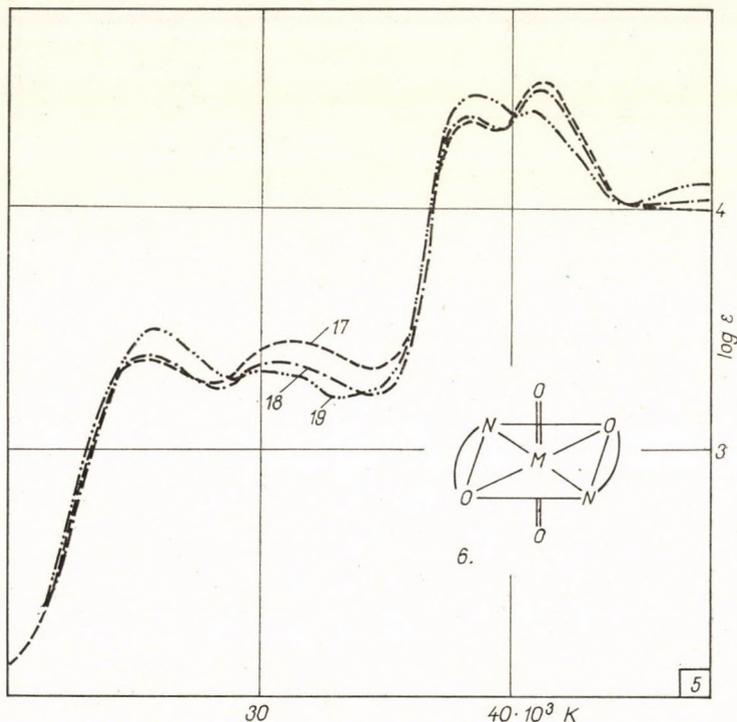


Abb. 5. Mn(Oxin)₂ · 2 H₂O in Äthanol, Kurve 17: $c = 0,000289$; Kurve 18: $c = 0,000058$; Kurve 19: $c = 0,0000116$

spaltet sich bei keiner Symmetrie auf, so fehlen aus den Absorptionsspektren der Komplexe die für Übergangsmetallkomplexe charakteristischen Banden des d-d Überganges, und die Kurven werden, durch die charakteristischen Banden des gebundenen organischen Radikals mit Elektronenübersprungsbanden kombiniert, beherrscht.

Die Mg(II)- (2/6) und Zn(II)-Komplexe sind von transplanarer Anordnung [5–7] und elektrovalent gebunden [7, 15–17]. Die Extinktionskurven dieser Ionen sowie der Cd(II)-, UO₂(II)- (2/8), Al(III)- und In(III)-Komplexe sind dem in saurerer Lösung ausgemessenen Spektrum des Oxins sehr ähnlich. Gegen die 315 und 365 m μ Banden des Oxins verschieben sich die Banden aller

Abb. 6. Kurve 20:
Abb. 1, Kurve 3;
 $UO_2(Oxin)_2$ in Ät-
hanol + HCl ($c =$
 $0,0000315$). Kurve
21: 0,5 M HCl;
Kurve 22: 0,1 M
HCl; Kurve 23:
0,05 M HCl

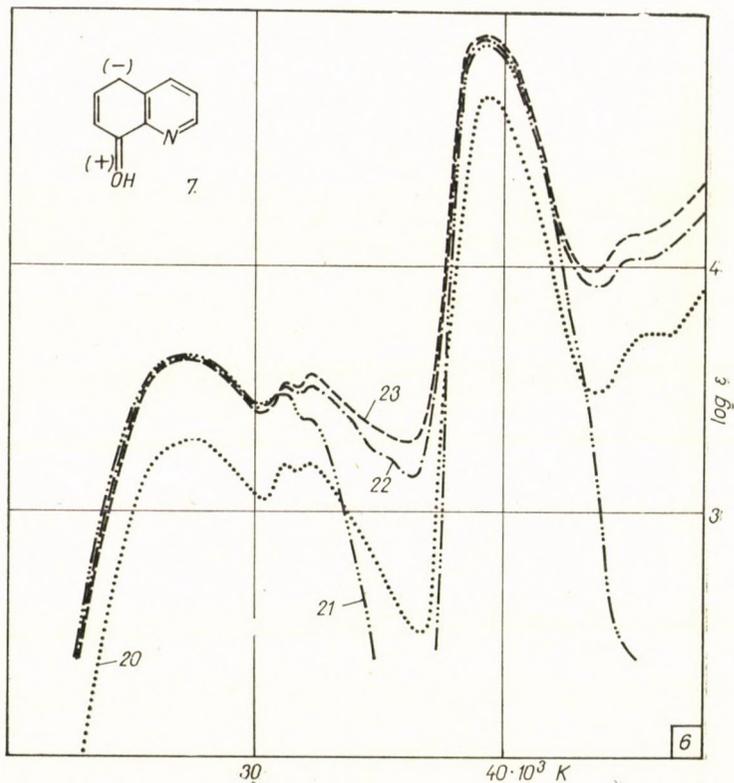
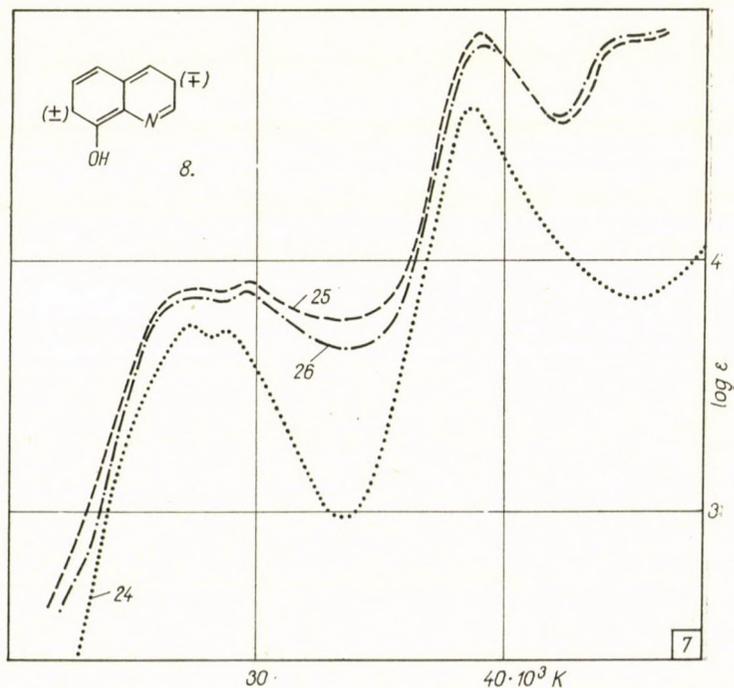


Abb. 7. Kurve 24:
Abb. 1, Kurve 4.;
 $UO_2(Oxin)_2$ in Ät-
hanol + NaOH ($c =$
 $0,0000315$). Kurve
25: 0,5 M NaOH;
Kurve 26: 0,25 M
NaOH



Komplexe in längerwelliger Richtung, dagegen erscheint im Falle der MoO_2 (II)- (2/7) und Th(IV)-Verbindung die 365 $m\mu$ Bande des Oxins nur als Inflexion bei 378 bzw. 386 $m\mu$ (Tab. I).

Tabelle I

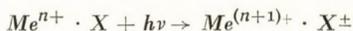
Ion	$m\mu$ und $\log \epsilon$				
Oxin in Äthanol	—	—	315	242	—
			3.39	4.59	
	in 0.01 M HCl	—	365	314	253
		3.25	3.14	4.69	
in 0.1 M HCl	—	365	315	253	—
		3.29	3.19	4.72	
Mg(II)	—	385	335	259	240
		3.44	3.26	4.57	4.13
Cd(II)	—	384	335	259	240
		3.46	3.32	4.57	4.15
Zn(II)	—	370	320	256	243
		3.19	3.52	4.45	4.62
MoO_2 (II)	—	[378]	318	[258]	243
		[2.66]	3.36	[3.84]	4.48
UO_2 (II)	[490]	376	325	258	244
	[2.70]	3.59	3.57	4.55	4.56
Al(III)	—	378	318	256	225
		3.77	3.50	4.75	4.43
In(III)	—	384	318	258	224
		3.72	3.35	4.76	4.44
Th(IV)	—	[386]	314	259	243
		[2.60]	3.67	3.77	4.72

Werte in Klammern []: Inflexionsbanden

Die Bande des Oxins ist um 242—245 $m\mu$ in geringem Maße gegen die längeren Wellen verschoben aufzufinden. An der langwelligen Seite dieser, dem Prozeß



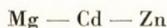
entsprechenden Bande ist eine ausgeprägte Inflexion bzw. Vorbande zu finden, welche folgendem Elektronenübersprungsprozeß zuzuordnen ist:



wobei der Übersprung des Elektrons je nach der Elektronegativität der Bestandteile in der einen oder anderen Richtung erfolgen kann.

Im allgemeinen ist festzustellen, daß sich die 365 $m\mu$ Banden des Liganden mit steigender Stabilität nach den kürzeren Wellen verschieben. Demnach

wächst bei Me(II)-Komplexen die Verschiebung und die Stabilität (18—20) wie folgt:



Auch das V(V)-Ion besitzt eine abgeschlossene Elektronenschale. Mit den Absorptionsspektren seiner Oxinkomplexe sowie einiger ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften haben wir uns in einer früheren Arbeit befaßt [21].

C. Komplexe von Metallionen mit ungesättigten äußeren Elektronenschalen

Aus dem Überblick der Spektren geht hervor, daß die meisten Komplexe im Erscheinungsgebiete der d—d Banden stark durchläßig sind.

Das Spektrum des Cr(III)-Komplexes weist bei 570 m μ eine starke Inflexion auf, welche das Einschmelzen der 576 m μ Bande ($A_{2g}(^4F) \rightarrow T_{2g}(^4F)$) des hydratisierten Ions (22) anzeigt. Die 414 m μ Bande des $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($A_{2g}(^4F) \rightarrow T_{1g}(^4F)$) verschmilzt wahrscheinlich mit der sehr intensiven 408 m μ Bande (Tab. II). Das Spektrum der Pyridinlösung hat eine ganz ähnliche Struktur. Die charakteristischen hohen Banden des gebundenen Radikals sind bei 264 und 243 m μ zu finden. Da bei Cr(III)-Komplexen alle drei ungepaarten Elektronen sowohl bei kovalenter wie auch bei elektrovalenter Bindung erhalten bleiben,

Tabelle II

Ion	m μ und log ϵ				
Oxin in 0.1 M HCl	—	365 3.25	314 3.14	253 4.68	—
V(V)	[490 3.41]	380 3.58	330 3.70	262 4.18	244 4.72
Cr(III)	[570 1.80]	408 3.53	322 3.42	264 4.43	243 4.20
Mn(II)	—	382 3.20	320 3.52	261 4.40	242 4.42
Fe(III)	630 3.17	470 3.16	[355 3.44]	[297 3.57]	253 4.54
Ni(II)	570 1.84	382 3.40	334 3.59	260 4.53	242 4.62
Cu(II)	625 1.80	394 3.56	—	258 4.43	—
Pd(II)	—	414 3.34	320 3.46	264 4.16	242 4.66
Os(III)	—	391 3.69	—	—	241 4.54

Werte in Klammern []: Inflexionsbanden.

ist der Bindungstyp weder nach den magnetischen Eigenschaften, noch auf Grund des Absorptionsspektrums zu entscheiden.

Die Mn(II)-, Os(III)- und Fe(III)-Ionen haben die Elektronenanordnung $3d^5$. Während die Struktur der Kurve bei dem Mn(II)-Oxinkomplex mit der Struktur des Absorptionsspektrums des gebundenen Radikals bzw. der Metallkomplexe mit gesättigten äußeren Elektronenschalen vollkommen identisch ist (3/12), erscheinen bei dem Fe(III)-Komplex (3/11) auch bei $630\text{ m}\mu$ hohe, mehr oder weniger verschwommene Banden, wahrscheinlich Elektronenübersprungsbanden. Im Spektrum des Os(III)-Komplexes erscheint eine breite, flache Bande bei $391\text{ m}\mu$. Die Deutung dieses Spektrums ist schwer, da auch die Kurve des hydratisierten Ions unbekannt ist. Die Spektren der Pyridinlösungen weisen keine wesentliche Änderung auf, wodurch angezeigt wird, daß auch dieses stark koordinierende Lösungsmittel bei den genannten Verbindungen keine wesentliche Veränderungen der Ligandfeldstärke bzw. der Symmetrie hervorrufen kann.

Das Absorptionsspektrum des Co(II)-Oxinkomplexes konnte infolge der sehr geringen Löslichkeit nur in Pyridin ausgemessen werden; es zeigt zwei Banden bei 398 - und $345\text{ m}\mu$.

Die Ni(II)- und Pd(II)-Ionen haben die Elektronenanordnung $3d^8$. Bei ihren elektrovalenten Komplexen mit D_{2h} -Symmetrie sollten sechs d—d Banden erscheinen [22]; es ist aber zu bemerken, daß die der maximalen Aufspaltung entsprechende Bandenzahl bisher bei keiner einzigen Verbindung nachzuweisen war. Nach Literaturangaben [23—25] ist der Ni(Oxin)₂-Komplex in festem Zustande und in Pyridinlösung fast in gleichem Maße paramagnetisch: 3,3 und 3.24 BM ($4/14$ und $4/15$).

Im Absorptionsspektrum der Alkohollösung finden wir außer den schon früher erwähnten Ligandbanden bei $570\text{ m}\mu$ in Höhe $\log \varepsilon = 1,84$ eine wahrscheinlich einem d—d Übergange entsprechende Bande. Noch ausdrücklicher erscheint diese Bande, sowie eine zweite bei $1000\text{ m}\mu$ in der Pyridinlösung. Es ist wahrscheinlich, daß die 570 bzw. $1000\text{ m}\mu$ Bande den 680 und $1150\text{ m}\mu$ Banden des hydratisierten Ni(II)-Ions entspricht, welche zu den Übergängen ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ und ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F, {}^3P)$ gehören [22].

Bei einem ungepaarten Elektron des Cu(II)-Ions ($3d^9$) sollen sowohl bei kovalenter wie auch bei elektrovalenter Bindung die gleiche Anzahl von d—d Banden zu finden sein. Der Komplex ist paramagnetisch [26], aber bezüglich des Bindungstyps sind keine sicheren Ergebnisse erhalten worden. Die bei $625\text{ m}\mu$ erscheinende breite, flache Bande ist auf Grund ihrer Lage und Höhe einem Übergang im Termsystem des Zentralions [22] zuzuschreiben ($4/16$).

D. Konzentrationswirkung

Bei Chelaten von Metallionen mit gesättigter äußerer Elektronenhülle muß mit einer gewissen Hydrolyse gerechnet werden, da sich hier nur eine ver-

hältnismäßig schwächere Bindungskraft ausbilden kann. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, tritt eine ähnliche Erscheinung auch bei den Übergangsmetallchelaten mit ungesättigter Elektronenhülle auf. Die Gegenwart der Hydrolyseprodukte ruft einerseits eine Änderung in der Extinktion hervor, andererseits erscheinen infolge deren Eigenabsorption Inflexionen, Nebenmaxima; es ist aber zu erwarten, daß die verschiedenen Gebiete des Spektrums durch die Gegenwart der Hydrolyseprodukte auf verschiedene Art und in abweichendem Maße beeinflußt werden.

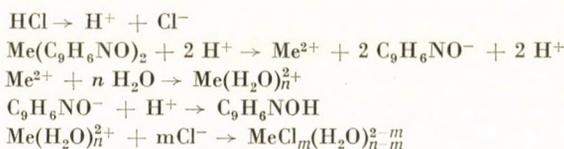
Im gegenwärtigen Falle ist es angezeigt — da wir es mit einem Chelatkomplex von großer Stabilität zu tun haben — die teilweise Aufspaltung der Me—O Bindung anzunehmen.

Auf Grund der Versuchsdaten ist festzustellen, daß bei einem Teil der Komplexe — z. B. beim Th(IV)-Komplex — eine einseitige Änderung auftritt, während bei einer anderen Gruppe — z. B. beim Mn(II)-Komplex (Abb. 5) — die Konzentrationsänderung bei den Banden um 380 und 315 $m\mu$ zwei Veränderungen von entgegengesetzter Richtung hervorruft. Die Änderung ist nicht bedeutend, was angesichts der Stabilitätsverhältnisse auch verständlich ist.

E. Wirkung von Säuren und Basen

Wie die anderen Chelatkomplexe, sind auch die Oxinate gegen pH-Änderungen empfindlich. Die Spektren sowohl der sauren als auch der basischen Lösungen zeigen im Vergleich zu jenen der Alkohollösungen wesentliche Abweichungen. Die in sauren und basischen Lösungen aufgenommenen Spektren sind jenen des Oxins in sauren bzw. basischen Medien ähnlich.

Auf Einwirkung von Säuren zerfällt der Komplex nach folgendem Schema:



In HCl-haltigen Lösungen entsteht also Oxin und ein Metallchlorokomplex. Die Bande des Chlorokomplexes ist z. B. im Falle des Ni(II)-Komplexes bei entsprechender Konzentration leicht auszumessen. Der Zerfall des Komplexes ist beim $\text{UO}_2(\text{II})$ -Komplex gut sichtbar (Abb. 6).

In einer NaOH-haltigen Lösung entsteht ähnlicherweise $\text{C}_9\text{H}_6\text{NONa}$ und eine Aquo-Hydroxo-Verbindung, $\text{Me}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-m}^{2-m}$. In basischer Lösung verschmelzen die beiden Banden des Oxins, und das Minimum um 290 $m\mu$ ist infolge der Gegenwart von Hydrolyseprodukten mehr oder weniger verschwommen (Abb. 7). Bei der Lösung des Cu(II)-Komplexes tritt auch Trübung auf, was auf den vollständigen Zerfall des Komplexes hinweist.

3. Experimenteller Teil

Die Komplexe wurden nach Literaturangaben [1, 27—32] aus Merck p. a. Chemikalien hergestellt. Die Rohprodukte wurden durch mehrmaliges Waschen mit kaltem und warmem Alkohol gereinigt, ihre Zusammensetzung mittels N-Bestimmung bzw. durch Vergleich mit bekannten Spektren kontrolliert.

Die Spektren der Lösungen wurden mit einem Beckman DU Spektrophotometer im Spektralgebiete 210—1250 m μ , bei Zimmertemperatur mit 1,0, 0,1 und 0,01 cm Quarzküvetten ausgemessen. Als Vergleichsmittel diente das entsprechende Lösungsmittel.

Infolge der äußerst geringen Löslichkeit der Komplexe konnte die Konzentration der Lösungen nicht mit voller Genauigkeit bestimmt werden; so ist in der Höhe der Kurven — wie bereits von SONE [33] mitgeteilt wurde — ein Fehler von etwa 10% der ϵ -Werte möglich.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die 8-OH-Chinolin-Komplexe von $M_2(II)$ -, $Zn(II)$ -, $Cd(II)$ -, $Al(III)$ -, $In(III)$ -, $V(V)$ -, $UO_2(II)$ -, $MoO_4(II)$ -, $Th(IV)$ -, $Cr(III)$ -, $Mn(II)$ -, $Fe(III)$ -, $Co(II)$ -, $Ni(II)$ -, $Pd(II)$ - und $Cu(II)$ -Ionen hergestellt und ihre Absorptionsspektren im Gebiete von 210—1250 m μ ausgemessen. Es konnte Folgendes festgestellt werden:

Mit Ausnahme der $Cu(II)$ -, $Ni(II)$ - und $Fe(III)$ -Komplexe sind alle Komplexe im Gebiete der d—d Banden stark durchlässig.

Die Spektren der Komplexe zeigen eine vollkommene Ähnlichkeit mit jenen der sauren Lösungen der gebundenen Radikale; ein Unterschied zeigt sich in der längerwelligen Verschiebung und der erheblichen Steigerung der Extinktion.

Die untersuchten Komplexe befolgen das Beer'sche Gesetz nicht, die Konzentrationsänderung beeinflusst die einzelnen Gebiete des Spektrums in verschiedener Weise.

In saurer bzw. basischer Lösung zerfallen die Komplexe und es ergeben sich den Spektren des sauren bzw. basischen Lösungen des 8-OH-Chinolins ähnliche Kurven. In saurerer Lösung entsteht neben den freien Liganden der entsprechende Metallchlorokomplex, in basischer Lösung neben dem Na-Salz des Liganden eine Metall-Aquo-Hydroxo-Verbindung, wodurch die Struktur der Kurve stark verschwommen wird.

LITERATUR

1. BERG, R.: Z. analyt. Chem. **70**, 341 (1927); **71**, 23 (1927); **76**, 202, (1929).
2. PHILLIPS, J. P., HUBER, W. H., CHUNG, J. W., MERRITT, L. L.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 630 (1951).
3. MOELLER, T., PUNDSACK, F. L.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 617 (1954).
4. PAULING, L.: The nature of the chemical bond. (Cornell Univ. Press, Ithaca, New York) 1939.
5. KRUEH, R., DIGGINS, C. W.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 806 (1955).
6. MERRITT, L. L.: Anal. Chem. **25**, 718 (1953).
7. MERRITT, L. L., CADY, R. T., MUNDY, B. W.: Acta Cryst. **7**, 473 (1954).
8. MERRITT, L. L., WALKER, J. K.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 387 (1944).
9. MERRITT, L. L.: Record Chem. Progress (Kresge—Hooker Sci. Lib.), **10**, 59 (1949).
10. IRVING, H., BUTHLER, E. J., RING, M. F.: J. Chem. Soc. **1949**, 1489.
11. MARTEL, A. E., CALVIN, M.: Chemistry of the metal chelate compounds. (Prentice Hall, Inc., New York) 1952.
12. KISS, Á.: Compt. rend., **229**, 763 (1943); Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl. **2**, 329 (1949); **6**, 47, 63 (1955); Acta Chim. Hung. **8**, 345 (1956).
13. KISS, Á. I.: Acta Chim. Hung. **5**, 1 (1954).
14. BILTZ, W., JACOBI, H., TILK, H.: Z. anorg. allg. Chem. **201**, 1 (1931).
15. KUZNETSOV, J. V.: Schurn. Obschtsch. Khim. **20**, 807 (1950).
16. RUBEN, S., KAMEN, M. D., ALLEN, M. B., HAHINSKY, P.: J. Am. Chem. Soc. **64**, 2297 (1942).
17. ATKINS, D. C., GARNER, C. S.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 3527 (1952).
18. MALEY, L. E., MELLOR, D. P.: Australian J. Sci. Res **2A**, 92 (1949).
19. ROSSOTTI, H.: Rec. trav. **75**, 763 (1956).
20. SANDELL, E. B., SPINDLER, D. C.: J. Am. Chem. Soc. **71**, 3806 (1949).
21. CSÁSZÁR, J., BALOG, J.: Acta Phys. et Chem., Szeged **6**, 33 (1959).

22. ORGEL, L. E.: J. Chem. Phys. **23**, 1004 (1955).
23. WILLIS, J. B., MELLOR, D. P.: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1237 (1947).
24. HALL, N. F., WILLEFORD, B. R.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 5419 (1954).
25. BASOLO, F., MATOUSH, W. R.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 5663 (1953).
26. RAY, S. K., SEN, R. N.: J. Indian Chem. Soc. **25**, 473 (1948).
27. HECHT, F., ROHRWIG, W. R.: Mh. Chem. **53-54**, 596 (1929).
28. GUTMANN, H., WRIGGE, F. W.: Z. anorg. allg. Chem. **209**, 129 (1932).
29. ABLOW, A.: Bull. Soc. Chim. France **53**, 234 (1933).
30. FEIGL, F. und Mitarb.: Anal. Chim. Acta **3**, 300 (1949); J. Am. Chem. Soc. **73**, 5630 (1951).
31. HUME, D. N., STONE, H. W.: J. Am. Chem. Soc. **63**, 1200 (1941).
32. MOELLER, T., RAMANIAH, M. V.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3946 (1953).
33. SONE, K.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 5207 (1953).

On the Metal Complexes of 8-OH-quinoline

J. CSÁSZÁR

Summary. The 8-OH-quinoline complexes of Mg(II), Zn(II), Cd(II), Al(III), In(III), V(V), UO₂(II), MoO₂(II), Th(IV), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Pd(II) and Cu(II) ions were prepared, and their absorption spectra in the domain 210—1250 m μ established. It was found

that it is possible to interpret the structure of the absorption curve of 8-OH-quinoline on the basis of the orientated light absorption. In an alcoholic solution, the excitation bands are unsharp in the directions *x* and *y* while they are sharp in an acidic solution;

that, with the exception of the Cu(II), Ni(II) and Fe(III) complexes, all complexes are strongly transmittent in the domain of the d—d bands;

that the spectra of the complexes are completely in accordance with those of the acid solutions of bound radicals, however, with the difference that a shift appears in the longer wave-lengths, and an appreciable rise in extinction values;

that the examined complexes did not obey the Beer law, in that changes in concentration affected the various spectral domains in a different way;

that the complexes decompose in an acidic and basic solution, respectively, and yield spectra of a curvature similar to that of the acidic and basic solution, respectively, of 8-OH-quinoline. In an acidic solution, besides the free ligands, the corresponding metal-chlorocomplex, while in a basic solution, besides the sodium salt of the complex, a *metal-aquo-hydroxo compound forms, and the structure of the curve becomes thus unsharp.

О металлических комплексах 8-ОН-хинолина

Й. ЧАСАР

Резюме. Автор получил комплексы 8-ОН-хинолина и ионов Mg(II), Zn(II), Cd(II), Al(III), In(III), V(V), UO₂(II), MoO₂(II), Th(IV), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Pd(II) и Cu(II) и определил их абсорбционные спектры в диапазоне 210—1250 м μ . Установил, что:

За исключением комплексов Cu(II), Ni(II) и Fe(III), все комплексы сильно пропускающие в диапазоне полос d—d.

Спектры комплексов совершенно совпадают с спектрами кислых растворов связанных радикалов, но отличаются от них в том, что имеется сдвиг при более длинных волнах и значительное увеличение экстинкции.

Изучаемые комплексы не следуют закону Бера, изменение концентрации различным образом влияет на отдельные участки спектра.

В кислых и в щелочных растворах комплексы распадаются и дают спектр, похожий к спектру кислого или щелочного раствора 8-ОН-хинолина. В кислом растворе помимо свободных лигандов образуется комплекс хлора и соответствующего металла, а в щелочном растворе кроме натриевой соли лиганда образуется метал-аquo-гидроксо-соединение, вследствие чего строение кривой становится сильно расплывчатым.

Dr. József Császár; Szeged, Rerrich Béla tér, Ungarn

ÜBER DAS ABSORPTIONSSPEKTRUM DER ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE EINIGER MONO- UND DIOXIME

J. CSÁSZÁR und K. FÜGEDI

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

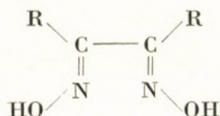
Eingegangen am 14. April 1961

1. Einleitung

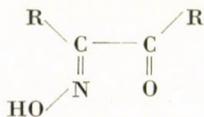
In früheren Arbeiten haben wir uns bereits mit der Lichtabsorption der Chelatkomplexe befaßt. Eine interessante und wichtige Gruppe dieser Verbindungen wird durch die Metallverbindungen der Mono- und Dioxime gebildet. Im Rahmen der Untersuchung des Absorptionsspektrums verschiedenartiger Komplexe wurden die Extinktionskurven einiger Übergangsmetall-Oximkomplexe im Spektralgebiete 201—1250 m μ ausgemessen. Gegenwärtige Arbeit berichtet kurz über die erhaltenen Versuchsergebnisse.

2. Struktur der Komplexe

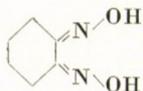
Es wurden die Ni(II)-, Cu(II)-, Pd(II)-, Co(II)-, Co(III)- und Fe(II)-Komplexe folgender Mono- bzw. Dioxime untersucht:



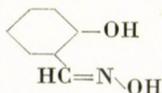
R = CH₃ Dimethylglyoxim (DMG) Ni(II), Pd(II), Cu(II), Co(II),
Co(III), Fe(II)
= C₆H₅ α -Benzylidioxim (BDO) Ni(II), Pd(II)



R = CH₃ Diacetylmonoxim (DAM) Ni(II)
= C₆H₅ α -Benzylmonoxim (BMO) Ni(II), Pd(II)

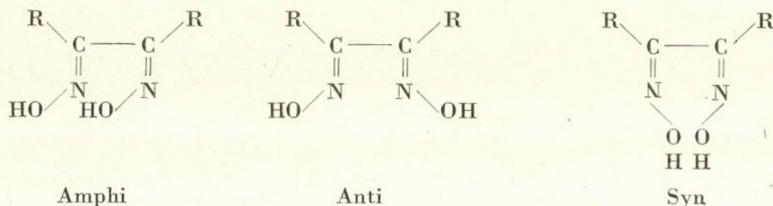


Cyclohexandiondioxim (CHD) Ni(II), Pd(II)



Salicylaldoxim (SAO) Ni(II), Pd(II), Cu(II)

Bei den untersuchten Verbindungen kommen Me—O und Me—N Bindungen gemischt vor, und es ist sowohl mit der planar-quadratischen, wie auch mit der tetraedrischen Struktur zu rechnen [1]. Von den Syn-, Anti- und Amphiformen der symmetrischen 1,2-Dioxime können nur die Antiformen Chelate bilden.



Mit der Entwicklung von Me—N bzw. Me—O Bindungen kommen fünf Heteroringe zustande [2, 3], die Komplexe sind planar [4] (Abb. 7. Formel I). Die Antidioxime zeigen eine so starke Komplexbildungstendenz, daß sich das Metall Ni, Cu, Co, Fe usw. in ihrer heißen Lösung unter H-Entwicklung auflöst [5].

Auch die Monoxime bilden mit Fe, Co, Ni, Pd intensiv gefärbte, stabile Chelate (Abb. 8. Formel II); z. B. das CHD (Abb. 9. Formel III) und das SAO (Abb. 10. Formel IV), [6, 7]. Im Falle von dreiwertigen Ionen, bzw. von Me(II)-Ionen der Koordinationszahl 6 sind bei MeR_3 (Abb. 10) bzw. MeR_2X_2 (Abb. 10) Konstitution die Formeln V und VI möglich. Bezüglich Zusammensetzung und Struktur der bei der Einwirkung von Br_2 auf Ni(II)-Dioxime entstehenden wasserlöslichen Verbindungen sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [8—11].

Die Dioximkomplexe sind in Wasser nicht, und auch in CHCl_3 — wahrscheinlich infolge des Vorhandenseins einer polaren H-Brücke — nur schwach löslich [7]. Bei den Monomethylätherverbindungen fehlt die H-Brücke, die Verbindungen sind auch in CHCl_3 gut löslich [12]. In der Gruppe O—H—O liegt das H-Atom nicht genau in der Mitte [13]. Bei den Ni(II)- und Pd(II)-Komplexen wird auf Grund ihres anomalen Dichroismus in festem Zustande eine Me—Me Bindung vorausgesetzt [12]. Die Cu(II)DMG_2 Moleküle sind um 28° verbogen [14] und es können sich aus sterischen Gründen nur Me—O Bindungen ausbilden. Die Bande der H-Brücke wurde auch bei den Co(III) DMG_2X_2 Komplexen nachgewiesen [15, 16], was die planare Anordnung der beiden DMG-Moleküle anzeigt (Abb. 10. Formel VI). Die Ni(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-DMG-Komplexe sind isomorph [17]. Die Verbindungen sind diamagnetisch [7], was im Falle von MeR_2 , MeR_3 bzw. MeR_2X_2 Komplexen auf die Bildung von dsp^2 bzw. d^2sp^3 Hybride hinweist.

3. Besprechung der Versuchsdaten

a) Das Spektrum der gebundenen Liganden

Die Absorptionsspektren sind in den Abbildungen 1—6, die charakteristischen Daten in Tabelle I. zusammengefaßt. Es ist ersichtlich, daß mit Ausnahme des SAO alle Liganden eine einzige intensive Bande zwischen 228—252

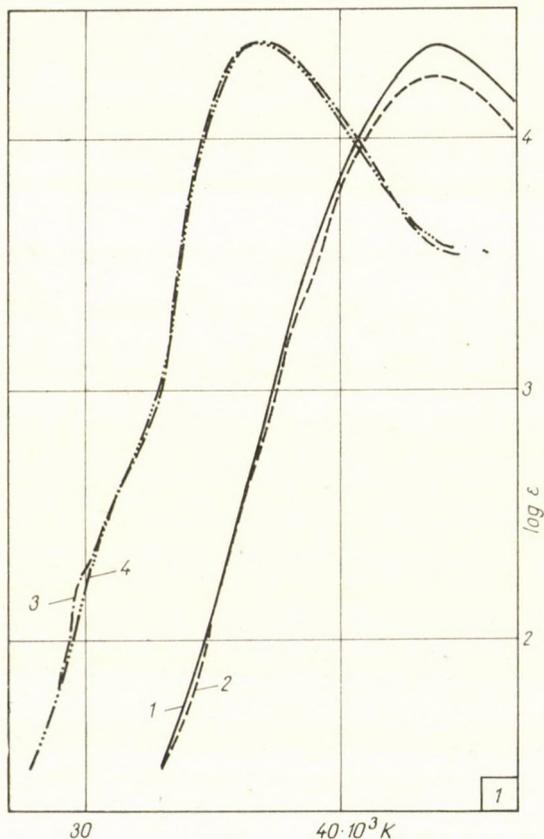


Abb. 1. DMG. Kurve 1: in Äthanol; Kurve 2: in Alk. + 0,5 M HCl; Kurve 3: in Alk. + 0,5 M NaOH; Kurve 4.: in Alk. + 0,5 M KOH. $c = 0,00053$

$m\mu$ besitzen. Mangels quantenmechanischer Berechnungen ist es schwer, die Spektren eindeutig und sicher zu erklären; wahrscheinlich ist mit $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi$ Übergängen zu rechnen. In sauren Lösungen ist die Lage der Banden praktisch unverändert, die Intensität etwas geringer, während sich in NaOH und KOH Lösungen die Kurven langwellig verschieben.

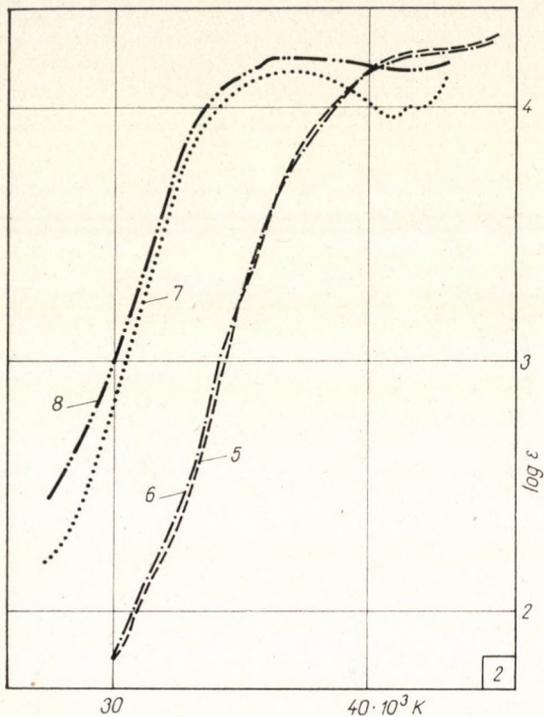


Abb. 2. BDO. Kurve 5: in Äthanol ($c = 0,000267$); Kurve 6: in Alk. + $0,5$ M HCl; Kurve 7: in Alk. + $0,5$ M NaOH; Kurve 8: in Alk. + $0,5$ M KOH. $c = 0,0000134$

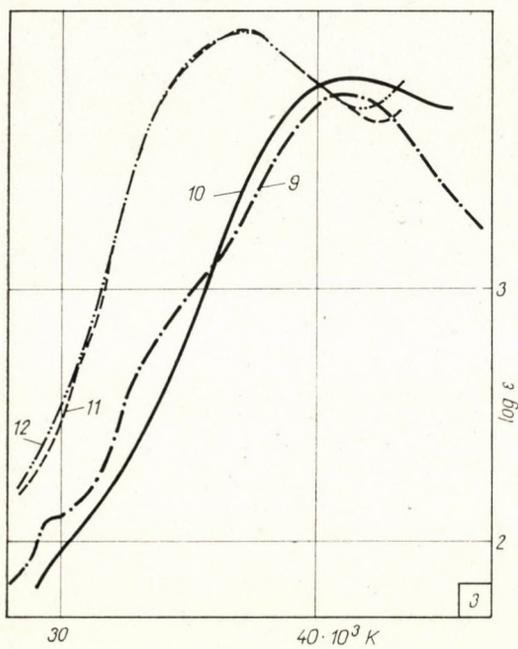


Abb. 3. CHD. Kurve 9: in Äthanol ($c = 0,001$); Kurve 10: in Alk. + $0,5$ M HCl; Kurve 11: in Alk. + $0,5$ M NaOH; Kurve 12: in Alk. + $0,5$ M KOH. $c = 0,0005$

Abb. 4. BMO. Kurve 13: in Äthanol ($c = 0,000267$); Kurve 14: in Alk. + 0,5 M HCl ($c = 0,000285$); Kurve 15: in Alk. + 0,5 M NaOH ($c = 0,000249$); Kurve 16: in Alk. + 0,5 M KOH ($c = 0,000213$)

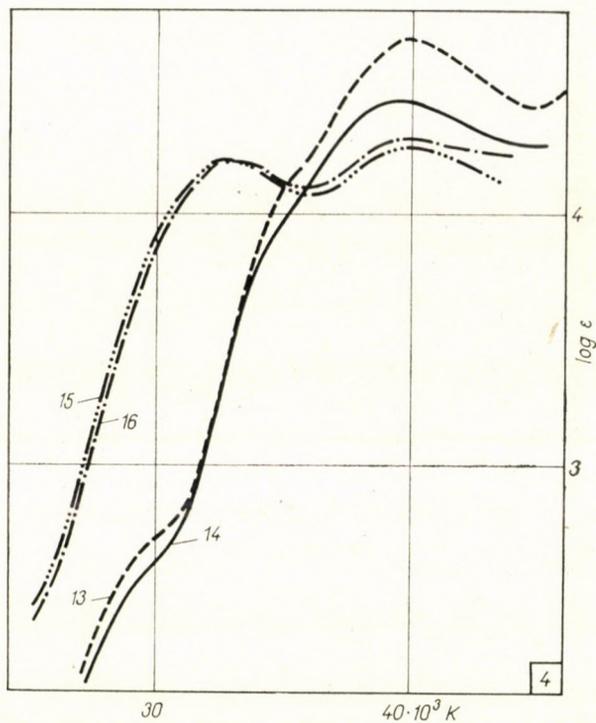
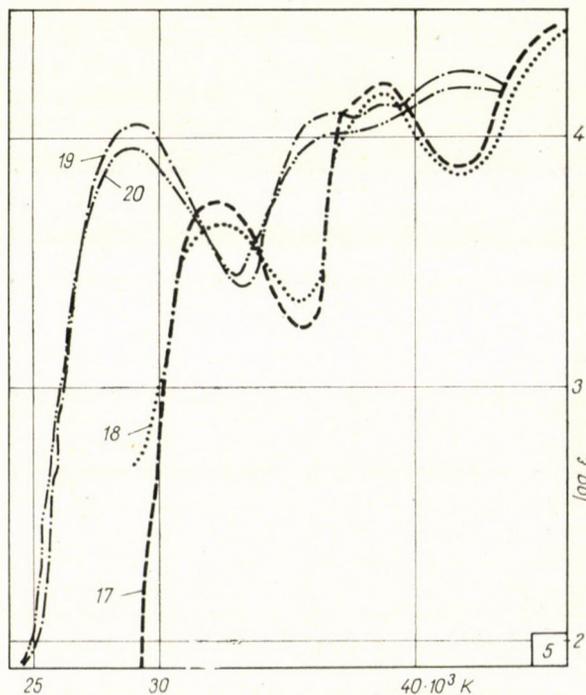


Abb. 5. SAO. Kurve 17: in Äthanol ($c = 0,000175$); Kurve 18: in Alk. + 0,5 M HCl; Kurve 19: in Alk. + 0,5 M NaOH; Kurve 20: in Alk. + 0,5 M KOH ($c = 0,0000875$)



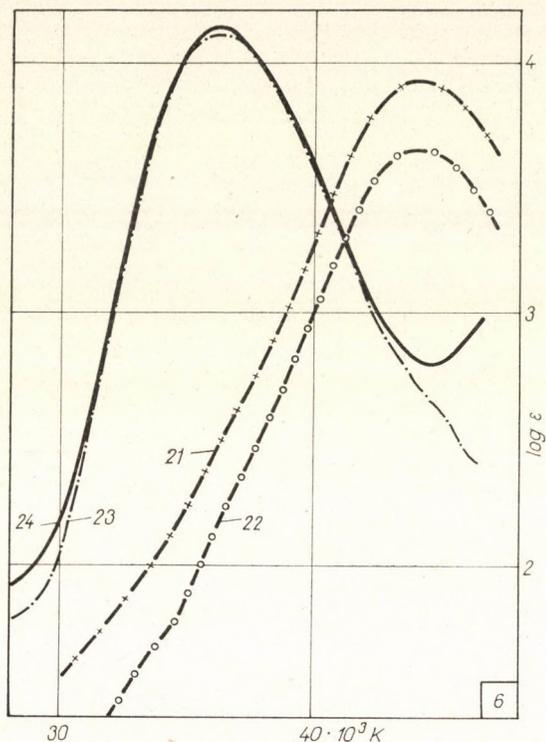


Abb. 6. DAM. Kurve 21: in Äthanol ($c = 0,00079$); Kurve 22: in Alk. + 0,5 M HCl ($c = 0,000438$); Kurve 23: in Alk. + 0,5 M NaOH ($c = 0,00105$); Kurve 24: in Alk. + 0,5 M KOH ($c = 0,000967$)

Tabelle I

Lösungsm. Ligand	Äthanol	Alk. + 0,5 M HCl	Alk. + 0,5 M NaOH	Alk. + 0,5 M KOH
DMG	228 4,36	228 4,22	268 4,38	269 4,37
DAM	227 3,92	228 3,64	276 3,10	276 3,13
BDO	244 4,20	244 4,16	270 4,13	270 4,17
BMO	252 4,68	254 4,55	305 4,21	305 4,21
CHO	240 3,84	242 3,76	269 4,02	269 4,02
SAO	308 3,69	307 3,60	340 4,00	340 3,90
	257 4,14	257 4,10	268 4,04	268 3,97

Die charakteristische hohe Bande der Dioxime verschiebt sich in der Reihenfolge DMG—CHD—BDO gegen die langen Wellen, in letzterem Falle wahrscheinlich infolge der beiden aromatischen Ringe. In basischen Medien bleibt die Struktur des Spektrums unverändert, was darauf hinweist, daß sich nur Na- oder K-Salze bilden; die bei Monoximen in basischen Medien auftretenden Veränderungen zeigen aller Wahrscheinlichkeit nach auf Komplexbildung. Die Spektren des kristallin isolierten NaDMG, und des DMG in basischen Medien stimmen vollkommen überein. Mit dem Spektrum des SAO haben wir uns in einer früheren Arbeit befaßt [19].

b) Lösungsspektren

Die Absorptionsspektren der Oximkomplexe zeigen einen strukturlosen Verlauf. In den gewellt ansteigenden Kurven finden wir zwischen 500—400

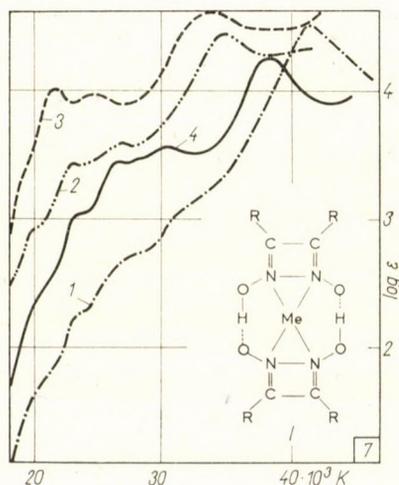


Abb. 7. Ni(II)-Komplexe in CHCl_3 . Kurve 1: DMG ($c = 0,0076$); Kurve 2: CHD ($c = 0,000094$); Kurve 3: BDO ($c = 0,0000442$); Kurve 4: DAM ($c = 0,00075$)

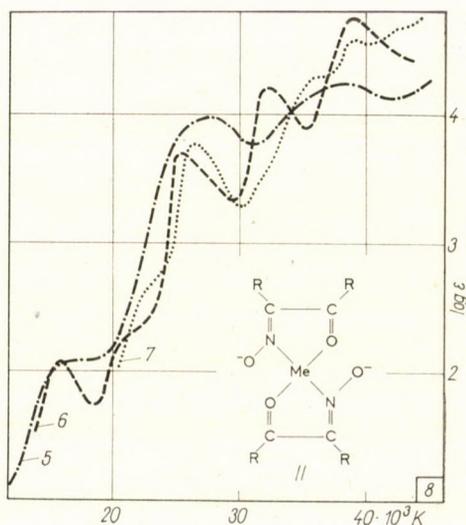
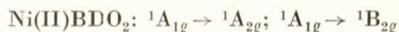
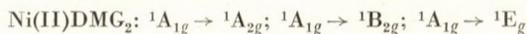


Abb. 8. Kurve 5: Ni(BMO)_2 ($c = 0,00078$); Kurve 6: Ni(SAO)_2 ($c = 0,000385$); Kurve 7: Pd(SAO)_2 ($c = 0,000485$); Lösungsm. CHCl_3

$m\mu$ ein verschwommenes Bandensystem, im Ultraviolett die charakteristischen Banden der gebundenen Liganden mit wesentlicher Extinktionssteigerung. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. II bzw. auf Abb. 7—11 zu finden.

Nach quantenmechanischen Berechnungen sind die in den Spektren des Ni(II)DMG₂, Ni(II)BDO₂ und Ni(II)SAO₂ erscheinenden verschwommenen Banden folgenden Anregungsprozessen zuzuordnen [18]:



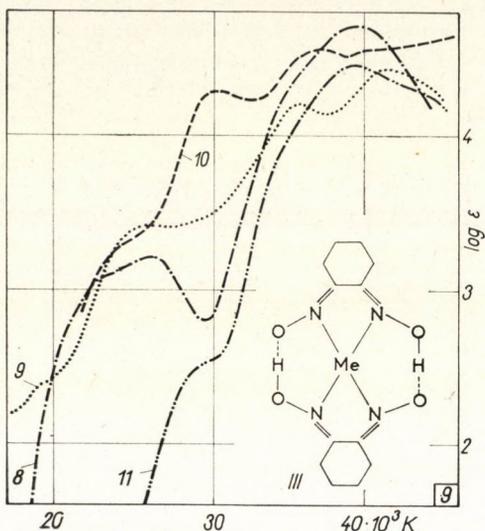


Abb. 9. Pd(II)-Komplexe in CHCl_3 . Kurve 8: DMG ($c = 0,00054$); Kurve 9: CHD ($c = 0,00075$); Kurve 10: BDO ($c = 0,0000616$); Kurve 11: BMO ($c = 0,00093$)

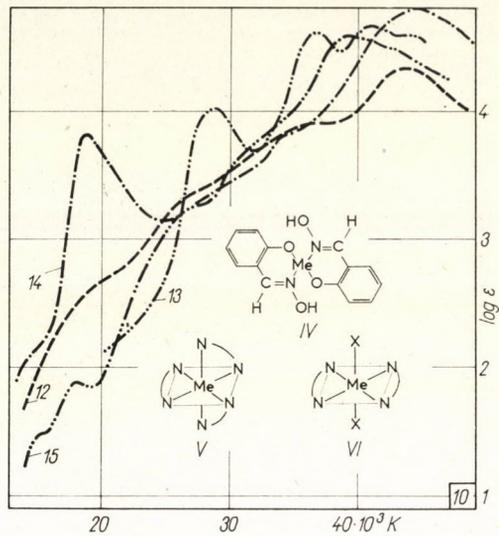


Abb. 10. Kurve 12: $\text{Cu}(\text{DMG})_2$ in CHCl_3 ($c = 0,0045$); Kurve 13: $\text{Cu}(\text{SAO})_2$ in CHCl_3 ($c = 0,000261$); Kurve 14: $\text{Fe}(\text{DMG})_2$ (NH_3)₂ in Wasser ($c_{\text{Fe(II)}} = 0,00025$); Kurve 15: $\text{Co}(\text{DMG})_2\text{Cl}_2$ in CHCl_3 ($c = 0,0046$)

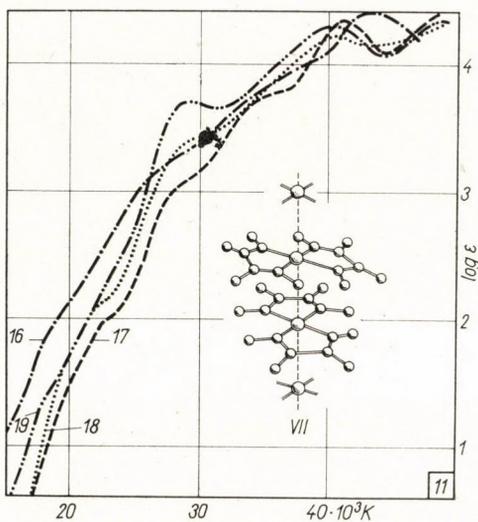


Abb. 11. Kurve 16: $\text{Co}(\text{DMG})_3$ ($c = 0,0095$); Kurve 17: $(\text{Co}(\text{DMG})_2(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Cl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$ ($c = 0,0117$); Kurve 18: $(\text{Co}(\text{DMG})_2\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ($c = 0,0107$); Kurve 19: $\text{NH}_4(\text{Co}(\text{DMG})_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ($c = 0,0087$). Lösungsm.: Wasser

Tabelle II

Komplex	$m\mu$ und $\log \epsilon$				
Fe(DMG) ₂ (NH ₃) ₂	525 3,80	—	—	[290 3,80]	226 4,78
[Co(DMG) ₂ (NH ₃) ₂] · Cl · 5 H ₂ O	—	[435 2,00]	[360 3,00]	[280 3,78]	244 4,34
[Co(DMG) ₂ NO ₂ H ₂ O]	—	[450 2,10]	[340 3,41]	—	246 4,22
NH ₄ [Co(DMG) ₂ (NO ₂) ₂] · H ₂ O	—	[482 1,85]	340 3,71	—	248 4,29
Co(DMG) ₃	[520 2,00]	—	[380 3,13]	[290 3,79]	235 4,42
[Co(DMG) ₂]Cl ₂	550 1,87	—	[370 3,24]	[305 3,80]	254 4,57
Ni(DMG) ₂	—	[420 2,20]	[365 2,60]	[325 3,00]	243 4,50
Ni(DAM) ₂	[490 2,40]	[426 3,03]	378 3,43	328 3,56	263 4,27
Ni(BDO) ₂	—	460 3,20	406 4,04	363 3,99	274 4,62
Ni(BMO) ₂	970 1,28	[575 2,07]	362 3,98	—	258 4,26
Ni(CHD) ₂	—	[428 2,92]	383 3,43	330 3,59	263 4,45
Ni(SAO) ₂	624 2,06	[460 2,20]	387 3,68	306 4,18	254 4,72
Pd(DMG) ₂	—	450 3,04	[385 3,22]	—	257 4,74
Pd(BDO) ₂	—	[400 3,36]	327 4,29	268 4,54	[240 4,56]
Pd(BMO) ₂	—	—	—	[340 2,54]	252 4,49
Pd(CHD) ₂	—	—	[385 3,47]	282 4,27	243 4,50
Pd(SAO) ₂	—	[443 2,60]	376 3,76	274 4,26	254 4,56
Cu(DMG) ₂	—	[510 2,65]	[370 3,36]	[274 3,94]	[228 4,40]
Cu(SAO) ₂	—	—	345 3,98	272 4,58	242 4,63

[] Inflexionsbanden

Die Ni(II)DMG₂ und Ni(II)BDO₂, bzw. tr-Ni(II)SAO₂ Verbindungen haben die Symmetrie D_{4h} bzw. D_{2h}. Die bei 624 bzw. ~ 470 mμ erscheinende Bande bzw. Inflexion wird den Übergängen



zugeordnet [18]. Es ist wahrscheinlich, daß auch die Struktur der Spektren der weiteren Ni(II)-Komplexe derselben Symmetrie mit Rücksicht auf ähnliche Übergänge zu deuten ist.

Die planar-quadratischen diamagnetischen Komplexe können sich in Abhängigkeit von dem Lösungsmittelmolekül und der Temperatur, durch Bindung zweier Moleküle in Richtung der z-Achse, in Verbindung der Koordinationszahl 6 umwandeln. Die Perturbationswirkung der in Richtung der z-Achse gebundenen Lösungsmittelmoleküle ändert die relative Lage des Singlett- und Triplettzustandes der Komplexe. So werden, wenn ursprünglich der Singlettzustand niedriger liegt — bei planaren diamagnetischen Komplexen — dieser Singlett- und der Triplettzustand in der Lösung näher zueinander gelangen, und somit der paramagnetische Zustand in Vordergrund treten [18].

Das Absorptionsspektrum der untersuchten Verbindungen hat in Pyridin und CHCl_3 eine ähnliche Struktur; eine Ausnahme bildet der Ni(II)SAO₂ Komplex [19]. Die Banden verschieben sich im allgemeinen langwellig und die Intensität steigt. Die Tatsache weist darauf hin, daß sogar die stark koordinierenden Pyridinmoleküle das Kraftfeld nicht derart beeinflussen können, daß der Triplettzustand in den Vordergrund gelangt.

Bei Co(III)-Komplexen sind die für Amminkomplexe [20] charakteristischen d—d Banden ganz verschwommen. Im Absorptionsspektrum der NO₂-Verbindungen ist um 340 m μ die der Eigenabsorption des NO₂-Radikals entsprechende Bande vorzufinden. In den [Fe(II)DMG₂(Basisch)₂]-Molekülen sind die beiden DMG Moleküle planar angeordnet [21], ähnlich wie bei den Ni(II)-, Pd(II)-, Pt(II)- und Au(III)-Komplexen [14—17, 25—27]. Die Bande großer Intensität im sichtbaren Gebiet — welche für die kovalent gebundenen Fe(II)-Komplexe charakteristisch ist [22] — verschiebt sich mit wachsender Stärke der Base langwellig. Bei π -Elektronakzeptorliganden ist eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung zu beobachten.

e) Spektren oxydierter Komplexe

Die Ni(II)-Dioxime sind in alkalischen Medien mittels Br₂ zu wasserlöslichen, wahrscheinlich Ni(IV) enthaltenden Komplexen der Zusammensetzung Ni(IV)R₃ oxydierbar [7]. Wie aus Tab. III ersichtlich, besitzt die Absorptionskurve der oxydierten Form des Ni(II)DMG₂ und Ni(II)CHD₂ im sichtbaren Gebiet zwei Banden von sehr großer Intensität (Abb. 12.) Die gewonnenen Ergebnisse stimmen gut mit den Daten von YAMASAKI und MATSAMUTO [23] überein.

Wird das Vorhandensein der Ni(IV)-Form angenommen, so kann festgestellt werden, daß die Struktur der Absorptionskurven denjenigen der isoelektronischen Co(III)-Komplexe ähnlich ist. Auffallend ist die außerordentliche Höhe der Banden. Eine ähnliche Erscheinung ist bei den Co(I)- und Rh

Tabelle III

Komplex	$m\mu$ und $\log \epsilon$			
	$m\mu$	$m\mu$	$m\mu$	$m\mu$
Ni(IV)-DMG	551 3,88	447 4,24	286 4,71	—
Ni(IV)-CHO	[540 3,87]	450 4,14	290 4,59	260 4,58

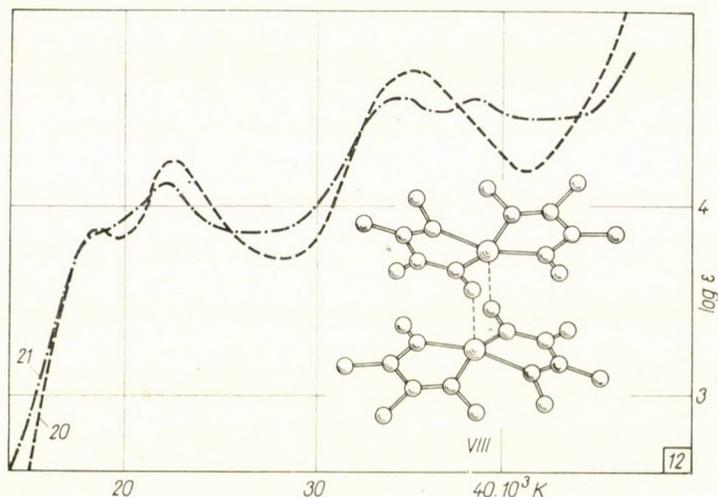


Abb. 12. Lösungsspektren der oxydierten Ni(II)-Komplexe. Kurve 20: DMG; Kurve 21: CHD. Lösungsm.: Wasser, $c = 0,00008$

(I)-Komplexen mit ebenfalls anomalen Valenzzuständen zu finden [24]. Es ist wahrscheinlich, daß diese Banden hoher Intensität mit Elektronenüber-sprungsprozessen verbunden sind.

d) Kolloidspektren

Strukturuntersuchungen haben gezeigt, daß sich in den Ni(II)-, Pd(II)-, Pt(II)- und Au(III)-DMG Komplexen intermolekulare Me—Me Bindungen entwickeln [25—27]. Diese Bindungen sind verhältnismäßig schwach, der Bindungsabstand variiert von 3,2 bis 3,6 Å. Eine ähnliche Folgerung wurde von japanischen Verfassern auf Grund des anomalen Dichroismus der Verbindungen gezogen [28]. Obwohl das Cu(II)-Komplex eine ähnliche Struktur, wie das Ni(II)-Komplex hat, bildet sich doch keine Cu—Cu Bindung, was sich auch in der größeren Löslichkeit des Cu(II)-Komplexes zeigt [29]. Im allgemeinen wächst die Löslichkeit mit der Länge der Me—Me Bindung [30].

In Kolloidlösungen erscheint — im Gegensatz zu CHCl_3 -Lösungen — eine vollkommen neue, scharfe Bande großer Intensität im sichtbaren Spektralgebiet (Abb. 13).

Diese Bande ist für alle Verbindungen charakteristisch, in denen sich eine Me—Me Bindung ausbildet [31]. Eine ähnliche Bande zeigt auch der in orga-

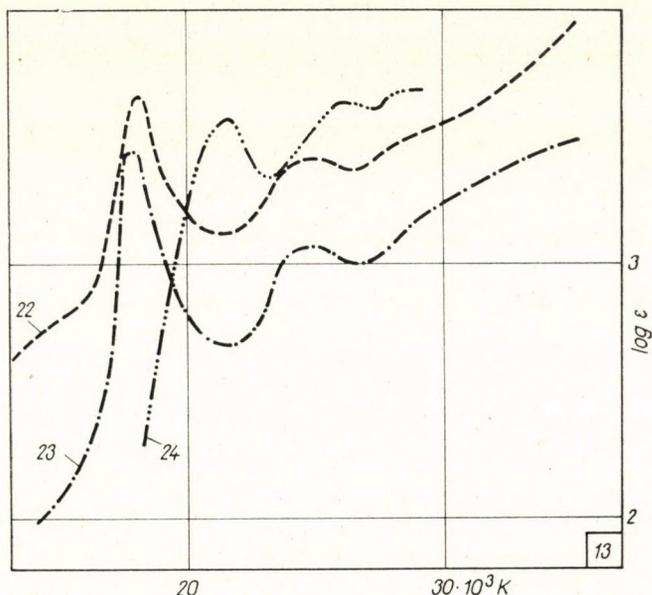


Abb. 13. Kolloidspektren der Ni(II)-Komplexe. Kurve 22: DMG; Kurve 23: CHD; Kurve 24: Heptoxim

nischen Lösungsmitteln suspendierte Komplex, sowie das mit der KBr-Methode ausgemessene Absorptionsspektrum [31].

Nach GODYCKI und RUNDLE [25] wird bei der Me—Me Bindung ein äußeres d-Elektron auf eine höhere p-Bahn gehoben. RUNDLE gibt [32] auch die Bahnverteilung der planaren Ni(II)-, Pd(II)-, Pt(II)- und Au(III)-Komplexe an, und stellt fest, daß sich prinzipiell auch bei Cu(II)-Komplexen eine Me—Me Bindung ausbilden könnte, welche aber, wie schon erwähnt, nach Untersuchungen von BEZZI und Mitarbeitern [29] aus sterischen Gründen nicht zustande kommt. Die für den Fall des Pt(II)- bzw. Cu(II)-Komplexes angenommene Molekülstruktur bzw. die Me—Me Bindung wird auf Abb. 11 und 12 dargestellt. Bezüglich der Annahmen über die Bindungen sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [33, 34].

e) Reflexionsspektren

Es wurden auch die Reflexionsspektren einiger Mono- bzw. Dioximkomplexe zwischen 420—750 m μ ausgemessen (Abb. 14). Wie aus Abb. 14

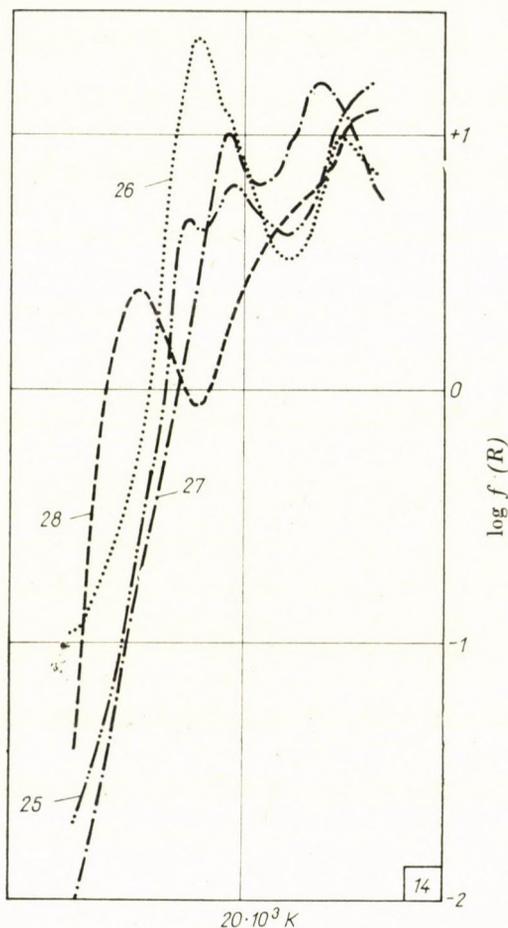


Abb. 14. Reflexionsspektren der Ni(II)-Komplexe. Kurve 25: DMG; Kurve 26: CHD; Kurve 27: BDO; Kurve 28: SAO

ersichtlich, hat das Reflexionsspektrum die gleiche Struktur wie diejenige der Kolloidlösungen. Im sichtbaren Gebiet ist die vorerwähnte, der Me—Me Bindung zugeschriebene Bande vorhanden. Die m μ Werte der in den Kolloid- bzw. Reflexionsspektren beobachteten Banden sind in Tab. IV angegeben.

Tabelle IV

Komplex	Me—Me Å	Kolloidspektren		Reflexions-spektrn		
Ni(DMG) ₂ (31)	3,233	550	400	563	514	415
Pd(DMG) ₂ Ni(CHD) ₂ (31)	3,253 3,237	480 558	— 402	— 550	—	— 416
Pd(CHD) ₂ Ni(BDO) ₂ (31)	3,250 3,547	482 518	— —	— —	— 514	— 432
Pd(BDO) ₂ Ni(SAO) ₂	3,517 —	435 —	— —	— 635	— 480	— —

4. Experimenteller Teil

Die Komplexe wurden aus *Merck* p. a. Chemikalien hergestellt, indem wir die schwach sauren Lösungen der Ni(II)-, Pd(II)- und Cu(II)-Salze mit der Alkohollösung des entsprechenden Oxims reagieren ließen. Im Falle des SAO verwendeten wir einen NaAc Puffer. Die Rohprodukte wurden mittels Umkristallisierung aus CHCl_3 gereinigt. Bei dem Ausmessen des Fe(II)-Komplexes benützten wir eine 0,00025 M Fe(II), 0,0025 M DMG und 0,015 M NH_4OH enthaltende Lösung. Bezüglich der Herstellung der Co(II)- und Co(III)-Komplexe sei auf die Literatur [35, 36] verwiesen. Die Zusammensetzung der Verbindungen kontrollierten wir mittels N-Analyse.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman DU Spektrophotometer bei Zimmertemperatur mit 10, 0,1 und 0,01 cm Quarzküvetten ausgemessen; als Vergleichsmittel diente in allen Fällen das entsprechende Lösungsmittel.

Bei der Herstellung der Kolloidlösungen wurde einer NH_4OH enthaltenden $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ Lösung eine Carboxymethylcelluloselösung zugefügt, dann mit der Alkohollösung der berechneten Menge des Oxims versetzt.

Die Oxydation der Ni(II)-Komplexe durch Br_2 wurde auf die in der Literatur angegebenen Weise durchgeführt [37]. Zur Aufnahme des Reflexionsspektrums sind die Proben in einem Achatmörser pulverisiert worden; als Vergleichsstandard diente MgO .

Die Reflexionsspektren habe ich im Zentralforschungsinstitut für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften ausgemessen. Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. J. SZÓKE meinen innigsten Dank für die Hilfe aussprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Ni(II)-, Pd(II)-, Cu(II)-, Fe(II)-, Co(II)- und Co(III)-Komplexe des Dimethylglyoxims, α -Benzylidioxim, Diacetyldioxim, α -Benzylmonoxim, Cyclohexandiondioxim und Salicylaloxim wurden hergestellt und ihr Absorptionsspektrum im Bereiche 210—1250 μ ausgemessen. Die Extinktionskurven der Liganden wurden auch in sauren und basischen Medien untersucht. Aus den Absorptionskurven der Komplexe ist folgendes festzustellen.

Die CHCl_3 -Lösungen der Ni(II)-Komplexe geben im allgemeinen eine strukturlose Kurve mit wellenförmigem Verlauf. Bei 400—500 μ erscheint ein verschwommenes Bandensystem, welches mit Rücksicht auf die von MAKI angegebenen symmetrieverbotenen Übergänge zu deuten ist.

Die bei Ni(II)SAO_2 und Cu(II)SAO_2 beobachteten Banden sind mit einer starkfeldigen Aufspaltung im Termsystem des Zentralions in Verbindung zu bringen.

In Pyridinlösung ist — mit Ausnahme des Ni(II)SAO_2 — keine wesentliche Veränderung zu beobachten, was darauf hinweist, daß selbst die stark koordinierenden Pyridinmoleküle das Kraftfeld nicht wesentlich beeinflussen können.

In den Spektren der Co(III)-Komplexe werden die für die Co(III)-Amminkomplexe charakteristischen Banden verschwommen. Bei NO_2 -Derivaten ist das Auftreten einer der Eigenabsorption des NO_2 -Radikals entsprechenden Bände zu beobachten.

Die Oxydationsprodukte der Ni(II)-Dioxime besitzen zwei sehr intensive Banden im sichtbaren Gebiet. Ähnlich hohe Banden sind in diesem Gebiet nur im Spektrum des Co(I)- und Rh(I)-Dipyridyls zu finden.

Sowohl die Kolloidspektren, als auch die Reflexionsspektren weisen im sichtbaren Gebiet eine intensive Bande auf, welche mit einer sich in festem Zustand ausbildenden Me—Me Bindung zu deuten ist.

LITERATUR

1. PAULING, L.: The nature of the chemical bond. (Ithaca Press, N. Y.).
2. PFEIFFER, P.: Ber. **63**, 1811 (1930).
3. PFEIFFER, P., RICHARZ, J.: Ber. **61**, 103 (1928).
4. DUBSKY, J. V., BRYCHTA, F.: Coll. Czech. Chem. Comm. **1**, 137 (1929).
5. TSUGAIEFF, L. A.: J. prakt. Chem. (2) **76**, 88 (1907).
6. VOTER, R. C.: U. S. A. Energy Commission ISC-230 (1951).
7. MARTELL, A. E., CALVIN, M.: Chemistry of the metal chelate compounds. (Prentice Hall, N. Y.) 1952.
8. OKÁČ, A., SIMEK, M.: Chem. Analyzna **3**, 253 (1958).
9. HOOREMAN, M.: Anal. Chim. Acta **3**, 635 (1949).
10. JENSEN, K. A., NYGAARD, B.: Acta Chem. Scand. **3**, 479, 481 (1949).
11. HIEBER, W., BRUCK, R.: Naturwiss. **36**, 312 (1949); Z. anorg. allg. Chem. **269**, 13 (1952)
12. JAMADA, S., TSUCHIDA, R.: Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 156 (1954).
13. BLINC, R., HAOZI, D.: J. Chem. Soc. **1958**, 4536; VOTER, R. C., BANKS, C. V., FESSEL, V. A., KEHERS, P. W.: Anal. Chem. **23**, 1730 (1951).
14. FRASSON, E., BARDI, R., ZANETTI, R., MAMMI, M.: Annali di Chimica **48**, 1007 (1958).
15. NAKAHARA, A.: Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 473 (1955).
16. NAKAHARA, A., FUJITA, J., TSUCHIDA, R.: Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 296 (1956).
17. PANATTONI, C., FRASSON, E., ZANNETTI, R.: Gazz. chim. ital. **89**, 2132 (1959); FRASSON, E., PANATTONI, C., ZANNETTI, R.: Acta Cryst. **12**, 1027 (1959).
18. MAKI, G.: J. Chem. Phys. **29**, 1129 (1958).
19. CSÁSZÁR, J.: Acta Chim. Hung. **32**, 343 (1962).
20. ORGEL, L. E.: J. Chem. Phys. **23**, 1004 (1955).
21. JILLOT, B. A., WILLIAMS, R. J. P.: J. Chem. Soc. **1958**, 462.
22. WILLIAMS, R. J. P.: J. Chem. Soc. **1955**, 137.
23. JAMASAKI, K., MATSAMUTO, C.: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **76**, 736 (1955).
24. CSÁSZÁR, J.: Acta Chim. Hung. **24**, 55 (1960).
25. GODYCKI, L. E., RUNDLE, R. E.: Acta Cryst. **6**, 487 (1953).
26. RUNDLE, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 3101 (1954).
27. ATOJI, M., RICHARDSON, J. W., RUNDLE, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 3017 (1957).
28. JAMADA, S., TSUCHIDA, R.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 6351 (1953).
29. BEZZI, S., BUA, E., SCHIAVINATO, G.: Gazz. chim. ital. **81**, 856 (1959).
30. SHARPE, A. G., WAKEFIELD, D. B.: J. Chem. Soc. **1957**, 281.
31. BANKS, C. V., BARNUM, D. W.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 4767 (1958).
32. RUNDLE, R. E.: J. Phys. Chem. **61**, 45 (1957).
33. MCGARVEY, B. R.: J. Am. Chem. Soc. **60**, 71 (1956).
34. STEVENSON, D. P., SCHOMAKER, U.: J. Am. Chem. Soc. **64**, 2514 (1942).
35. NAKATSUKA, Y., JINUMA, H.: Bull. Chem. Soc. Japan, **11**, 48 (1936).
36. TSUGAIEFF, L. A.: Ber. **39**, 2692 1906; **41**, 2230 (1908).
37. BOOTH, E., STRICKLAND, J. D. H.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3017 (1953); FERGUSON, R. C., BANKS, C. V.: Anal. Chem. **23**, 1486 (1951); VOTER, R. C., BANKS, C. V.: Anal. Chem. **21**, 1320 (1949).

On the Absorption Spectra of the Complexes of Some Mono- and Dioximes with Transition Metals

J. CSÁSZÁR and K. FÜGEDI

Summary. The Ni(II), Pd(II), Cu(II), Fe(II), Co(II) and Co(III) complexes of dimethylglyoxime, α -benzylidioxime, diacetyl dioxime, α -benzyl monoxime, cyclohexanedione dioxime and salicylaldoxime were prepared, and their absorption spectra in the domain 210—1250 $m\mu$ were established. The extinction curves of the ligands were examined also in an acidic and a basic medium. From the absorption spectra of the complexes, the following conclusions were drawn.

In general, the chloroform solutions of Ni(II) complexes disclose a structureless curve with a wavelike shape. At 400—500 $m\mu$, an unsharp band system appears which can be interpreted on the basis of the transitions of forbidden symmetry suggested by МАКИ.

The bands observed in cases of Ni(II)SAO₂ and Cu(II)SAO₂ may be attributed to the strong field split taking place in the term system of the central ion.

In a pyridine solution, with the exception of Ni(II)SAO₂, no essential changes were perceivable. This points to the fact that the force field was not affected even by the strongly coordinating pyridine molecules.

In the spectra of Co(II) complexes, the bands characteristic of Co(III) ammine complexes are rather unsharp. In the case of the NO₂ derivatives, the band corresponding to the own absorption of the NO₂ radical is perceivable.

The oxidation products of the Ni(II) dioximes show in the visible domain two extremely intensive bands. A similarly strong band appears in this domain only in the spectra of Co(I) and of Rh(I) dipyriddy.

Both the colloidal spectra and the reflexion spectra disclose in the visible domain an intensive band. This can be interpreted by a Me—Me bond formed in solid state.

Об абсорпционном спектре нескольких переходных металлических комплексов моно- и диоксимов

Й. ЧАСАР и К. ФЮГЕДИ

Резюме. Авторы получили Ni(II), Pd(II), Cu(II), Fe(II), Co(II) и Co(III) комплексы диметилглиоксима, α -бензилдиоксима, диацетил-диоксима, α -бензилмоноксима, циклогександиондиоксима и салицилальдоксима и установили их абсорпционные спектры в диапазоне 210—1250 $m\mu$. Экстинкционные кривые связанных групп испытывали как в кислой, так и в щелочной средах. Из абсорпционных кривых комплексов установили следующее:

Хлороформные растворы комплексов Ni(II) вообще дают бесструктурные, волнистые кривые. При 400—500 $m\mu$ -ах обнаруживается расплывчатая система полос, которую можно истолковать на основании симметриально-запрещенных переходов, показанных Маки.

Наблюдаемые в случае Ni(II)SAO₂ и Cu(II)SAO₂ полосы вероятно находятся в связи с силовополевым расщеплением, происходящим в системе термов центрального иона.

В пиридиновом растворе — за исключением Ni(II)SAO₂ — нельзя установить никаких существенных изменений, что указывает на то, что на силовое поле не способны влиять даже сильно координирующие молекулы пиридина.

В спектрах комплексов Co(II) характерные для Co(III)-аминовых комплексов полосы расплывчатые. У NO₂-производных наблюдается полоса, соответствующая собственной абсорпции радикала NO₂.

Окислительные продукты Ni(II)-диоксимов обнаруживают в видимом диапазоне две очень интенсивные полосы. Аналогично высокая полоса в этом диапазоне наблюдается только в спектре Co(I)- и Rh(I)-дипиридила.

Как коллоидные, так и рефлекссионные спектры в видимом диапазоне обнаруживают интенсивную полосу, что объясняется образующейся в твердом состоянии связью Me—Me.

Dr. József Császár
Klára Fügedi

} Szeged, Rerrich Béla tér, Ungarn

ÜBER DIE INHALTSTOFFE DER SALSOLA KALI*

G. BERNÁTH und I. OGNJANOV

(Institut für Organische Chemie der Universität Szeged, und Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia)

Eingegangen am 17. März 1961

Unser Interesse an den Salsolaarten wurde dadurch erweckt, daß zahlreiche Arten Alkaloide enthalten, von denen einige schon als wertvolle Arzneimittel angewendet werden. So isolierten z. B. RYABININ und ILINA [1] die Alkaloide Subaphyllin aus *Salsola subaphylla*, während es ORECHOFF und PROSKURNINA [2, 3] gelang, Alkaloide mit Tetrahydroisochinolingerüst, Salsolin und Salsolidin aus der in der zentralasiatischen Kara-Kum Wüste einheimischen *Salsola Richteri* zu gewinnen. Die Synthese der letzteren unter physiologischen Bedingungen wurde durch SCHÖPF und BAYERLE [4], ferner durch FODOR und KOVÁCS [5] durchgeführt. Mit stereochemischen Problemen dieser und verwandter Verbindungen mit Tetrahydroisochinolingerüst beschäftigten wir uns schon früher [6].

Auf den Alkaliböden, in der Umgebung von Szeged, kommen auch noch zwei weitere Salsolaarten, nämlich die *Salsola kali* und *Salsola soda* vor. Nachdem diese Pflanzenarten bisher nur kaum untersucht wurden, unternahmen wir ihre eingehendere Prüfung, von der Annahme ausgehend, daß sie den erwähnten verwandten Pflanzen ähnlich, eventuell gleichfalls Alkaloide enthalten

Zuerst sammelten wir die leicht zugängliche *Salsola kali*. In der Literatur finden sich keine Angaben über den Alkaloidgehalt der *Salsola kali*, obwohl die elementare Zusammensetzung ihrer Asche [7] und ihr prozentualer Gehalt an Oxalsäure [8], Protein, Fett und Zellulose [9] bekannt sind. Es schien deshalb wünschenswert, diese Pflanze auch in bezug auf Alkaloidgehalt einer Prüfung zu unterziehen.

Die durch uns untersuchte, fast vollreife Pflanze wurde Ende September 1959 in der Umgebung von Szeged auf teilweise alkalischen Alluvialböden gesammelt und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die pulverisierte getrocknete Pflanzensubstanz wurde nach Befeuchten mit Ammoniak bei Zimmertemperatur mittels Dichloräthans in üblicher Weise extrahiert. Nach Abdestil-

* Vorliegende Arbeit bildete einen Teil der von G. BERNÁTH während seiner bulgarischen Studienreise durchgeführten Forschungen. Er spricht hier dem Ungarischen Ministerium für Unterricht, für die Genehmigung dieser Studienreise, ferner der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften für ihre Unterstützung während der Studien seinen Dank aus.

lieren des Dichloräthans blieb eine ölarartige Flüssigkeit von geringer Viskosität zurück, die beim Stehenlassen bei -10° nicht erstarrte. Ihre Menge betrug 1,48%, auf trockene Pflanze berechnet.

Das gewonnene Öl wurde mit einer äthanolischen Kaliumhydroxidlösung einer Hydrolyse unterworfen. Das Ätherextrakt des Hydrolysats ergab eine geringe Menge Paraffingemisch, das nach Reinigung mittels Chromatographie auf Aluminiumoxid und Umkristallisieren aus Äthanol mit Schmp. $51-53^{\circ}$ isoliert wurde (etwa C_{25}). In der wässrigen alkalischen Lösung war die Gegenwart von Glycerin nachweisbar.

Aus der alkalischen Lösung erhielten wir als Hauptprodukte der Hydrolyse ungesättigte Fettsäuren. Das erhaltene Fettsäuregemisch wurde nach KAUFMANN und MOHR [10] einer papierchromatographischen Prüfung unterworfen, wobei nur zwei unterschiedliche Flecke erschienen. Ein Fleck stimmte mit dem der authentischen Linolsäure, der andere mit jenem der Ölsäure überein.

Die Bestimmung der Neutralisationszahl des Säuregemisches nach KAUFMANN [11] ergab den Wert von 198,9, d. h. eine zwischen den theoretischen Neutralisationswerten der Ölsäure (198,63) und der Linolsäure (200,06) stehende Zahl. Bei der quantitativen Mikrohydrierung des Säuregemisches nach CLAUSON-KAAS und LIMBORG [13] nahm das Gemisch äußerst rasch eine Menge Wasserstoff auf, die 1,62 Doppelbindung entspricht. In voller Übereinstimmung ergab die nach KAUFMANN durchgeführte Jodzahlbestimmung [12] den Wert 143,2, d. h. eine Zahl zwischen den theoretischen Jodzahlen der Linolsäure (181,03) und der Ölsäure (89,93).

Die oben erwähnten Angaben beweisen eindeutig, daß das isolierte Glycerid Linolsäure und Ölsäure bei guter Annäherung in einem Verhältnis 2 : 1 enthält.

Bei der in präparativem Maßstab durchgeführten Hydrierung des Säuregemisches ergab sich Stearinsäure als einheitliches Produkt. Die Bildung von Stearinsäure als einheitliches Produkt der Hydrierung beweist, daß das bei der Hydrolyse erhaltene Fettsäuregemisch nur normale Fettsäuren von C_{18} enthält.

Beschreibung der Versuche*

Extraktion der Salsola kali

Ende September 1959 in der Umgebung von Szeged gesammelte, fast vollreife Pflanzen wurden bei Zimmertemperatur getrocknet, sodann die oberirdischen Teile in lufttrockenem Zustande fein vermahlen.

6500 g pulverisierte Droge wurden mit geringen Anteilen von 10 l 10%igen Ammoniak intensiv verrieben, die so befeuchtete Droge in einem 30 l Extraktor über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, sodann mit 15 l Dichloräthan versetzt und zwei Tage bei Zimmer-

* Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

temperatur stehen gelassen. Nach Ablassen des Dichloräthans wurde eine weitere Portion Dichloräthan zugefügt und die Behandlung wiederholt. Die vereinigten Dichloräthanlösungen wurden im Vakuumschnellverdampfer unter einem Druck von 15 Torr auf 800 ml Volumen eingengt und die erhaltene Dichloräthanlösung mit 2,5 l 1%iger Salzsäure in fünf Anteilen geschüttelt. Mit Mayerschem Reagens zeigte das erste Extrakt Niederschlagbildung, das letzte aber nur eine geringe Trübung. Die vereinigten salzsauren Extrakte wurden mit Ammoniak alkalisch gemacht, sodann mit 5×500 ml Dichloräthan extrahiert. Nach Entfernen des Dichloräthans bei einem Druck von 15 Torr blieben 1,3 g einer braunen, wachsartigen, stark verunreinigten Substanz zurück, die mit Äther gekocht überhaupt nicht, während in verdünnter Salzsäure nur in geringem Maße löslich war. Weiter wurde sie nicht untersucht.

Die nach der Salzsäureextraktion zurückbleibende Dichloräthanlösung wurde zwecks Entfernens der Salzsäure mit einer verdünnten Natriumhydroxidlösung, sodann wiederholt mit 500 ml Wasser gewaschen und schließlich das Dichloräthan bei einem Druck von 15 Torr abdestilliert. Um die Wasserspuren zu beseitigen, wurde die Lösung mit absolutem Benzol versetzt und unter den vorangehend beschriebenen Bedingungen abdestilliert. Das erhaltene Öl wurde mit 450 ml Äther aufgenommen, filtriert, sodann der Äther abdestilliert. Das rückständige 96,4 g braune Öl (auf trockene Pflanze berechnet 1,48%) erstarrte bei -10° nicht.

12,0 g Öl wurden in einem Claisenkolben bei 0,5 Torr Druck destilliert. Die erste, bei Sdp. $225-238^\circ$ gesammelte Fraktion bestand aus 1,08 g einer schwach gelblichen Substanz, die bei Zimmertemperatur erstarrte. Die Fraktion vom Sdp. $238-252^\circ$ war 0,5 g Öl, wahrscheinlich Zersetzungsprodukt, die bei Zimmertemperatur flüssig blieb. Das Umkristallisieren der ersten Fraktion aus 3,0 ml Äthanol führte zu 0,63 g einer weißen, weichen kristallinen Substanz, Schmp. $55-56^\circ$, die auf Grund ihres infraroten Spektrums aus Paraffinkohlenwasserstoff bestand.

Hydrolyse

18,4 g Öl wurden mit 150 ml 80% Äthanol aufgenommen und nach Zugabe von 12 g Kaliumhydroxid 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Hydrolyse wurde das Reaktionsgemisch mit 350 ml Wasser verdünnt, das Äthanol abdestilliert und der Rückstand viermal mit 300 ml Äther extrahiert. Die ätherische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, sodann der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Rückstand: 1,8 g einer gelblichen bei Zimmertemperatur erstarrenden Substanz, die in wenig Petroläther gelöst und auf einer mit Aluminiumoxid von Aktivität II nach Brockmann gefüllter Säule mit Petroläther durchgewaschen wurde. Nach Einengen des Petroläthers blieb eine weiße feste Substanz zurück. Nach Umkristallisieren aus Äthanol: weiße weiche Kristalle vom Schmp. $51-53^\circ$. Auf Grund ihres infraroten Spektrums erwies sich diese Substanz auch als Paraffinkohlenwasserstoff.

Pentacosan (Schmp. $53,3^\circ$), $C_{25}H_{52}$ (352,67). Ber. C 85,14; H 14,86. Gef. 85,40; H 14,60%.

Die mit Äther extrahierte wässrige Phase wurde mit Weinsäure angesäuert, sodann viermal mit 200 ml Äther extrahiert. Nach Entfernen des Äthers und der Wasserspuren blieb ein Rückstand von 10,2 g brauner Substanz zurück, die beim Destillieren auf einem Phosphorsäurebad bei einem Druck von 4,5 Torr 8,95 g einer schwach gefärbten Flüssigkeit (Sdp. $4,5$ Torr: $232-246^\circ$) ergab, während der im Destillierkolben gebliebene größere Teil verharzte.

Die wiederholte Destillation eines kleinen Anteils ergab eine fast farblose Flüssigkeit, Sdp. $0,5$ Torr: $198-201^\circ$; n_D^{20} : 1,4672; d_4^{23} : 0,8959. Auf Grund ihres infraroten Spektrums ist diese Substanz eine ungesättigte Fettsäure. Jodzahl nach Kaufmann [12]: 143,2. Neutralisierungszahl nach Kaufmann [11]: 198,9.

Papierchromatographische Untersuchungen

Die durch Verseifung erhaltene rohe Säurefraktion wurde vor der Destillation nach der Standardmethode von Kaufmann und Mohr [10] einer Prüfung mittels Papierchromatographie unterworfen. Filterpapier Schleicher & Schüll 2043 a wurde mit 95%iger Essigsäure gesättigtem Undecan durchgetränkt, sodann die überschüssige Impregnierflüssigkeit zwischen zwei Filterpapierbögen mit 4 kg Druck innerhalb 15 Minuten ausgepresst. Bewegliche Phase 95%ige Essigsäure mit Undecan gesättigt. Das erhaltene rohe Säuregemisch gab immer zwei Flecke, deren R_f -Werte mit jenen der authentischen Linolsäure und Ölsäure übereinstimmen.

Stearinsäure

0,1 g Adams-Katalysator, der in 200 ml Äthanol vorhydriert wurde, versetzte man mit 3,2 g einmal destilliertem Fettsäuregemisch, und hydrierte das Gemisch bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme. Während der Reaktion scheid eine weiße Substanz aus, die nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme durch gelindes Erwärmen gelöst, filtriert und nach Einengen auf etwa 50 ml bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Weiße Kristallblätter (2,96 g) vom Schmp. 72—72,5° (Schmp. der Stearinsäure nach [14]: 71,5—72°.

$C_{18}H_{36}O_2$: (Stearinsäure) (284,47). Ber. C 75,98; H 12,76. Gef. C 76,07; H 12,50%.

Tetrabromstearinsäure

Die Lösung von 0,4 g eines wiederholt destillierten Linolsäure-Ölsäuregemisches in 15 ml Äthanol wurde behutsam, unter Schütteln mit einer Lösung von 1,5 g Kaliumbromid und 1,0 g Brom in 10 ml Wasser bis zum Entfärben versetzt. Als sich das Bromwasser nach einer kurzen Wartezeit nicht mehr entfärbte, wurde das Reaktionsgemisch mit 80 ml Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene weiße amorphe Substanz wurde nach Dekantieren zuerst aus Äthanol, sodann aus einer Äther-Petroläthermischung umkristallisiert: weiche, weiße Nadelkristalle von Schmp. 115° (nach [15] Schmp. 115—115,5°).

$C_{18}H_{32}O_2Br_4$ (600,10). Ber. C 36,02; H 5,37. Gef. C 35,70; H 5,20%.

Verfasser sprechen ihren Dank Herrn B. JORDANOV (Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia) für die Aufnahme der infraroten Spektren, ferner Frau Dr. K. LAKOS-LÁNG und Frau G. BARTÓK-BOZÓKI (Institut für Organische Chemie der Universität Szeged) für die Durchführung der Mikroanalysen aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die in der Umgebung von Szeged gesammelten oberirdischen Teile von fast vollreifen *Salsola kali*-Pflanzen wurden einer eingehenden Prüfung unterworfen, wobei festgestellt wurde, daß sie Substanzen basischer Natur nur in Spuren enthalten. Es wurde ein Glycerid mit Spuren von gemischten Paraffinen in einer Menge von 1,48% (auf pflanzliche Trockensubstanz berechnet) isoliert. Der papierchromatographischen Untersuchung nach sind in dem durch Hydrolyse dieses Glycerids erhaltenen Fettsäuregemisch nur Linolsäure und Ölsäure vorhanden. Außer der Neutralisierungsahl des Fettsäuregemisches wird dies auch dadurch unterstützt, daß die Hydrierung des Gemisches Stearinsäure als einheitliches Produkt ergab. Aus der Jodzahl des Fettsäuregemisches, wie auch aus der quantitativen Hydrierung folgt eindeutig, daß im isolierten Glycerid das Verhältnis der Linolsäure zur Ölsäure bei einer guten Annäherung 2 : 1 beträgt. Die Linolsäure wurde außerdem auch als Tetrabromid identifiziert.

LITERATUR

1. RYABININ, A. A., ILINA, E. M.: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **67**, 513 (1949).
2. ORECHOFF, A., PROSKURNINA, N.: Ber. **66**, 841 (1933).
3. ORECHOFF, A. P., PROSKURNINA, N. F.: Изв. Акад. Наук СССР (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR) **1959**, 957.
4. SCHÖPF, C., BAYERLE, H.: Ann. **513**, 190 (1934).
5. FODOR, G., KOVÁCS, Ö.: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **82**, 71 (1952).
6. KOCZKA, K., BERNÁTH, G.: Konformációs izoméria jelensége a tetrahydroizokinolinvázas alkaloidok körében (Die Erscheinung der Konformationsisomerie bei Alkaloiden mit Tetrahydroisochinolingerüst). Vortrag auf dem Symposium über die Chemie der natürlichen und pharmazeutisch wirksamen organischen Substanzen, Budapest, am 21. November 1959.

7. WEHMER, C.: »Die Pflanzenstoffe«. 2. Aufl. (G. Fischer, Jena). 1929. Band I. S. 288.
8. MATHAMS, R. H., SUTHERLAND, A. K.: Queensland J. Agr. Sci. **9**, 317 (1952).
9. KANSU, S., YÜSEK, A.: Zir Enstitüsü Derg. **1**, 149 (1943).
10. KAUFMANN, H. P., MOHR, E.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **60**, 165 (1958).
11. KAUFMANN, H. P.: »Analyse der Fette und Fettprodukte« (Springer Verlag, Berlin) 1958, Band I. S. 528.
12. KAUFMANN, H. P.: »Analyse der Fette und Fettprodukte« (Springer Verlag, Berlin) 1958, Band I. S. 571.
13. CLAUSON—KASS, N., LIMBORG, F.: Acta Chem. Scand. **1**, 884 (1947).
14. WAGNER, H., MUESMANN, J., LAMPART, J. B.: Z. Untersuch. Nahrungs- u. Genussmittel **23**, 244 (1911); C. **1914**, II. 1458.
15. MATTHEWS, N. L., BRODE, W. R., BROWN, J. B.: J. Am. Chem. Soc. **63**, 1064 (1941).

On the Active Substances in *Salsola Kali*

G. BERNÁTH and I. OGNJANOV

Summary. The overground parts of nearly fully ripe plants *Salsola kali* collected in the environment of Szeged were subjected to an intensive study. They proved to contain only traces of substances of basic nature. It was possible to isolate a glyceride with traces of mixed paraffins in an amount of 1.48% (referred to dry substance content of plant). According to the investigation by paper chromatography, the mixture of fatty acids obtained by hydrolysis of the glyceride contains only linoleic acid and oleic acid. In addition to the neutralization number of the mixture of fatty acids, this is also supported by the experience that, on hydrogenation, the mixture yielded stearic acid as homogeneous product. From the iodine number of the mixture of fatty acids, and from the quantitative hydrogenation, unequivocally follows that the ratio of linoleic acid to oleic acid ranges in the isolated glyceride 2 : 1 at a fair approximation. Linoleic acid was also identified as a tetrabromide.

Об активных веществах *Salsola Kali*

Г. БЕРНАТ и И. ОГНЯНОВ

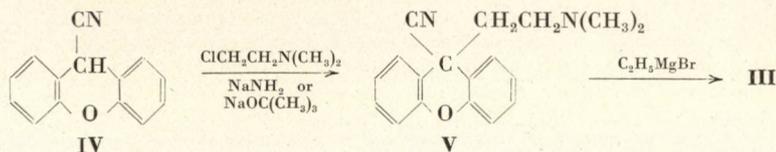
Резюме. В результате основательного анализа надземной части собранных в окрестности г. Сегед, совершенно зрелых растений *Salsola kali* авторы установили, что вещества основного характера встречаются в данном растении только в следах. Удалось им изолировать глицерид, содержащий следы смешанных параффинов в количестве 1,48% в пересчете на сухое вещество.

Согласно исследованиям, проведенным при помощи хроматографии на бумаге, в смеси жирных кислот, полученной путем гидролиза данного глицерида, присутствуют только линолевая и масляная кислоты. Кроме числа нейтрализации смеси жирных кислот, это подтверждается также и тем, что в результате гидрогенизации смеси получен только единый продукт — стеариновая кислота. Из иодного числа смеси жирных кислот и результатов количественной гидрогенизации однозначно следует, что в изолированном авторами глицериде отношение линолевой к масляной кислоте равно приблизительно 2:1. Линолевую кислоту кроме этого идентифицировали также в виде тетрабромид.

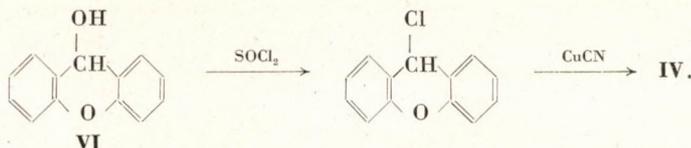
Dr. Gábor BERNÁTH; Szeged, Beloiannisz tér 8, Ungarn

Dr. Pija OGNJANOV; Iw. Assen II. 23, Sofia 4, Bulgarien

We prepared **III** by the following route:



9-cyanoxanthene (**IV**) used as starting material was reported in the literature. According to IDE *et al.* [3, 4] the reaction of xanthinol (**VI**) with sodium cyanide in acetic acid yields presumably **IV**. STEPHENS [5], and EVDOKIMOFF *et al.* [6] prepared this nitrile by dehydrating xanthene-9-carboxamide (**VII**); a more detailed characterization of **IV** and **VII** was given in the latter paper only. We succeeded in preparing **IV** in a simpler way than the above mentioned two methods: **VI** was converted to 9-chloroxanthene by means of thionyl chloride and this was reacted with cuprous cyanide to give **IV**.



The partial alkaline hydrolysis of **IV** yielded **VII**. By total hydrolysis **IV** was converted to xanthene-9-carboxylic acid (**VIII**) [3]. **VII** obtained by partial hydrolysis of **IV** was identical to the product obtained by reaction of xanthene-9-carboxylic acid chloride with ammonia.

For the condensation of **IV** with dimethylaminoethylchloride both sodium amide and sodium tertiary butylate proved to be useful; by means of the latter condensing agent, the basic nitrile **V** was obtained in a higher yield. **V** was oily; for its isolation and characterization the oxalate and hydrochloride were used, which crystallized readily. The reaction of **V** with ethyl magnesium bromide and the hydrolysis of the ketimine arising from this reaction necessitated relatively severe conditions. The basic ketone **III** was also oily, its oxalate, hydrochloride, and methiodide, however, crystallized readily.

Pharmacological results. The hydrochloride of **III** possessed one-fifth of the analgesic activity of morphine when used on experimental animals; its methiodide was only one-twentieth as effective as morphine. The parasympatholytic and antihistamine action of both substances were insignificant.

The authors are indebted to the Analytical and Microanalytical Departments of the Research Institute for the Pharmaceutical Industry for the analyses; to the Pharmacological Department for the investigation of the pharmacological effects; and to Mrs. Irén Füzesi for the useful technical aid.

Experimental

9-cyanoxanthene (IV). The mixture of 6.4 g (0.0507 mole) of thionyl chloride and 15 ml of dry ether was dropped into 10 g (0.0506 mole) of xanthyrol suspended in 50 ml of dry ether over a period of 10 minutes by stirring. The mixture began spontaneously to boil. After boiling for 40 minutes the solvent was distilled off, 200 ml of ether was added to the residue, distilled again and the remainder was evaporated in vacuo to dryness. During all these operations unnecessary and prolonged heating are to avoid because of the considerable thermal instability of 9-chloroxanthene. The partly crystalline residue was immediately dissolved in 100 ml of dry benzene, 6.4 g (0.0565 mole) of finely powdered, dry, 79% CuCN was added, the mixture was boiled 3.5 hours under stirring, was filtered hot and the filtrate was then evaporated in vacuo. After recrystallisation of the residual, greyish, crystalline, crude **IV** (yield 10 g, 95.7%) from benzene, pure **IV** was obtained, long needles, m. p. 99—101°.

$C_{14}H_9NO$ (207.1). Calcd.: C 81.2; H 4.35; N 6.76. Found: C 81.1; H 4.5; N 6.56%.

IV is readily soluble in benzene and in hot ethanol, less in petroleum ether.

Xanthene-9-carboxylic acid (VIII). 10 g of crude **IV** (obtained by the above procedure) was boiled for 10 hours with 4.8 g of KOH in a mixture of 6.6 ml of water and 28 ml of 96% ethanol. After about 20 minutes the solution became partly crystalline because of the separation of xanthene-9-carboxamide, however, after boiling for 1.5 hour a solution was again obtained. The solvent was evaporated on a steam bath, the residue was thoroughly mixed with 40 ml of hot water, cooled, filtered, and the filtrate was acidified at 75—80° with concentrated hydrochloric acid. 7.05 g of crude **VIII** (yield, 61.5% in respect to xanthyrol) was obtained, m. p. 208—210°. After recrystallization from two volumes of tetrachloroethane the m. p. was raised to 220—222°. The m. p. in literature is 218—220° [3].

Xanthene-9-carboxamide (VII). *Method "A"*. When in the above experiment boiling was interrupted after 20 minutes, 6.5 g of **VII** were obtained from the mixture after cooling; small needles from pyridine, m. p. 244—245°.

Method "B". The solution of 23.4 g (0.0957 mole) of xanthene-9-carboxylic chloride in 60 ml of dioxane was dropwise added to 200 ml of concentrated aqueous ammonium hydroxide solution, while stirred and cooled by ice, and the mixture was further stirred for 0.5 hour. 20.3 g (yield, 94.4%) of **VII** separated, on recrystallization from pyridine m. p. 245—246°.

$C_{14}H_{11}NO_2$ (225.1). Calcd.: C 74.6; H 4.93; N 6.22. Found: C 74.4; H 5.1; N 6.01%

9-(β -dimethylaminoethyl)-9-cyanoxanthene(V). *Method "A"*. 0.46 g (0.02 atom) of sodium was dissolved in 20 ml of dry hot tertiary butanol, and after cooling 4.14 g (0.02 mole) of **IV** was added. The green solution was boiled 45 minutes, cooled, the solution of 2.14 g (0.02 mole) of dimethylaminoethyl chloride in 6 ml of dry benzene was added and the mixture was heated 1.5 hours at 55—60°. Benzene and water were added to the mixture, the benzene layer extracted with two 12 ml portions of 12% hydrochloric acid, the aqueous layer (beginning to deposit crystals of hydrochloride of the base) was alkalized with concentrated ammonium hydroxide, the separated oily base was extracted with two 20 ml portions of benzene, dried over potassium carbonate and the solvent was distilled off in vacuo. The oily residue was dissolved in 22 ml of 96% ethanol, 2.16 g of anhydrous oxalic acid added and water (7 to 8 ml) dropwise added to the boiling mixture until the precipitate dissolved. After cooling 5.17 g of the hydrogen oxalate of **V** was obtained; for analysis it was recrystallized from ethanol containing water. Columns or needles, decomposition point 212°.

$C_{20}H_{20}N_2O_5$ (368.02). Calcd.: C 65.3; H 5.55; N 7.6. Found: C 65.26; H 5.6; N 7.66%. The calcd. amount of oxalic acid was 25.5%, found 25.4%.

Method "B". 24.35 g (0.166 mole) of **IV** was heated half an hour at 50° with 6.47 g (0.166 mole) of sodium amide in 150 ml of dry benzene. After cooling, a solution of 19.69 g (0.183 mole) of dimethylaminoethyl chloride in 80 ml of dry benzene was added to the thick mixture, heated 15 minutes at 45° (the internal temperature was raised to 55—60° when copious amount of ammonia evolved) and later 1 hour at 80°. After cooling, the mixture was extracted with 200 ml of water, 150 ml of 10% hydrochloric acid was added to the organic layer and the solution was kept in the refrigerator 1 day: 30.8 g (yield 59%) of the hydrochloride

of V crystallized in the form of stocky columns. For analysis the salt was recrystallized from methanol containing 35% isopropanol. The salt decomposed at 260–265°, it was readily soluble in methanol, less in isopropanol and water.

$C_{18}H_{19}ClN_2O$ (314.57). Calcd.: Cl 11.3; N 8.9. Found: Cl 11.1; N 8.7%.

9-(β -dimethylaminoethyl)-9-propionylxanthene (III). The mixture of 2.12 g (0.0076 mole) of V, 2.5 ml of dry toluene, and 2 ml of dry ether was dropwise added to Grignard reagent prepared from 0.32 g (0.0133 atom) of magnesium and 1.64 g (0.015 mole) of ethyl bromide in ether. A violent reaction occurred and the mixture solidified. It was heated 1 hour at 100°, whilst the ether distilled off. After cooling, a mixture of 14 ml of concentrated hydrochloric acid and 20 ml of water was added. During strong spontaneous heating two layers formed. The mixture was boiled 1 hour, extracted with ether, the aqueous layer alkalinized by 30 ml of concentrated ammonium hydroxide solution, the ethereal layer dried over potassium carbonate and the solvent distilled off. The oily residue was dissolved in 5 ml of dry acetone and 0.7 g of oxalic acid dissolved in acetone, was added. The oxalate which precipitated was filtered by suction and recrystallized from aqueous ethanol. 1.5 g (yield, 44%) of the hydrogen oxalate of III was obtained, decomposition point 209–210°.

$C_{22}H_{23}NO_4$ (399.2). Calcd.: C 66.2; H 6.32; N 3.51. Found: C 66.3; H 6.55; N 3.54%. The calcd. amount of oxalic acid was 22.6%, found 22.9%.

On reacting with ethanolic hydrochloric acid the oily base afforded the hydrochloride of III; tables, m. p. 189–190°.

$C_{20}H_{24}ClNO_2$ (345.7). Calcd.: C 69.5; H 7.02; N 4.05. Found: C 69.3; H 7.14; N 4.3%.

9-(β -dimethylaminoethyl)-9-propionylxanthene methiodide. The dry base liberated from 3 g of hydrochloride of III was dissolved in acetone, 2 ml of methyl iodide was dropwise added to the solution, shaken and cooled in ice, and the solution allowed to stand overnight. The solvent and excess methyl iodide were removed in vacuo and the remaining salt recrystallized twice from absolute ethanol. 2.78 g of methiodide of III was obtained, flat crystals, m. p. 251° (sintered from 245°).

$C_{21}H_{26}INO_2$ (451). Calcd.: C 55.9; H 5.76; I 28.2; N 3.11. Found: C 55.95; H 5.93; I 28.25; N 3.25%.

SUMMARY

9-cyanoxanthene was prepared from xanthidrol as starting material. This latter, condensed with dimethylaminoethyl chloride gave the basic nitrile V. The Grignard reaction of the basic nitrile resulted in 9-(β -dimethylaminoethyl)-9-propionylxanthene (III).

LITERATURE

1. BOCKMÜHL, M., EHRHART, G.: *Liebigs Ann.* **561**, 52 (1949).
2. SHAPIRO, D.: *J. Org. Chem.* **14**, 389 (1949).
3. IDE, W. S., LORZ, E., BALTZLY, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1122 (1954).
4. *Brit. Pat.* 734 841.
5. STEPHENS, C. R., BIANCO, E. J., PILGRIM, F. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1701 (1955).
6. EVDOKIMOFF, V., CALO, A.: *Ann. di Chimica* **49**, 1321 (1959).

Über die ein Xanthenskelett enthaltenden, dem Methadon analogen Verbindungen, I.

Herstellung der Ausgangssubstanzen und des 9-(β -Dimethylaminoäthyl)-9-propionylxanthens

E. KASZTREINER und L. VARGHA

Zusammenfassung. Vom Xanthidrol ausgehend wurde zuerst 9-Cyanxanthen (IV) dargestellt, dessen Kondensation mit Dimethylaminoäthylchlorid zu einem basischen Nitril (V) führte. Die Grignard-Reaktion dieses Nitrils ergab sodann 9-(β -Dimethylaminoäthyl)-9-propionylxanthen (III).

Аналогичные метадону соединения, содержащие скелет ксантена, I.

Получение исходных веществ и 9-(β -диметиламиноэтил)-9-пропионилксантена

Э. КАСТРЕЙНЕР и Л. ВАРГА

Резюме. Исходя из ксантгидрола, авторы получили 9-цианксантен. Конденсирование последнего с диметиламиноэтилхлоридом привело к основному нитрилу (V). В результате реакции Гриньяра основного нитрила получается 9-(β -диметиламиноэтил)-9-пропионилксантен (III).

Dr. Endre KASZTREINER }
Prof. Dr. László VARGHA } Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. VI. 29. — Terjedelem: 8(A/5) fv, 61 ábra

62.55633 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

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

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "Kultúra" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest I. Fő utca 32. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules. Quatre fascicules seront réunis en un volume (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultúra» (Budapest I. Fő utca 32. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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

«Acta Chimica» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпуска составляют один том. 4 тома публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 502, Postafiók 24.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

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

INDEX

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

- PÁLYI, Gy., PÉTER, F. and SZEBERÉNYI, I.: Polarographic Investigation of Xanthene-Type Phthalein Derivatives. I. Reduction of the Quinoidal and Lacto Form of 3,6-Di-(diethylamino)-9-(2'-carboxyphenyl) XanthydroI (Rhodamine B) 387
- JESENÁK, V. und TÖLGYESSY, J.: Über einige theoretische Fragen der radiometrischen Titration 397
- SVORODA, V. und DĚDEK, V.: Spektrochemische Analyse radioaktiver Substanzen, I. Messungen im Wechselstrombogen 407
- PLŠKO, E.: Über die Genauigkeit mikrophotometrischer Messungen von Spektrallinien 419

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- LENGYEL, S., GIBER, J. and TAMÁS, J.: Determination of Ionic Mobilities in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions of Different Concentration at Various Temperatures 429
- CsÁSZÁR, J.: Über 8-OH-Chinolin-Metallkomplexe 437
- CsÁSZÁR, J. und FÜGEDI, K.: Über das Absorptionsspektrum der Übergangsmetallkomplexe einiger Mono- und Dioxime 451

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- BERNÁTH, G. und OGNJANOV, I.: Über die Inhaltstoffe der *Salsola kali* 467
- KASZTREINER, E. and VARGHA, L.: Methadone Analogues Containing the Xanthene Skeleton, I. Preparation of the Starting Materials and 9-(β -dimethylaminoethyl)-9-propionylxanthene 473

25. IX. 1962