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. TÜDÓS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 38. FASCICULUS 1.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1963

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI. MAGYARI ISTVÁN U. 10.

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

Az **Acta Chimica** változó terjedelmű füzetekben jelenik meg: 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 képviseleteinél és bizományosainál.

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

Die **Acta Chimica** erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. 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-Außenhandelsunternehmen »Kultúra« (Budapest I. Fő u. 32. Bankkonto Nr. 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. TÜDŐS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 38.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1963

INDEX

Tomus 38.

Fasciculus 1. 2. VIII. 1963
Fasciculus 2. 25. IX. 1963
Fasciculus 3. 30. IX. 1963
Fasciculus 4. 10. XI. 1963

BARTÓK, M. s. SHUIKIN, N. I.
BELSKII, I. F. s. SHUIKIN, N. I.
BIHARI-VARGA, M.: A Method for the Quantitative Paper Chromatographic Determination of Carbohydrates. (Preliminary Communication) 55
BITE, P., PONGRÁCZ-STERK, L. and DISZLER, E.: Preparation of Ajmaline Derivatives, I. 47
BITE, P. s. LÉNÁRD, K.
BOGNÁR, R. s. MAKLEIT, S.
Book Reviews 167, 289
BRUCKNER (WILHELMS), A. und RUFF, F.: Über eine neue Additionsreaktion von 1-Aryl-1-propenen 129
Buchbesprechungen 167, 289
BUZÁGH, É. s. PAULIK, F.

CSÁNYI, L. J.: Some Problems of Chemical Induction 1
CSÁNYI, L. J. s. FÜLÖP, K.
CSÁSZÁR, J. s. KISS, Á.

DISZLER, E. s. BITE, P.
DÉVAY, J. s. ERDEY-GRÚZ, T.

EGYED, L., MEISEL-ÁGOSTON, J. and ÖTVÖS, L.: Investigation of Acylated Geminal Diamines, I. Preparation of α-Aminoacids Labelled with ^{14}C in the Carboxyl Group 123
ERDEY, L. s. GIMESI, O.
ERDEY, L. s. PAULIK, F.
ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J. und MÉSZÁROS, E.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XIV. Berechnung der Elektrodenpotentialänderung, die durch Wechselstrom, infolge Änderung der Doppelschichtkapazität verursacht wird 203
ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R. und GÁLDI, A.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XV. Die Wirkung des Wechselstroms auf die Korrosion des Zinkes 325

FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Über Ringisomerisierungen von Isoflavonen, VIII. Synthese des 5,7,2'-Trimethylpodospicatins 283
FÓTI, A. s. GERECS, Á.

FÖLDI, Z., LÁNYI, D., PÁLOSI, E. and SZINNYEI, É.: On the Bromination of Benzo-dihydrothiadiazine Dioxides and Related Compounds, a Novel Reaction. (Preliminary Communication) 147
FÜLÖP, K. and CSÁNYI, L. J.: On the Polarographic Study of the System Hydrogen Paroxide — Osmium Tetroxide 193

GÁLDI, A. s. ERDEY-GRÚZ, T.
GERECS, Á. und FÓTI, A.: Beitrag zur Ringspaltung von zwei Monosehydrazonen. (Kurzmitteilung) 145
GIBER, J. s. TAMÁS, J.
GIMESI, O., RÁDY, GY. und ERDEY, L.: Bestimmung von Alkalicyaniden und Selen mit Schwefelmaßlösung in nichtwäßrigem Medium 303
GOPALA RAO, G. s. RAJU SAGI, S.

HIRES, J. s. HORVÁTH, J.
HORVÁTH, J., NOVÁK, M. and HIRES, J.: Theoretical Studies on the Potential and Current Requirements of Cathodic Protection on the Basis of Pourbaix Diagrams 151

KAPOOR, R. C., KAPOOR, U. and NIGAM, H. L.: Polarographic Study of Complex Formation between Iron and Thiomalic Acid 295
KAPOOR, U. s. KAPOOR, R. C.
KASZTREINER, E. and VARGHA, L.: Methadone Analogues Containing the Xanthene Skeleton, II. Preparation of Isomeric 9-(N-morpholino)-propyl-9-xanthenes 137
KISS, Á. und CSÁSZÁR, J.: Lichtabsorption der o-Phenanthrolinkomplexe 405
KISS, Á. und CSÁSZÁR, J.: Lichtabsorption der 2,2'-Dipyridylkomplexe 421
KOVÁCS, Ö. s. SHUIKIN, N. I.
KREJČI, E. und ŠPAČKOVÁ, A.: Spektrographische Bestimmung von Gold in verschiedenen Flüssigkeiten 103

LADÁNYI, L.: On Some Theoretical Problems of the Analytical Uses of Halogen Cyanides 97
LADIK, J., MESSMER, A. and RÉDLY, J.: Investigation of the Electronic Structure of 1-Benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine Chelate, I. The π-Electronic Structure 393
LÁNYÍ, D. s. FÖLDI, Z.
LÉNÁRD, K. and BITE, P.: New Synthesis of 2-Oxo-benzo(a)-quinolizine Derivatives. (Preliminary Communication) 57
LENGYEL, S. s. TAMÁS, J.
LENGYEL, T.: Investigations on Ion-exchange Equilibria with Radioactive Tracer Method, VII. Characterization of Ion-exchange Selectivity in Binary Cationic Systems 367
LŐCSEI, B.: Recent Contributions to the Confirmation of the Existence of the Metakaolinite State 59

MAKLEIT, S. und BOGNÁR, R.: Steroid-Alkaloid-Glykoside, VII. Über den Δ^5-Tomatidenol-(3 β)-Gehalt des *Solanum dulcamara* L. (Vorläufige Mitteilung) 53
MATUS, I. s. PUTYRSKAYA, G. V.
MEISEL-ÁGOSTON, J. s. EGYED, L.
MESSMER, A. s. LADIK, J.
MESSMER, A. s. MÜLLER, A.
MÉSZÁROS, E. s. ERDEY-GRÚZ, T.
MUHAMMAD, S. S. and NAVANEETH RAO, T.: Kinetic Study of the Chain Photolysis of Hydrogen Peroxide 13
MÜLLER, A. und MESSMER, A.: Zur Schreibweise der organisch-chemischen Strukturformeln 35

NAGY, F. and SIMÁNDI, L.: Homogeneous Liquid Phase Activators of the H_2 Molecule, I. Liquid Phase Reduction of Silver Ions by Gaseous Hydrogen 213
NAGY, F. and SIMÁNDI, L.: Homogeneous Liquid Phase Activators of the H_2 Molecule, II. Reduction of Ag(I) Diamine Complexes of Aliphatic Monoamines 373
NAVANEETH RAO, T. s. MUHAMMAD, S. S.
NIGAM, H. L. s. KAPOOR, R. C.
NOVÁK, M. s. HORVÁTH, J.
NYILASI, J.: Über die Metallkomplexe von Aminosäuren, VI. Die Rolle der Laugenkonzentration beim Zerfall der Kupferkomplexe von Monoamino-Monocarbonsäuren, -Dicarbonsäuren und Oxyaminosäuren 261

Ötvös, L. s. Egyed, L.

Palágyi, T.: Processes on the Interfaces of Solids and Liquids, I. Silver Plates Immersed into a Solution Containing Radioactive Silver Ions 385
Pálosi, E. s. Földi, Z.
Pályi, Gy. s. Péter, F.
Paulik, F., Buzágh, É., Pólos, L. und Erdey, L.: Derivatographische Untersuchung von Bariumsulfatniederschlägen, I. 311
Péter, F. and Pályi, Gy.: Polarographic Study of Some Xanthene-type Phthaleins, I. Correlation between Structure and Half-wave Potentials 187
Pólos, L. s. Paulik, F.
Pongrácz-Sterk, L. s. Bite, P.
Путырсая, Г. В. и *Матуш, И.:* Количественное определение свободных радикалов, образующихся при радиолизе воды, с помощью стабильного свободного радикала. — (Putyrskaya, G. V. and Matus, I.: Determination of the Quantity of Free Radicals Formed on the Radiolysis of Water, with the Aid of a Stable Free Radical 249

Rády, Gy. s. Gimesi, O.
Raju Sagi, S. and Gopala Rao, G.: Ferrimetric Determination of Molybdenum(V), Using Methyleneblue and Thionine as Internal Indicators 89
Rédly, J. s. Ladik, J.
Ruff, F. s. Bruckner (Wilhelms), A.

Sárdi, A.: Contributions to the Reduction of Molybdenum Trioxide, I. A Gas Flow Equipment for the Preparation of Intermediate Oxides of Molybdenum (and Other Metals) and for the Investigation of their Equilibria in a Gaseous Mixture of Hydrogen and Water Vapour 177
Shuikin, N. I., Kovács, Ö., Belskii, I. F. and Bartók, M.: Catalytic and Thermic Conversion of Cyclic Ethers 115
Simándi, L. s. Nagy, F.
Špačková, A. s. Krejčí, E.
Szakács, O.: Verstellbare Blende mit Stufenfilter zur qualitativen Spektralanalyse 313
Szabó, D. und Szabolcs, J.: Alkalische Hydrolyse des Capsanthins und des Capsorubins in Gegenwart von Hydroxylamin 435
Szabolcs, J. s. Szabó, D.
Szegedi, R. s. Erdey-Grúz, T.
Szinnyei, É. s. Földi, Z.

Tamás, J., Lengyel, S. and Giber, J.: Diffusion of $H_2{}^{18}O$ Molecules in Concentrated Aqueous Solutions of Lithium Chloride and Cesium Chloride at 25° C 225
Tóth, J.: Gas- (Dampf-)adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivität, V. Monomolekulare Adsorption von Gasgemischen 233

Várady, J. s. Farkas, L.
Vargha, L. s. Kasztreiner, E.

SOME PROBLEMS OF CHEMICAL INDUCTION

L. J. CSÁNYI

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

Received July 2, 1962

Introduction

In connection with oxidation-reduction reactions it is known since long that a reaction taking place alone at a very slow rate may be markedly accelerated by the simultaneous occurrence of another reaction of measurable velocity. On the suggestion of KESSLER [1] this phenomenon is called chemical induction and it is said that the reaction with measurable velocity induces the other slow reaction.

An induced reaction may be represented by the following scheme. If the reactions occur separately:

$$A + I \rightarrow C \qquad (a)$$

$$A + Ac \not\rightarrow D. \qquad (b)$$

then in a solution of the three substances, reaction (*b*) also takes place:

$$\begin{cases} A + I \rightarrow C \\ A + Ac \rightarrow D. \end{cases}$$

Reaction (*a*) is called inducing, main or primary reaction, which brings about induced reaction (*b*). Substance A taking part in both reactions (*a*) and (*b*) is called the actor, substance I the inductor and Ac, the acceptor. The extent of the induced change is conventionally expressed by the inducation factor F_i, defined as the ratio of the equivalents of the induced reaction to those of the primary reaction.

The actor may have either reducing or oxidizing properties. The chemical characters of the inductor and of the acceptor are always identical and opposite to that of the actor. When the latter is a reducing substance, the acceptor and the inductor are oxidizing agents and vica versa.

In the first years of this century LUTHER and SCHILOW [2] attempted to classify induced reactions. They distinguished coupled and induced chain reactions.

Coupled reactions occur when the primary reaction results in the production of an intermediate which also enables the acceptor to react. The main characteristic of this reaction is that the value of the induction factor

is low, not exceeding 2 even under favourable conditions for the induced change. Plotting F_i against the ratio of the initial concentrations of acceptor and inductor $F_i = f(Ac/I)_0$ results in a curve showing a saturation value.

According to the above-mentioned authors, induced chain reactions take place when the very slow reaction between acceptor and actor is catalyzed by the inductor. However, since the chemical characters of the acceptor and the inductor are the same, the actor reacts with the inductor, too, thus a part of it is excluded from the catalysis. The principal characteristic of reactions of this type according to LUTHER and SCHILOW is that the value of F_i largely exceeds 2, and further, that the function $F_i = f(Ac/I)_0$ gives an exponential curve.

The aim of the present paper is to elucidate the characteristics of chemical induction and to give a uniform treatment of the results attained. To this end the earlier statements and our presumption will be presented here, without giving in detail the experimental results.

1. Coupled reactions

In the introduction it was mentioned that coupled reactions take place when in the primary reaction an intermediate forms which enables the acceptor to react. The product leading to coupling can be equally formed, *A)* from the actor, and *B*) from the inductor.

A) On the influence of the inductor, the actor is converted into a product with more active oxidizing or reducing properties and this product further reacts with the inductor and also the acceptor.

B) On the influence of the actor, the inductor is converted into a product which is able to attack the acceptor. According to MANCHOT [3], this is the only correct way to interprete in general induced reactions.

A) a) When the actor is an oxidizing agent reduced in the primary reaction in steps $A_{ox} \rightarrow A_1 \rightarrow A_{red}$, it can be written:

$$A_{0x} + I_{red} \rightarrow A_1 + I_{ox} \quad (1)$$

$$A_1 + I_{red} \rightarrow A_{red} + I_{ox} \quad (2)$$

$$A_1 + (Ac)_{red} \rightarrow A_{red} + (Ac)_{ox}. \quad (3)$$

Since

$$F_i = \frac{\Sigma\,[(Ac)_{ox}]}{\Sigma\,[I_{ox}]},$$

consequently the value of the induction factor depends on the ratio of competing reactions (2) and (3). Thus, on increasing the ratio of the initial concentrations, $(Ac/I)_0$, over any limit, the rate ratio can be attained, w_3/w_2, becomes infinite, *i.e.* the coupling intermediate A_1 is consumed only for the

oxidation of $(Ac)_{red}$ according to reaction (3). In this case the induced reaction can be described by the following overall equation:

$$A_{0x} + I_{red} + (Ac)_{red} \rightarrow A_{red} + I_{ox} + (Ac)_{ox}.$$

In order to elucidate these relations MEDALIA [4] introduced the term of coupling factor defined as

$$F_c = \frac{\text{equivalents of coupling reaction taking place}}{\text{equivalents of primary reaction taking place}}.$$

Thus, the coupling factor reflects the rate ratio of competing reactions. If the limiting value of the induction factor is designed by CI, then

$$F_c = \frac{F_i + (F_i/CI)}{1 - (F_i/CI)},$$

from which it appears, that if

$$F_i/CI \rightarrow 1, \text{ then } F_c \rightarrow \infty \text{ and then } w_3/w_2 \rightarrow \infty.$$

In practice, however, it may happen that $w_2 > w_3$, even when the concentrations of I and Ac are commensurable. In that case even at the greatest concentration ratio of $(Ac/I)_0$ the limiting value of F_i cannot be reached (the function $F_i = f(Ac/I)_0$ gives a monotonously increasing curve), *i.e.* the characteristic sign of the coupled reactions cannot be found.

A) b) When the actor is a reducing agent and oxidized by the inductor in steps $A_{red} \rightarrow A_1 \rightarrow A_{ox}$, we can write:

$$A_{red} + I_{ox} \rightarrow A_1 + I_{red} \quad (1')$$
$$A_1 + I_{ox} \rightarrow A_{ox} + I_{red} \quad (2')$$
$$A_1 + (Ac)_{ox} \rightarrow A_{ox} + (Ac)_{red}. \quad (3')$$

The considerations are analogous to those in the previous case.

Obviously, the problem may be more complicated when the reduction or oxidation of the acceptor is taking place in two or more steps. The case is particularly complicated when the inductor also has more than two oxidation states.

From the above consideration, it can generally be concluded that the basic condition of the occurrence of coupled reactions — if the coupling substances is derived from the actor — is, that the actor have at least three oxidation states also including zero.

Case *A/a* is well illustrated by the arsenite-induced oxidation of manganese(II)-ions by chromic acid, studied by LANG and ZWERINA [5]. The overall equation of the reaction is:

$$2\ Cr(VI) + 2\ As(III) + Mn(II) \rightarrow 2\ Cr(III) + 2\ As(V) + Mn(IV),$$

according to which $CI = 0{,}5$, *i.e.* for every equivalent of chromium(VI) used in the oxidation of arsenic(III), another half equivalent is also consumed for the oxidation of manganese(II).

The details of this coupled reaction are described by the following mechanism:

$$\begin{aligned}
\mathrm{Cr(VI)} + \mathrm{As(III)} &\rightarrow \mathrm{Cr(IV)} + \mathrm{As(V)} && a)\\
\mathrm{Cr(VI)} + \mathrm{Cr(IV)} &\rightleftarrows 2\,\mathrm{Cr(V)} && b)\\
\mathrm{Cr(V)} + \mathrm{As(III)} &\rightarrow \mathrm{Cr(III)} + \mathrm{As(V)} && c)\\
\mathrm{Cr(IV)} + \mathrm{Mn(II)} &\rightarrow \mathrm{Cr(III)} + \mathrm{Mn(III)} && d)\\
2\,\mathrm{Mn(III)} &\rightleftarrows \mathrm{Mn(IV)} + \mathrm{Mn(II)}. && e)
\end{aligned}$$

To illustrate case *A/b* we may refer to the reduction of chlorate by arsenous acid induced by different oxidizing reagents [6]. In this case chlorate is reduced by arsenic(IV)-ions formed on the effect of one-equivalent oxidants.

The system HSCN—H_2SO_5—H_2O_2 may be mentioned as another example, in which case from thiocyanate oxidized by peroxysulphuric acid, a strong reducing intermediate forms, which reduces hydrogen peroxide instantaneously (7).

B) Manchot's presumption (3), that the inductor is converted into inductor peroxide I_p, on the effect of the actor, can be formulated as follows:

$$\begin{aligned}
A_{ox} + I_{red} &\rightarrow A_{red} + I_p\\
I_p + (Ac)_{red} &\rightarrow I_{ox} + (Ac)_{ox}.
\end{aligned}$$

According to this I_p formed in the primary reaction is annihilated by reacting with the acceptor, therefore, coupling cannot result in catalysis. Moreover, since there are several successive steps, and since the direct reaction between actor and acceptor is very slow, it follows that the value of F_i cannot be changed by altering the concentration ratio $(Ac/I)_0$. As the function $F_i = f(Ac/I)_0$ in the studies case gives a curve with a saturation value or, at least, a definite run, we must conclude that Manchot's interpretation cannot be maintained in its original form.

However, there is a difference when it is possible for I_p to be reformed to I_{red} on the effect of the acceptor. If this latter reaction is rapid enough, the slight number of I_{red} molecules or ions furnishes the possibility to convert the acceptor in great quantities, *i.e.* coupling changes to catalysis. With this modification Manchot's presumption can well be applied to characterize most of the autoxidation reactions which belong without exception in the category of induced chain reactions.

So far the possibilities leading to the occurrence of coupled reactions were shown, but concerning the intermediates it was only mentioned that

these form either from the actor or inductor, and are more active than the actor. Defining the rate of reaction according to NERNST [8]:

$$\text{rate} = \frac{\text{chemical driving force}}{\text{chemical resistance}}$$

any kind of acceleration can be deduced either from an increase in the driving force or from a decrease in the chemical resistance. Of course, it can be assumed that in addition to the increase of driving force, the resistance decreases. Thus, new ways are opened requiring smaller energy of activation. Changes in chemical driving force as regards oxidation—reduction systems can be directly studied with the aid of oxidation potentials of substances taking part in the reaction. This study is important from several points of view:

a) Generally, it makes possible, the checking of the assumed mechanism thermodynamically

b) It can help to determine the quality of the substance causing the coupling,

c) It may decide whether the reaction between the actor and the inductor could at all lead to the formation of an intermediate more effective than the actor. The increase of the reaction rate owing to the decrease of chemical resistance means that a new way is oponed for the reaction, therefore, a kinetical check is required instead of energetical considerations.

The thermodynamic analysis will be illustrated by the example of the above mentioned system Cr(VI)—As(III)—Mn(II). Since the end product of the reduction of chromate is chromium(III), thus in this system one has to consider the potentials of the couples: Cr(VI)/Cr(V), Cr(VI)/Cr(III), Cr(V)/Cr(IV), Cr(V)/Cr(III) and Cr(IV)/Cr(III), while in the system As(III)/As(V) those of As(V)/As(IV), As(V)/As(III), and As(IV)/As(III). In the case of manganese, since manganese dioxide as the end product forms by the disproportionation.

$$2\,\text{Mn(III)} \rightleftharpoons \text{Mn(IV)} + \text{Mn(II)}\,,$$

only the oxidation potential Mn(III)/Mn(II) has to be considered. Some of the desired potential values are directly determined [9], others are estimated with the aid of the function $E_i^0 = f(\Sigma n_i)$, [10]. In case of As(IV) estimations were based on the reactivity found empirically [4]. On the basis of the potential diagram (Fig. 1) it can be stated that in the primary reaction chromate is reduced by arsenous acid in a 2-equivalent step. Namely, if the oxidation should take place in a 1-equivalent step, then of the effect of the electron transfer Cr(VI)/Cr(V) (with +0.6 V potential) a system As(IV)/As(III) with + 0.77 potential would form, this being thermodinamically impossible. Since the potential of the Mn(III)/Mn(II) couple is +1.51, from among potentials $E_{3/5}$ and $E_{3/4}$ which are high enough for the oxidation of manganese(II) ions,

the first must be left out of consideration, and, therefore, it can be said that Cr(IV)-ions are the coupling intermediates.

LUTHER and RUTTER [11] have reported that the quality (the oxidation number) of coupling intermediates can also be determined by knowing the limiting values of the induction factor. If a and ω mean the oxidation number

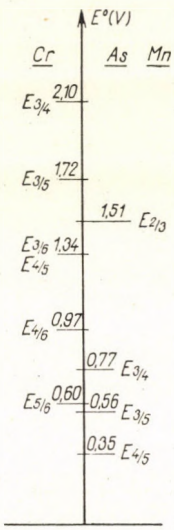


Fig. 1

of the actor before and after the reaction, and x is the oxidation number of the coupling intermediate, and CI designates the limiting value of the induction factor, further, it can be written as:

$$CI = \frac{x - \omega}{a - x} \quad \text{from this} \quad x = \frac{\mathrm{CI} \cdot a + \omega}{1 + CI}.$$

In case of the above system, since $a = 6$, $\omega = 3$ and $\mathrm{CI} = 0.5$

$$x = \frac{0.5 \cdot 6 + 3}{1 + 0.5} = \frac{6}{1.5} = 4,$$

i.e. we have the same result as when taking the potential values into consideration.

On assuming that Manchot's interpretation is correct, according to which the inducing arsenic(III)-ions will be oxidized to an inductor-peroxide (primary oxide) and when the above conditions are fulfilled, moreover m and n mean the oxidation number of the inductor before and after the reaction,

and y the oxidation number of the inductor peroxide, since $(y—n)$ equivalents are consumed for the oxidation of the acceptor, we can write:

$$CI = \frac{y - n}{n - m} \quad \text{from this} \quad y = n + CI(n - m).$$

Since $CI = 0.5$, $m = 3$ $n = 5$, $y = 5 + 0.5\,(5—3) = 6$.

In view of these an inductor-peroxide had to be assumed in which the oxidation number of arsenic would be $+6$, this contradicting experience.

2. Induced chain reactions

Induced chain reactions occur when the very slow reaction between acceptor and actor is catalysed by the inductor. Since the inductor reacts also with the actor, so the catalyst is consumed to different extents. Schematically, on assuming that the actor is an oxidizing agent and it is reduced through steps $A_{cx} \rightarrow A_1 \rightarrow A_{red}$ and the acceptor is oxidized through the steps $(Ac)_{r\,d} \rightarrow (Ac)_1 \rightarrow (Ac)_{cx}$ it can be written:

$$A_{ox} + I_{red} \rightarrow A_1 + I_{ox} \tag{4}$$
$$A_1 + I_{red} \rightarrow A_{red} + I_{ox} \tag{5}$$
$$A_1 + (Ac)_{red} \rightarrow A_{red} + (Ac)_1 \tag{6}$$
$$(Ac)_1 + I_{ox} \rightarrow (Ac)_{ox} + I_{red}. \tag{7}$$

The above scheme represents a closed-chain reaction, showing that in case of any great concentration $(Ac)_{r\,d}$, if it is fulfilled the chain carrier A_1 reacts only with $(Ac)_{red}$, F_i never reaches a limiting value, *i.e.* the function $F_i = (f(Ac/I)_p$ furnishes an exponential curve.

If the concentration of $(Ac)_{red}$ is great enough, the competitive reaction (5) is practically negligible, thus in the overall equation of the induced reaction, composed of steps (4), (6) and (7): $A_{cx} + (Ac)_{red} \rightarrow A_{red} + (Ac)_{cx}$, only the acceptor and the actor take part, in contrast to coupled reactions, in the overall equation of which the inductor is also included. This fact is often mentioned as a characteristic difference between the two types of reactions [4]. The stressing of this point, however, is correct only when $w_6 \gg w_5$, *i.e.* it is valid only in a special case.

From the given scheme it becomes clear that the extent of the induced change, F_i depends on the rate ratio of competitive steps (5), (6), and (7). Thus, any factor influencing these rates will alter the value of the induction factor. According to our experiences, on examining induced reactions by means of simple titrations *e.g.*, the solution containing the actor and the acceptor being titrated with the inductor, the rate of titration, the dilution

of the solution, the stirring rate, the temperature, the hydrogen ion concentration, addition of apparently indifferent substances — all these conditions considerably influence the induction factor.

The main, so far scarcely stressed characteristic of induced reactions of this type is that the extent of the induced change greatly decreases and mostly ceases in the presence of substances leading to the annihilation of chain carriers.

Since the concentration of the chain carriers is generally small, the suppressors of the induced chain reactions can exert a considerable effect already in small amounts. The effect is particularly enormous when the suppressor is acting reversibly.

From what has been so far mentioned, it is clear that on the basis of the magnitude of the induction factor and the shape of the plot of the function $F_i = f(Ac/I)_0$, it is not possible to classify correctly the induced reactions. The described reaction scheme clearly shows that in case of coupled reactions an open-chain, and in case of induced chain reactions a closed-chain reaction forms. These limiting cases, however, are quite rare, the transitory types of reactions are more frequent. Therefore, to characterize the induced reactions, a simplified general scheme is given, from which, depending on the rate of the individual steps, the limiting cases and even the transitory types can be derived.

Assuming that the actor forms its stable end product through steps $A_{ox} \rightarrow A_1 \rightarrow A_{red}$, while the acceptor is oxidized according to $(Ac)_{red} \rightarrow \rightarrow (Ac)_1, \rightarrow (Ac)_{ox}$ and for the sake of simplicity, assuming that the inductor converts directly into end product according to $I_{red} \rightleftarrows I_{ox}$, in a reversible reaction, we can write:

$$A_{ox} + I_{red} \rightarrow A_1 + I_{ox} \quad (4)$$

$$A_1 + I_{red} \rightarrow A_{red} + I_{ox} \quad (5)$$

$$A_1 + (Ac) \rightarrow A_{red} + (Ac)_1 \quad (6)$$

$$(Ac)_1 + I_{ox} \rightarrow (Ac)_{ox} + I_{red} \quad (7)$$

$$(Ac)_1 + A_{ox} \rightarrow (Ac)_{ox} + A_1 \quad (8)$$

$$(Ac)_1 + A_1 \rightarrow (Ac)_{ox} + A_{red}. \quad (9)$$

According to this scheme, if the rate of reactions (7) and (8) is very slow, steps (4), (5), (6) and (9) form an open-chain reaction, *i.e.* a typical coupled reaction is produced in which the coupling is made by chain carrier A_1. The value of F_i depends on the rate of competitive steps (5), (6) and (9). With increasing concentration of $(Ac)_{red}$ steps (6) and (9) become more predominant and from a sufficiently great concentration of A_1, will react exclusively with (6) and (9), and thus, F_i reaches its limiting value. When the rate constants of reactions (5) and (6), $k_5 \gg k_6$ and the rate of reactions (7) and (8), w_7 and

w_8 are low, the tendency of F_i to reach a limiting value, owing to the considerable competition of reaction (6), cannot be proved experimentally, consequently the shape of function F_i, as given earlier, refers to an induced chain reaction.

If w_8 or w_7 or both are sufficiently great and k_5 is low or at least $k_5 \leq k_6$, then a typical induced chain reaction takes place. In this case F_i cannot reach a limiting value even in the presence of a very large concentration $(Ac)_{red}$. But if $k_5 \gg k_6$ and w_8 and w_7 are not too large, it may occur that the function $F_i = f(Ac/I)_0$ gives a curve of saturation character. Obviously, in this case the value of F_i will be low, in general, less than unit, even with high concentrations of the acceptor. Then, although the induced reaction belongs to the closed-chain type, on the basis of earlier classifications it should be considered a coupled reaction. The induced reaction in the system H_2O_2—$-H_2S_2O_8$ [14] is a good example for this.

The briefly mentioned examples illustrate the peculiarities of induced reactions, namely that a substance scarcely oxidizable at a low rate, can be oxidized when a simultaneous reduction occurs and a slow reduction process can be accelerated by a simultaneous oxidation reaction. These strange reactions can occur because they furnish intermediates having peculiar properties, such as chromium(IV)-ions in the system As(III)—Mn(II)—Cr(VI); HO_2 and SO_4^- radicals in the system H_2O_2—$H_2S_2O_8$—$Ce(SO_4)_2$, etc. Therefore, it would be interesting to establish the conditions which make the production of these intermediates possible, in connection with an induced reaction. It can generally be stated that the occurrence of these intermediates can be expected in every case when different numbers of electrons are required in the couples formed by the stable oxidation states of the substances taking part in the induced reaction. This can be found in the system As(III)—$-$Mn(II)—Cr(VI) built up from the couples Cr(VI)—Cr(III), As(V)—As(III) and Mn(III)—Mn(II) in which 3, 2 and 1 electron transfers are involved.

This statement can easily be understood on considering the principle of equivalent change recognized by SCHAFFER [12]. According to this principle, those oxidation-reduction processes are fast, in which the numbers of electrons required by the partners are equal. *E.g.* a 2-equivalent oxidant rapidly reacts with a 2-equivalent reductant, and the reaction will in general, be slow, if the reducing partner is a 1-equivalent reagent or vice versa. The kinetical background of this principle is clear. Namely, the reaction between 2- and 1-equivalent partners requires a trimolecular collision, which is far less probable. If this reaction, however, takes place in bimolecular steps, a considerably greater energy of activation will be required, since an unstable intermediate forms in the reaction. Therefore, one can say that an induced reaction may occur in such cases when reagents of different equivalents are made to react and the competing reaction of

the acceptor is favoured, on the one hand, by the relative slowness of the primary step, and on the other, hand, by the formation of unstable intermediates during the reaction.

From the afore-mentioned it is clear that the individual reaction kinetical steps play a decisive role in induced reactions. In both limiting cases (coupled and induced chain reactions) during the primary reaction chain carriers form which strongly influence the rate of the induced reaction. Therefore, it is worth while dealing with the relations between chemical induction and catalysis.

Considering the classical definition of catalysis, this latter and chemical induction should be distinguished from each other. Namely, while a catalyst remains unchanged after the chemical change an inductor undergoes changes which may sometimes be described stoichiometrically (in case of typical coupled reactions), though sometimes they can be hardly tested.

On defining catalysis more in keeping with the present knowledge, we can speak of catalysis in any case when chain starting free atoms, radicals or radical ions are somehow introduced into the reacting system. During chemical induction just this happens in the primary reaction when by the action of the inductor intermediates are formed which start shorter or longer chains. Considering this aspect of the problem it appears that there is no decisive difference between catalysis and chemical induction. We can perhaps say that induction is a catalysis in which the catalyst is partly consumed. Obviously, even the open chain induced reactions have their proper place (coupled reactions) since in them the "catalyst" (= inductor) undergoes a stoichiometrical change, the chain being of unit length. Experimental data have proved in a convincing way that the transition between the two limiting cases, open and closed chain reactions, is continuous, therefore, coupled reactions can be regarded as limiting cases of catalysis. It could be mentioned, that the continuous transition between the strictly considered catalysis and the coupled reactions appears not only when comparing different systems, but it can be well observed in the same system on correspondingly changing the experimental conditions. In this respect we may refer to the reaction between hydrogen iodide and chromate ions induced by the reaction between iron(II) and chromate ions [13]. Namely in this case, if we work with dilute solutions at low acid concentrations (0.001 *N*), a coupled induced reaction takes place. Accordingly, iodine will be liberated only until iron(II)-ions are present in the solution. Increasing the concentration of the reaction partners and of the hydrogen ions, the rate of reaction increases to an extent that as a result, the reduction of chromate ions by hydrogen iodide becomes instantaneous, even it the presence of very few iron(II) ions. At the end of the reaction, iron(II) ions can be recovered, *i.e.* the reaction, taking place under the former conditions as coupled reaction, is now transformed into catalysis

(induced chain reaction). Under such experimental conditions ferric ions are equivalent to ferrous ions in respect of acceleration.

The author wishes to express his sincere thanks to Professor Z. G. SZABÓ for valuable discussions on this subject.

SUMMARY

Earlier interpretations of induced reactions were too static to truly depict this dynamic phenomenon. It is more correct to consider induced reactions as chain reactions. In this case coupled reactions are regarded as limiting cases (with chains of unit length), as well as induced chain reactions (longer or infinitely long chains) and the more frequent types of transitory reactions are not treated as exceptions.

LITERATURE

1. KESSLER, F.: Pogg. Ann. **195,** 218 (1863).
2. LUTHER, R., SCHILOW, N.: Z. phys. Chem. **46,** 777 (1903).
3. MANCHOT, W.: Ann. **325,** 93 (1902);
   ZIMMERMANN, C.: Ann. **213,** 312 (1882).
4. MEDALIA, A. I.: Anal. Chem. **27,** 1678 (1955).
5. LANG, R., ZWERINA, J.: Z. anorg. allgem. Chem. **170,** 389 (1928).
6. CSÁNYI, L. J., SZABÓ, M.: Talanta **1,** 359 (1958).
7. CSÁNYI, L. J., SOLYMOSI, F.: Acta Chim. Hung. **15,** 231 (1958).
8. NERNST, W.: Theoretische Chemie, 4 Aufl. (Stuttgart) 1903. 656 pp.
9. LATIMER, W. M.: The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions. 2nd Edition (Prentice-Hall Inc., New York) 1952.
10. CSÁNYI, L. J.: J. Chem. Educ. **37,** 147 (1960).
11. LUTHER, R., RUTTER, TH. F.: Z. anorg. allgem. Chem. **54,** 1 (1920).
12. SHAFFER, P. A.: J. Am. Chem. Soc. **55,** 2169 (1933); J. Phys. Chem. **40,** 1021 (1936); Cold Spring Harbor Symposia Quant Biol. **1,** 50 (1939);
    REMICK, A. E.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 94 (1947);
    WESTHEIMER, F.: The Mechanism of Enzyme Action (John Hopkins Univ. Press, Baltimore, Md.) 1954.
13. SCHÖNBEIN, C. P.: J. Prakt. Chem. **75,** 109 (1858).
14. CSÁNYI, L. J., BÁTYAI, J., SOLYMOSI, F.: Z. analyt. Chem. **195,** 9 (1963).

Über einige Probleme der chemischen Induktion

L. J. CSÁNYI

Zusammenfassung. Die früheren Erklärungen der induzierten Reaktionen waren zu statisch, um diese dynamische Erscheinung reell zu beschreiben. Es ist besser, die induzierte Reaktionen als Kettenreaktionen zu betrachten. In diesem Fall sind die gekoppelten Reaktionen als Grenzfälle (mit Kettenlängen gleich 1) bzw. als induzierte Kettenreaktionen (mit langen oder unendlich langen Ketten) anzusehen, wobei die öfters vorkommenden Typen von Übergangsreaktionen nicht als Ausnahmsfälle zu behandeln sind.

О нескольких проблемах химической индукции

Л. И. ЧАНИ

Резюме, Прежние объяснения индуцированных реакций были слишком статическими и поэтому не отражали действительной картины этого динамического явления. Гораздо более правильно, если индуцированные реакции считаем цепными реакциями. В этом случае сопряженные реакции должны рассматриваться в качестве предельных случаев (с единичной длиной цеьи) или в качестве индуцированных цепных реакций (с очень длинной или бесконечно длинной цепью), а более частые типы переходных реакций не должны считаться исключениями.

Dr. László J. CSÁNYI; Szeged, Beloiannisz tér 7.

KINETIC STUDY OF THE CHAIN PHOTOLYSIS OF HYDROGEN PEROXIDE

S. S. MUHAMMAD and T. NAVANEETH RAO

(Chemistry Department, Osmania University. Hyderabad, India)

Received September 4, 1962

Introduction

The observation that a solution of hydrogen peroxide is sensitive to ultraviolet light was already made as early as 1902. But the more important fact that the quantum yield of this photochemical decomposition is inversely proportional to the square root of absorbed intensity, was only established three decades later, by ALLMAND and STYLE [2] in London, and QURESHI and RAHMAN [3] in Hyderabad. Though this square root correlation pointed to the chain character of the photolysis of hydrogen peroxide, this view was put forward by HABER and WILLSTÄTTER [4], and HABER and WEISS [5], to explain the decomposition of hydrogen peroxide catalysed by ferric and ferrous ions. Since then, several workers [6] collected data to support this theory. Amongst these, LEA [7] of Cambridge University, deserves to be mentioned specially. He subjected the Haber—Weiss mechanism to a thorough examination. Using the sector technique, he succeeded in establishing the existence of chain carriers in irradiated hydrogen peroxide solution. Later, DAINTON [8] and BAXENDALE [9] in the U.K. and SCHUMB and SATTERFIELD [11] in the U.S.A. carried out extensive work on several aspects of this reaction. The present investigation was begun in July 1954, before some of the foregoing investigations were published. The object of same was to substantiate and extend the findings of LEA, not using, however, his sector technique but the ordinary photochemical method. Hence, this investigation comprises a detailed study of the kinetics of the chain photolysis of hydrogen peroxide, using three types of measurements, — photometry, permanganometry and gasometry. Further, it contains a study of the inhibition caused by acids and of catalysis by the cupric ions of the photolysis of hydrogen peroxide, as these throw light on some important aspects of this chain reaction.

Experimental

Apparatus and equipment

The lamp used was a horizontal type Hanovia mercury vapour lamp, working at 230 volts from a stabilized a. c. supply, the stabilizer being Hanovia Slough, u. v. s. 500, model LXI. The lamp was placed inside a wooden box with an asbestos lining. A small electric fan placed inside, served to ventilate the box. The light of the lamp emerged through an opening

in the side of the box, provided with a diaphragm. It was then converted into a parallel beam by a system of quartz lenses, before it entered the reaction vessel.

The intensity of the light falling on the reaction vessel was reduced by interposing wire gauge of different mesh. In each case the intensity was measured by the uranyl oxalate actinometer. In this way, five different intensity conditions were obtained, their relative values being 1, 1.5, 2.0, 3.0 and 6.3. In subsequent treatment, these will be designated as I_1, I_2, I_3, I_4 and I_5 The lowest of these (*i.e.* I_1) had an intensity of $1.91 \cdot 10^{16}$ quanta sec^{-1}, while the highest (*i.e.* I_5) had $12.03 \cdot 10^{16}$ quanta sec^{-1}.

The essential parts of the irradiation apparatus are shown in Fig. 1. T is a small rectangular bath, having two quartz windows p_1 and p_2 on opposite sides. Water was circulated into

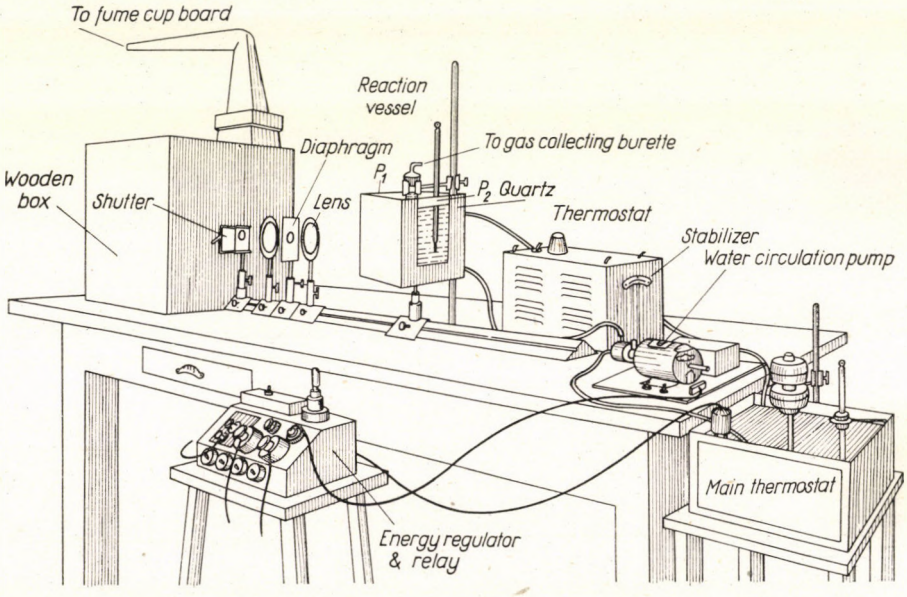


Fig. 1

this bath by means of a circulation pump from a main thermostat which was placed at a distance from the optical bench. An opening at the top of the quartz thermostat allowed the water to flow back into the main thermostat. The temperature of the latter was kept constant by means of a Sunvic energy regulator and Sunvic relay. The temperature of the quartz thermostat remained constant within $\pm 0.02°$ C.

For lower temperatures, the heater was switched off and ice cold water was circulated in a lead coil placed in the main thermostat till the desired temperature was obtained. Then this water was circulated in the quartz thermostat. By this means, the temperature of the latter could be maintained within $\pm 0.1°$ C.

The recording of time was done with a Heuerstop watch, reading up to 0.1 second.

The reaction vessels consisted of large quartz test tubes with ground glass joints and outlet tubes. Their capacity was 50 to 75 ml with an internal diameter of 2 cm and wall thickness of 2 mm. The reaction vessels were cleaned 3 or 4 times with nitric acid, of analytical grade, in view of the observations of SCHUMB [10] and DAINTON [8] about the unsuitability of chromic acid-sulphuric acid mixtures for this purpose. After this cleaning, the vessels were thoroughly steamed and given several washes with purified water.

The photometric measurements were carried out with a Unicam spectrophotometer, model Sp 500, in combination with a hydrogen lamp operated from a stabilized power pack. The cells were of fused silica with 1 cm optical path.

In permanganometry, an automatic burette graduated to 0.01 ml was used.

The gas collecting apparatus was a semi-micro-gas burette with a maximum capacity of 4 ml and with gradations to the second decimal. The burette had a levelling device filled with water, which was previously saturated with oxygen. The reaction vessel was attached to the gas burette through a ground glass joint and glass tube. Several comparative observations showed that the deviation between permanganometry and gasometry did not exceed 5%. Hence, the gasometric method is suitable for the study of H_2O_2-decomposition. In the case of acid inhibited and cupric ion catalysed reaction, this method appeared to be the more convenient.

Reagents and materials

To get samples of hydrogen peroxide capable of giving reproducible results, the only satisfactory procedure was its double distillation under reduced pressure in an all-glass apparatus having ungreased joints. This gave a dilute solution which was evaporated at 30° C under reduced pressure. The concentrated solution so obtained was stored in a clean quartz bottle and was diluted, when required, with purified water, which was prepared according to Dainton's method.

Hydrogen peroxide obtained by the above procedure had a concentration of 30 per cent and on Pulfrich refractometer showed a refractive index of 1.3515 at 30° C in sodium light. Absorption measurements at 2537 A gave an extinction coefficient of 17.0 $mole^{-1} \cdot cm^{-1}$ at 30° C.

Kinetic measurements

In a typical experiment, a quartz thermostat was allowed to attain a desired temperature and the reaction vessel containing a known amount of hydrogen peroxide was placed therein. The shutter was kept closed and lamp and lenses were cleaned with a cloth. The lamp was then switched on and was allowed to burn fifteen minutes for steady illumination. Thereafter, the solution was exposed and at desired interval, a definite volume of H_2O_2 solution was withdrawn with a quartz pipette.

In photometry, 1 ml of the withdrawn solution was added to 10 ml of acidified titanium sulphate solution, containing 0.0048 g of titanium per liter of 1.0 *N* sulphuric acid. The optical density of the resulting yellow coloured complex was measured at 4300 A.

In permanganometry, the withdrawn solution was poured into dilute sulphuric acid, and was titrated against standard $KMnO_4$ solution, at a distance from the optical bench in the light of a small yellow lamp. In gasometry the volume of collected oxygen was recorded.

After the end of a necessary period of illumination and completing a run, the reaction vessel was thoroughly cleaned and used for another run.

Analysis of results

Since the photolysis of H_2O_2 depends on the $1^1/_2$ exponent of its concentration, the rate equation is

$$\frac{-d\,H_2O_2}{dt} = k\,(H_2O_2)^{3/2} \tag{1}$$

$$= k \cdot H_2O_2 \cdot (H_2O_2)^{1/2}$$

$$\frac{-d\,H_2O_2}{dt} \cdot \frac{1}{H_2O_2} = k \cdot (H_2O_2)^{1/2}$$

$$\frac{-d \log H_2O_2}{dt} = k\,(H_2O_2)^{1/2}$$

$$k = \left(\frac{-d \log H_2O_2}{dt}\right) \cdot \frac{1}{(H_2O_2)^{1/2}}, \tag{2}$$

when log H_2O_2 is plotted against time, a straight line is obtained, the slope of which divided by square root of H_2O_2 concentration gives the rate constant.

In photometry, the observed optical density gives a direct measure of the concentration of H_2O_2 and the plot of log optical density (D) against time (t) is a straight line, and the relative rate constant

$$k_D = \frac{d \log D}{dt} \cdot \frac{1}{(H_2O_2)^{1/2}} \cdot \tag{3}$$

In permanganometry, the titre value T is proportional to the active mass of undecomposed H_2O_2 and the relative rate constant

$$k_T = \frac{d \log T}{dt} \cdot \frac{1}{(H_2O_2)^{1/2}} \cdot \tag{4}$$

In gasometry, the volume of collected oxygen, v represents the amount of H_2O_2 decomposed. The final volume v_∞ was calculated from the known initial concentration of H_2O_2 by stoichiometric equation. Now the term $v_\infty - v$ corresponds to the amount of H_2O_2 undecomposed. Hence, the relative rate constant

$$k_g = \frac{d \log (v - v)}{dt} \cdot \frac{1}{(H_2O_2)^{1/2}} \cdot \tag{5}$$

In the above equations, (H_2O_2) refers to its initial concentration in moles per lit.

In calculating the absolute rates, the molar concentrations have to be known. Thus, in photometry the observed optical density was converted into molar concentrations of H_2O_2 with the aid of Beer's law graph, from which the amount decomposed, $-dc$ was obtained. In permanganometry and gasometry the relations

$$-dc = (T \cdot 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$
$$-dc = (7.422\, v) \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

gave the absolute amounts decomposed. The value of dc as obtained above and the initial concentration of H_2O_2 C, give the absolute rate constant:

$$k = \left(\frac{-d\, H_2O_2}{dt}\right) \cdot \frac{1}{(H_2O_2)^{3/2}} = \frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{c^{3/2}} \cdot \tag{6}$$

The units of this constant are lit.$^{1/2}$ moles$^{-1/2}$ · sec^{-1}.

Thermal decomposition

According to SATTERFIELD [11] thermal decomposition of H_2O_2 vapour has the same mechanism as photolysis. But HOLMES and BANFIELD [12] think that this holds also for aqueous solutions, whereby DAINTON and ROWBOTTOM used the following correction:

$$(\text{Rate})_{\text{photo}} = \{(\text{Rate})^2_{\text{total}} - (\text{Rate})^2_{\text{therm}}\}^{1/2}.$$

However, the difference in thermal and photochemical decomposition is clearly brought out by the demonstration of STONE and TAYLOR [13], that carbon monoxide would not react with H_2O_2 vapour at 100° C, even though heterogeneous decomposition occurred. But when the system is illuminated by ultraviolet light, carbon monoxide reacts avidly, due to the photodissociation of H_2O_2 into hydroxyl radicals. This shows that thermal dissociation of H_2O_2 cannot occur at 100° C and a pathway for thermal homogeneous decomposition of H_2O_2 at low temperatures is absent. WITHTAKER and DREW [14] also found that thermal decomposition of 100% H_2O_2 is a zero order reaction and takes place primarily by a heterogeneous mechanism. Further, blank experiments conducted by us showed that dilute solutions of H_2O_2 were perfectly stable in the dark at temperatures below 40° C. Therefore no correction for dark reaction was considered necessary.

II. Photolysis in neutral solution

Effect of concentration of H_2O_2

Solutions of three different concentrations (0.48, 0.64 and 0.80 *M*) at intensity I_5 and temperature 30° C were exposed and optical densities of same were measured at different time intervals. For each concentration, the log D—time curve was a straight line (Fig. 2*a*) and the slope of this divided by the square root of the initial concentration of H_2O_2 gave the values, 3.88, 3.75 and 3.50 $\times$ 10^{-5} min^{-1}, thus proving the validity of equation (3).

The above procedure with 0.04, 0.10 and 0.20 *M* solutions of H O at intensity I_3 and temperature 30° C and followed by permanganometry yielded log T-time curves (Fig. 2*b*) the slopes of which divided by $(H_2O_2)^{1/2}$ gave the values 2.22, 1.79 and 1.99$\times 10^{-3}$ min^{-1} in agreement with equation (4).

In gasometry, solutions of H_2O_2 had the strengths 0.025, 0.04 and 0.06 *M*, the intensity and temperature being I_3 and 30° C. Here the slopes of the log (v_∞ v) time curves (Fig. 2*c*) divided by $(H_2O_2)^{1/2}$ had the values 1.84, 1.67, and 1.91 $\cdot$ 10^{-3}, quite in accordance with equ. (5).

Calculation of absolute rate constants at I_3 and 30° C by permanganometry gave the values 7.38, 6.65 and 7.12 $\times$ 10^{-7} $lit^{1/2}$. $mole^{-1/2}$. min^{-1},

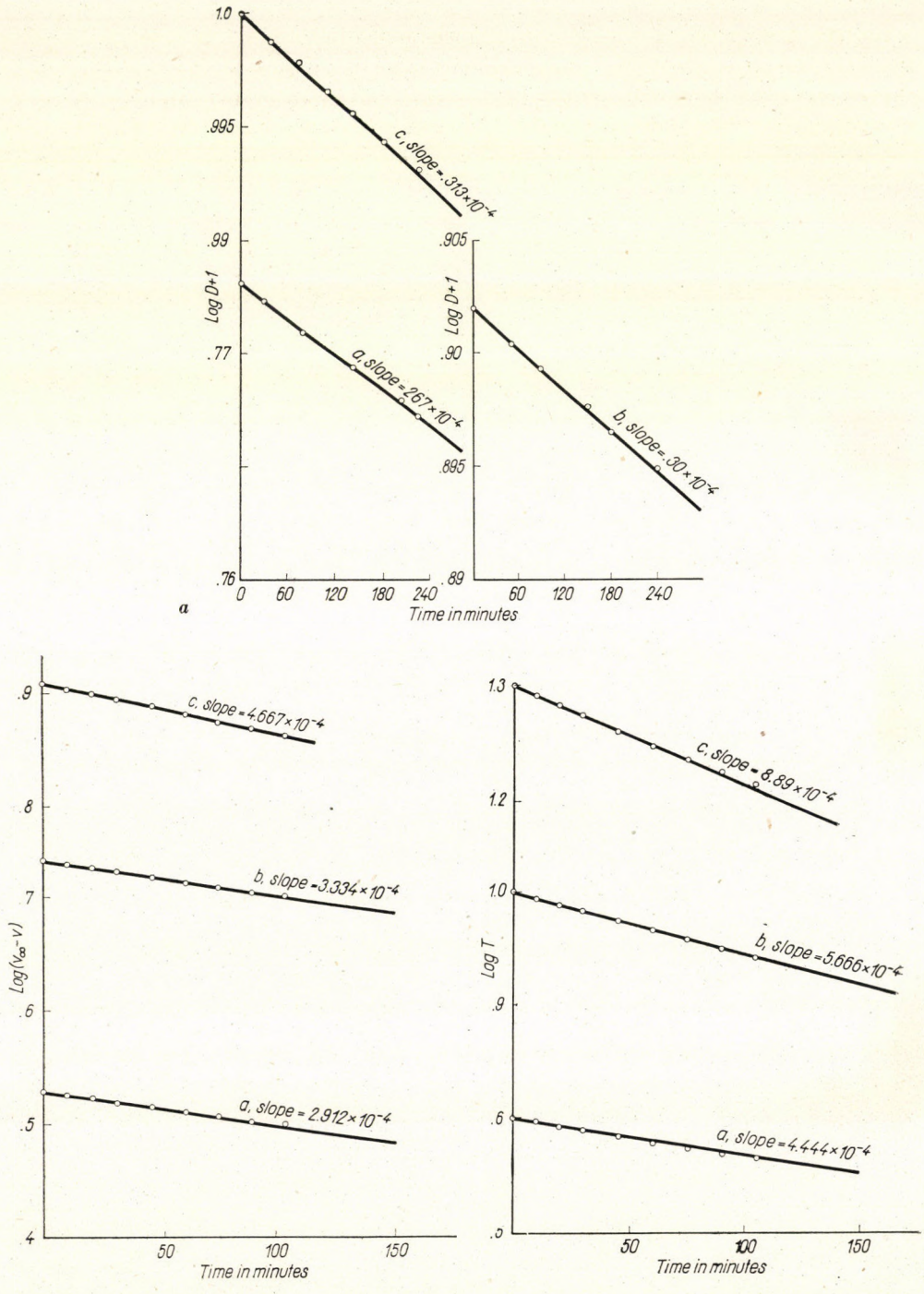

1.0
.995
.99
.77
.76
Log D+1
c, slope = .313×10⁻⁴
a, slope = 2.67×10⁻⁴
0 60 120 180 240
Time in minutes
.905
.90
.895
.89
b, slope = .30×10⁻⁴
60 120 180 240
a
.9
.8
.7
.6
.5
.4
Log(V∞-v)
c, slope = 4.667×10⁻⁴
b, slope = 3.334×10⁻⁴
a, slope = 2.912×10⁻⁴
50 100 150
Time in minutes
b
1.3
1.2
1.0
.9
.6
.0
Log T
c, slope = 8.89×10⁻⁴
b, slope = 5.666×10⁻⁴
a, slope = 4.444×10⁻⁴
50 100 150
Time in minutes
c

Fig. 2

while the gasometric data gave the figures 6.64, 6.16 and 7.01 $\times$ 10^{-7} $lit^{1/2} \cdot mole^{-1/2} \cdot min^{-1}$. The good agreement between both sets of constants proved the rate equation (6). The photometric data related to higher intensity I_5 and the constants were 1.27, 1.36 and 1.46 $\times$ 10^{-6} $lit^{1/2} \cdot mole^{-1/2} \cdot min^{-1}$.

Effect of intensity

Hydrogen peroxide solutions of 0.8 *M* strength at 30° C were exposed to insities I_1, I_2, I_3, I_4 and I_5 and its decomposition was followed by photometry.

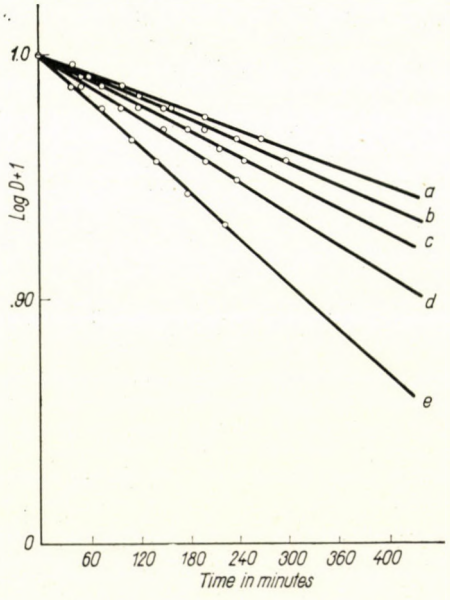


Fig. 3

The log D—time curves at different intensities are shown in Fig. 3. Table I summarises the features of these graphs.

Table I

Incident intensity	Relative value	Slope of log-time curve	Square root of relative intensity	Ratio of slope
I_1	1.0	$0.13 \cdot 10^{-4}$	1.0	1.0
I_2	1.54	0.15	1.24	1.15
I_3	2.08	0.18	1.44	1.38
I_4	3.08	0.22	1.76	1.69
I_5	6.31	0.31	2.51	2.38

Permanganometric and gasometric analysis of data using 0.075 and 0.06 *M* solutions of H_2O_2 yielded the same type of curves, and almost the above ratios of slopes. Therefore, it may be concluded that the rate of photolysis of hydrogen peroxide is proportional to the square root of incident intensity.

Effect of temperature

The effect of temperature was determined at constant intensity I_3. In photometric measurements, solutions of 0.48, 0.64 and 0.80 *M* concentration (C) were exposed for 250 minutes at temperatures 17°, 23°, 30° and 37° C and the change in optical density, D was measured after the said interval. The rate constants were calculated from the equation: $k_D = \Delta D/C^{3/2}$.

In permanganometry, the solutions had the strengths 0.034, 0.050, 0.072 *M* and the exposure was for a duration of one hour. The relative rate constant $k_T = \Delta T/C^{3/2}$, where ΔT was the change in titre value of 0.01 $KMnO_4$. In gasometry, the H_2O_2 was 0.024, 0.042 and 0.060 *M* and exposed for uned hour. The constant was calculated by $k_g = v/C^{3/2}$, where v is the volume of oxygen evolved.

In each case the log of relative constant was plotted against the reciprocal of absolute temperature. The slope of this multiplied by 2.303 × 1.987 yielded the energy of activation, E. Table II contains the so obtained data.

Table II

Temperature	k_D	k_T	k_g
10° C	—	243.7	16.47
17°	$9.58 \cdot 10^{-3}$	311.4	21.17
23°	11.71	389.7	25.95
30°	14.32	492.3	32.84
37°	18.02	608.7	39.06
$E =$	5.53	5.84	5.72 k. cals

The mean activation energy is 5.7 k. cals.

III. Photolysis of H_2O_2 in presence of acid

Effect of acids

In each case 0.5 to 4.00 ml of acid was added to 100 ml of H_2O_2 solution and pH was measured with a glass electrode. 10 ml of this was exposed to light of intensity I_3 at 30° C for one hour and the oxygen evolved was

Table III

Acid	Concentration of H_2O_2, M	PH	Rate of photodecomposition
0.05 N phosphoric acid	0.025	3.6	0.77 of neutral solution
	0.040	3.6	0.80 ,,
	0.060	3.6	0.92 ,,
	0.025	3.0	0.54 of neutral solution
	0.040	2.9	0.56 ,,
	0.060	2.8	0.60 ,,
0.05 N sulphuric acid	0.025	3.6	0.85 of neutral solution
	0.040	3.6	0.88 ,,
	0 060	3.6	0.94 ,,
	0.025	2.9	0.54 of neutral solution
	0.040	2.8	0.61 ,,
	0.060	2.8	0.62 ,,

measured. In Table III the rates of least inhibition and maximum inhibition are shown.

This shows that inhibition does not depend only on pH, but is also determined by the acid applied. Phosphoric acid is a stronger inhibitor than sulphuric acid. Further, the inhibition is less with more concentrated solutions of H_2O_2. But in every case the retardation rends to reach a maximum at high concentration of acid.

Order of the acid-inhibited reaction

To determine the effect of concentration of H_2O_2 on the acid inhibited photodecomposition, mixtures of 100 ml H_2O_2 and 1.5 ml of 0.05 N phosphoric acid were prepared. 10 ml of these were exposed and the oxygen evolved was measured at different intervals. Typical data are given in Table IV for 0.025 M H_2O_2 at intensity I_3 and temperature 30° C.

The plot of log $(v_\infty - v)$ against time is a straight line. Similar plots were obtained for 0.04 and 0.06 M H_2O_2. The slopes of these divided by $[H_2O_2]^{1/2}$ are given in Table V.

This shows that the order of reaction is 3/2 with reference to hydrogen peroxide.

To find out the effect of intensity, 0.025 M hydrogen peroxide containing phosphoric acid as prepared above was exposed to intensity I_4 $(= 1.54\ I_3)$ at 30° C and the plot of log $(v_\infty - v)$ against time was obtained. The slope of this was $2.27 \cdot 10^{-4}$ min^{-1}. This is 1.21 times the slope at intensity I_3

Table IV

Time (mins)	Volume v ml of oxygen	$(v_\infty - v)$	Log $(v_\infty - v)$
0	0	3.37	0.5276
10	0.01	3.36	0.5363
20	0.03	3.34	0.5237
30	0.04	3.33	0.5224
45	0.06	3.31	0.5198
60	0.08	3.29	0.5172
75	0.10	3.27	0.5145
90	0.12	3.25	0.5119
105	0.14	3.23	0.5092
(calculated)	3.37		

Table V

Initial concn. of H_2O_2, M	$\frac{d \log (v_\infty - v)}{dt}$	$\frac{d \log (v_\infty - v)}{dt} \times \frac{1}{(H_2O_2)^{1/2}}$
0.025	$1.866 \cdot 10^{-4}$ min^{-1}	$1.18 \cdot 10^{-3}$
0.040	2.195	1.10
0.060	2.316	0.95

and corresponds to the square root of 1.5. Thus, indicating that the rate of photolysis depends on the square root of incident intensity.

Effect of temperature

To investigate the effect of temperature, mixtures of 100 ml H_2O_2 and 1.5 ml of 0.05 N/l sulphuric acid were used at 30° and 15° C, at intensity I_3.

Table VI

Temperature	Concentration of H_2O_2, M	$\frac{d \log v_\infty - v}{dt}$ min^{-1}	$K = \frac{d \log v_\infty - v}{dt} \times \frac{1}{H_2O_2}$
30° C	0.025	$2.14 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$
	0.040	2.50	1.25
	0.060	2.93	1.20
			Mean $k_{30} = 1.27$
15° C	0.025	1.61	1.02
	0.040	2.11	1.06
	0.060	2.22	1.91
			Mean $k_{15} = 1.0$

In each case 10 ml of the mixture was exposed to light and log $(v_\infty - v)$-time curves were drawn. Table VI shows these data.

$$\text{The activation energy } E' = \frac{\log(k_{30}/k_{15}) \times 2.303 \times 1.987 \times 303.2 \times 2882}{15} =$$

$$= 2.8\,k.\ \text{cals}.$$

IV. Cupric ion catalysed photolysis

Effect of H_2O_2

10 ml of hydrogen peroxide solutions of different strengths and 1 ml of 10^{-5} *M* copper sulphate were transferred into the reaction vessel and exposed to light of intensity I_3 at 30° C for one hour and the volume of oxygen

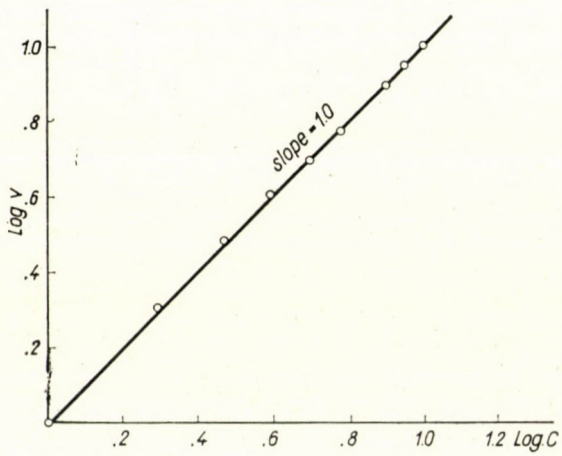


Fig. 4a

evolved was recorded. The initial concentrations of H_2O_2 were converted into relative concentrations 'C' by taking the lowest concentration as unity. Similarly the volumes of oxygen were converted into relative rates '*r*', taking the lowest oxygen volume as unity. Then log C was plotted against log *r* (Fig. 4*a*). A straight line resulted with a slope 1.0, showing first order dependence of rate on the concentration of hydrogen peroxide.

In the second series of experiments, 10 ml of 0.02 *M* H_2O_2 were taken and 1 to 20 ml of 10^{-5} *M* copper sulphate was added. Each time the mixture was exposed to light of intensity I_3 at 30° C for an hour and the oxygen evolved was measured. The amounts of copper added were changed to relative amounts C′, by taking the lowest as unity, and also the volumes of oxygen evolved

were converted into relative rates '*r*'. The plot of log C′ vs log *r* (Fig. 4*b*) yields a slope 0.49, showing that the rate of cupric ion catalysed photolysis depends on the square root of the concentration of cupric ions.

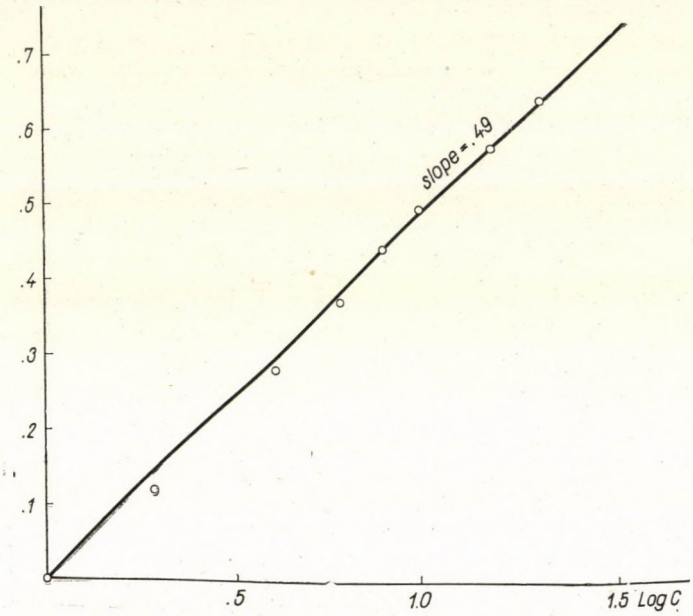


Fig. 4b

Effect of intensity

Solutions containing 10 ml of 0.04 *M* H_2O_2 and 1 ml of 10^{-5} *M* copper sulphate were exposed at the incident intensities, I_1, I_2, I_3, I_4 and I_5, temperature being 30° C. In each case the oxygen evolved was recorded at different intervals and its volume for complete reaction *(i.e.* v_∞) was calculated. At each intensity, the plots of log $(v_\infty - v)$ was calculated. At each intensity, the plots of log $(v_\infty - v)$ against time was obtained. Fig. 5 incorporates these plots and presents its summary.

These shows that the cupric ion catalysed photolysis of hydrogen peroxide depends on the square root of incident intensity.

Effect of temperature

10 ml of H_2O_2 plus 1 ml of 10^{-5} *M*/l copper sulphate was exposed to light of incident intensity I_3 for one hour and the volume of oxygen recorded. Five temperatures, 12, 17, 30 and 37° C were used and at each temperature three concentrations of H_2O_2 *(i.e.* 0.02, 0.03 and 0.6 *M*) were employed. The rate constants were obtained simply by dividing the volumes of oxygen

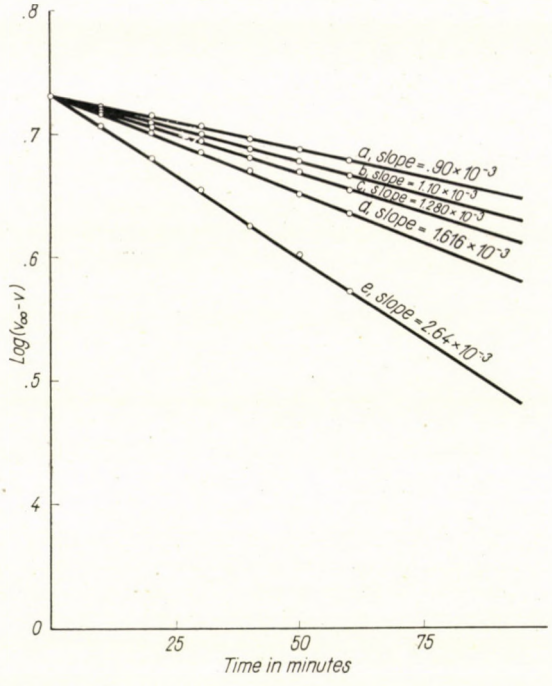


Fig. 5

by the molarity of H_2O_2 and the mean constant (k) for each temperature was derived. The plot of log k—$1/T$ gave a slope of $0.98 \cdot 10^3$, from which the activation energy E'' comes to be 4.5 k. cals.

V. Discussion

Photolysis in neutral solution

The fact that the rate of photolysis of hydrogen peroxide in neutral solution depends on the square root of incident intensity points to a chain mechanism consisting of a chain termination involving the reaction of two free radicals such as HO + OH, HO_2 + HO_2, or HO_2 + OH. These free radicals must have been formed in the early stages of chain initiation and propagation, as was postulated by HABER and WEISS [5]. Hence, we may invoke the same mechanism to explain our experimental results, *viz.*

1. $H_2O_2 + h \rightarrow 2\,OH$
2. $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$
3. $HO_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O + O_2$
4. $OH + OH \rightarrow H_2O_2$
5. $OH + OH \rightarrow H_2O + O_2$
6. $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$
7. $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$.

Step 5 was suggested by BONHOEFFER and PEARSON [15] to account for the products of photolysis, water and oxygen. In the view of ROLLEFSON [16], step 4 is necessary to explain the low quantum yield generally observed. Steps 6 and 7 are also permissible. DAINTON [8] maintains that at high concentration, step 6 is the most likely termination. This leaves step 7 as preferable in dilute solutions. BAXENDALE [9] has also favoured step 7. Therefore in the present discussion we may assume that the chain consists of steps 1, 2, 3 and 7.

The rate of initiation may be expressed in two ways

$$(a) \quad (+d\,\mathrm{OH}/dt) = I_{abs}; \qquad (b) \quad (+d\,\mathrm{OH}/dt) = k \cdot I \ldots \mathrm{H_2O_2}.$$

The first expresses the formation rate of hydroxyl radicals as the number of quanta of absorbed radiation per unit time, I*a*. The second shows that the rate depends on the product of the intensity of the incident radiation and the concentration of hydrogen peroxide. Here k is an apparatus constant depending on the size and shape of the reaction vessel, but independent of temperature. The steady state treatment with steps 1, 2, 3 and 7, gives the rate equation

$$\frac{-d\,\mathrm{H_2O_2}}{dt} = k_0 I_0 \cdot \mathrm{H_2O_2} + k \cdot I_0^{1/2} \cdot (\mathrm{H_2O_2})^{3/2}. \tag{7}$$

At high intensity, the second term may be neglected and the rate equation reduces to

$$\frac{-d\,\mathrm{H_2O_2}}{dt} = k_0 I_0 \cdot \mathrm{H_2O_2}. \tag{8}$$

which confirms Lea's observation that quantum yield is independent of intensity at high intensities. At low intensities (such as below 10^{-7} quanta per sec.), the equation becomes

$$\frac{-d\,\mathrm{H_2O_2}}{dt} = k \cdot I_0^{1/2} \cdot (\mathrm{H_2O_2})^{3/2}. \tag{9}$$

This may also be written as

$$\frac{-d\,\mathrm{H_2O_2}}{dt} = k' \cdot I_{ab}^{1/2} \cdot \mathrm{H_2O_2}. \tag{10}$$

This rate law seems firmly established (17) for the chain photolysis of hydrogen peroxide at low intensities and in dilute solutions. The present results are in line with this, as shown below.

Equation (9) may be written as

$$\frac{-d\log\,\mathrm{H_2O_2}}{dt} = k'' \cdot I_0^{1/2} \cdot (\mathrm{H_2O_2})^{1/2}. \tag{11}$$

The linear character of log H_2O_2-time curves and the agreement in the values of the relative constants $\frac{d \log D/dt}{(H_2O_2)^{1/2}}$ derived from photometric measurements, of $\frac{d \log T/dt}{(H_2O_2)^{1/2}}$ derived from permanganometric titrations and of $\frac{d \log (v - v) dt}{(H_2O_2)^{1/2}}$ derived from gasometry, is sufficient evidence for this. This may be further clarified by the values of the absolute rate constants obtained from the three methods employed in the present study, and given in Table VII.

Table VII

Absolute rate constants at 30° C of photolysis in neutral solutions

Method	Intensity	Initial concn. C of H_2O_2, M	$K = \frac{\Delta C}{\Delta t \cdot C^{3/2}}$ lit. $mol^{-1/2} \cdot sec^{-1}$	Mean K
Photometry	I_5	0.475	$1.274 \cdot 10^{-6}$	$1.36 \cdot 10^{-6}$
		0.640	1.356	
		0.800	1.456	
Permanganometry	I_3	0.04	$7.38 \cdot 10^{-7}$	
		0.10	6.65	$7.05 \cdot 10^{-7}$
		0.20	7.12	
Gasometry	I_3	0.025	$6.64 \cdot 10^{-7}$	
		0.040	6.16	$6.60 \cdot 10^{-7}$
		0.060	7.01	

Since intensity I_5 is the three fold of I_3, the absolute constant from photometry is about 1.7 times larger than the constants obtained from permanganometry and gasometry, confirming the square root dependence on incidence intensity. The latter point is also proved by Fig. 3 and the data of Table I.

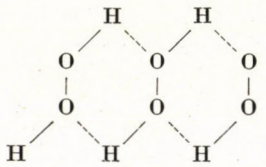
Inhibition by acids

KORNFELD [18] tried to correlate the kinetics of photodecomposition of hydrogen peroxide in neutral and acid solutions by assuming that reaction 3 of Haber—Weiss chain occurred through ion O_2^- formed by the dissociation of hydroperoxyl radical, HO_2.

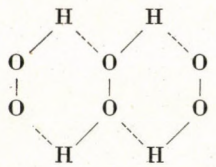
$$HO_2 = H^+ + O_2^-.$$

The rate equation, obtained by KORNFELD on the basis of this assumption, while explaining the experimentally observed dependence of rate on the product of H_2O_2 concentration, and the square root of absorbed intensity, also predicated increase in the quantum yield on the addition of bases, where strong retardation is observed. KORNFELD's view is also unacceptable on account of LEA's observation, that at high intensity the quantum yield is independent of pH between 1 and 6. The recent work of BAXENDALE and WILSON [19] disclosed the important point that in the presence of bases the absorbing species is hydroperoxyl ion, HO_2^-, while in neutral solution and in the presence of acids, the H_2O_2 molecule absorbs. Therefore, the presence of ions HO_2^-, O_2^- is unlikely is neutral or acidic solutions and some other explanation has to be sought for.

The work of MITCHELL and WYNNE—JONES [20] provides evidence for hydrogen bonding in liquid mixtures of water and H_2O_2. LUFT [21] has postulated the formation of such structures as



to explain the features of the molecular spectrum of H_2O_2 in the liquid phase. Besides, HART and MATHESON [22] think that the complex



is an intermediate in the radiolytic decomposition of H_2O_2, while SMITH [23] has advanced the same view in the case of photochemical decomposition. Besides, WYNNE—JONES and co-workers [24], studying the catalytic decomposition of H_2O_2 in presence of iron perchlorate at pH = 2, found evidence for the formation of ferric peroxy complexes of the type

$$[Fe(OH_2)_5, H_2O_2)]^{3+}\ , \qquad [Fe(OH_2)_4, 2\ H_2O_2]^{3+}$$

which then decomposed by the Haber—Weiss mechanism. All these facts bear evidence to the complexing tendency of the hydroperoxyl radical, HO_2. Therefore, we suggest that in the presence of inorganic acids, the HO_2 radicals should undergo complex formation with the hydrogen ions of the acid as well as with the acid anions and the complex so formed would remain fairly

stable. This explains the observation that at equal pH, the retardation is not the same with sulphuric and phosphoric acids. For conveniences sake it may be regarded that HO_2 radicals form complexes with the whole acid molecule.

In view of the above suggestion, the photolysis of H_2O_2 in presence of acids, may take the following course:

1. $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH$
2. $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$
3. $HO_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + O_2 + H_2O$
5. $OH + OH \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2$
8. $HO_2 + A\ (acid) \rightarrow Complex.$

Since hydroperoxyl radicals are being removed as complexes, the chain termination 7 (valid for neutral slution), becomes negligible and step 5 becomes more important.

This mechanism leads to the following rate equation:

$$\frac{+ dO_2}{dt} = k_0 I_0 \cdot H_2O_2 + \frac{(k_0 I_0/k_5)^{1/2} \cdot k_2 (H_2O_2)^{3/2}}{1 + (k_8 A/k_3 H_2O_2)} . \qquad (12)$$

According to this equation, at high intensity, only the first term is important and the rate will be independent of pH, as found by LEA. Hence the retardation will be observed only at low intensities:

$$\frac{+ dO_2}{dt} = \frac{(k_0 I_0/k_5)^{1/2} \cdot k_2 (H_2O_2)^{3/2}}{1 + (k_8 A/k_3 H_2O_2)} . \qquad (13)$$

This shows that the order of acid-inhibited reaction is $1^1/_2$ with respect to hydrogen peroxide (Table V) and the rate of this reaction depends on the square root of incident intensity (p. 22). Further, it shows that the inhibition is less with more concentrated solutions of H_2O_2 (Table III). It also indicates that at high concentrations of acid, the rate tends to reach a minimum, a feature common to many inhibited chain reactions.

In the light of the above arguments, we cannot agree with the view of WINNE—JONES and co-workers [24] that stabilization with acids is due to the precipitation of traces of iron from hydrogen peroxide, as our experimental data clearly show real inhibitions.

Catalysis by cupric ions

The catalyzed decomposition of hydrogen peroxide may easily be explained by adopting the view of BAXENDALE [25] that here an alternation

between the cuprous and cupric state occurs. The following chain mechanism may be assumed for this reaction:

1. $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\,OH$
2. $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2\,H_2O$
9. $HO_2 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} + H^{+} + O_2$
10. $H_2O_2 + Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + OH^{-} + OH$
7. $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$.

The steady state treatment gives the equation:

$$\frac{+\,dO_2}{dt} = 1/2\,kI \cdot HO + \frac{(k_0\,I_0 \cdot k_2 \cdot k_9)^{1/2}}{2k_7} \cdot (Cu^{++})^{1/2} \cdot H_2O_2 \cdot \qquad (14)$$

At low intensities, this becomes

$$\frac{dO_2}{dt} \cong (k_0\,I_0 \cdot k_2 \cdot k_9/2k_7)^{1/2} \cdot (Cu^{2+})^{1/2} \cdot H_2O_2. \qquad (15)$$

The data of Figs. 4 and 5 fully substantiate this law.

Energy relations

According to equation,

$$\frac{-\,d\,H_2O_2}{dt} = (2k_2\,k_3/k_7)^{1/2} \cdot (k_0\,I_0)^{1/2} \cdot (H_2O_2)^{3/2}$$

the overall rate constant

$$k = (2k_2\,k_3/k_7)^{1/2} \cdot (k_0\,I_0)^{3/2} \qquad (16)$$

while the overall activation energy,

$$E = 1/2\,E_2 + 1/2\,E_3 - 1/2\,E_7 \qquad (17)$$

since the intensity term is independent of temperature E_2, E_3, E_7, being the activation energies of the steps 2, 3 and 7 with k_2, k_3 and k_7 the respective constants.

Similarly the proposed equation for acid-inhibited photolysis shows

$$E' = E_2 - 1/2\,E_5 \qquad (18)$$

while the equation for cupric ion catalyzed reaction, gives

$$E'' = 1/2\,E_2 + 1/2\,E_2 - 1/2\,E_7. \qquad (19)$$

Now the experimental values are

$$E = 5.7, \quad E' = 2.8 \text{ and } E'' \text{ a } 4.5 \text{ k. cal.} \tag{20}$$

To make a definite sense out of the relations (17), (18) and (19) and correlate them with the observed values (20), it may be assumed that E_7 and E_5 are nearly equal to zero and are negligible. The activation energies E_7 and E_5 refer to the free radical — free radical reactions: $HO_2 + OH$ and $OH + OH$, which might occur as ternary processes, through the aid of the solvent phase.

The assumption that E_7 and E_5 are equal to zero, leads to the following values:

$$E_2 = 2.8, \quad E_3 = 8.6 \text{ and } E_9 = 6.2. \tag{21}$$

The higher value of E_3 compared to E_9 is in accordance with the observation of BAXENDALE [26] that the reaction

$$9 \cdot Cu^{2+} + HO_2 = Cu^{+} + H^{+} + O_2$$

is much faster than the reaction

$$3. \; H_2O_2 + HO_2 = OH + O_2 + H_2O\,.$$

Besides, the reaction of cupric ions with hydroperoxyl radical is a reduction process and may occur by a consumption of 6.2 k. cals. as was found here.

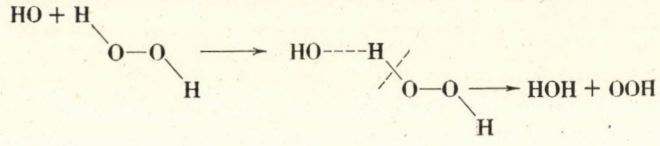
The activation energies E_2 and E_3 imply that the attack of hydroxyl or hydroperoxyl radical on hydrogen peroxide molecule:

$$2. \; OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$$
$$3. \; HO_2 + H_2O_2 = OH + H_2O + O_2$$

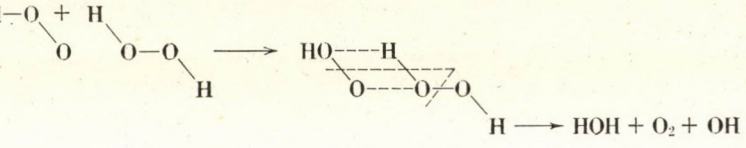
requires absorption of energy. On the other hand, bond energy considerations indicate these reactions should occur with negligible activation. Thus, using the bond energy values (27) in the gaseous state, reactions 2 and 3 will take the following course:

$$2a. \; H_2O_2 = H + HO_2 + 89.5 \text{ k. cals.}$$
$$2b. \; H + OH = H_2O - 110.8 \quad ,,$$
$$2. \; OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O - 29.3 \text{ k. cals.}$$
$$3a. \; H_2O_2 = OH + OH + 50.3 \text{ k.} \quad ,,$$
$$3b. \; HO_2 = H + O_2 + 47.2 \quad ,,$$
$$3c. \; H + OH = H_2O - 110.8 \quad ,,$$
$$3. \; HO_2 + H_2O_2 = OH + O_2 + H_2O - 21.3 \text{ k. cals.}$$

Therefore, steric effects might be operative and steps 2 and 3 might occur in the following way:

2. 

Transition state

3. 

Transition state

From these representations, it is clear why reaction 3 requires higher activation energy than reaction 2.

SUMMARY

The study of the kinetics of photolysis of aqueous hydrogen peroxide, was carried out by three methods — spectrophotometric, permanganometric and gasometric — while the effect of added acids and cupric ions was followed by the gasometric method alone.

The results show that at low intensities the photolysis of H_2O_2 in aqueous solution depends on 1.5 exponent of the concentration of H_2O_2 and on the square root of incident intensity. The activation energy comes to be 5.6 Cal.

The addition of H_2SO_4 or H_3PO_4 causes retardation in the photolysis of H_2O_2 and this retardation reaches a maximum at added acids of large proportions. The rate of acid-inhibited photolysis depends on 1.5 exponent of H_2O_2 concentration and square root of incident intensity.

The cupric-ion-catalysed reaction is a first order relation with respect to H_2O_2 and a half order with respect to Cu^{2+} and depends on the square root of incident intensity with an activation energy of 4.5 Cal.

In the discussion it was shown that the Haber—Weiss mechanism explains the photolysis of H_2O_2 in neutral solutions, while the acid-inhibited and the cupric-ion-catalysed photolysis can be explained by adding suitable steps to this mechanism.

LITERATURE

1. D'Arcy, R. F.: Phil. Mag. VI. **3,** 42 (1902).
2. Allmand, J. A., Style, D. W. G.: J. Chem. Soc. **1930,** 596.
3. Quereshi, M., Rohman, M. K.: J. Phys. Chem. **36,** 664 (1932).
4. Haber, F., Willstätter, W.: Ber. **64,** 2844 (1931).
5. Haber, F., Weiss, J.: Proc. Roy. Soc. **147 A,** 333 (1934).
6. *a.* Kornfeld, G.: Z. Physik. Chem. **B 29,** 205 (1935);
   b. Evans, M. G. and co-workers: Trans. Faraday Soc. **42,** 155, 668, 675 (1946);
   c. Dainton, F. S.: J. Phys. Chem. **52,** 490 (1948);
   d. Volman, D. H.: J. Chem. Phys. **17,** 947 (1949);
   e. Hunt, J. P., Taube, H.: J. Amer. Chem. Soc. **74,** 5999 (1952).
7. Lea, D. E.: Trans. Faraday Soc. **45,** 81 (1949).
8. *a.* Dainton, F. S., Rowbottom, J.: Trans. Faraday Soc. **49,** 1160 (1953).
   b. Dainton, F. S., Hardwick, T.: Trans. Faraday. Soc. **53,** 333 (1957).

9. BAXENDALE, J. H. and co-workers: Trans. Faraday. Soc. **47,** 462, 590 (1951).
10. SCHUMB, W. C., SATTERFIELD, C. N., WENTWORTH, R. L.: Hydrogen Peroxide (Reinhold Publishing Corporation) 525 (1954).
11. *a.* SATTERFIELD, C. N., STEIN, G.: J. Phys. Chem. **61,** 537 (1957);
b. SATTERFIELD, C. N. and co-workers: Ind. Eng. Chem. **43,** 2507 (1951).
12. HOLMES, BANFIELD: Private Communication to F. S. Dainton (see Ref. 8*a*) (1950).
13. STONE, F. S., TAYLOR, H. S.: J. Phys. Chem. **56,** 1339 (1952).
14. WHITTAKER, A. G., DREW, C. M.: J. Phys. Chem. **56,** 382 (1957).
15. BONHOEFFER, K. F., PEARSON, T. G.: Physik. Chem. B. **14,** 1 (1931).
16. ROLLEFSON, G. K.: Ann. Rev. Phys. Chem. **1950,** 295.
17. DAINTON, F. S., ROWBOTTOM, J.: Trans. Faraday Soc. **49,** 1160 (1953).
18. KORNFELD, G.: Z. Physik. Chem. B **29,** 205 (1935).
19. BAXENDALE, J. H., WILSON, J. A.: Trans. Faraday Soc. **53,** 344 (1957).
20. MITCHELL, A. G., WYNNE-JONES, W. F. K.: Trans. Faraday Soc. **51,** 1690 (1955); **52,** 824 (1956).
21. LUFT, N. W.: Discuss. Faraday Soc. **12,** 266 (1952).
22. HART, E. J., MATHESON, M. S.: Discuss. Faraday Soc. **12,** 169 (1952).
23. SMITH, P.: J. Phys. Chem. **62,** 120 (1958).
24. WYNNE-JONES, W. F. K. and co-workers: Trans. Farad. Soc. **55,** 79 (1959).
25. BAXENDALE, J. H.: Advances in Catalysis, Vol. IV. (Academic Press Inc., NewYork) 1952. 31
26. BAXENDALE, J. H., WILSON, J. A.: Trans. Faraday Soc. **53,** 344 (1957).
27. GRAY, P.: Trans. Faraday. Soc. **55,** 408 (1959).

Kinetische Untersuchung der Kettenreaktions-Photolyse des Wasserstoffperoxids

S. S. MUHAMMAD und T. NAVANEETH RAO

Zusammenfassung. Die kinetische Untersuchung der Photolyse von wässerigen Wasserstoffperoxidlösungen wurde durch drei verschiedenen Methoden (Spektrophotometrie, Permanganometrie und Gasometrie) studiert, während die Wirkung von zugefügten Säuren bzw. Kupfer(II)-Ionen nur auf gasometrischem Wege untersucht wurde.

Nach den Ergebnissen ist bei einer niedrigen Intensität die Photolyse des Wasserstoffperoxids in einer wässerigen Lösung mit der 1,5ten Potenz der Wasserstoffperoxidkonzentration und der Quadratwurzel der Intensität des einfallenden Lichtes proportional. Für die Aktivationsenergie ergab sich ein Wert von 5,6 Cal.

Die Zugabe von Schwefelsäure oder Phosphorsäure verzögerte die Photolyse, und der Höchstwert der Retardierung setzte sich auf Hinfügen größerer Mengen von Säuren ein. Die Geschwindigkeit der durch Säure inhibierten Photolyse war gleichfalls mit der 1,5ten Potenz der Wasserstoffkonzentration und der Quadratwurzel der Intensität des einfallenden Lichtes proportional.

Die durch Kupfer(II)-Ionen katalysierte Reaktion erwies sich in Bezug auf Wasserstoffperoxid als Reaktion erster, während in Bezug auf Kupfer(II)-Ionen als Reaktion 0,5tel Ordnung, und war mit der Quadratwurzel der Intensität des einfallenden Lichtes proportional. Ihre Aktivierungsenergie betrug 4,5 Cal.

Aus der Besprechung der Versuchsergebnisse ging hervor, daß die Photolyse des Wasserstoffperoxids in neutralen Lösungen mittels des von Haber und Weiss vorgeschlagenen Mechanismus, während die durch Säuren inhibierte bzw. durch Kupfer(II)-Ionen katalysierte Photolyse auf solche Weise erklärbar sind, daß man den von Haber und Weiss vorgeschlagenen Mechanismus mit geeigneten Zwischenstufen ergänzt.

Изучение кинетики цепного фотолиза перекиси водорода

С. С. МУХАММАД и Т. НАВАНИТ РАО

Резюме. Кинетику фотолиза водных растворов перекиси водорода авторы изучали тремя различными методами (спектрофотометрически, перманганометрическим и газометрическим путем), а влияние добавленных кислот и медных (2) ионов изучали только газометрическим путем.

Согласно полученным результатам при слабой интенсивности фотолиз перекиси водорода в водном растворе пропорционален 1,5-ой степени концентрации перекиси водорода и квадратному корню интенсивности падающего света. Для энергии активации получили величину 5,6 ккал.

Добавление серной или фосфорной кислот замедляло фотолиз, при чем максимум замедления получался при добавлении большого количества кислоты. Скорость торможенного кислотой фотолиза была тоже пропорциональной 1,5-ой степени концентрации перекиси водорода и квадратному корню интенсивности падающего света.

Катализованная медными(2) ионами реакция для перекиси водорода является первостепенной, а для Cu^{2+} половинностепенной и оказывается пропорциональной квадратному корню интенсивности падающего света. Энергия активации равна 4,5 ккал.

Из обсуждения результатов выясняется, что в нейтральных растворах фотолиз перекиси водорода проходит согласно механизму Хабер—Вейса, а фотолиз, торможенный кислотый и катализированный медными(2) ионами, объясним таким образом, что в этот механизм необходимо включить еще соответствующие ступени.

Dr. S. S. Muhammad
Dr. T. Navaneeth Rao
Chemistry Dep., Osmania University, Hyderabad, India

ZUR SCHREIBWEISE DER ORGANISCH-CHEMISCHEN STRUKTURFORMELN

A. MÜLLER und A. MESSMER

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös-Universität Budapest, und Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 16. Januar 1962

Die organische Chemie verdankt ihren raschen Ausbau in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zweifellos nicht zuletzt der glücklich getroffenen Ausgestaltung einer besonders leistungsfähigen Symbolik. Die Zeichensprache der klassischen Strukturtheorie erwuchs bekanntlich aus dem hypothetischen Begriff der Wertigkeit der Elemente. Sie beschrieb die molekularen Atomsysteme durch die bildliche Festlegung der gegenseitigen Wechselbeziehungen der einander räumlich unmittelbar benachbarten Atome des Moleküls mit jeweils zwischen zwei Atomsymbolen angebrachten Couperschen Bindestrichen. Der Bindestrich diente also hier als Zeichen gegenseitiger Absättigung je einer der Wertigkeitseinheiten der so miteinander verbundenen Atome.

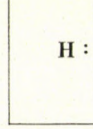
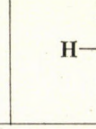
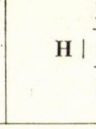
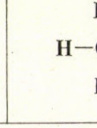
Lewis[1]	Robinson[2]	Baumgarten[3]	Eistert[4]
			
			

Abb. 1

Das Heranreifen der Atomphysik ersetzte dann die »klassischen« Strukturformeln allmählich mit den »Elektronenformeln« der Oktett-Theorie. In der Elektronenformel-Schreibweise stellt sich die Atombindung als Paarbildung ungepaarter Außenelektronen zwischen zwei einander benachbarten Atomen dar, wo die Bindung selbst dem Typ nach davon abhängig kovalent oder ionisch ist, wie weit das Paar in dem Molekül den Außenschalen der zwei Atome anteilig wird. Seit der Coupersche Bindestrich nicht bloß den Bindungszustand zweier Atome symbolisiert, sondern als Symbol des zwischen diesen

Atomen befindlichen Elektronenpaars gebräuchlich wurde, unterscheiden sich die Strukturformeln der klassischen Strukturtheorie und die der Oktett-Theorie in ihrer Ausdrucksweise nur darin, daß in den letzteren das Atomsymbol lediglich den Atomrumpf vertritt, und der Elektronenbestand der Außenschalen besondere Bezeichnung erfährt. Nach dem Vorschlag von Eistert werden in diesen Formeln sowohl die anteiligen (bindenden) wie auch die nichtanteiligen (einsamen) Elektronenpaare mit dem Couperschen Strich symbolisiert, die jedoch in entsprechend unterschiedlichen Lagen (»zwischengestellt« und »quergestellt«) den Atomsymbolen zugeordnet werden.

Die Vorstellungen der Oktett-Theorie waren im Grunde kaum weniger formal, als die der Wertigkeitshypothese. Die Grundlagen zur apriori Herleitung der Natur der chemischen Bindung entwickelten sich erst aus der Quantenmechanik, die die Elektronenverteilung des Moleküls als Dichteverteilung einer das Kernsystem umhüllenden Ladungswolke behandelt und mit entsprechenden Wellenfunktionen zu beschreiben bestrebt ist.

Die Wiedergabe dieser Verteilung in Form von Strukturbildern deckt sich dem Sinne nach nur dort mit den quantenmechanischen Vorstellungen, wo die von Atom zu Atom gehenden Bindungen des Moleküls voneinander praktisch isoliert bleiben. Konjugierte Bindungssysteme werden daher, auf die »Valence Bond« Annäherungsmethode der in einem polyzentrischen Kernladungskraftfeld befindlichen Elektronenverteilung zurückgehend, als Kombination (= Resonanzhybrid) einer Anzahl von klassisch noch immer formulierbaren hypothetischen Grenzverteilungen oder Valenzstrukturen formuliert. Diese Kombination bleibt aber formal, da die den einzelnen Valenzstrukturen zukommenden Proportionalitätsfaktoren nicht immer leicht abzuschätzen sind. Diese Darstellungsweise gibt daher ein nur verschwommenes Bild über die Elektronenverteilung. Um ein nur zu gut bekanntes Beispiel zu nennen, vermittelt beim Benzol die 1 : 1 Kombination der zwei Kekulé-Strukturen eine noch leidlich bildhafte Vorstellung über die Verteilung der π-Elektronen auf dem Gerüst der Kohlenstoffbindungen. Die Verfeinerung dieser Vorstellung bezüglich der Dichteverteilung der Ladungswolke dieser π-Elektronen durch Hinzunahme der drei Dewar-Strukturen in dem dem Stabilitätsmaximum entsprechenden $K_{1,2} : D_{1,2,3} = 4 : 1$ Verhältnis, kann auf unmittelbare Bildhaftigkeit kaum mehr Anspruch erheben.

Es fehlt in der Literatur auch nicht an Versuchen, die Verteilung auf mehr als zwei Atome delokalisierter Elektronenladungen formelmäßig handlicher oder auch nur übersichtlicher zu formulieren, als dies mittels formaler Valenzstrukturkombinationen möglich ist. Die bekannteste und wohl am allgemeinsten benützte Schreibweise ist die qualitative Formulierung mesomerer Systeme von Ingold mit gestrichelten Bindungslinien, ferner die Andeutung der Bewegungen molekularer Elektronenpaare mit zusätzlich am Valenzstrich angebrachten gebogenen Pfeilstrich. Andere Darstellungsformen (COULSON [5],

DEWAR [6], NOLLER [7]) haben sich weniger durchgesetzt, da sie für allgemeine Verwendung nicht hinreichend einfach oder ausdrucksfähig sind.

Es kann also keinesfalls unnütz sein, nach Schreibweisen zu suchen, die es bei möglichst geringen Veränderungen an den herkömmlichen organisch-chemischen Strukturformeln gestatten würden, die »Resonanzhybrid-Formulierungen« mit Einzelformelbildern zu ersetzen, die Bindungsverhältnisse einfacher zu vermitteln.

Es sei hier ein solcher Versuch zur Diskussion vorgelegt. Bei diesem Versuch wurden Veränderungen vom Standpunkte der Theorie der Molekularzustände an der üblichen Formelschreibung nur soweit vorgenommen, daß in der Formelschreibung folgende einfache Gesichtspunkte Berücksichtigung erfahren: *(a)* Anteilige (»molekulare«) Elektronen bzw. Elektronenpaare befinden sich immer im Kraftbereich zumindest zweier Kernladungen. *(b)* Das die Einfachbindung besorgende anteilige Elektronenpaar lokalisiert sich jeweils auf nur zwei Atome im Molekül im σ-Zustand, d. h. in zylindersymmetrischer Ladungsverteilung um die gemeinsame Achse dieser Atome. *(c)* Die in den Mehrfachbindungen dem σ-Elektronenpaar zusätzliche Elektronendichte repräsentiert Elektronenpaare im π-Zustand (die also entlang der Bindungsachse in ihrer Ladungsverteilung Knotenebene besitzen und sich somit auf nur eine Raumebene konzentrieren), welche im Molekül weniger fixiert, zu einer Delokalisation auf mehr als nur zwei Atome fähig sind.

Nun behält die diese Gesichtspunkte berücksichtigende Schreibweise den Valenzstrich für das Elektronenpaar, wie auch den Einzelpunkt für das paarlose Elektron, grundsätzlich bei, sowohl für den molekularen wie den atomaren Zustand dieser Ladungen.

Der *klassische* (jeweils zwischen zwei Atomsymbolen gesetzte) *Einzelstrich* gibt auch als Symbol der Sigma-Bindung (d. i. der Einfachbindung bzw. des zentralen Anteils der Mehrfachbindung) gerade das Wesentliche dieser Bindung wieder, nämlich die Beschränkung der die Bindung besorgenden Elektronen auf die Verbindungslinie der unmittelbar beteiligten Atome. Die Polarität der Bindung bezeichnet sich qualitativ ganz automatisch durch die Atomsymbole selbst bzw. durch die relativen Elektronegativitäten der beiden Atome und braucht daher in der Formel keine besondere Bezeichnung, es sei denn, daß man die Asymmetrie der Ladungsverteilung betonen will, zu welchem Zweck wir dann den »vollen« Pfeilkopf auf dem Bindestrich vorschlagen.

Der Doppelstrich und der Dreifachstrich sind in ihrer üblichen Form als Symbole der Mehrfachbindung schon weniger befriedigend, denn sie verleihen den Formeln durch die gleichmäßige Lokalisierung beider bzw. aller drei strichsymbolisierten Elektronenpaare eine unbotmäßige Starrheit.

Um diese Starrheit zu lockern, schlagen wir vor auf den in der *MO*-Betrachtungsweise den σ- und π-Elektronenpaaren zugeschriebenen Zustands-

unterschied auch formelmäßig Rücksicht zu nehmen. Hierzu würde sich gut eignen, wenn man den π-Bindestrich in den Strukturformeln nicht mehr wie bisher üblich — also mitsamt dem σ-Bindestrich — *zwischen* zwei Atomsymbole setzt, sondern aus der gemeinsamen Achse der miteinander verbundenen Atome herausgehoben *über* (gegebenenfalls *unter)* den betreffenden Atomsymbolen anbringt (zweckdienlich nach beiden Enden hin etwas verlängert, etwa den in Abb. 2 angegebenen Beispielen entsprechend). Somit entsprechen gleichzeitig über und unter dem Atomsymbol angeführte Bindestriche einem digonalen Bindungszustand des Atoms, d. h. zweien aufeinander senkrecht orientierten π-Elektronenpaaren in dem Bereich des Atoms.

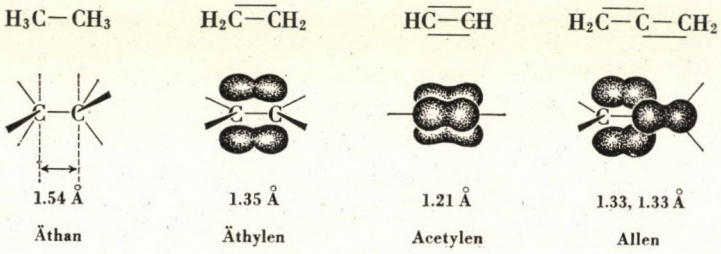


Abb. 2

Die Bindungskonjugation erscheint somit in den auf diese Weise geschriebenen Formelbildern als ein Zug von Bindestrichen *über oder unter* den an der Konjugation beteiligten Atomen. Die Länge und die Gliederung des Bindestrichzugs hat hierbei den Bereich der Konjugation bzw. die Anzahl der hierin befindlichen Elektronenpaare anzuzeigen.

So schreibt sich also z. B. Butadien statt

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \quad \text{als} \quad \overline{CH_2{-}CH}{-}\overline{CH{-}CH_2}$$

als Ausdruck dafür, daß in diesem Molekül in dem mit den π-Bindestrichen gekennzeichneten gemeinsamen Kraftbereich der vier Kohlenstoffatome zwei aufeinander folgende Zustandsformen mit je einem π-Elektronenpaar besetzt sind. Und ähnlicherweise, die statt

$$CH_2 = CH{-}\underline{\overline{Cl}}| \quad \text{als} \quad \overline{CH_2{-}CH}{-}\overline{Cl}\rangle$$

geschriebene Formel steht dafür, daß in dem Vinylchloridmolekül die C,C-Doppelbindung mit dem Halogenatom in der entsprechenden Raumebene konjugiert ist. Die »konjugative« Ladungsverlagerung wird durch einen an dem betreffenden Ende des π-Bindestrichs angebrachten »halben« Pfeilkopf angedeutet, entsprechend der Richtung aus welcher die Verlagerung zu erfolgen gedacht ist, etwa wie in den Formeln

$$R_2\overrightarrow{C{-}O}\rangle \quad \text{und} \quad \overline{CH_2{-}CH}{-}\overleftarrow{Cl}\rangle\,.$$

*

Nun spielt in der üblichen Formelschreibung die Richtung, aus welcher die Strukturformel den Bau des Moleküls wiedergibt, keine besondere Rolle. In der hier vorgelegten Schreibweise ist dies schon nicht mehr der Fall. Um

den sich hieraus ergebenden Komplikationen aus dem Wege zu gehen, soll weiterhin in dieser Schreibweise allein schon die Heraushebung des Bindestrichs aus der gemeinsamen Achse der miteinander verbundenen Atome als Zeichen des π-Charakters (der auf die Bindungsrichtung senkrechten Orientierung) des betreffenden Elektronenpaares gelten. Damit werden Formelvarianten, wie

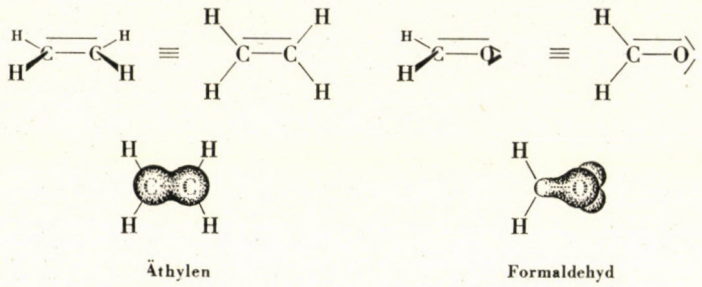


Abb. 3

einander gleichwertig, welche Vereinfachung vor allem in der Formulierung nichtlinearer Konjugation gewisse Vorteile hat. Bei Verzweigung einer Konjugation würde sich nämlich die bloße Heraushebung der π-Elektronenpaare aus der Bindungsachse erst durch perspektivische Darstellung wiedergeben lassen, wie etwa in den Formelbildern der Abb. 4.

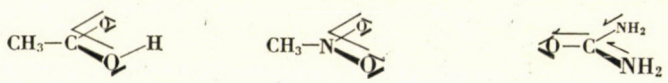


Abb. 4

Für den Allgemeingebrauch sind solche Formeln jedoch viel zu kompliziert bzw. unhandlich. Man wird daher auf die perspektivische Darstellung des Bindungssystems eher verzichten und eine Schreibweise vorziehen, die nur darauf absieht, daß zeichnerische Überschneidung der Bindestriche in der Formel nicht vorkommen soll. In solchen Formeln werden dann aber an den Knickstellen (also an Verzweigungsstellen, wo sich zwei — oder auch drei — π-Bindestriche aus verschiedenen Richtungen her über dem dort stehenden Atomzeichen treffen) zweie der π-Bindestriche mit einem Bogenstrich miteinander verbunden, zum Zeichen, daß beide Elektronenpaare (und in diesem Falle dann auch das eventuell zustoßende dritte) gleichsinnig — also nicht etwa senkrecht aufeinander — im Raume orientiert sind (Abb. 5).

Delokalisierte *ungepaarte Elektronen und freie Ladungen* werden in den Formeln mit den üblichen Zeichen ganz in derselben Weise angeführt, wie die anteiligen Elektronenpaare mit Couperschen Strichen. Nur sind dann diese

Zeichen — da sie nicht linearer Form sind — etwa in die Mitte des Delokalisationsbereichs zu setzen (siehe auf Abb. 7). Die tatsächliche Verteilung der so symbolisierten Ladung auf dem Aufenthaltsbereich ergibt sich sowieso erst aus den relativen Elektronenanziehungen der beteiligten Atome.

Das nichtanteilige Elektronenpaar wird in der Formelschreibung von dem anteiligen — wie schon erwähnt — durch »Querstellung« des Strichsymbols an dem betreffenden Atomsymbol unterschieden. Das Maß der Orientierung dieses Elektronenpaars bestimmt sich ebenfalls durch die relative Elektronegativität des Atoms.

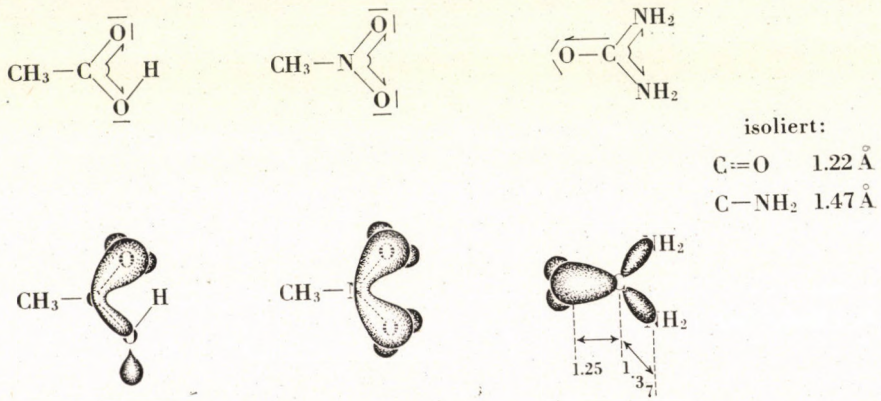


Abb. 5

Nun ist die hier vorgelegte Schreibweise einstweilen nur für organische Formelschreibung bestimmt, d. h. für Schreibung von Strukturen, die sich vornehmlich aus den leichten Atomen (C, H, N, O) aufbauen. Für solche Atome bleibt das Oktettprinzip der Lewis-Langmuirschen Bindungstheorie in der Form bewahrt, daß die Abschirmung der Kernladung des in gebundenem Zustande befindlichen Atoms gegen weitere Koordinationspartner nicht mehr als nur vier Paare von Außenelektronen — anteilige und/oder nichtanteilige — erfordert (bei H allerdings nur ein Paar).

Diese vier Elektronenpaare umgeben den Atomrumpf infolge gegenseitiger Abstoßung in tetraedrisch-symmetrischer Anordnung (vgl. diese Anordnung selbst in den auf Helium folgenden Edelgasatomen [8]). In nicht-perspektivischen Formeln projiziert sich diese Anordnung als quadratische Verteilung der Elektronenpaare um das Atomsymbol. Bei dem in Mehrfachbindung stehenden Atom setzt die unterzählige Koordinierung die Anzahl der Bindungsrichtungen herab: die Richtungsgleichheit zweier (dreier) einander auch weiterhin abstoßender anteiliger Elektronenpaare bedingt eine trigonale (digonale) Verteilung des Außenschalenbestandes um den Atomkern, die sich in den Formeln nunmehr als solche projiziert. Somit kennzeichnen sich die verschiede-

nen Bindungsformen (»Hybridisierungszustände«) des Atoms in der Formel durch folgende Anordnungen der Strichsymbole um das Atomsymbol (Abb. 6):

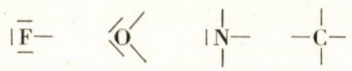
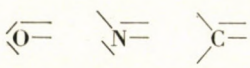
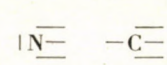
Symmetrie der atomaren Elektronenverteilung	Formelmäßige Bezeichnung	Valenzwinkel etwa
tetraedrisch		$109\frac{1}{2}^\circ$
trigonal		120°
digonal		180°

Abb. 6

Formeln kleiner Moleküle gestalten sich also in der erörterten Schreibweise wie auf Abb. 7 angegeben.

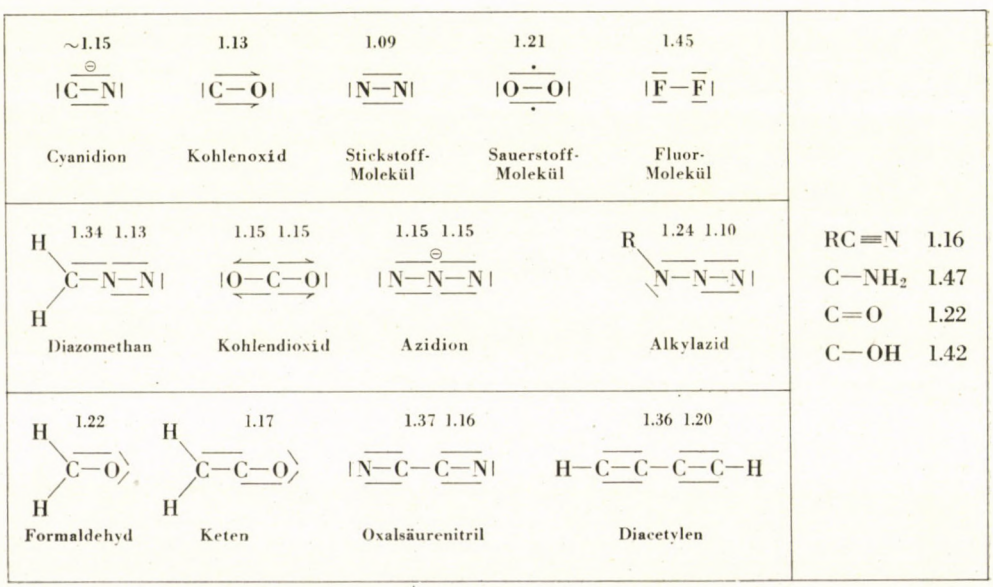


Abb. 7

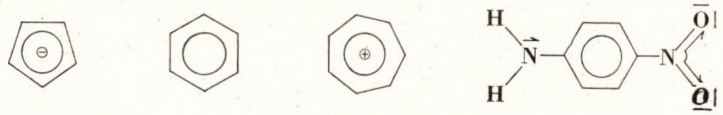
Die π-Elektronenpaare der in Ringgebilden befindlichen Mehrfachbindungen werden — wie auf Abb. 8 — mit entsprechend gebogenen Bindestrichen formuliert.



Cyclopentadien Cyclohexadien Benzol-σ-Komplex Cyclooctatetraen

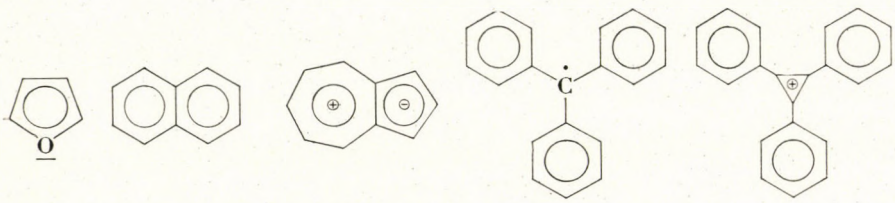
Abb. 8

Als Symbol *des »aromatischen« Zustandes* käme somit der in den Ring gesetzte, aus drei gebogenen Bindestrichen bestehenden Kreis in Betracht. Für diesen Zweck hat sich jedoch der einfacher zu handhabende einfache Kreis bereits eingebürgert [9]. Dieses Zeichen steht in der Formel allerdings nicht unmittelbar für drei π-Elektronenpaare, sondern nur dafür, daß die dem Zeichen peripheralen Atome in trigonalem Zustand befindlich und einander koplanar gelagert sind [10], also einen gemeinsamen Bereich der sich hier aufhaltenden π-Elektronen darstellen. In Formeln kondensierter aromatischer Ringsysteme erhält jeder Ring mit diesem Vorbehalt selbständiges Kreiszeichen [11]. Die Anzahl der an der Konjugation beteiligten π-Elektronenpaare ergibt sich also an diesen Formeln nicht aus der Zahl der Kreiszeichen, sondern



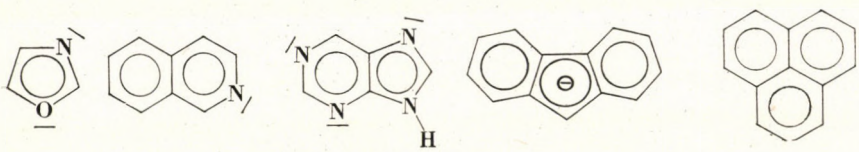
Cyclopentadienyl-Anion Benzol Tropylium-Kation p-Nitranilin

Abb. 9



Furan Naphthalin Azulen Triphenlymethly-Radikal Triphenylcyclopropenyl-Kation

Abb. 10



Oxazol Isochinolin Purin Dibenzocyclopentadienyl-Anion Perinaphthenyl-Radikal

Abb. 11

aus der Zahl der die Polygonecken abgebenden Atome (deren jedes ein π-Elektron der symbolisierten Konjugation beisteuert), zuzüglich der Anzahl der freien negativen und abzüglich der Anzahl der freien positiven Ladungen [12]. Nur in dem ein oder mehrere Heteroatome enthaltenden Fünfring zählt eines der Ringatome — verständlicherweise — doppelt (Abb. 9, 10, 11).



Dimethylfulven



Tropon

Abb. 12

Wie Beispiele auf Abb. 12 zeigen, formulieren sich somit gewisse Bindungssysteme in zweierlei Weise, wo dann der Vorzug—wie auch bisher üblich—dem Bild der weniger polaren Verteilung gegeben wird.

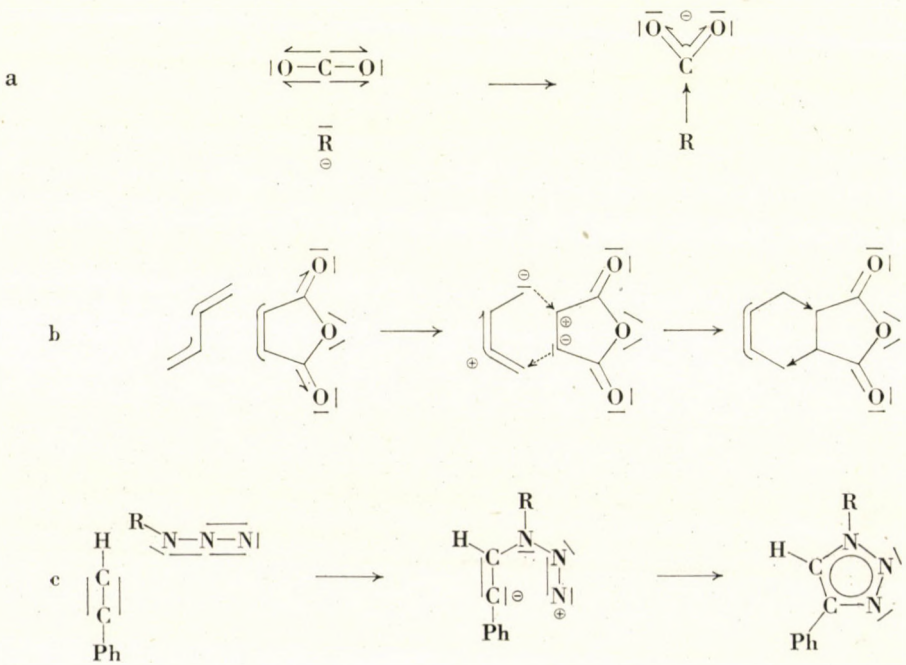


Abb. 13

Nun sei die vorgeschlagene Formelschreibweise noch in ihrer Anwendung auf *Formulierung von Reaktionsvorgängen* angeführt (Abb. 13):

a) »Carbonisierung« eines Carbanions mit Kohlendioxid,

b) Diels—Alder-Reaktion des Butadiens mit Maleinsäureanhydrid [13],

c) Addition eines Alkylazids an Phenylacetylen [14].

Die auf diese Weise umgestaltete Formelschreibweise ist also wohl imstande, Resonanzhybridformulierungen als Einzelformel wiederzugeben, bzw. die molekulare Elektronenverteilung überhaupt in einfacher Form zu detaillieren [15]. Die hier besprochenen Vorschläge versuchen wenigstens diesem Ziel näherzukommen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Mitteilung schlägt einige kleine Abänderungen in der Schreibweise der organischen Strukturformel vor, die vor allem die formelmäßige Unterscheidung der σ- und π-Bindungen anstreben, mit dem Zweck die molekularen Strukturen, selbst die Bindungskonjugationen, mit Einzelformeln (also unter Verzicht auf Grenzstrukturformulierungen) zu beschreiben. Die an der üblichen Formelschreibweise zu diesem Zweck vorzunehmenden — zum Teil schon ohnehin gebräuchlichen — Änderungen, sowie einige sich hieraus ergebende Fragen, werden besprochen und an Formelbeispielen erläutert.

LITERATUR

1. Lewis, G. N.: Valence and the Structure of Atoms and Molecules (Reinhold Publ. Corp. New York) 1923.
2. Robinson, R.: Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge (Verlag Enke) N. F., Heft 14 (1932).
3. Baumgarten, P.: Ber. **70,** 2500 (1937).
4. Eistert, B.: Ber. **71,** 237 (1938).
5. Coulson, C. A.: Proc. Roy. Soc. Edinburgh **41,** 115 (1941), Endeavour **6,** 47 (1947), Quart. Rev. Chem. Soc. **1,** 144 (1947); Valence (Clarendon Press, Oxford) 1952.
6. Dewar, M. J. S.: The Electronic Theory of Organic Chemistry (Clarendon Press, Oxford) 1949.
7. Noller, C. R.: J. Chem. Ed. **27,** 504 (1950); Chemistry of Organic Compounds (Saunders, London, New York) 1952.
8. Dickens, P. G., Linnett, J. W.: Quart. Rev. Chem. Soc. **11,** 291 (1957), spez. S. 305.
9. Armit, J. W., Robinson, R.: J. Chem. Soc. **127,** 1064 (1925).
10. Vgl. Doering, W., Knox, L. H.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 3203 (1954).
11. Vgl. die Übersicht von Baker, W. in Todd, A.: Perspectives in Organic Chemistry (Intersciences, New York, London) 1956, ferner ein Symposium über den aromatischen Charakter, Tetrahedron **3,** 323 (1958). — Bei aromatischen Systemen mit kompliziert gestaltetem σ-Bindungsskelett wird man sich mit einfacher Abgrenzung des »aromatischen Gebiets« der Formel mit punktierter Linie (dann unter besonderer Angabe der Zahl der beteiligten Elektronen) begnügen, wie z. B. in Kuhn, H.: Electron Gas Theory of the Color of Dyes, in Zechmeister: Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe **17,** 404 (spez. SS. 408—411), (Springer Verlag, Wien) 1959.
12. Vgl. Bieber, Th. I.: J. Chem. Ed. **35,** 235 (1958).
13. Bzgl. des Mechanismus der Reaktion, Woodward, R. B. und Katz, Th. J.: Tetrahedron **5,** 70 (1959), Tetrahedron Letters **1959** 5/19; Dewar, M. J. S.; Tetrahedron Letters **1959,** 4/16.
14. Messmer, A., Pintér, I.: Acta Chim. Hung. **28,** 389 (1961).
15. Vgl. z. B. Muller, N., Mulliken, R. S.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 3489, spez. S. 3496 (1958).

More Flexible Formulation of Organic Molecular Structures

A. MÜLLER and A. MESSMER

Summary. By appropriate formal distinction of the σ and π bonds in organic structural formulae, one single structural formula proves to be sufficient for the qualitative registration even of intensely conjugated bond systems. For this purpose slight modifications in the usual formula writing are suggested. These, however, are not claimed as not having been known or used already in some form in earlier literature.

Предложение для видоизменения способа описания органохимических структурных формул

А. МЮЛЛЕР и А. МЕССМЕР

Резюме. Авторы предлагают ввести некоторые небольшие видоизменения в способ описания структурных формул органических соединений. Эти видоизменения направлены в основном на то, чтобы было возможно отличить в формуле связи сигма и пи, и чтобы можно было описать строение молекул, и даже конъюгации связей, индивидуальными формулами (значит без применения формул предельного строения). В работе обсуждаются изменения отчасти уже введенные, и надлежащие введению в общепринятом способе описания формул, а также несколько связанных с этим вопросов. Обсуждаемые проблемы иллюстрируют формуламипримерами.

Prof. Dr. Sándor (Alexander) MÜLLER; Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

Dr. András MESSMER; Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

PREPARATION OF AJMALINE DERIVATIVES, I.

P. BITE, L. PONGRÁCZ-STERK and E. DISZLER

(Research Institute for Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received June 29, 1962

Of the alkaloids of *Rauwolfia* doubtlessly reserpine is the most valuable one though ajmaline occurs in the drug in the greatest amount. Ajmaline is known to be isolated first in 1931 by S. and R. H. SIDDIQUI [1]. Its correct structural formula, based on mainly the researches of Robinson and co-workers [2], was given by WOODWARD [3]. Though ajmaline was mentioned in 1957 by ROBINSON [4] as a pharmacologically inactive compound, it is known to date as a drug of appreciable antifibrillant activity [5].

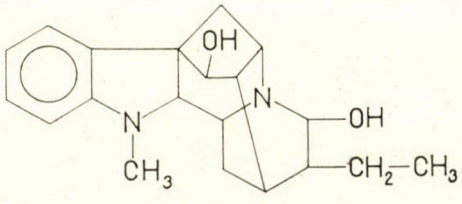


Fig. 1. Formula of ajmaline (**I**)

We succeeded in preparing ajmaline in fair yield by a simple method [6], from residues of the drug *R. vomitoria* obtained on extracting reserpine.

Thus, there was a possibility to attempt some modifications and improvements in the pharmacological effect of ajmaline by certain chemical conversions. By utilizing its hydroxyl groups, esters and ethers were prepared, while haloid and amino groups were introduced into other sites of the molecule, probably in the aromatic ring. In the case of acetates and hemisuccinate, esters were prepared with acid anhydrides, in other cases with acid chlorides. Benzene, chloroform and pyridine served as solvents. The course of reactions was followed and the degree of purity of the obtained crude products was controlled by paper chromatographic investigations. Of the compounds reported in the experimental part, ajmaline, ajmaline hydrochloride, dihydroajmaline, monoacetyl ajmaline, diacetyl ajmaline and benzoyl ajmaline were already described in literature. However, the methods of preparation given by us are more favourable than the known ones.

Experimental

(Melting poits are throughout uncorrected)

All derivatives were prepared from ajmaline with crystal methanol because ajmaline, even when kept over phosphorus pentoxide at 100° under 2 Torr, did not lose its crystal methanol.

Paper chromatography

Paper chromatography was carried out with filter paper Whatman No. 1 previously impregnated with a disodium hydrogen phosphate-citric acid buffer of p_H 3.5. Mobile phase: n-butyl acetate — n-butanol — formic acid (25 : 5 : 1). The paper was cut to strips of 6 × 20 cm. The start line was drawn 4 cm above the lower end of the strip. The impregnated strips were pressed repeatedly between filter paper sheets and subsequently suspended for ten minutes. Running was conducted to a previously marked distance of 13 cm. For a run 60 minutes were required at 22°. Then the strips were suspended in air for ten minutes, pulled through a 0.04% solution of bromophenol blue in chloroform, and again suspended for 3—4 minutes. The strength of spots increased to a great extent when, after evaporation of chloroform, the strips were placed in the vapour over boiling water.

Ajmaline (I) [2]

1 kg of root barks of *Rauwolfia vomitoria*, of which reserpine was previously extracted by the TUZSON and KISS method [7], was thoroughly mixed and rubbed, in benzene-wet state, with 100 ml of concentrated aqueous ammonium hydroxide, and the p_H value of the solution was adjusted to between 8 and 9. Then 6000 ml of benzene was added and the mixture stirred 1.5 hours at room temperature. On filtering, the filtrate was evaporated to dryness in vacuum, yielding 50—60 g of a substance of orange tint. The pulverised substance was rubbed with 50 ml of 0° methanol, transferred to a filter and washed with 0° methanol. The residual light yellow crystalline substance on the filter (m. p. 157—159°) was dissolved by boiling with 400 ml of methanol, and clarified with bone black. On cooling, 16 g of ajmaline crystallised. Subjecting the mother liquor to partial evaporation, further 4 g of ajmaline were obtained. Total yield 20 g (2%), m. p. 159—160° against 158—160° in literature [2]. According to its paper chromatogram, the susbstance is a pure homogeneous compound, with R_f 0.39. Microanalytical data proved that it contains one molecule of crystal methanol.

$C_{20}H_{26}O_2N_2 \cdot CH_3OH$(358.0). Calcd.: C 70.4; H 8.4; N 7.8. Found: C 70.8; H 8.7; N 7.7%.

Ajmaline hydrochloride (II) [2]

34 ml of 1.0 *N* hydrochloric acid was added at room temperature under stirring, to the solution of 10 g (0.028 mole) of ajmaline in 100 ml of chloroform. On allowing the mixture to stand an hour, the precipitated crystals were filtered and repeatedly washed with ice-water. Yield 9.8 g (97%), decomposing at 140°, b. p. in literature [2] : 140°. According to its chlorine content and paper chromatogram, the product is a homogeneous substance.

Dihydro-ajmaline (III) [8]

1 g (0.0028 mole) of ajmaline was dissolved in 66.6 ml of anhydrous methanol under heating. A suspension of 2.4 g (0.045 mole) of potassium borohydride in 33 ml of 60% ethanol was added to the solution in small portions to avoid too vigorous reaction and gas development. Subsequently, the mixture was heated ten minutes on the water bath and occasionally shaken. On allowing the mixture to stand 24 hours at room temperature, it was evaporated to dryness in vacuum at a temperature below 50°. The residue was treated with 80 ml of a saturated solution of sodium sulphate which contained 3.3 ml of concentrated ammonium hydroxide. The mixture was extracted with chloroform, the extract dried and evaporated to dryness. On crystallising the residue from acetone : yield 0.54 g (59%), m. p. 196—197° against 200° in literature [8]. The hydrobromide had a m. p. 268—270° against 272° in literature [8].

O-Acetyl ajmaline (IV) [9]

The mother liquor obtained on recrystallising diacetyl ajmaline (V) from ethanol was made alkaline with concentrated ammonium hydroxide, allowed to stand two hours and filtered. The substance on the filter was washed with some water, and crystallised from 60% ethanol. Yield: 0.25 g (24.5%, referred to initial ajmaline), m. p. 210—211° against 212—214° in literature [9]. According to its paper chromatogram it is a homogeneous substance with R_f 0.72.

O,O-Diacetyl ajmaline (V) [2]

1 g (0.0028 mole) of ajmaline was dissolved in 10 ml of anhydrous benzene on the water bath, then treated with 10 ml (0.18 mole) of acetic anhydride, and boiled on the oil bath six hours, evaporated to dryness in vacuum at a temperature below 100°, and the residue recrystallized from 60% ethanol. Yield 0.66 g (58%), m. p. 189—191° against 187—189° in literature [2]. According to its paper chromatogram, the substance is homogeneous, with R_f 0.89.

O-Benzoyl ajmaline (VI) [2]

The suspension of 1 g (0.0028 mole) of ajmaline in 10 ml of anhydrous benzene was boiled six hours with 1 ml (0.086 mole) of benzoyl chloride. On cooling, the mixture was filtered, repeatedly washed with benzene, and ether. The crude product (1.05 g) was recrystallised from methanol. Yield 0.7 g (54%), m. p. 263°. The hydrochloride was dissolved in hot methanol, and the solution made alkaline by adding concentrated ammonium hydroxide. The free ester base crystallised, m. p. 219° quite in accordance with literature [2].

O-(3,4,5-Trimethoxy-benzoyl) ajmaline (VII)

The solution of 1 g (0.0028 mole) of ajmaline in 6 ml of anhydrous chloroform was treated with the freshly prepared solution of 1.5 g (0.0068 mole) of 3,4,5-trimethoxybenzoyl chloride in 4 ml of anhydrous chloroform. On allowing the chloroformic solution to stand six hours at room temperature, it was washed with a 2.5% solution of sodium hydrogen carbonate, and subsequently with water. The chloroformic phase was dried, 10 ml of ethanol added, and chloroform removed by vacuum distillation. The crude product crystallised from the residual ethanolic solution. Yield 0.68 g (47%), m. p. 185—186°, sintering from 160° on. Recrystallised from ethanol, m. p. 191—192°.

$C_{30}H_{36}O_6N_2$ (520.6). Calcd.: C 69.24; H 6.96; N 5.4. Found: C 68.4; H 6.97; N 5.2%.

O-(m-Nitrobenzoyl) ajmaline (VIII)

The solution of 10 g (0.028 mole) of ajmaline in 60 ml of anhydrous chloroform was treated with the solution of 11 g (0.059 mole) of m-nitrobenzoyl chloride in 50 ml of anhydrous chloroform. The ester hydrochloride which crystallised within 5—10 minutes was cooled with ice-water, instantaneously filtered (the mother lye is dark orange coloured, the filtered substance almost white. On washing with chloroform and then with ether, the crude product was dried (5.3 g). On recrystallisation from 40 ml of hot methanol and drying at 100°, the hydrochloride weighed 5.6 g (39.4%), m. p. 253—258.

5 g of the crude hydrochloride was dissolved in 20 ml of hot methanol, and the solution made alkaline with concentrated ammonium hydroxide. On cooling the solution, the ester base crystallised in short prisms, yield 3.1 g, m. p. 196—198°.

$C_{27}H_{29}O_5N_3$ (475.52). Calcd.: C 68.2; H 6.15; N 8.84. Found: C 68.1; H 6.16; N 8.68%.

O-(m-Aminobenzoyl) ajmaline (IX)

The solution of 1 g (0.0021 mole) of compound VIII in a mixture of 50 ml of ethanol and 6 ml of acetic acid in the presence of 1 g of 7% palladium catalyst on bone black. Reduction took place in 20 minutes, and hydrogen uptake sharply discontinued. The filtered solution was evaporated in vacuum to about 20 ml, diluted with water, and made alkaline with concentrated ammonium hydroxide. On shaking thrice with chloroform, the combined chloroformic extracts were dried and evaporated to dryənss. The residue readily dissolved in methanol, then crystallised. Yield 0.61 g (65%), m. p. 227—228°.

$C_{27}H_{31}O_3N_3$ (445.54). Calcd.: C 72.8; H 7.01; N 9.43. Found: C 71.92; H 7.15; N 9.25%.

O-(m-Dimethylaminobenzoyl) ajmaline (X)

5 ml of a 40% solution of formaldehyde was added to a suspension of 10 g of m-nitrobenzoyl ajmaline hydrochloride in 300 ml of ethanol, and hydrogenated in the presence of 10 g of the above-mentioned palladium catalyst on bone black. Reductive methylation took place in about 3 hours. The filtrate was made alkaline with concentrated ammonium hydroxide, and diluted with 140 ml of water. The free base crystallised. Yield 8.4 g (90%), b. p. 120—122°.

O-(3-Nitro-4-methoxy-benzoyl) ajmaline (XI)

It was prepared from the corresponding acid chloride according to the prescriptions for VIII. The ester salt completely precipitated in 20 hours. On dissolving the product crude in hot methanol, the solution was diluted with water, under rubbing with a glass rod. On drying the product at 100°, yield 53%, m. p. 225—230°.

The ester salt was dissolved in methanol, and the base liberated by making the solution alkaline with ammonia, b. p. 149—155°.

$C_{28}H_{31}O_6N_3$ (505.54). Calcd.: C 66.51; H 6.18; N 8.31. Found: C 66.27; H 5.95; N 8.01%.

O-(3-Amino-4-methoxy-benzoyl) ajmaline hydrochloride (XII)

The suspension of 10 g of the hydrochloride of XI in 40 ml of ethanol was hydrogenated in the presence of 10 g of the above-described palladium catalyst. The calculated amount of hydrogen was taken up in 3 hours. On evaporating the filtrate to about 20 ml, the product crystallised. Yield 6 g (63.5%), m. p. 245—246°.

$C_{28}H_{34}O_4N_3Cl$ (512.03). Calcd.: N 8.2. Found: N 8.3%.

O-(3,5-Dinitrobenzoyl) ajmaline hydrochloride (XIII)

Prepared from the corresponding acid chloride according to the prescription given for compound VIII. On allowing the mixture to stand an hour, the precipitate was filtered. The crude ester salt was given to a tenfold volume of hot methanol, and the solution diluted with petroleum ether, under rubbing with a glass rod. Yield: 64% of crystalline substance, m. p. 204—206°.

$C_{27}H_{29}O_7N_4Cl$ (556.99). Calcd.: C 58.22; H 5.25; N 10.06. Found: C 57.63; H 5.7; N 9.47%.

O-(3,5-Diamino-benzoyl) ajmaline hydrochloride (XIV)

Compound XIII was hydrogenated as described with compound XII. 80% of the calculated hydrogen amount was taken up in 45 minutes, while 2 to 3 hours were needed to complete hydrogenation. On removing the catalyst by filtering, the solution was partially evaporated in nitrogen current, and diluted with petroleum ether. Yield 68% of crystalline substance, b. p. 295—298°.

$C_{27}H_{33}O_3N_4Cl$ (497.02); Calcd.: N 11.27. Found: N 10.30%.

O-Piperonyl ajmaline (XV)

Prepared from the corresponding acid chloride as described with compound VII. On allowing the mixture to stand 20 hours, and recrystallising the ester base from methanol, yield 68%, h. p. 130—131°.

$C_{28}H_{30}O_5N_2$ (474.53). Calcd.: C 70.86; H 6.37; N 5.9. Found: C 70.20; H 6.52; N 5.88%.

The hydrochloride recrystallised from methanol, decomposed at 247—248°.

Ajmaline hemisuccinate (XVI)

1 g (0.0028 mole) of ajmaline and 1 g (0.0045 mole) of succinic anhydride were boiled an hour with 2.5 ml of anhydrous pyridine. On cooling, the mixture was diluted with water, some chloroform added, and the mixture acidified with 6 *N* hydrochloric acid to p_H 4. On separation, the system was repeatedly extracted with chloroform, the combined chloroformic solutions dried and evaporated. The residue was rubbed with petroleum ether, filtered, and recrystallised from methanol. Yield 0.73 g (62%), m. p. 260—262°.

$C_{24}H_{30}O_5N_2$ (426.3). Calcd.: C 67.6; H 7.04; N 6.57. Found: C 66.52; H 7.09; N 6.63%.

0,0-Ditosyl ajmaline (XVII)

2.92 g (0.015 mole) of tosyl chloride was added to a solution of 1 g (0.0028 mole) of ajmaline in 3 ml of anhydrous pyridine. On shaking for a few minutes, a pure solution was obtained which was allowed to stand 24 hours, then poured onto ice-water, made alkaline with ammonium hydroxide, and filtered. The formed amorphous product was recrystallised from 90% ethanol. Yield 0.9 g (50%), m. p. 193—194°.

$C_{34}H_{38}O_6N_2S_2$ (634.4). Calcd.: N 4.42; S 10.0. Found: N 4.57; S 9.92%.

0,0-Dinicotinyl ajmaline (XVIII)

Prepared as described for compound XVII. Yield 0.86 g of crude product, m. p. 240—242°. On dissolving this in dichloro-ethane and precipitating by acetone, 0.52 g (33%) of crystalline product, m. p. 247—249°, was obtained.

$C_{32}H_{32}O_4N_4$ (536.3). Calcd.: N 10.44. Found: 10.24%.

Nitro-(0,0-diacetyl ajmaline) (XIX)

The mixture of 1 g (0.0024 mole) of diacetyl ajmaline and 5 ml (0.053 mole) of acetic anhydride was cooled to 0°, and reacted with 0.366 ml (0.0082 mole) of nitric acid of sp. gr. 1.4, dropwise added under stirring. Continuing stirring an hour at a temperature between 0° and 5°, the mixture was poured onto ice-water and made alkaline with concentrated ammonium hydroxide. Attempts to directly crystallise the obtained amorphous product proved unsuccessful. However, on dissolving it in benzene, the solution was transferred to an alumina column, and the benzene eluate evaporated to dryness in vacuum. The residue readily crystallised from anhydrous ethanol. Yield 0.1 g (9.1%), m. p. 221—223°.

$C_{24}H_{29}O_6N_3$ (455.6). Calcd.: C 63.29; H 6.37; N 9.23. Found: C 62.79; H 6.40; N 9.25%.

Dinitro-(0,0-diacetyl ajmaline) (XX)

1.45 ml (0.0345 mole) of nitric acid of sp. gr. 1.5 was cooled to —35°, and reacted, under stirring, with the dropwise added solution of 1 g (0.0024 mole) of diacetyl ajmaline in 10 ml of chloroform in about 15 minutes, maintaining the temperature between —30° and —35° On stirring for another five minutes, the reaction mixture was poured onto ice-water, made alkaline with ammonium hydroxide, shaken with 20 ml of chloroform, the chloroform extract dried and evaporated to dryness. The residue (1.05 g) was recrystallised from anhydrous ethanol, then from acetone. Yield 0.8 g (74.5%), m. p. 260—261°.

$C_{24}H_{28}O_8N_4$ (500.2). Calcd.: C 57.6; N 5.6; N 11.2. Found: 57.3; H 5.5; N 10.6%.

Diamino-(0,0-diacetyl-ajmaline) trihydrochloride (XXI)

The solution of 1 g (0.002 mole) of compound **XX** in a mixture of 4.3 ml of anhydrous ethanol and 0.43 ml (0.014 mole) of concentrated hydrochloric acid was hydrogenated in the presence of 1 g of the previously described palladium catalyst. Hydrogen uptake was completed in about two hours. On filtering the mixture, the red filtrate was evaporated in nitrogen current till crystallisation began. Then it was allowed to stand at 0°. The precipitated crystalline substance was almost colourless. Yield 0.6 g (55.8%), m. p. 301—303°.

$C_{24}H_{35}O_4N_4Cl_3$ (549.5). Calcd.: Cl 19.38. Found: Cl 19.8%.

Ajmaline-2,4-dinitrophenylether (XXII)

The mixture of 1 g (0.0028 mole) of ajmaline, 20 ml of anhydrous benzene, 2 ml of triethylamine and 0.8 g (0.0043 mole) of 2,4-dinitrofluorbenzene was boiled half an hour on the water bath. On cooling, some water was added and the mixture repeatedly extracted with chloroform. The chloroform solution was washed with water, dried, and evaporated to dryness. The residue was crystallised from 96% ethanol. Yield 0.75 g (54.7%), m. p. 238—240°.

$C_{26}H_{28}O_6N_4$ (492.7). Calcd.: C 63.41; H 5.70; N 11.38. Found: C 63.2; H 5.81; N 11.55%.

Ajmaline-2,4-dinitrophenylether methyl iodide (XXIII)

1 ml (0.016 mole) of methyl iodide was added to the solution of 1 g of compound **XXII** in 4 ml of chloroform. On allowing the mixture to stand 24 hours at room temperature, an oily substance separated which became crystalline on the addition of petroleum ether. On filtering, the substance readily crystallised from dioxane. Yield 0.2 g (30%), m. p. 191—192°.

$C_{27}H_{31}O_6N_4I$ (634.6). Calcd.: C 51.10; H 4.88; N 8.83; I 20.03. Found: C 50.74; H 4.94; N 8.89; I 18.32%.

SUMMARY

Ajmaline could be prepared in fair yield from the drug *Rauwolfia vomitoria*, after extraction of reserpine. In order to attempt to modify its pharmacological effects, various ajmaline derivatives were prepared. In this paper, the mode of preparation of esters, ethers, further of aromatic nitro and amino derivatives is reported.

LITERATURE

1. SIDDIQUI, S., SIDDIQUI, R. H.: J. Indian Chem. Soc. **8,** 667 (1931).
2. ANET, F. A. L., CHAKRAVARTI, D., ROBINSON, R., SCHLITTLER, E.: J. Chem. Soc. **1954,** 1242.
3. WOODWARD, R. B.: Angew. Chem. **68,** 13 (1956).
4. ROBINSON, R.: Angew. Chem. **69,** 40 (1957).
5. SCHMITH, H., MME SCHMITH: Arch. Int. Pharmacodyn. **127,** 163 (1960).
6. PONGRÁCZ-STERK, L., BITE, P., DISZLER, E.: Hung. Patent appl. GO 849.
7. TUZSON, P., KISS, Z.: Hung. Pat. 144 187.
8. ROBINSON, R.: Chemistry and Ind. **1955,** 285.
9. SIDDIQUI, S., WARSI, S. A., ALAUDDIN, M., AHMAD, V.: Pakistan J. Sci. and Ind. Research **2,** 86 (1959).

Herstellung von Ajmalinderivaten, I.

P. BITE, L. PONGRÁCZ-STERK und E. DISZLER

Zusammenfassung. Aus dem Drog *Rauwolfia vomitoria* bzw. aus den nach Extraktion des Reserpins erhaltenen Rückständen wurde Ajmalin mit vorzüglicher Ausbeute hergestellt. Zwecks Untersuchung seiner pharmakologischen Wirkung wurden verschiedene Ajmalinderivate bereitet. In dieser Mitteilung wird über die Herstellung von Estern, Äthern, ferner von aromatischen Nitro- und Aminoderivaten berichtet.

Получение производных аймалина, I.

П. БИТЕ, Л. ПОНГРАЦ-ШТЕРК и Э. ДИСЛЕР

Резюме. После извлечения резерпина, из оставшегося растительного материала Rauwolfia vomitoria авторы с хорошим выходом получили аймалин. В цельях видоизменения фармакологического действия получили производные аймалина. В данной работе сообщают о получении сложных и простых эфиров, ароматических нитро- и амино-производных.

Dr. Pál BITE
Mrs. Lili PONGRÁCZ-STERK
Mrs. Eszter DISZLER
Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

STEROID-ALKALOID-GLYKOSIDE, VII.*

ÜBER DEN Δ^5-TOMATIDENOL-(3β)-GEHALT DES *SOLANUM DULCAMARA* L.

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

S. MAKLEIT und R. BOGNÁR

(Institut für Organische Chemie der L. Kossuth Universität, Debrecen)

Eingegangen am 28. März 1963

In einer ünlängst erschienenen Mitteilung [1] berichteten wir, daß das im Botanischen Garten der L. Kossuth Universität, Debrecen i. J. 1961 gewachsene *Solanum dulcamara* L. ein aus drei Komponenten bestehendes Glykosidgemisch enthält, und daß eine Komponente des aus diesem erhaltenen Aglykongemisches ungefähr 1 Mol Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung aufnimmt.

Die i. J. 1962 gewachsenen Pflanzen wurden wieder untersucht, mit besonderer Rücksicht darauf, daß in der letzteren Zeit abweichende Angaben über den Gehalt des *S. dulcamara* L. an Steroid-Alkaloid-Glykosiden veröffentlicht wurden [2—10].

Von diesen Angaben soll hier erwähnt werden, daß RASMUSSEN und BOLL [4] über die Isolierung eines ungesättigten Aglykons berichteten, welches Soladulcamaridin genannt wurde (Schmp. 220—222°; $[\alpha]_D = -78{,}4°$ (Methanol). Dieses Ergebnis wurde auch durch ALKEMEYER unterstützt [6].

Nach SCHREIBER und RÖNSCH [7] ist es wahrscheinlich, daß dieses ungesättigte Aglykon jenes Δ^5-Tomatidenol-(3β) verstellt, welches von SCHREIBER [11] aus dem Keim des S. tuberosum L. isoliert wurde (Schmp. 206°; $[\alpha]_D = -45°$ (Chloroform).

Nach den neuesten Untersuchungen von BOLL [8] soll man auf den Namen Soladulcamaridin verzichten, da die Reinverbindung tatsächlich das Δ^5-Tomatidenol-(3β) ist (Schmp. 238—240°; $[\alpha]_D = -37{,}9°$. Ähnliche Ergebnisse wurden auch durch SANDER, ALKEMEYER und HÄNSEL [10] berichtet [Schmp. 239—242°; $[\alpha]_D = -34{,}4°$ (Methanol)].

Die Glykoside des *S. dulcamara* L. wurden nach den in unseren früheren Mitteilungen beschriebenen Methoden isoliert und gereinigt. Die Ausbeute an gereinigtem Glykosidgemisch betrug 0,92%, berechnet auf trockene oberirdische Pflanzenteile. In Übereinstimmung mit unseren früheren Untersuchungen bestand dieses Gemisch aus drei Komponenten. Seine Hydrolyse ergab — neben D-Glucose, D-Galactose und L-Rhamnose — ein Steroid-

* Mitteilung VI., S. MAKLEIT, R. BOGNÁR, L. DOBOS: Herba Hung. (im Druck).

Aglykongemisch, das bei der Dünnschichtchromatographie [8] drei Komponenten aufwies. Es bestand größtenteils aus dem ungesättigten Δ^5-Tomatidenol-(3β), das wahrscheinlich von $\Delta^{3,5}$-Tomatidien und Solasodin begleitet wird. Nach wiederholten Umkristallisieren (aus Methanol und Aceton) wird der Gehalt an Δ^5-Tomatidenol-(3β) angereichert und das auf diese Weise gereinigte Aglykon wies folgende Eigenschaften auf: bei der Dünnschichtchromatographie $R_f = 0{,}3$, Chloroform; Methanol 19 : 1 [8]; Schmp. 229—231°; $[\alpha]_D = -55{,}4°$ (Chloroform) bzw. —42,7° (Methanol); $\lambda_{max} = 405$—407 mμ [12].

Die folgenden Beobachtungen bewiesen, daß dieses Produkt hauptsächlich aus Δ^5-Tomatidenol-(3β) besteht. Seine Acetylierung bei Zimmertemperatur mit Pyridin und Essigsäureanhydrid lieferte mit einer guten Ausbeute ein Diacetylderivat, das mit dem von BOLL [8] beschriebenen Produkt identisch war (Schmp. 160—162° (beobachtet), 160—162° (Lit. [8]). Durch katalytische Hydrierung (8%iges Palladium auf Kohle, Eisessig) war das Produkt gleichfalls mit einer vorzüglichen Ausbeute zu Tomatidin umsetzbar, Schmp. und Mischschmp. gleichfalls 204°.

Auf Grund der Struktur seiner *A*—*B* Ringe und seiner cyclischen Seitenkette, ferner seiner stereochemischen Eigenschaften scheint das Δ^5-Tomatidenol-(3β) zur Herstellung des $\Delta^{5,15}$-Pregnadien-ol-(3β)-on-(20)-acetats sehr geeignet zu sein.

LITERATUR

1. BOGNÁR, R., MAKLEIT, S.: Magyar Kém. Foly. **68**, 432 (1962).
2. TUZSON, P., KISS, Z.: Acta Chim. Hung. **12**, 31 (1957).
3. SCHREIBER, K.: Planta Medica **6**, 93 (1958).
4. RASMUSSEN, H. B., BOLL, P. M.: Acta Chem. Scand. **12**, 802 (1958).
5. ALKEMEYER, M., SANDER, H.: Naturwiss. **46**, 207 (1959).
6. ALKEMEYER, M.: Dissertation (Ph. D.), 1959.
7. SCHREIBER, K., RÖNSCH, H.: Vortrag, 2. Arbeitstagung. Biochemie u. Physiologie der Alkaloide, Halle, 1960.
8. BOLL, P. M., ANDERSEN, B.: Acta Chem. Scand. **16**, 1819 (1962).
9. BOLL, P. M.: Nord. kemist. Pohj. kem. Abo 20—25. 8. 62. Turku.
10. SANDER, H., ALKEMEYER, M., HÄNSEL, R.: Arch. Pharm. **295**, 6 (1962).
11. SCHREIBER, K.: Angew. Chem. **69**, 483 (1957).
12. OERTEL, G. W., EIK-NES, K. B.: Anal. Chem. **31**, 98 (1959).

Sándor MAKLEIT
Prof. Dr. Rezső BOGNÁR } Debrecen 10, Közp. Egyetem, Ungarn

A METHOD FOR THE QUANTITATIVE PAPER CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF CARBOHYDRATES

(PRELIMINARY COMMUNICATION)

M. BIHARI-VARGA

(IIIrd Medical Clinic, Medical University, Budapest)

Received May 3, 1963

A large number of methods have been developed for the differentiation and identification of carbohydrates by chromatography. However, most of the used staining methods are not suitable for quantitative purposes, the coloured compound being unstable or the intensity of the spot not directly proportional to the concentration of carbohydrate [1].

The iodometric paper chromatographic method developed in our laboratory is suitable for the quantitative determination of the components of carbohydrate mixtures and, respectively, for the investigation of the content of hexose, hexosamine, hexuronic acid, etc. of polysaccharide (especially mucopolysaccharide) hydrolysates.

Procedure: the developed and dried chromatograms were sprayed with the $CuSO_4$-containing solution suggested by MURPHY [2]. The single carbohydrate components reduced the Cu^{2+} to Cu^{+} and the sugars show up as bright orange spots on a pale blue background. These parts of the chromatographic paper were cut out, and the paper strips were put in test tubes. The reagents were added in the following sequence: 3 ml 0,002 N I_2 solution dissolved in 10% aqueous KI and 2 ml 2% HCl. The test tubes were vigorously shaken, and after 20 minutes the extinction was read at 495 mμ wave-length in a Beckmann spectrophotometer in 1 cm cells. The control solution was the eluate of a Cu_2O-free paper strip of corresponding size.

The quantity of the reduced I_2 depends on that of the Cu_2O (*i.e.* carbohydrate) present. The decrease of colour intensity of the iodine solution is directly proportional to the concentration of carbohydrate. The calibration curve is linear between the limit values 50—800 μg of the investigated carbohydrates (galactose, glucose, mannose, glucosamine, galactosamine, glucuronic acid).

The extinction of the eluates remains unchanged for 2 hours, if they are kept in dark.

This quantitative method was successfully used for a wide variety of reducing sugar components of polysaccharides.

LITERATURE

1. Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. 10. Aufl. Ed.: HOPPE-SEYLER/THIERFELDER (Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg) 1955. Bd. I. S. 654.
2. MURPHY, R. P.: Nature **185**, 455 (1960).

Dr. Magdolna BIHARI-VARGA; Budapest VIII. Mező Imre u. 17.

NEW SYNTHESIS OF 2-OXO-BENZO(a)QUINOLIZINE DERIVATIVES

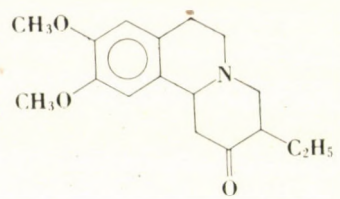
(PRELIMINARY COMMUNICATION)

K. LÉNÁRD and P. BITE

(Research Institute for Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received May 13, 1963

Emetine and 2-dehydro-emetine are the most potent drugs against the severe disease amoebiasis widespread in tropical countries. A great number of methods were published in literature for the preparation of both compounds. In all methods, which could in fact be applied in practice, 2-oxo-3-ethyl-9,10-dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-11bH-benzo(a)quinolizine (**I**) appears as an intermediate. Earlier, the preparation of this tricyclic ketone was carried out by syntheses comprising several steps [1—5]. In 1960, a simpler procedure was published by BROSSI and co-worker [6—7], while BEKE and SZÁNTAY [8—10] and recently OPENSHAW and WHITTAKER [11] obtained compound **I** similarly in a short route. **I** was prepared by BROSSI and by BEKE and SZÁNTAY from 6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isoquinoline and 2-ethyl-butene(1)-one(3), while OPENSHAW and WHITTAKER started from 6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isoquinoline and 3-dimethylaminomethyl-pentane-2-one-methyl iodide.



I

We succeeded in carrying out the synthesis of **I** much simpler than any of the methods published so far, by reacting 6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isoquinoline with formaldehyde and α-ethyl-acetoacetic acid in an acid medium [12], obtaining fair yields. Our investigations in respect to the generalisation of the novel method and to the mechanism of the reaction which takes place during the procedure will be reported in another communication in detail.

Experimental

Preparation of 2-oxo-3-ethyl-9-10-dimethoxy-1,2,3,4,5,6,7-hexahydro-11bH-benzo(a)quinolizine (I)

19.2 ml of α-ethyl-acetoacetic ester was added to the solution of 8 g of potassium hydroxide in 120 ml of water, and the mixture shaken mechanically for an hour. The undissolved substances were then removed by extraction with ether. The extracted aqueous solution was added to the solution of 19.1 g of 6.7-dimethoxy-3,4-dihydro-isoquinoline in a mixture of 36 ml of methanol and 40 ml of water. The pH value of this solution was adjusted to 6 with glacial acetic acid, then 12 ml of 35% formaldehyde added, and the mixture boiled half an hour on the water bath. Subsequently, concentrated ammonia was added to the cooled reaction mixture until its pH value rose to 10, and the solution extracted thrice with benzene. The combined benzene extracts were dried and evaporated, and the partly crystalline residue dissolved in acetone of double volume. The acetone solution was treated with 9 ml of concentrated hydrochloric acid, and the mixture allowed to stand a few hours in an ice box. The crystalline precipitate of the chlorohydrate was filtered, washed and dried, subsequently dissolved in a mixture of 40 ml of 96% ethanol, 30 ml of concentrated ammonia and 10 ml of water. On heating the mixture, a clear solution was obtained, from which, on standing, I soon began to crystallize. Yield: 12.5 g (43%, referred to dihydro-isoquinoline) of a snow-white crystalline substance of m.p. 112—113° C.

SUMMARY

An important intermediate of the synthesis of emetine and 2-dehydroemetine: 2-oxo-3-ethoxyl-9,10 dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-11bH-benzo(a)quinolizine was prepared in a fair yield by the reaction of 6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isoquinoline with formaldehyde and α-ethyl-acetoacetic acid in an acidic medium.

LITERATURE

1. Battersby, A. R., Openshaw, H. T., Wood, H. C. S.: Experientia **5**, 114 (1949).
2. Brossi, A., Lindlar, H., Walter, M., Schnider, O.: Helv. Chim. Acta **41**, 119 (1958).
3. Brossi, A., Schnider, O.: Swiss Pat. 335397.
4. Brossi, A., Schnider, O.: Swiss Pat. 357398.
5. Brossi, A., Schnider, O.: Swiss Pat. 359708.
6. Brossi, A., Chopard-dit-Jean, L. H., Würsch, J., Schnider, O.: Helv. Chim. Acta. **43**, 583 (1960).
7. Brossi, A.: U.S. PAT. 3045021.
8. Beke, D., Szántay, CS.: Chem. Ber. **95**, 2132 (1962).
9. Beke, D., Szántay, Cs.: Magyar Kém. Foly. **68**, 426 (1962).
10. Beke, D., Szántay, Cs.: Hung. Pat. 150168.
11. Openshaw, H. T., Whittaker, N.: J. Chem. Soc. **1963**, 1449.
12. Lénárd, K., Bite, P.: Hung. Patent Appl. GO 881.

Miss Dr. Kató Lénárd
Dr. Pál Bite
Budapest VII. Rottenbiller u. 26

RECENT CONTRIBUTIONS TO THE CONFIRMATION OF THE EXISTENCE OF THE METAKAOLINITE STATE

B. Lőcsei

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

Received April 9, 1962

1. Introduction

It is known that of the substances occurring in nature, kaoline may be converted into mullite on heating, under the most favourable conditions. In this process, the first phase is the dehydroxylation of kaolinite proper. The scheme of the reaction which takes place during heating, under loss of water is as follows:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2\ H_2O. \tag{1}$$

The kinetics of water loss correspond to a reaction of first order provided the formal factors (such as shape, quantity, compaction, etc.) are eliminated. For this process, the Arrhenius correlation holds, and with its aid, the activation energy was found to range 65 Cal/mole [1, 2].

The process starts at 400° C, and it is completed within a few minutes already at 675° C. Parallel to the conversion, also the metakaolinite state forms. Owing to its structural conditions, metakaolinite can easily convert into a spinel structure, under diffusion of silica of the metakaolinite structure, according to the scheme

$$2\ Al_2Si_2O_7 \rightarrow Al_4Si_3O_{12} + SiO_2. \tag{2}$$

According to Brindley and Nakahira [1], this spinel-like structure developed at a temperature of about 950°, corresponding to the first exothermic effect disclosed by differential thermal analysis (DTA), converts at first, as shown by the second exothermic effect, into a mullite-like phase of $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ type which then affords mullite at a temperature between 1200 and 1400° C, due to further loss of silica through diffusion, according to the schemes

$$Al_4Si_3O_{12} \rightarrow 2\ Al_2SiO_5 + SiO_2 \tag{3}$$

$$3\ Al_2SiO_5 \rightarrow Al_6Si_2O_{13} + SiO_2. \tag{4}$$

The overall equation of the process reads

$$3\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_6Si_2O_{13} + 4\ SiO_2 + 6\ H_2O. \tag{5}$$

However, certain investigations point to the fact that some intermediate phases may be left out, or the process may proceed to mullite formation also at temperatures between 950 and 1000° C, depending on the length of heat treatment.

Accordingly, the stoichiometry of mullite formation is characterized by the removal of four molecules of silica from three molecules of kaolinite, in order to develop the mullite structure.

For the quantitative conversion of three molecules of kaolinite into three molecules of mullite, stoichiometrically a deficience of six molecules of alumina should be complemented. If this is carried out by adding alumina to kaoline, mullite formation is completed only very difficultly, in a long time, at higher temperature (over 1500° C). Also the DTA investigation of mixtures of kaolinite and alumina proved that mullite formation starts only later, and the first exothermic peak appeared in DTA at temperatures over 950° C [3]. This means that under such conditions, the energy of activation of mullite formation increases. The present experiments aimed at finding a way for the stoichiometric complementation of kaoline to mullite, thus making possible mullite synthesis at lower temperatures as well.

2. The problem of metakaolinite

During the thermal analysis of kaolinite the first effect is known to indicate a strong endothermic process as described already by LE CHATELIER in 1887 [4]. This endothermic process leads to an increase of energy content of the order of magnitude of 95—100 cal/g [5].

However, the much discussed problem whether the amorphous substance obtained after the endothermic effect is only a mechanical mixture of alumina and silica (in a molecular distribution) or whether it is a presumed new compound, metakaolinite, remained thus far unsolved.

One of the arguments of the authors for presuming the decomposition of kaolinite is that, on attaining the amorphous state, the originally insoluble iron oxide content of kaolinite becomes soluble. This is proved by these authors by the solubility of the alumina content of kaolinite subjected to heat treatment at 450° C for longer or at over 550° C for shorter periods. This solubilisation is observable up to a processing temperature of 850° C [6]. Electronographic investigations of dehydrated kaoline samples proved the presence of a mixture of γ-alumina and of silica of extremely fine dispersion. These observations were regarded by these authors as decisive evidences in favour of the non-existence of any independent compounds or structures [7].

However, a number of experimental data point to the existence of metakaolinite, *e.g.* dyestuffs were adsorbed in a different way by an ignited mixture of gels than by ignited kaolinite, respectively [8].

On the basis of the differences in the heat of dissolution of the heat-treated gel mixture and of ignited kaoline, and taking into account the Hess rule, rather the existence of metakaolinite appears to be supported. However, the evidence is rather questionable in that the difference between the heats of solution (18 cal/g) is very near to the limit of experimental error. Thus, the validity of this proof is doubtful [9]. A further argument in favour of the existence of metakaolinite is that the gradual breaking of the hexagonal kaolinite crystals of rather large size can readily be followed by electron microscopy, and the hexagonal character is retained even after the end of the ignition period [10, 11]. The presence of long AlO_4-chains in metakaolinite was detected by electron microscopy.

On comparing the sorptivity of kaolinite dehydroxylated in vacuum with that of a mixture of aluminium hydroxide and silica gel, the differences in sorptivities point to the existence of an independent phase, leading to the conclusion that ignited kaoline cannot be simply a mixture of silica and alumina [12].

Similar conclusions can be drawn from the observation that kaoline dehydroxylated at temperatures below 800° C rehydratates. This phenomenon does not occur with mixtures of ignited gels [13].

3. Reaction of kaolinite with aluminium fluoride

In the course of our experiments aimed at reducing the energy of activation of mullite formation, also the system kaolinite-aluminium trifluoride was examined. The transition process of kaolinite, a compound belonging to the system SiO_2—Al_2O_3—H_2O, into metakaolinite state was elucidated in detail by BRINDLEY and NAKAHIRA [1]. Aluminium trifluoride, as a fourth component of the above-mentioned ternary system, may react with water or silica. In a vapour atmosphere, the hydrolysis of aluminium trifluoride starts at 300° C, and quantitatively takes place at a high rate at 800° C. The end products are oxyfluoride and corundum, while over 800° C only pure corundum of lamellar structure is obtained.

The reaction of aluminium trifluoride with silica starts at 600 $\pm$10° C in the presence of water, and it yields fluorotopase with a minimum hydroxyl content at temperatures between 650 and 900° C. Mullite formation begins in the presence of water over 900° C under development of silicon tetrafluoride, and at 1100° C an equilibrium state is attained within a very short period [14, 15, 16, 17].

3.1. *Reaction of kaolinite and aluminium trifluoride in the temperature range 300—600° C.*

The reaction of kaolinite with aluminium trifluoride was investigated in order to supply evidences of the existence of metakaolinite proper, and to decisively solve this long discussed problem.

From the aspect of mullite formation, both afore-mentioned reactions play an important role. The present work deals with the reaction of aluminium trifluoride with the hydroxyl bound to kaolinite. When all hydroxyl groups react, the following process may take place:

$$3\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4\ AlF_3 \rightarrow 3\ Al_2Si_2O_7 + 2\ Al_2O_3 + 12\ HF. \qquad (6)$$

Kaolinite, on reacting with aluminium trifluoride, loses its crystalline structure within a short period. The hydrolysis of aluminium trifluoride begins at 300° C, and its reaction with the hydroxyl of kaolinite may start, though to a small degree, at this temperature as well.

E.g. on keeping a mixture of Grossalmerode clay and aluminium trifluoride at 450°, it did not disclose the X-ray diffractions of kaolinite after 60 minutes, as at this temperature the reaction between aluminium trifluoride and kaolinite quickly took place. The substance treated in this way converted into mullite at a temperature much lower than that required in the case of kaolinite, pointing to a decrease of activation energy.

The progress of this process thus far unknown was investigated by us in the function of time and temperature, between 300 and 600° C, *i.e.* up to the temperature at wich already topase may form. The end state was determined by X-ray diffraction investigations and chemical analysis. Further, the state of the developed reaction product was also examined from the aspect of solubility, in order to compare the behaviour of alumina evolved from aluminium trifluoride with that present in metakaolinite. In the present study, the results of thermogravimetric and analytical investigations will be discussed.

3.11. Theoretical possibilities and stoichiometry of the reaction between kaolinite and aluminium trifluoride

The course of reaction was mainly followed by gravimetric investigations. Theoretically, kaoline delivers 13.96% of water. The composition of the Zettlitz kaoline, dried at 105° C and ignited at 900° C, respectively, applied in our experiments, is shown in Table I. The weight loss of this kaoline ranged 0.66% on drying at 105° C, and 12.3% on ignition of the dried sample at 900° C.

The technique of the experiments was as follows. The crude clay was dried at 105° C till constant weight, then mixed with a quantity of anhydrous aluminium trifluoride equivalent with the amount of water which can be

removed from kaoline by ignition, stoichiometrically calculated according to the equation

$$2\ AlF_3 + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\ HF. \qquad (7)$$

Thus, 38.3 g of anhydrous AlF_3 are equivalent with 100 g Zettlitz kaoline, calculated in the basis of 12.3 g of water.

Table I

Composition of Zettlitz kaoline

Oxide	% by weight in the crude clay	Mole % in the anhydrous clay	% by weight in the anhydrous clay
SiO_2	46.87	65.68	53.36
Al_2O_3	38.54	32.17	44.33
Fe_2O_3	0.45	0.24	0.51
TiO_2	0.58	0.61	0.65
CaO	0.61	0.92	0.70
Na_2O	0.06	0.08	0.07
K_2O	0.35	0.30	0.38

In the case of quantitative reaction, the theoretical weight loss ranges 31 parts by weight, *i.e.* 21.6%, as 43.5 parts by weight of aluminium trifluoride are to be added to 100 parts by weight of kaolinite, calculating with a theoretical water content of 13.96%. According to reaction (6), the evolution of 31 parts by weight *(i.e.* of 21.6%) of hydrogen fluoride can be expected against the weight loss of 13.96% according to reaction (1). The reaction products, metakaolinite and active alumina should weigh 96.9 parts. Owing to the dehydroxylation of the weighed sample and to the hydrolysis of aluminium trifluoride, the theoretical weight loss is 21.6% only if it is assumed that the product of hydrolysis (hydrogen fluoride) does not react with the silica present in the system kaoline—aluminium trifluoride, and no silicium tetrafluoride develops. However, under the given conditions of temperature, in the presence of hydrogen fluoride, this may react with silica. This reaction is reversible in a closed system:

$$4\ HF + SiO_2 \rightleftharpoons SiF_4 + 2\ H_2O. \qquad (8)$$

Presuming that in an open system, the reaction quantitatively takes place in the sense of the upper arrow, a mixture of kaoline and aluminium trifluoride of the mentioned ratio (100 : 43.5 parts by weight) would loose 54.2 parts by weight, *i.e.* 37.8%. For the time being it is not quite clear how this equilibrium develops in an open system.

However, taking into account the structure of kaolinite, it may be assumed that the reaction does not follow equation (6) but, according to the reaction schemes (9) and (10), one molecule of kaolinite reacts with either four or two molecules of aluminium trifluoride:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4\ AlF_3 \rightarrow Al_2Si_2O_5(OAlF_2)_4 + 4\ HF \qquad (9)$$

or

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2\ AlF_3 \rightarrow Al_2Si_2O_5(O_2AlF)_2 + 4\ HF\,. \qquad (10)$$

The theoretical weight loss ranges 13.3% according to reaction (9) and 18.5% according to reaction (10), while the weight loss referred to 1% of H_2O amounts to 0.95% in reaction (9) and 1.32% in reaction (10). The equivalent aluminium fluoride content of the reaction mixture is 55.81% in case of stoichiometry according to reaction (9) and 38.71% in that according to reaction (10). Theoretically, in the presence of such amounts of aluminium fluoride, the entire content of bound water of kaolinite may enter the reaction.

The theoretical loss of hydrogen fluoride, referred to 1% content of bound water, ranges 1.54% in case of absence of reaction (8), and 2.70% when reactions (6) and (8) quantitatively take place. In this way, it is possible to establish the really occurring process by determining the actual weight loss and by taking into account the afore-discussed theoretical reaction kinetical data. Obviously, in addition to the measured weight losses, also other investigations are to be carried out in order to completely elucidate the processes which in fact take place.

3.12. Investigation of the reaction of kaolinite and aluminium fluoride

3.121. Experiments with Grossalmerod clay

In order to elucidate the mechanism of this reactions, experiments were carried out with Grossalmerod clay widely used as a basic material of glass melt vessels. The loss on ignition of this clay at 680° C was 6.2%, and the kaolinite content calculated from this value 47.5%. The composition of the clay is disclosed in Tables II and III.

The amounts of aluminium fluoride which may be bound by the kaolinite content of Grossalmerod clay on the basis of reactions (6) or (6) + (8) or (9) or (10) are shown in Table IV.

In our experiments 100 parts by weight of Grossalmerod clay were mixed with 19.3 parts by weight of aluminium fluoride. As this latter contained water of crystallisation corresponding to 10%, its amount was increased proportionally. The mixture was heat-treated for various periods (10, 20, 30, 60, 120, 180 and 240 minutes). The results of X-ray investigations of the heat-treated mixtures are disclosed by Tables V and VI.

The progress of weight loss on heating plotted against time is shown in Fig. 1 and Table VII.

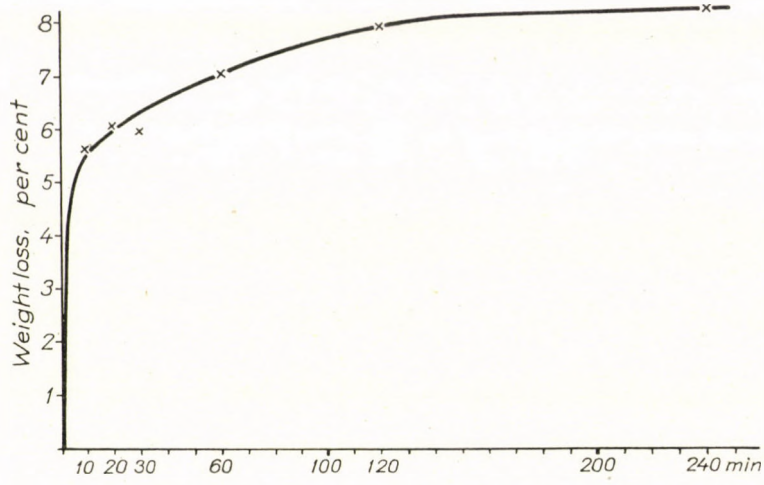


Fig. 1. Reaction of Grossalmerod clay with aluminium fluoride at 450° C, plotted against duration of heat treatment

Table II

Composition of Grossalmerod clay

Oxide	Crude clay, %	Anhydrous clay, %
SiO_2	72.10	76.7
Al_2O_3	18.20	19.25
TiO_2	1.74	1.84
Fe_2O_3	1.59	1.69
CaO	0.22	0.24
MgO	0.22	0.24
Alkali oxides	6.21	—

Table III

Grain size and mineral composition of Grossalmerod clay

Grain size fractions		%
Clay	0.0 to 0.025 mm	93
Silt	0.025 to 0.04 mm	3
Fine sand	0.04 to 0.09 mm	4
Coarse sand	0.09 mm	0
Kaoline group		50
Quartz		45
Illite		23
Titanium dioxide		2

Table IV

Equivalent aluminium fluoride requirements in the case of various presumed reactions

Presumed reaction	Amount of AlF_3 equivalent with parts by weight of Grossalmerod clay, parts by weight	Theoretical weight loss, %
(6)	19.3	9.55
(6) + (8)	19.3	16.94
(9)	58.0	5.89
(10)	29.0	8.18

Table V

Debye — Scherrer diagrams of a mixture of Grossalmerod clay and aluminium fluoride heat-treated 30 minutes at 450° C

d_{hkl} Å	Intensity	Crystalline substance
4.339	4	quartz
3.543	2	kaolinite
3.372	5	quartz
2.572	1	kaolinite
2.478	3	quartz
2.295	3	,,
2.254	1	,,
2.143	3	,,
1.990	3	,,
1.832	4	,,
1.681	3	,,
1.553	4	,,
1.491	1	kaolinite
1.464	2	quartz
1.384	5	,,
1.299	3	,,
1.264	3	,,
1.326	2	,,
1.210	3	,,
1.190	3	,,
1.159	2	,,
1.088	3	,,

Table VI

Debye—Scherrer diagrams of a mixture of Grossalmerod clay and aluminium fluoride heat-treated 60 minutes at 450° C

d_{hkl} Å	Intensity	Crystalline substance
4.306	3	quartz
3.366	5	,,
2.478	3	,,
2.298	3	,,
2.136	3	,,
1.989	2	,,
1.830	4	,,
1.681	3	,,
1.550	4	,,
1.460	2	,,
1.385	4	,,
1.296	3	,,
1.261	3	,,
1.233	2	,,
1.205	3	,,
1.189	3	,,
1.156	1	,,
1.086	2	,,

Table VII

Heat treatment of a mixture of Grossalmerod clay and aluminium fluoride at 450° C

Heat treatment period, minutes	Weight loss %
10	5.7
20	6.1
30	6.0
60	7.1
120	8.0
180	8.2
240	8.2

It appears from these data that after a heat treatment for 30 minutes, kaolinite can still be detected in the mixture while no kaolinite lines are perceivable after 60 minutes of heat treatment. Aluminium fluoride lines were not observable already on 10 minutes of heat treatment, though the weight loss subsequently increased still by 30%. This points to the fact that the reaction between kaolinite and aluminium fluoride is quickly completed. As the applied temperature was low, the further loss of weight cannot be ascribed to a reaction of fluoride with silica. The progress of weight loss points, from a quantitative and kinetical aspect, rather to the occurrence of reaction (9). Accordingly, the theoretical weight loss would be 1.9%, *i.e.* a value corresponding to the actually present aluminium fluoride content according to the stoichiometry of reaction (9). This means at the same time that 32% of the present hydroxyl reacted with aluminium fluoride. This reaction takes instantaneously place, and also the crystal water of aluminium fluoride is liberated, which corresponds to 2% of loss on ignition. Besides, the dehydroxylation of kaolinite is completed, equalling 4.2% of loss on ignition. The total value of these items represents 8.1%, in fair accordance with the experimental results. However, it is possible that also reaction (8) participates in weight losses, though to a minimum degree. On presuming the occurrence of reaction (10), when the reaction mixture contains satisfactory amounts of aluminium fluoride, the calculated loss on ignition ranges 8.2% (at a ratio of 100 : 29 of Grossalmerod clay to aluminium fluoride), the calculated loss on ignition would range 8.2%. According to reaction (10), 19.3 parts by weight of aluminium fluoride can react with 4.15 parts by weight of water. This would cause a weight loss of 5.45%. Adding 2% for the water, loss of kaolinite and another 2% for the water of crystallisation of aluminium fluoride a total loss of 9.45% is obtained. According to reaction (6), and Table IV, the weight loss should range 9.55%, or even more, on taking into account the reaction

of silica with the developed hydrogen fluoride. The progress of reaction (8) must similarly be taken into account to a small extent, though the equilibrium was shifted by an excess of water rather in the sense of $HF + SiO_2$.

The above derived weight losses are not in contradiction with the data of Table IV because the calculated losses on ignition refer to anhydrous aluminium fluoride, further because they are relative values which always depend on the overall weighed amounts.

The difference between the measured experimental results and the losses on ignition calculated on the basis of reactions (10), (7) and (8) are much greater than those on calculating according to reaction (9). Thus, this latter should be accepted as also proved by the fluorine content of the substance.

3.122. Experiments with Zettlitz kaoline

Mixtures were prepared from Zettlitz kaoline dried at 105° C and aluminium fluoride heat-treated at 300° C in such ratios that amounts of aluminium fluoride equivalent according to reaction (6) to 3, 6, 9 and 12.3 g of water were added. Thus, the content of aluminium fluoride of the samples ranged as follows:

Sample 1	8.38% of AlF_3
Sample 2	15.31%
Sample 3	21.17%
Sample 4	26.67%
Sample 5	—

The mixtures were then pressed to discs, and the weight losses on heat treatment were established by static method.

Heat treatment was carried out at six levels of temperature (300, 400, 450, 500, 550 and 600° C) for various periods (10, 20, 40, 90 and 180 minutes). The experiments were carried out in atmospheric air.

The substances prepared at 550° C were then further ignited at temperatures of 600, 650, 700, 720, 740, 760, 780 and 800° C. The measured weight losses are shown in Tables VIII—IX and in Figs. 2—6, while Fig. 7 presents the weight losses plotted against percentages of aluminium fluoride added.

The ignition tests proved that samples of kaolinite heat-treated without addition of aluminium fluoride attained constant weight already in 60 minutes as 550—600° C (Fig. 6) and an equilibrium state took place, even at 500° C. It can be seen in Fig. 6 that, as already known, intensive dehydroxylation begins at 450° C. According to Figs. 2—5, losses on ignition particularly when referred to the amount of kaolinite increase at 300 to 400° C. At higher temperatures, markedly just at 450° C, the progress of weight loss is retarted. At 500—550—600° C, with the rise of amounts of aluminium fluoride added,

Table VIII

Losses of ignition of samples of Zettlitz kaoline with additives of 8.38 and 15.31%, respectively, of aluminium fluoride, plotted against temperature and length of heat-treatment period

Temperature °C	Period of heat treatment, minutes	8.38% AlF_3 added			15.31% AlF_3 added		
		weight of sample g	weight loss		weight of sample g	weight loss	
			g	%		g	%
300	10	0.8676	0.0053	0.6	0.7190	0.0038	0.5
300	20	0.7933	0.0079	0.9	0.7327	0.0060	0.8
300	40	0.6737	0.0055	0.8	0.6115	0.0051	0.8
300	90	0.7672	0.0073	0.9	0.6953	0.0059	0.8
300	180	0.7016	0.0078	1.1	0.6134	0.0068	1.1
400	10	0.6365	0.0100	1.5	0.6137	0.0089	1.4
400	20	0.5635	0.0088	1.5	0.5577	0.0093	1.6
400	40	0.6507	0.0133	2.0	0.6255	0.0104	1.6
400	90	0.7223	0.0155	2.1	0.6243	0.0136	2.1
400	180	0.5338	0.0134	2.5	0.5348	0.0145	2.7
450	10	0.6972	0.0104	1.4	0.5864	0.0123	2.0
450	20	0.6736	0.0114	1.6	0.5553	0.0113	2.0
450	40	0.6539	0.0143	2.1	0.5717	0.0151	2.6
450	90	0.6581	0.0165	2.5	0.6939	0.0215	3.0
450	180	0.6277	0.0197	3.1	0.6155	0.0233	3.7
500	10	0.5554	0.0129	2.3	0.6631	0.0152	2.2
500	20	0.7236	0.0196	2.7	0.7259	0.0200	2.7
500	40	0.6319	0.0242	3.8	0.6810	0.0253	3.7
500	90	0.6842	0.0388	5.6	0.7161	0.0382	5.3
500	180	0.6163	0.0546	8.8	0.7633	0.0554	7.2
550	10	0.6232	0.0480	7.7	0.9341	0.0631	6.7
550	20	0.5744	0.0536	9.3	0.7596	0.0611	8.7
550	40	0.6774	0.0739	10.9	0.6487	0.0678	10.4
550	90	0.5365	0.0619	11.5	0.6953	0.0807	11.5
550	180	0.6722	0.0772	11.4			
600	10	0.5405	0.0363	6.7	0.6008	0.0379	6.3
600	20	0.5328	0.0471	8.8	0.6806	0.0535	7.8
600	40	0.4784	0.0522	10.9	0.7034	0.0703	9.9
600	90	0.7980	0.0902	11.3	0.6936	0.0828	11.9
600	180	0.7154	0.0836	11.6	0.7075	0.0898	12.6

Table IX

Losses on ignition of samples of Zettlitz kaoline with 26.67% of aluminium fluoride as additive, plotted against temperature and length of heat treatment period

Temperature °C	Period of heat treatment, minute	Sample 1			Sample 2		
		weight g	weight loss		weight g	weight loss	
			g	%		g	%
300	10	1.0445	0.0064	0.6	0.9316	0.0049	0.5
300	20	0.9087	0.0068	0.7	0.8838	0.0059	0.6
300	40	0.8599	0.0082	0.9	0.7779	0.0044	0.5
300	90	0.7041	0.0064	0.9	0.8042	0.0073	0.9
300	180	0.7532	0.0089	1.1	0.8717	0.0062	0.7
400	10	0.7473	0.0123	1.6	0.8368	0.0077	0.9
400	20	0.6433	0.0106	1.6	0.8619	0.0074	0.8
400	40	0.8181	0.0148	1.8	0.6164	0.0058	0.9
400	90	0.8714	0.0207	2.3	0.6225	0.0079	1.2
400	180	0.8066	0.0239	2.9	0.5560	0.0096	1.7
450	10	0.9448	0.0179	1.8	0.7823	0.0110	1.4
450	20	0.7966	0.0156	1.9	0.7750	0.0135	1.7
450	40	0.8837	0.0247	2.7	0.7846	0.0227	2.8
450	90	0.6551	0.0217	3.3	0.6627	0.0415	6.0
450	180	0.7280	0.0299	4.1	0.6634	0.0566	8.3
500	10	0.8583	0.0187	2.1	0.6903	0.0182	2.6
500	20	0.9050	0.0234	2.5	0.8098	0.0379	4.6
500	40	0.8177	0.0280	3.4	0.7270	0.0615	8.4
500	90	0.8628	0.0452	5.2	0.6748	0.0689	10.2
500	180	0.9106	0.0648	7.1	0.6771	0.0717	10.5
550	10	0.7979	0.0508	6.3	0.6359	0.0683	10.7
550	20	0.8800	0.0883	7.1	0.6583	0.0720	10.9
550	40	0.8800	0.0883	10,0	0.6707	0.0757	11.2
550	90	0.7899	0.0930	11.7	0.5715	0.0651	11.3
550	180	0.8201	0.1050	12.8	0.5755	0.0660	11.4
600	10	0.8960	0.0474	5.2	0.4929	0.0513	10.4
600	20	0.8152	0.0539	6.6	0.5739	0.0622	10.8
600	40	0.8422	0.0699	8.2	0.5638	0.0627	11.1
600	90	0.7286	0.0915	12.5	0.5090	0.0570	11.1
600	180	0.7295	0.1051	14.4	0.5188	0.0596	11.4

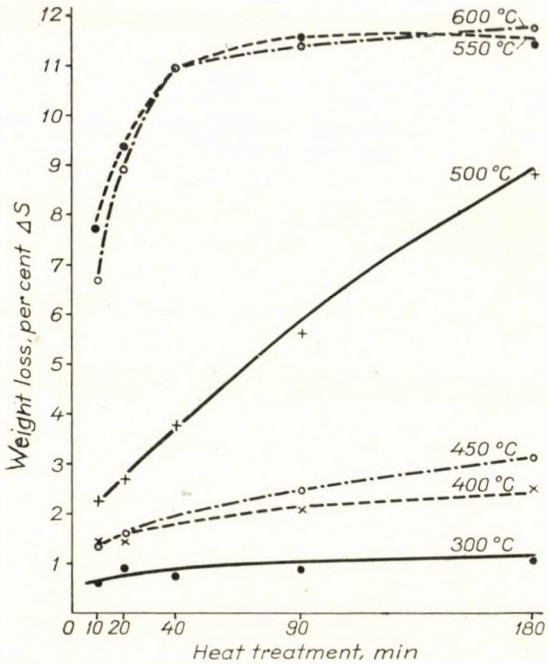


Fig. 2. Reaction of Zettlitz kaoline (kaolinite) with aluminium fluoride (8.38% AlF_3 as additive)

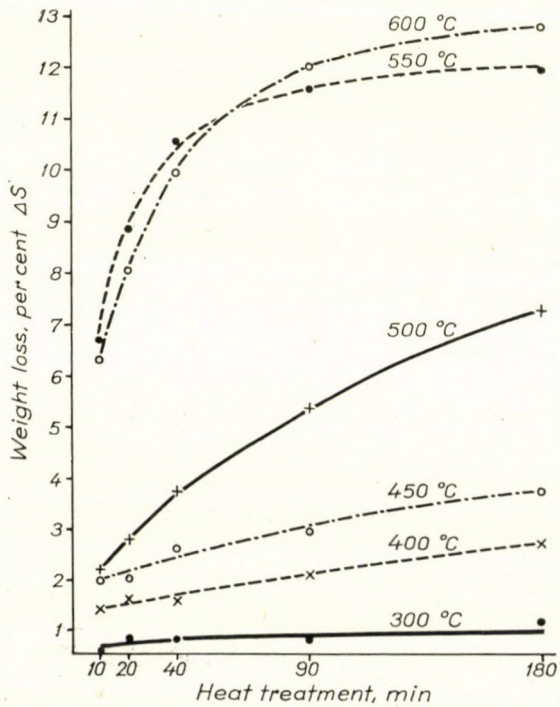


Fig. 3. Reaction of Zettlitz kaoline with aluminium fluoride (15.31% AlF_3 as additive)

ever longer periods are required for attaining the equilibrium state. At an aluminium fluoride content of 8.38%, the samples attained an equilibrium state also at 500° C while at higher contents this was attainable or approachable only at 550° C.

Samples containing various amounts of aluminium fluoride previously heat-treated four hours at 550° C were ignited at temperatures between 600

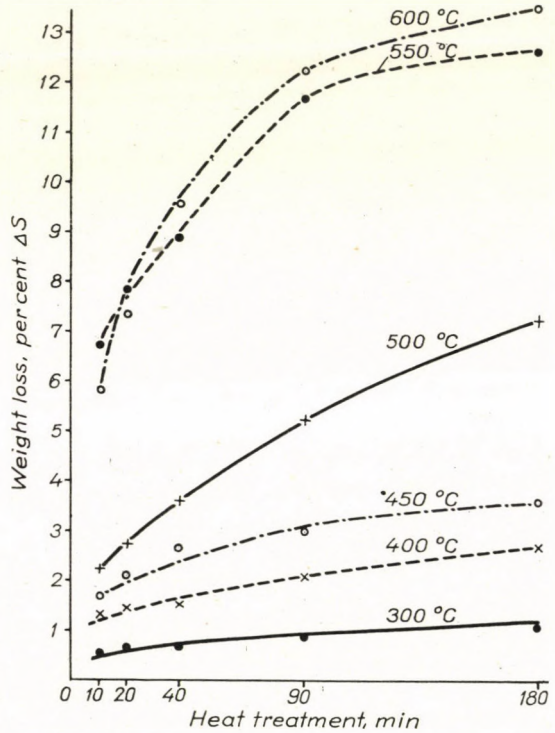


Fig. 4. Reaction of Zettlitz kaoline with aluminium fluoride (21. 17% AlF_3 as additive)

and 800° C for 5 hours. From the results shown in Tables X—XI it can be seen that the increase of weight losses was not proportional to the increase of temperature though it was proportional to the rise of content of aluminium fluoride additive. A characteristic feature is a rapid jump of weight loss between 650 and 700° C, while between 740 and 800° C, losses on ignition were rather uniform.

The retardation of the dehydroxylation of kaolinite manifests itself more conspicuously when the losses on ignition of mixtures of kaolinite and aluminium fluoride are referred to kaolinite contents (Table XII). Simultaneously, also the effect of increasing amounts of additive at higher temperatures appears more sharply. On evaluating the data of weight losses,

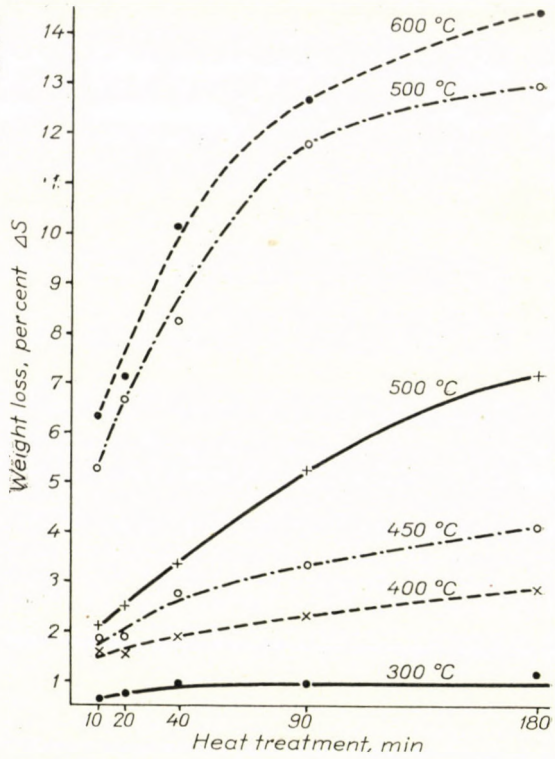


Fig. 5. Reaction of Zettlitz kaoline with aluminium fluoride (26.67% AlF_3 as additive)

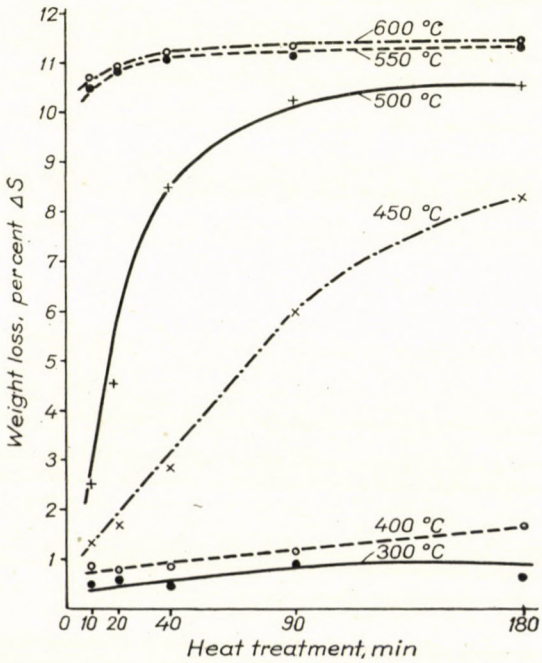


Fig. 6. Dehydroxylation of Zettlitz kaoline plotted against temperature and duration of heat treatment

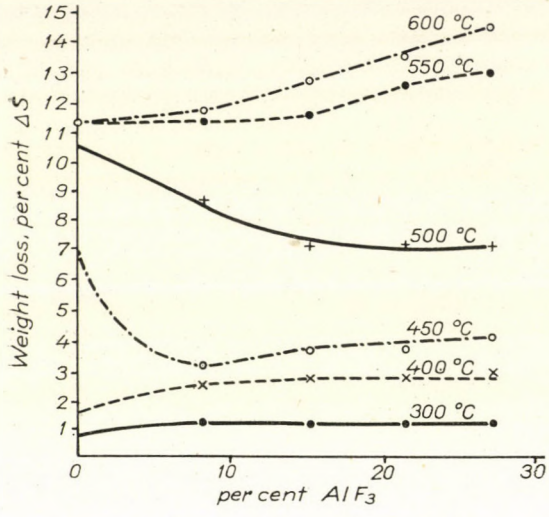


Fig. 7. Weight losses plotted against temperature and amount of aluminium fluoride additive (duration of heat treatment 180 minutes)

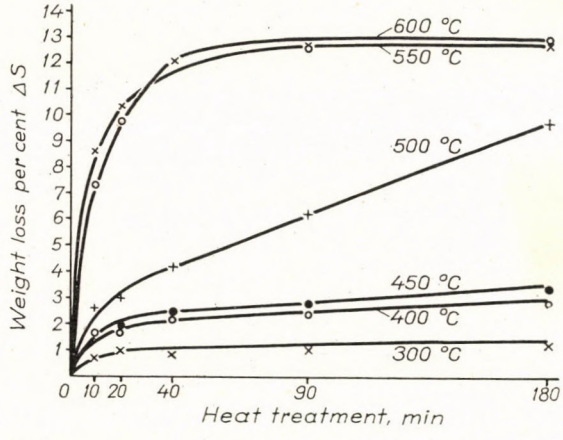


Fig. 8. Weight losses calculated in percent of Zettlitz kaoline content

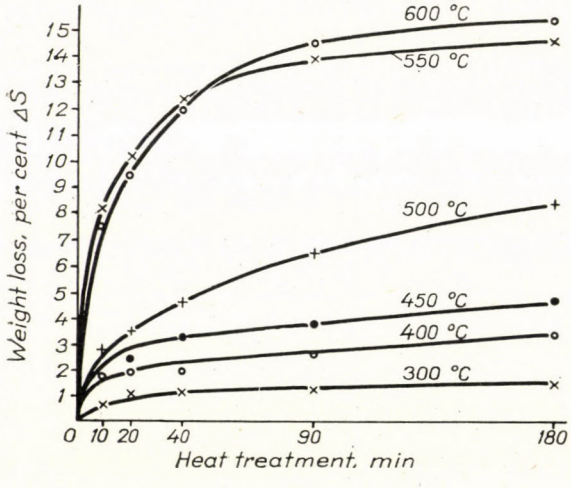


Fig. 9

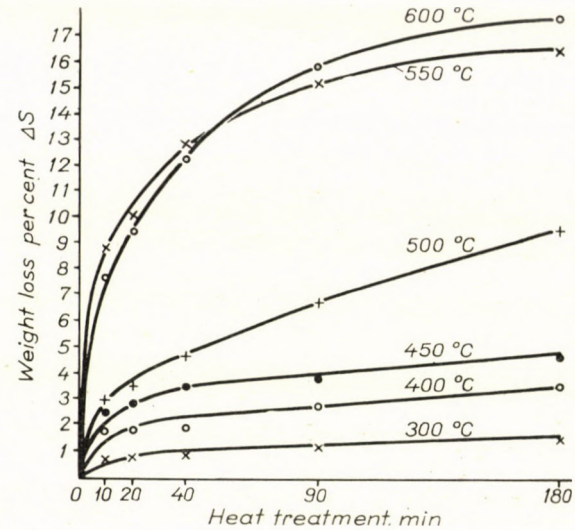


Fig. 10

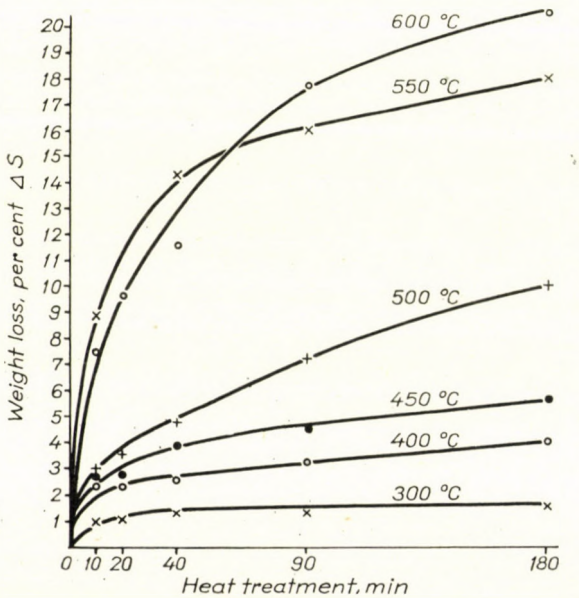


Fig. 11

also the content of 10% of water of crystallisation in the aluminium fluoride additive must be taken into account. Namely, also this water is liberated during the reaction. Thus, *e.g.* of the weight losses observed in the equilibrium state, 0.84, 1.53, 2.12 and 2.67%, respectively, are due to the content of water of crystallisation

in the aluminium fluoride additive. On taking this circumstance also into account, losses on ignition referred to amounts of kaolinite increase proportionally to the quantity of additive, as proved by Figs. 8—11.

Table X

Heat treatment of Zettlitz kaoline samples of previously ignited 7 hours at 675° C

Temperature °C	Period of heat treatment hours	Weight of sample g	Weight loss	
			g	%
600	5	1.8742	0.0146	0.78
		1.8112	0.0129	0.71
650	5	1.5332	0.0034	0.22
		1.4416	0.0019	0.13
700	5	1.8285	0.0211	1.15
		1.7661	0.0164	0.93
720	5	1.7579	0.0136	0.77
		1.4700	0.0046	0.31
740	5	1.6088	0.0126	0.78
		1.4957	0.0245	1.64
760	5	1.3344	0.0140	1.05
		1.4708	0.0094	0.64
780	5	1.1429	0.0101	0.88
		1.6234	0.0139	0.53
800	5	1.6683	0.0113	0.78
		1.3496	0.0086	0.67

Of the three presumable reactions (6), (9) and (10), and to a smaller or greater extent also of (8), the occurrence of reaction (9) appears to be the most plausible, on the basis of our ignition tests with the Zettlitz kaoline.

On igniting samples of Zettlitz kaoline with 26.67% of aluminium fluoride additive, the weight loss pertaining to the equilibrium state was 21.5% at 600° C while 18.5% at 550° C in 240 minutes, though at the latter temperature, the equilibrium state was not attained.

Investigating the process on the basis of the presumed reaction (9), the calculated loss on ignition would range in the case of a quantitative reaction 31%, on igniting a mixture of 258.2 parts by weight of gram molecules of kaolinite and 336 parts by weight of anhydrous aluminium fluoride. The reaction mixture prepared according to the stoichiometry of reaction (9) contained 56.5% of aluminium fluoride, *i.e.* the ratio of kaolinite to aluminium fluoride was 1 : 1.3. The loss on ignition of the overall mixture was 13.4%.

Table XI

Weight losses of samples of Zettlitz kaoline with 8.38 and 26.67% of AlF_3 additive, previously heat-treated four hours at 550° C, ignited at higher temperatures

Temperature °C	Period of ignition, hours	With 8.38% of AlF_3			With 26.67% of AlF_3		
		weight of sample g	weight loss		weight of sample g	weight loss	
			g	%		g	%
600	5	1.7640	0.0296	1.68	1.5280	0.0786	5.14
		1.8152	0.0256	1.41	1.8187	0.1033	5.70
650	5	1.6528	0.0254	1.54	1.7628	0.1308	7.42
		1.7202	0.0278	1.62	1.7148	0.1297	7.56
700	5	1.7381	0.0601	3.46	1.6283	0.1923	11.80
		1.9176	0.0575	3.00	1.6610	0.1755	10.56
720	5	1.6887	0.0504	3.00	1.6946	0.2148	12.67
		1.4856	0.0465	3.13	1.6053	0.1806	11.25
740	5	1.4575	0.0495	3.40	1.7799	0.2064	11.59
		1.7158	0.0632	3.68	1.6057	0.1900	11.83
760	5	1.4730	0.0532	3.61	1.5330	0.1883	12.28
		1.6197	0.0600	3.70	1.6726	0.1864	11.14
780	5	1.5698	0.0598	3.80	1.4125	0.1641	11.61
		1.5272	0.0626	4.09	1.5024	0.1720	11.44
800	5	1.5060	0.0409	2.72	1.4039	0.1634	11.63
		1.5525	0.0538	3.46	1.4205	0.1584	11.15

Under the applied experimental conditions, the tested mixture contained 26.67% of aluminium fluoride, and the ratio of kaolinite to aluminium fluoride ranged 1: 0.41, taking into account the loss on ignition of Zettlitz kaoline. According to reaction (9), 13.96% of water would correspond to 130 weight parts of aluminium fluoride, *i.e.* 4.4% of water to 41 parts by weight applied in the actual experimental mixture. Thus, the amount of aluminium fluoride actually added to Zettlitz kaoline could react with 36% of the hydroxyl content of kaolinite present.

Consequently, from the loss of ignition and from the fluorine content of the reacted mixture one could calculate that, besides reaction [6], also hydrolysis of aluminium fluoride takes place. The real process calculated on the basis of reaction [6] and of the content of water is presented by reaction scheme [11]:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4\ AlF_3 + 2\ H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(Al_2O_3F_2)_2 + 8\ HF. \qquad (11)$$

With hydrogen fluoride, equ. (8) is to be taken into account. In the case of aluminium fluoride contents below those of reaction (6), as is actually

Table XII

Losses on ignition of samples of kaolinite (Zettlitz kaoline) with various amounts of aluminium fluoride as additive, plotted against temperature and period of previous heat treatment, referred to the kaolinite content of samples

Temperature °C	Ignition period, minutes	Content of AlF_3 in the sample			
		8.38%	15.31%	21.2%	26.7%
		losses on ignition			
300	10	0.66	0.61	0.65	0.85
	20	0.99	1.06	0.78	0.99
	40	0.89	1.06	0.91	1.27
	90	0.99	1.06	1.18	1.27
	180	1.22	1.32	1.44	1.56
400	10	1.66	1.68	1.70	2.26
	20	1.66	1.92	1.83	2.26
	40	2.21	1.92	1.96	2.56
	90	2.32	2.51	2.74	3.26
	180	2.76	3.24	3.52	4.12
450	10	1.55	2.41	2.22	2.56
	20	1.77	2.41	2.74	2.70
	40	2.32	3.61	3.92	4.68
	90	2.76	3.61	3.92	4.68
	180	3.42	4.44	4.70	5.82
500	10	2.55	2.64	2.87	2.98
	20	2.98	3.24	3.52	3.55
	40	4.21	4.44	4.70	4.83
	90	6.20	6.36	6.78	7.39
	180	9.73	8.14	9.40	10.08
550	10	8.52	8.04	8.74	8.95
	20	10.26	10.41	10.04	10.08
	40	12.06	12.28	12.81	14.20
	90	12.72	13.81	15.14	16.10
	180	12.62	14.40	16.35	18.09
600	10	7.42	7.56	7.58	7.39
	20	9.71	9.38	9.54	9.45
	40	12.06	11.90	12.29	11.60
	90	12.50	14.31	15.82	17.80
	180	12.83	15.10	17.55	20.50

the case under the experimental conditions applied, presumably both a hydrolysis of aluminium fluoride and a reaction between hydrogen fluoride and a reaction between hydrogen fluoride and silica occur.

At 550° C, with a 18.6% loss on ignition, the equilibrium state was not completely attained, while at 600° C, owing to the begin of topase synthesis and to the occurrence of reaction (8) to a small extent, also the development of silicium tetrafluoride can be expected. In case of reaction (6), in turn, the calculated loss on ignition referred to kaolinite would be 31%, and that of the overall reaction mixture 21.8%, against the experimental values of 12.8% at 550° C and 14.4% at 600° C. The loss on ignition calculated according to reaction (10) would be 16.0%, taking into account, on the one hand, that the amount of additive was calculated by the stoichiometry of reaction (6), and, on the other hand, that some water is liberated also from kaolinite, due to the partial hydrolysis of aluminium fluoride. This latter quantity is due to the decomposition of hydroxyls which remained in excess, according to the stoichiometry of reaction (10).

4. Differential thermal and X-ray investigations

In order to establish the thermodynamical and reaction kinetical conditions, the samples heat-treated 90 minutes at temperatures of 300, 400, 450, 500, 550 and 600° C, and those containing additives various amounts of heat-treated at 600° C were subjected to differential thermal analysis and X-ray investigations.

4.1. *Evaluation of results of differential thermal analysis*

The results of differential thermal analysis (DTA) were as follows. The exothermic peak appeared in case of the substance without additive (Fig. 14, *A)* regularly at 970° C. Mixtures containing 26.7% of aluminium fluoride *(i.e.* an additive amount stoichiometrically equivalent with 12.3% water according to reaction (7), pretreated at 300—600° C showed an endothermic reaction at 670° smaller and shallower and not as sharp as that of kaolinite, then a definite endothermic reaction which began at 760° C and disclosed a minimum at 820° C, with a transition to an exothermic effect appearing at 840° C. The first endothermic process denotes the dehydroxylation of kaolinite and at the same time also the partial hydrolysis of aluminium fluoride while the second one points to the reaction between silica and aluminium fluoride. In the meantime, mullite formation takes place at 840° C.

The second endothermic effect similarly indicates that the reaction of kaolinite with aluminium fluoride, the hydrolysis of aluminium fluoride and its transfer into the metakaolinite structure take place according to

reaction (11). Thus, also a fluorine atom couples with the aluminium ion introduced into the molecule. The strength of the second endothermic effect denotes as well that the reaction of kaolinite and aluminium fluoride had at 300—450° C only a slight progress, and the reaction rate is rather low (Fig. 12, *A*, *B*, *C*).

Similar observations were made on investigating substances ignited at 400 and 450° C and, respectively, heat-treated at 300° C.

Curve *A* in Fig. 12 shows the DTA curve of a mixture of kaolinite with 26.67% of aluminium fluoride heat-treated at 300° C, while curves *B* and

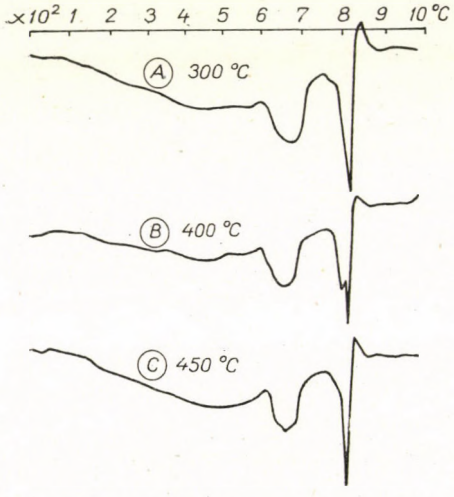


Fig. 12. Curve *A* : 300°, *B* : 400°, *C* : 450° C

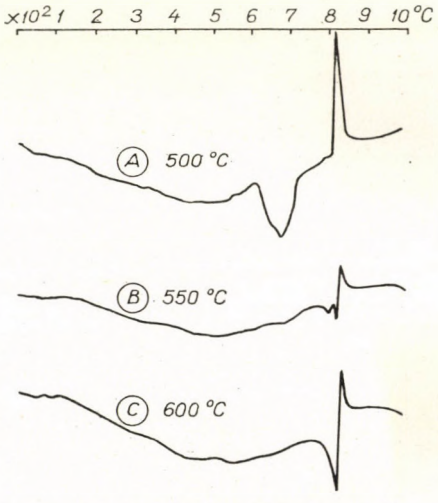


Fig. 13. Curve *A* : 500°, *B* : 550°, *C* : 600° C

C in Fig. 12, and curves *A*, *B* and *C* in Fig. 13 those of samples heat-treated at 400, 450, 500, 550 and 600° C, respectively. In the first four analyses, an exothermic effect follows after two endothermic ones, of which latter the first indicates the completion of the dehydroxylation of kaolinite while the second one the development of silicium tetrafluoride. The exothermic effect denotes the formation of mullite proper, which process takes place depending on the temperature of pretreatment, at 815 and 850° C while in case of samples without additive, at 950—970° C.

In the DTA curves of samples pretreated at 500° C, the nature of curves is entirely different. The first endothermic effect is not so pronounced as in the previous group (due to the thermal pretreatment), indicating that the dehydroxylation of kaolinite was not completed during the heat-treatment. Subsequently, a strong exothermic effect of characteric form appears as 815—820° C.

Curves *B* and *C* in Fig. 13 shows the results of the DTA of a mixture of kaoline with 26.67% of aluminium fluoride pretreated 90 minutes at 550 and 600° C. The two curves of nearly identical character point to a rehydratation process as well. The exothermic effect is preceded by a relatively smaller but rather sharp endothermic effect which shows a direct transition into the exothermic one. Thus, the heat effects of both processes must somewhat compensate each other. After a pretreatment at 600° C, a stronger exothermic effect appears. On the basis of the DTA diagrams, dehydroxylation is com-

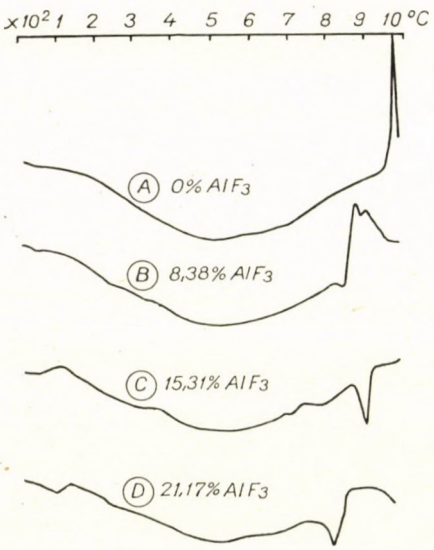


Fig. 14. Curve *A* : 0%, *B* : 8.38%, *C* : 15.31%, *D* : 21.17% of AlF_3

pleted at 550 and 600° C, through still some deviations are perceivable in the data of losses on ignition.

The DTA diagrams of samples of Zettlitz kaoline without any additives, and with 8.38, 15.31 and 21.17% of aluminium fluoride, pretreated at 600°, are presented in Fig. 14 (curves *A*, *B*, *C* and *D)*. When, in addition to these curves, also curve *C* in Fig. 13 is taken into account, the effect of increasing amounts of aluminium fluoride additive can be established.

According to DTA, mullite formation begins at 960—970° C in Zettlitz kaoline without any additive (curve *A* in Fig. 14). This temperature decreases to 820° C in the case of "supermetakaolinite" formed on the effect of a pretreatment at 450—600° C. Besides, according to static investigations, mullite formation is also perceivable at temperatures much below 820° C.

Traces of rehydratation are also present in the curves *A*, *B*, *C* and *D* of Fig. 14, indicating that some moisture was taken up by the samples in

the time elapsed between heat treatment and DTA. The diagrams prove that the dehydroxylation of kaolinite was completed in every case tested. In the case of samples which contained aluminium fluoride, on raising the amount of additive, an ever more defined endothermic effect was observable in the range 900—950° C. Over 26% of aluminium fluoride content, however, this effect appeared much below 900° C. Also the exothermic effects were less sharp, and regained their sharpness only on a further rise of aluminium fluoride contents. The investigations showed a decrease in the activation energy of mullite formation, due to the reaction of kaolinite and aluminium fluoride.

4.2. *Results of X-ray investigations*

The data of X-ray diagrams of samples previously subjected to DTA are given in Tables XIII and XIV. The data are characteristic and in a fair accordance with the results of our earlier investigations into the reaction kinetics of the system aluminium fluoride and silica. This facilitated to a great extent the elucidation of these processes. Obviously, the progress of the reaction is affected by the kaolinite structure as well.

The X-ray investigation of samples pretreated at 300, 400 and 450°, and then gradually heated up to 1000° C showed the presence of topase. However, its line intensity gradually decreased. In samples pretreated at 450° C and subjected to DTA, already the presence of mullite could be detected (diagram *B* in Table XIII).

The X-ray diagrams of samples pretreated at 500 and 550° C point to a gradual decrease of topase content and increase of mullite content. Although topase is still detectable in samples pretreated at 600°, already mullite is predominant.

The X-ray diagrams, just as Figs. 2—7, indicate that at 300—400° C kaolinite reacted with aluminium fluoride only to a minimum extent. Thus, owing to the relatively quick heating-up rate, there is no possibility for the completion of this reaction during DTA. However, the dehydroxylation of kaoline, the loss of water of crystallisation of aluminium fluoride and then topase formation take place under development of silicon tetrafluoride. Under such conditions predominantly topase forms, and its conversion into mullite becomes intensive only over 1000°. During DTA carried out up to 1000° C this process may start but cannot still attain a degree perceivable already by Debye—Scherrer diagrams.

On the effect of a heat treatment at 450° C, the reaction of kaolinite with aluminium fluroide according to reaction scheme (9) progressed to a small extent. Thus, DTA shows already the presence of mullite in the tested samples. The amount of mullite gradually increases in samples pretreated at 500, 550 and 600° C, while that of topase accordingly diminishes. Con-

Table XIII

Data of Debye—Scherrer diagrams of Zettlitz kaoline with 26.67% of aluminium fluoride additive, pretreated at 400 (A), 450 (B), 500 (C), 550 (D) and 600° C (E), and subjected to DTA as well
T: topase, M: mullite, AFS: aluminium fluorosilicate, Q: qartz (Intensities from 10 to 1)

A Id_{hkl}	*B* Id_{hkl}	*C* Id_{hkl}	*D* Id_{hkl}	*E* Id_{hkl}
—	—	1 5.429 M	6 5.396 M	7 5.396 M
—	2 4.433 AFS	—	—	—
—	—	—	—	4 4.244 Q
4 4.16 T	5 4.108 T	1 4.127 T	—	—
—	3 3.895	—	—	—
10 3.718 T	10 3.702 T	7 3.702 T	5 3.672 T	5 3.702 T
2 3.557 AFS	—	—	—	—
—	5 3.488 AFS	—	—	—
—	1 3.385 M	2 3.385 M	8 3.385 M	10 3.385 M
—	—	—	—	5 3.323 Q
10 3.216 T	10 3.205 T	8 3.139 T	6 3.182 T	—
5 3.075 AFS	5 3.044 AFS	3 3.034 AFS	4 3.044 AFS	2 3.044 AFS
10 2.955 T	10 2.937 T	8 2.927 T	6 2.946 MT	4 2.916 M
—	1 2.837 AFS	—	—	1 2.811 AFS
—	—	2 2.711 M	5 2.703 M	7 2.703 M
—	1 2.626 T	2 2.611 T	—	—
3 2.553 T	7 2.553 TM	1 2.547 M	6 2.547 M	8 2.553 M
4 2.492 AFS	5 2.479 AFS	2 2.479 AFS	—	—
—	—	—	2 2.442 M	3 2.440 M
9 2.372 T	9 2.366 T	6 2.366 T	4 2.372 T	3 2.366 T
—	2 2.313 M	1 2.302 M	3 2.296 M	4 2.302 M
3 2.183 T	1 2.204 M	2 2.214 M	8 2.209 M	8 2.214 M
8 2.110 T	10 2.097 TM	6 2.101 MT	7 2.115 MT	6 2.120 M
5 2.055 T	3 2.047 T	3 2.056 T	2 2.064 T	2 2.064 T
2 1.996 T	2 1.988 T	1 1.992 T	1 2.008 T	1 1.979 T
2 1.943 T	2 1.935 T	—	—	—
7 1.868 T	8 1.861 T, M	5 1.861 T	3 1.893 M, T	3 1.858 M
2 1.819 T	2 1.823 T	—	—	3 1.816 Q
2 1.789 T	1 1.789 T	—	—	—
—	5 1.741 T	—	—	—
3 1.713 T	—	—	2 1.713 M	5 1.699 M
7 1.668 T	6 1.670 T	4 1.673 T	2 1.679 M, T	3 1.670 M, T
5 1.620 T	2 1.620 T	1 1.620 T	—	—
5 1.606 T	7 1.606 T, M	2 1.606 M	3 1.609 M	5 1.604 M
7 1.259 T	5 1.527 T, M	4 1.529 T, M	6 1.532 M	7 1.529 M
3 1.464 T	2 1.460 T	1 470 T, M	1 1.474 M	1 1.466 M
3 1.440 T	2 1.442 T, M	2 1.442 T, M	2 1.449 M	4 1.446 M
6 1.416 T	4 1.419 T	4 1.423 T	2 1.426 M, T	2 1.423 M, T
7 1.400 T	5 1.402 T	4 1.402 T	2 1. 405 M	3 1.403 M, T
2 1.374 T	2 1.373 T	—	—	2 1.381 M, Q
6 1.352 T	2 1.353 T	4 1.359 T	—	4 1.322 T, M

Table XIV

Debye—Scherrer diagrams of mixtures of Zettlitz kaoline and 0% (A), 8.18% (B) and 21.17% (C) of aluminium fluoride, after a previous heat treatment at 600° and DTA

T: topase, M: mullite, Q: quartz, A: alumina

A I d_{hkl}	*B* I d_{hkl}	*C* I d_{hkl}
—	6 5.363 M	7 5.363 M
4 4.521 A	—	—
5 4.308 Q	4 4.284 Q	3 4.284 Q
—	2 3.742 T	2 3.742 T
8 3.367 Q, M	10 3.397 M, Q	10 3.385 M, Q
—	1 3.205 T	3 3.182 T
—	3 2.890 M	3 2.890 M
—	5 2.703 M	6 2.703 M
5 2.613 M	—	—
—	6 2.540 M	7 2.547 M
2 2.442 Q	4 2.452 M, Q	3 2.440 M, Q
2 2.308 Q	4 2.285 M, Q	4 2.302 M
3 2.220 M	7 2.204 M	8 2.209 M
—	5 2.120 M, Q	5 2.115 M
2 2.033 A	—	—
—	1 1.846 M	1 1.854 M
2 1.826 Q	2 1.816 Q	1 1.826 Q
2 1.711 M	5 1.705 M	5 1.696 M
1 1.679 A	—	—
—	5 1.604 M	5 1.604 M
2 1.543 Q	7 1.529 M, Q	6 1.525 M
—	—	1 1.468 M
—	4 1.442 M	4 1.442 M
—	—	2 1.414 M
2 1.392 A	1 1.400 M	2 1.403 M
2 1.375 Q	3 4.373 M, Q	3 1.373 M
—	—	2 1.353 M
—	3 1.335 M	4 1.334 M

sequently, in the case of a quantitative reaction according to scheme (9) to (11), directly mullite forms at temperatures between 450 and 600° C, and thus, the formation of an intermediate topase phase can be avoided.

A reaction of aluminium fluoride with kaolinite which still does not lead to formation of a crystalline phase, occurs at temperatures between

450 and 600° C. As the investigation of the reaction of silica with aluminium fluoride showed, at 600° the formation of topase is already possible. According to the data of X-ray diagrams, mullite develops from this fluorine-bearing "supermetakaolinite" base at low temperatures.

5. Interpretation of the decrease of activation energy of mullite formation

In order to interpret the decrease of the energy of activation, one must start from the mechanism of the transition from kaolinite to mullite.

When one molecule of mullite forms from three molecules of kaolinite, in addition to dehydroxylation, four molecules of silica must be removed from the kaolinite structure by diffusion. The energy of activation comprises mainly the energy required for this diffusion process and for the rearrangement caused by the structural change caused by it.

The requirement of activation energy of mullite developed from heat-treated mixtures of kaolinite and aluminium fluoride, and the decrease of this requirement in comparison to that experienced in the case of kaolinite can only be explained by presuming that in the reaction between kaolinite and aluminium fluoride, an aluminium ion replaces the hydrogen in the hydroxyl group and besides, fluorine atom is built-up into the metakaolinite structure. X-ray diagrams showed no crystalline phases when the reaction was completed, and also the conversion (dehydroxylation) of kaolinite took place. Lines pointing to kaolinite or aluminium fluoride were absent in the diagrams, either. Only an unsharp diffuse band was perceivable there.

In this way, an amorphous "supermetakaolinite" structure of higher aluminium content formed. When this converts into mullite, the diffusion of already smaller amounts of silica is necessary, and the start of structural rearrangements into mullite also requires lower amounts of energy. Thus, the energy of activation of mullite formation, and the temperature of formation, respectively, are further decreased by the addition of an equivalent amount of aluminium fluoride calculated by the stoichiometry of reaction (9), and by subjecting the mixture to temperatures from 450 to 600° C till the equilibrium state is attained.

The decrease of the energy of activation, and the conclusion drawn from this, furnish at the same time decisive evidences of the existence of the metakaolinite structure proper. On the one hand, the DTA investigation of mixtures of kaolinite and alumina indicated that under such conditions the temperature of the first exothermic peak increases. On the other hand, the decrease of the temperature of the exothermic peak on the effect of the reaction with aluminium fluoride proved that no simple mixtures of oxides are there present as would be the case on presuming the decomposition of

kaolinite into oxides, due to dehydroxylation. Moreover, the disappearance of the line of aluminium fluoride after the completion of the reaction of kaolinite with aluminium fluoride could not be explained satisfactorily because the hydrolysis of aluminium fluoride under such temperature conditions leads, through an intermediate phase of aluminium oxyfluoride, to α-alumina, and thus, the disappearance of the lines of aluminium fluoride could only be ascribed to the uptake of aluminium fluoride by the structure of metakaolinite.

This uptake is also confirmed by the fact that heat-treated mixtures of kaolinite and aluminium fluoride are not rehydrated to such an extent as metakaolinite does. The amount of water rehydrated by heat-treated samples plotted against the concentration of aluminium fluoride in the samples shows a decreasing trend. This means at the same time that possibilities of "rehydroxylation" are suspended when aluminium ions entered the structure, due to the reaction of kaolinite with aluminium fluoride. This similarly proves the introduction of the radical AlF_2^+ and $Al_2OF_2^{2+}$ into the structure because the amount of rehydrated water could not diminish without the formation of a defined structure and without the possibility of uptake by this structure. Otherwise, the amount of rehydrated water would depend solely on the quantity of dehydroxylated kaolinite proper.

The presented series of experiments furnished useful data also to the technique of researches into solid-phase reactions. The effect of previous heat treatment on the end state of reaction which manifests itself in the appearance of both types of products (topase and mullite, respectively), disclosed that differential thermal analysis and thermogravimetry, respectively, furnish unambiguous evidences on the kinetics of solid-phase reactions only in certain definite cases. This is of great importance in the examined instances because, when the mixture of kaolinite and aluminium fluoride attains an equilibrium state between 450 and 600° C, mullite may directly form from the initial substances at a low temperature, under adequate stoichiometrical conditions. When no equilibrium state is attained, topase is the end product which converts into mullite only at temperatures over 1000° C. Our experimental results support the existence of the metakaolinite state and the formation of a new, amorphous "super-metakaolinite" substance, from which mullite may form even at 480 ± 20° C.

SUMMARY

The reaction of kaolinite with aluminium fluoride at temperatures from 300 to 600° C proved to lead to a new amorphous phase thus far unknown. The reaction scheme

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4\ AlF_3 \rightarrow Al_2Si_2O_5(OAlF_2)_4 + 4\ HF$$

and

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4\ AlF_3 + 2\ H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(O_2Al_2OF_2)_2 + 8\ HF$$

was stoichiometrically proved by the measured weight losses on heat treatment. X-ray diagrams of the reaction product disclosed diffuse bands characteristic of amorphous substances.

On attaining an equlibrium state, *i.e.* when the reaction is completed, a product is obtained from which mullite may form at low temperature.

When this reaction takes place, mullite formation begins at temperatures 480 $\pm$ 20° C. When however this reaction is incomplete, topase and mullite form, in the proportion of the progress of reaction. When the reaction does not take place at all, topase forms at temperatures between 600 and 1000° C, and its decomposition leads at higher rates to the formation of mullite only at temperatures over 1000° C.

The detected new phase, which can be denoted as "super-metakaolinite", is another evidence proving the existence of metakaolinite.

Owing to the reaction of kaolinite and aluminium fluoride, the energy of activation of mullite formation decreases. This is interpreted by presuming that the quantity of silica which leaves the metakaolinite structure by diffusion when it converts into mullite, decreases, due to the uptake of the AlF_2^+ group by the kaolinite structure.

LITERATURE

1. BRINDLEY, G. W., NAKAHIRA, M.: A kinetic study of the dehydroxylation of kaolinite. Clays and Clay Minerals Publ. 566. pp. 266—278 (1958); BRINDLEY, G. W., MCKINSTRY: J. Am. Ceram. Soc. **44,** 506 (1961).
2. GROFCSIK, J.: Structure, formation and significance of mullite. (Publ. House of the Hung. Academy of Sciences, Budapest) 1961.
3. NAKAMURA, S., NOGUCHI, C.: J. Ceram. Ass. Japan **65,** 253 (1957).
4. LE CHATELIER, H.: Bull. Soc. Franc. Miner. **10,** 208 (1887).
5. COHN, W. M.: J. Am. Ceram. Soc. **7,** 359 (1924).
6. SOKOLOFF, A. N.: Tonind. Ztg. **36,** 1107 (1912).
7. EITEL, W., KEDESDY, H.: Abh. preuss. Akad. Wiss. No. 5, 37 (1943).
8. AGAFONOFF, W., VERNADSKY, W.: Compt. rend. **178,** 1082 (1924).
9. KLEVER, E., KORDES, E.: Glastechn. Ber. **7,** 85 (1929).
10. EITEL, W., MÜLLER, H. O., RADCZEWSKY, O. E.: Ber. deutsch. Keram. Ges. **20,** 165 (1939).
11. COMEFORO, J. E., FISCHER, R. B., BRADLEY, W. F.: J. Amer. Ceram. Soc. **31,** 254 (1948).
12. NIKITIN, YE, N.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **105,** 1014 (1955).
13. BERTETTI, I.: Ann. Chim. **46,** 328 (1956).
14. SCHOBER, R., THILO, E.: Ber. deutsch. Chem. Ges. **73,** 1219 (1940).
15. LŐCSEI, B.: Nature **190,** 1079 (1961).
16. LŐCSEI, B.: Acta Chim. Hung. **33,** 197 (1962).
17. LŐCSEI, B.: Építőanyag **13,** 405 (1961).

Neuere Angaben zum Beweis der Existenz des Metakaolinitzustandes

B. LŐCSEI

Zusammenfassung. Die durch das Schema

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4\ AlF_3 \rightarrow Al_2Si_2O_5(OAlF_2)_4 + 4\ HF$$

und

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4\ AlF_3 + 2\ H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(O_2Al_2OF_2)_2 + 8\ HF$$

beschriebene Reaktion zwischen Kaolinit und Aluminiumfluorid bei Temperaturen von 300 bis 600° C ergibt eine bisher unbekannte neue amorphe Phase. Die Stöchiometrie dieser Reaktion wurde durch die experimentell gemessenen Gewichtsverluste bei der Wärmebehandlung bewiesen. Die Röntgenaufnahme des Reaktionsproduktes zeigte die die amorphe Substanzen kennzeichnenden diffusen Banden.

Wird bei dieser Reaktion ein Gleichgewichtszustand erreicht, d. h. verläuft die Reaktion quantitativ, so entsteht ein Produkt, aus welchem bei einer niedrigen Temperatur Mullit entwickeln kann.

Bei dem Verlauf der Reaktion beginnt die Mullitbildung schon bei 480 $\pm$ 20° C. Wenn sich jedoch die Reaktion nicht vollkommen vollzieht, so bilden sich Topas und Mullit im Ver-

hältnis des Reaktionsfortschrittes. Bleibt aber die Reaktion völlig aus, so entwickelt sich Topas bei Temperaturen zwischen 600 und 1000° C, und die Zerlegung des Topases bei größeren Geschwindigkeiten führt zu Mullitbildung nur bei Temperaturen über 1000° C.

Die als »Super-metakaolinit« definierbare neue Phase ist ein weiterer Beweis für die Existenz der Metakaolinitstruktur.

Infolge der Reaktion des Kaolinits mit Aluminiumfluorid vermindert sich die Aktivierungsenergie der Mullitbildung. Dies ist damit erklärbar, daß die Kieselsäuremenge, die zur Bildung von Mullit aus Metakaolinit die Struktur des letzteren durch Diffusion verlassen soll, infolge des Einbaues der AlF_2^+-Gruppe in die Kaolinitstruktur abnimmt.

Новейшие данные в пользу существования метакаолинитного состояния

Б. ЛЕЧЕИ

Резюме. Реакция каолинита с фтористым алюминием в пределах температуры 300 и 600° С приводит к новой, неизвестной до сих пор аморфной фазе. Схема реакции:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4\ AlF_3 \rightarrow Al_2Si_2O_5(OAlF_2)_1 + 4\ HF$$

и

$$Al_2Si_2O_5 + 4\ AlF_3 + 2\ H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(O_2Al_2OF_2)_2 + 8\ HF$$

Эта стехиометрия подтверждается потерей веса, получающейся под действием термообработки. Ретгеновская съемка, сделанная с реакционного продукта показывает диффузионные полосы, характерные для аморфных веществ.

После достижения состояния равновесия, т. е. в случае окончания реакции получается продукт, из которого при низкой температуре образуется муллит.

Если реакция произойдет, образование муллита начинается уже 480 ± 20° С, а если реакция не заканчивается, то по мере продвижения реакции образуется топаз и муллит. При полном отсутствии реакции, между 600 и 1000° С образуется топаз, декомпензация которого ведет к образованию муллита с большей скоростью только выше 1000° С.

Новая фазе, дефинируемая как «суперметафторокаолинит» представляет собой новейшее доказательство в пользу существования структуры метаолинита.

Вследствие реакции каолинита с фтористым алюминием уменьшается энергия активации образования муллита. Объясняется это тем, что в результате включения группировки AlF_2^+ в структуру каолинита уменьшается количество двуокиси кремния, диффундирующего из метакаолинита, что впрочем необходимо для того, чтобы из метакаолинита, образовался муллит.

Dr. Béla Lőcsei; Budapest XI. Fehérvári út 71—73.

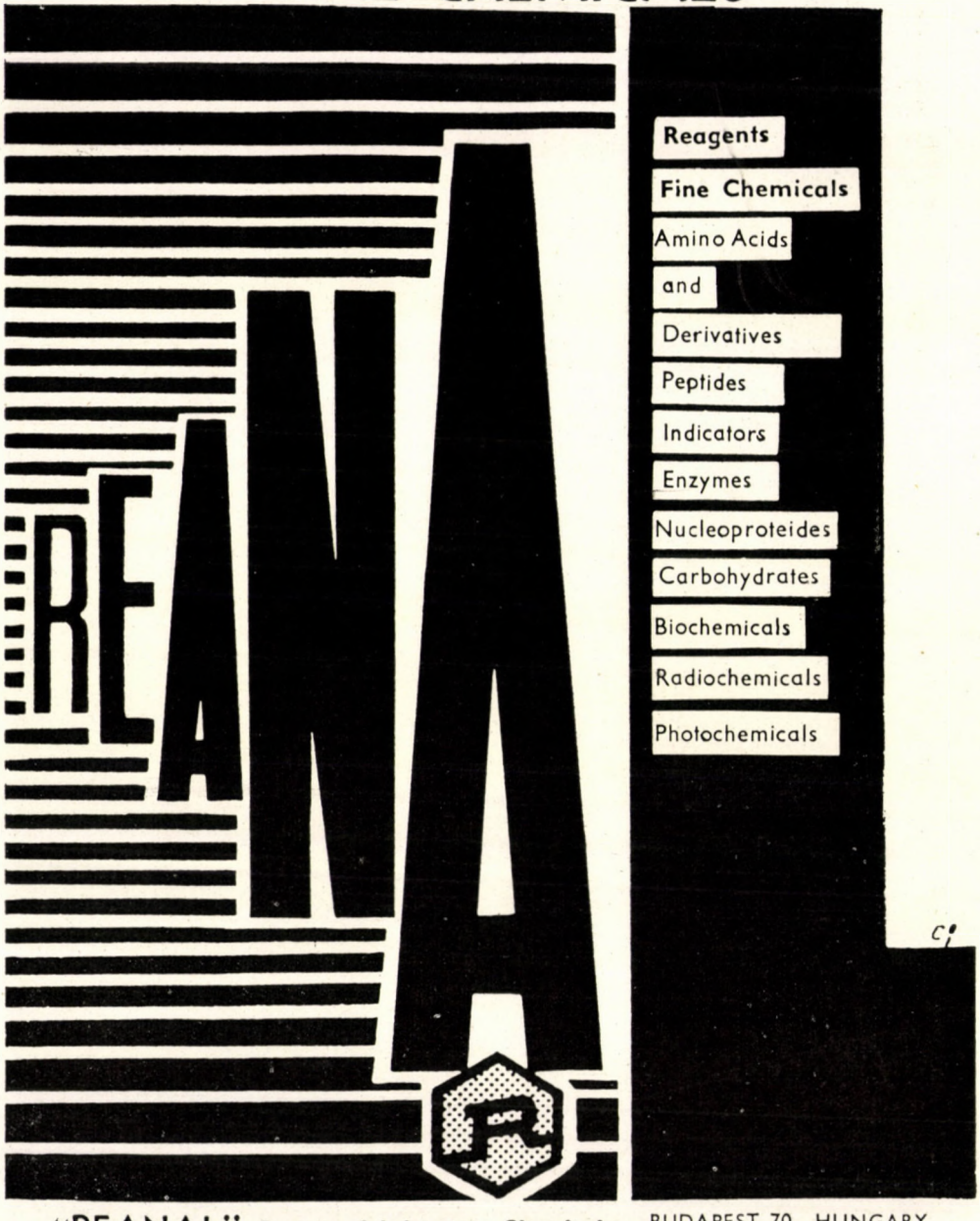
Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1963. V. 10. — Terjedelem: 7,75 (A/5) ív, 39 ábra

63.57143 — Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

REANAL CHEMICALS



"REANAL" Factory of Laboratory Chemicals.
BUDAPEST 70. HUNGARY
P.O.B. 54.

Exported by MEDIMPEX. Budapest 502 P.O.B. 34.

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 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 «Kultúra» (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 выпуска 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.

23,— Ft

INDEX

PHYSIKALISCHE CHEMIE – PHYSICAL CHEMISTRY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

CSÁNYI, L. J.: Some Problems of Chemical Induction 1

MUHAMMAD, S. S. and NAVANEETH RAO, T.: Kinetic Study of the Chain Photolysis of Hydrogen Peroxide 13

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

MÜLLER, A. und MESSMER, A.: Zur Schreibweise der organisch-chemischen Strukturformeln 35

BITE, P., L. PONGRÁCZ-STERK and DISZLER, E.: Preparation of Ajmaline Derivatives, I. 47

MAKLEIT, S. und BOGNÁR, R.: Steroid-Alkaloid-Glykoside, VII. Über den Δ^5-Tomatidenol-(3β)-Gehalt des *Solanum dulcamara* L. (Vorläufige Mitteilung) 53

BIHARI-VARGA, M.: A Method for the Quantitative Paper Chromatographic Determination of Carbohydrates. (Preliminary Communication) 55

LÉNÁRD, K, and BITE, P.: New Synthesis of 2-Oxo-benzo (a)quinolizine Derivatives. (Preliminary Communication). 57

CHEMISCHE TECHNOLOGIE – CHEMICAL TECHNOLOGY – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

LŐCSEI, B.: Recent Contributions to the Confirmation of the Existence of the Metakaolinite State 59

2. VIII. 1963

Index: 26.007

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. TÜDÓS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÚRÖS

TOMUS 38. FASCICULUS 2.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

1963

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

BUDAPEST XI. MAGYARI ISTVÁN U. 10.

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

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, 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 képviseleteinél és bizományosainál.

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

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. 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.

FERRIMETRIC DETERMINATION OF MOLYBDENUM(V) USING METHYLENEBLUE AND THIONINE AS INTERNAL INDICATORS

SEETARAMA RAJU SAGI and G. GOPALA RAO

(Chemistry Department, Andhra University, Waltair, S. India)

Received April 10, 1962

GOPALA RAO, SAGI and SURYANARAYANA [1] have already reported that the titration of molybdenum(V) can be carried out at 98—100° with ferric alum as an oxidant in a carbondioxide atmosphere using a potentiometric end point indication. They suggest that potentiometric titrations should be carried out in a 0.5 to 1.0 *N* medium in respect to hydrochloric acid. In this paper we present our results on the oxidimetric titration of molybdenum(V) with iron(III), using methyleneblue and thionine as redox indicators.

From the potentiometric titration curves of RAO, SAGI and SURYANARAYANA, the formal redox potentials of the systems molybdenum(VI)/molybdenum(V) and iron(III)/iron(II) in 0.5 *N* hydrochloric acid medium can be computed as 0.435 V and 0.72 V, respectively. From these values it appears to be likely that any indicator having a redox potential of about 0.5 to 0.6 V may work satisfactorily in the above titration. Methyleneblue has already been used as a redox indicator in the ferrimetric titration of titanium(III) [2—6], vanadium(II) [7] and thiosulphate [8]. The normal redox potentials of methyleneblue and thionine are given as 0.53 and 0.56 V, respectively by TOMICEK [9].

For the adequate functioning of a redox indicator in a given titration, it is necessary that [1] the addition of a slight excess of the oxidant rapidly oxidizes the reduced form of the indicator to make possible an easy observation of the colour change and [2] the oxidized form of the indicator is rapidly reduced by the reductant. Hence, the following experiments were made to test whether these criteria are satisfied by the system: — methyleneblue $+2e \rightarrow$ leuco methyleneblue, under the optimum conditions previously prescribed for the electrometric titration of molybdenum(V) by iron(III).

Experiments and observations

Solutions required

Iron(III) solution : an approximately 0.05 *N* iron(III) solution in a 0.25 *N* hydrochloric acid medium prepared from ferric chloride (Baker and Adamson's Reagent quality) standardized by reduction in a Jones reductor and by titration of the obtained iron(II) solution with a standard solution of potassium dichromate.

Molybdenum(VI) solution : 0.05 *N* molybdenum(VI) solution prepared from B. D. H. A. R. ammonium molybdate.

Molybdenum(V) solution : prepared by reducing the ammonium molybdate solution in a 3 *N* hydrochloric acid medium in a mercury reductor and standardized against a standard ceric sulphate solution. According to FURMAN and MURRAY [10] the molybdenum(V) solution thus prepared is quite stable in air at room temperature for about 8 hours.

Methyleneblue solution : 0.1% solution prepared by dissolving 0.1 g of the substance (from Dr. G. Grubler & Co., Leipzig) in about 60 ml of water and diluting the solution to 100 ml.

Rate of reaction between methyleneblue and molybdenum(V)

To 50 ml of hydrochloric acid solution of varying normality, 0.1 ml of methyleneblue solution was added, the mixture heated to a temperature of about 98—100° C in a carbon dioxide atmosphere. Varying quantities of molybdenum(V) were added to this mixture and the time necessary for the disappearance of the blue colour in the presence of iron(II) and molybdenum(VI) noted. The observed data are given in Table I.

Table I

Volume of iron(II) solution, ml	Volume of molybdenum(VI) solution, ml	Volume of molybdenum(V) solution, ml	Observations	
			Acid concentration	
			1.0 *N*	0.5 *N*
nil	nil	0.05	Colourless in 60 sec	Colourless in 50 sec
nil	nil	0.10	colourless in 40 sec	colourless in 40 sec
nil	nil	0.20	colourless in 30 sec	colourless in 20 sec
5.0	5.0	0.05	slight bleaching in 60 sec	slight bleaching in 60 sec
5.0	5.0	0.10	increased bleaching in 60 sec	increased bleaching in 60 sec
5.0	5.0	0.20	colourless in 60 sec	increased bleaching in 60 sec
10.0	10.0	0.05	slight bleaching in 60 sec	slight bleaching in 60 sec
10.0	10.0	0.10	increased bleaching in 60 sec	slight bleaching in 60 sec
10.0	10.0	0.20	increased bleaching in 60 sec	increased bleaching in 60 sec

It is evident from the results in Table I that

(1) the rate of reduction of methyleneblue with molybdenum(V) is slow and

(2) the blue colour does not completely disappear in the presence of large quantities of molybdenum(VI) and iron(II). These observations show that the titration of molybdenum(V) with iron(III) can be carried out with

methyleneblue as indicator, provided, on approaching the end of the titration, one waits for at least a minute after the addition of each drop of iron(III) solution and provided the concentration of molybdenum is not too high.

Reaction between leuco methyleneblue and iron(III)

The authors also carried out experiments to ascertain whether the reduced form of the indicator (leuco methyleneblue) can be readily oxidized by iron(III) chloride. For this purpose 5.0 ml of methyleneblue containing a little hydrochloric acid was reduced with the minimum amount of titanium(III) chloride solution, and stored in a carbon dioxide atmosphere. Then 0.1 ml of this solution was added to 50 ml of hydrochloric acid solution containing molybdenum(VI) and iron(II), as these will be present in a mixture under titration. The mixture was heated to 98—100° C in the titration vessel in a carbon dioxide atmosphere and then a drop of iron(III) chloride solution was added. The results of these experiments show that the reaction between iron(III) chloride and leuco methyleneblue is quite fast at a temperature of 98—100° C in solutions which are 0.5 to 1.0 *N* in respect to hydrochloric acid.

In view of these findings, a large number of estimations of molybdenum(V) with ferric chloride have been carried out at 98—100° C in a medium containing hydrochloric acid at 0.5 and 1.0 *N* strength.

Titration of molybdenum(V) with iron(III) using methyleneblue as indicator

The reaction vessel was a 150 ml pyrex glass flask fitted with a rubber stopper having three borings. In the two extreme borings the inlet and outlet tubes for carbon dioxide were placed. The nozzle of a micro burette was inserted into the central hole.

An aliquot volume of molybdenum(V) solution was transferred into the reaction flask and such a quantity of hydrochloric acid added which is sufficient to make the solution 0.5 or 1.0 *N* in respect to hydrochloric acid, when diluted to 40 ml. Then 0.1 ml of methyleneblue solution was added and the volume completed with water to 40 ml. The flask was placed on a B. T. L. hot plate with a magnetic stirring unit and a vigorous stream of carbon dioxide passed through before the hotplate was switched on. The solution was always kept well stirred with the aid of a magnetic paddle inside the mixture. In the beginning the mixture was dark bluish green but on heating it obtained the orange red colour of molybdenum(V). When the mixture attained a temperature of 98—100° C, titration with ferric chloride solution was started. It was

observed that the orange red colour of the mixture gradually faded. When the actual end point was approached within approximately 0.5 ml, the blue colour of methyleneblue began to appear and then slowly disappeared. The titration was now carried out dropwise, waiting one minute after the addition of each drop. The first appearance of a permanent blue indicated the equivalence point. The results of several titrations made in this manner showed that the assay of molybdenum(V) is by about 0.5—1.0% lower than the theoretical value. This is obviously due to the fact that the reaction between molybdenum(V) and methyleneblue is very slow towards the end point. As the results in Table I show that the rate of reduction of methyleneblue by molybdenum(V) is retarded by molybdenum(VI), we attempted to eliminate this retardation by molybdenum(VI) by using a complexing agent which may bind the molybdenum(VI) formed during the reaction.*

Complex formation between molybdic acid and organic compounds containing hydroxyl groups has been reported by several authors [11, 12, 13]. RIMBACH and LEY [11] studied the effect of glycollic, lactic, malic, citric and tartaric acids, glycol, glycerol, mannitol and dextrose on molybdic acid and attributed the resulting increase in acidity to complex formation. The effect of mannitol on molybdic acid has been studied by GERNEZ [14], TANRET [15], HONNELAITRE [16] and FREY [17].

We have tried to ascertain whether citric or tartaric acid could be used for improving the end point indication in the titration of molybdenum(V) by iron(III) using methyleneblue as indicator. The following experiments were carried out to establish the effect of citric and tartaric acids on the reaction between methyleneblue and molybdenum(V).

Reaction between methyleneblue and molybdenum(V) in the presence of citric and tartaric acids

A mixture containing 2.5 ml of 0.2 *N* molybdenum(VI), 4.0 ml of 0.1 *N* iron(II), 0.1 ml of methyleneblue solution, *Y* ml of a 20% solution of citric

* *Editor's Note.* Our referees are of the opinion that the behaviour of the indicator should be explained here in a more detailed way. Namely, the end point is indicated by methyleneblue so unsharply, and the indicator changes its colour before attaining the end point, because the redox normal potential of the system Mo(V)—Mo(VI) is too near to the change-over potential of the indicator. When titrating a system of oxidation state one, at an accuracy of 0.1%, the redox potential of this system will be according to NERNST

$$E_h = E_0 + 0.174 \text{ V}$$

i.e. in the present case, at pH 0.5 about + 0.61 V. Thus, the end point can precisely be indicated only by an indicator whose colour change commences at this value of redox potential. However, the blue tint of methyleneblue appears at about +0.46 V at pH 0.5.

This interpretation of the mechanism is also supported by the fact that the titration can be carried out precisely on using a reagent which forms a complex compound with Mo(VI). When Mo(VI) is converted into a complex, the redox potential of the solution will attain a markedly more negative value, due to the decrease of concentration of the oxidized form, and thus, the indicator will change its colour just in the point of equivalence proper.

or tartaric acid and as much hydrochloric acid as necessary to attain the desired overall acid concentration was diluted to 50 ml, then the mixture heated in a carbon dioxide atmosphere to a temperature of about 98—100° C, and treated with 0.1 ml of a 0.05 *N* molybdenum(V) solution. The time required for the formation of blue colour is noted. The observations are recorded in Table II.

Table II

Effect of addition of citric and tartaric acids on the rate of reaction between methyleneblue and molybdenum(V)

Overall concentration of hydrochloric acid, *N*	Volume of organic acid solution Y ml	Observations	
		with citric acid	with tartaric acid
0.5	—	slight bleaching in 60 sec	slight bleaching in 60 sec
0.5	2.0	colourless in 60 sec	considerable bleaching after 60 sec
0.5	5.0	colourless in 30 sec	colourless in 30 sec
0.5	10.0	colourless in 20 sec	colourless in 20 sec
1.0	—	light blue after 60 sec	light blue after 60 sec
1.0	2.0	colourless in 60 sec	colourless in 60 sec
1.0	5.0	colourless in 30 sec	colourless in 30 sec
1.0	10.0	colourless in 30 sec	colourless in 30 sec
2.0	—	some blue colour persists even after 60 sec	some blue colour persists even after 60 sec
2.0	2.0	light blue colour persists even after 60 sec	light blue colour persists even after 60 sec
2.0	5.0	light blue colour persists even after 60 sec	light blue colour persists even after 60 sec
2.0	10.0	light blue colour persists even after 60 sec	light blue colour persists even after 60 sec

From the results in Table II it can be seen that the rate of reduction of methyleneblue by molybdenum(V) rises on the effect of increased concentrations of citric or tartaric acids in experiments carried out in 0.5 to 1.0 *N* hydrochloric acid. The favourable effect of the addition of tartaric or citric acid was not perceptible in experiments conducted in 2.0 *N* hydrochloric acid.

From the above observations, it is clear that the rate of reduction of methyleneblue by molybdenum(V) becomes more adequate when the mixture contains about 2.0 g of citric or tartaric acid in about 50 ml and when its

acidity in respect to hydrochloric acid does not exceed 1.0 *N*. Somewhat similar experiments carried out by the authors show that the rapid oxidation of leuco methyleneblue by iron(III) is not affected by the addition of citric or tartaric acids. We, therefore, suggest that the oxidimetric titration of molybdenum(V) with iron(III) should be carried out in a medium which is 0.5 to 1.0 *N* in respect to hydrochloric acid and which contains in a titration mixture of 50 ml about 2.0 g of citric or tartaric acid.

Recommended procedure

An aliquot volume of molybdenum(V) solution containing less than 0.5 millimoles of the salt is transferred into a 150 ml pyrex flask (with the necessary fittings already described), an amount of hydrochloric acid is added which is satisfactory to make the solution 0.5 to 1.0 *N* when diluted to 50 ml, then 0.1 ml of methyleneblue solution along with 2.0 g of citric or tartaric acid are given to the solution. The vessel is placed on a B. T. L. hotplate with magnetic stirring unit and a vigorous stream of carbon dioxide passed through the solution before the hotplate is switched on. The solution is always kept well stirred with the aid of a magnetic paddle placed inside the mixture. When the solution has nearly reached the boiling point, the iron(III) is run down from the burette. The titration is continued until the first appearance of a permanent blue colour. The results obtained are given in Table III.

Table III

Additive applied	Amount of molybdenum(V) applied, millimoles	Amount of molybdenum(V) found by titration with iron(III), millimoles
Citric acid	0.2505	0.2500
,, ,,	0.3006	0.3006
,, ,,	0.3250	0.3238
,, ,,	0.3507	0.3503
,, ,,	0.4008	0.4010
Tartaric acid	0.2510	0.2510
,, ,,	0.3012	0.3006
,, ,,	0.3514	0.3510
,, ,,	0.4016	0.4010
,, ,,	0.4528	0.4520

From the results in Table III it is evident that the method now prescribed gives results within an error of 0.4%. Similar results were obtained using

thionine as indicator in place of methyleneblue. It may be noted that thionine has so far not been used as an internal indicator in ferrimetric titrations.

SUMMARY

Conditions were established for the titration of molybdenum(V) with iron(III) using methyleneblue or thionine as redox indicators. The procedure consists in heating to 98—100° about 50 ml of a mixture of molybdenum(V), methyleneblue or thionine (0.1 ml of 0.1% solution) and 2.0 g of citric or tartaric acid in a 0.5—1.0 *N* hydrochloric acid medium in a carbon dioxide atmosphere and then titrating with a standard solution of ferric chloride, until a permanent blue colour is obtained. Amounts of molybdenum up to 0.5 g atoms in 50 ml of the titration mixture can be determined by this method, with an error of 0.4%.

LITERATURE

1. Gopala Rao, G., Seetarama Raju Sagi, Suryanarayana, M.: Z. anal. Chem. **169,** 248 (1959).
2. Monnier, A.: Ann. chim. and appl. **21,** 109 (1916).
3. Olaham, J. W. H.: H. Soc. Chem. Ind. **53,** 236T (1934).
4. Knecht, E., Hibbert, E.: New Reduction Methods in Volumetric Analysis (Longmans, Green & Co.) 1925, p. 64.
5. Lauterbach: Ber. d. Iten. Internat. verg. d. chem. kol. (1922), p. 33.
6. Kolthoff, I. M., Belcher, R.: Volumetric Analysis III (Interscience Publishers Inc., New York), 1957, p. 614.
7. Matrka, M., Sagner, Z.: Chem. Prumysl. **9,** 526 (1959); C. A. **54,** 150 (1960).
8. Jellineck, K., Winogradoff, L.: Z. anorg. allgem. Chem. **129,** 15; Z. angew. Chem. **36,** 440 (1923).
9. Tomicek, O.: Chemical Indicators (Butterworths Scientific Publications) 1951, p. 181.
10. Furman, N. H., Murray, W. M.: J. Am. Chem. Soc. **58,** 1689 (1936).
11. Rimbach, E., Ley, P.: Z. phys. Chem. **100,** 393 (1922).
12. Biswas, A. B.: J. Ind. Chem. Soc. **24,** 345 (1947).
13. Richardson, R.: J. Inorg. Nucl. Chem. **9,** 273 (1959).
14. Gernez, D.: C. R. Acad. Sci. Paris **112,** 1360 (1891).
15. Tanret, G.: Bull. Soc. Chim. Fr. **29,** 670 (1921).
16. Honnelaitre, A.: Ann. Chim. **3,** 5 (1925).
17. Frey, H.: Ann. Chim. **28,** 1 (1943).

Ferrimetrische Bestimmung von Molybdän(V) mittels Methylenblaus und Thionins als innere Indikatoren

S. RAJU SAGI und G. GOPALA RAO

Zusammenfassung. Die Bedingungen der titrimetrischen Bestimmung von Molybdän(V) mit einer Eisen(III)maßlösung in Anwesenheit von Methylenblau oder Thionin als Redoxindikatoren wurden festgestellt. Die Methode besteht eigentlich aus Erwärmen einer Molybdän(V)-lösung von ungefähr 50 ml Volum, die auch Methylenblau oder Thionin (0,1 ml einer 0,1%igen Lösung), ferner auch 2,0 g Citronensäure oder Weinsäure in einem in bezug auf Salzsäure 0,5—1,0n Medium enthält, in einer Kohlendioxidatmosphäre. Das warme Gemisch wird dann mit einer Eisen(III)chloridmaßlösung bis zum Erscheinen einer dauernden blauen Farbe titriert. Auf diese Weise können in einem Gesamtvolumen von 50 ml verschiedene Molybdän(V)-mengen bis zu 0,5 g-Atomen mit einem Fehler von 0,4% bestimmt werden.

Ферриметрическое определение молибдена(V) с применением метиленовой сини и тионина в качестве внутреннего индикатора

С. РАЮ САГИ и Г. ГОПАЛА РАО

Резюме. Авторы установили условия титрования молибдена(V) железом(III) при применении окислительно-восстановительного индикатора метиленовой сини или тионина. Сущность метода заключается в том, что молибден(V), метиленовую синию или тионин (0,1 мл 0,1%-ного раствора) и 2,0 г лимонной или винокаменной кислоты в 0,5—1,0 н. для соляной кислоты среде, в атмосфере двуокиси углерода нагревают до 98—100° С, а затем титруют титрованным раствором хлористого железа(III) до появления постоянного синего цвета. При помощи данного метода определимы 0,5 г-атомные количества молибдена в 50 мл-ах раствора, с погрешностью в 0,4%.

Seetarama Raju Sagi, Prof. G. Gopala Rao — Chemistry Department, Andhra University, Waltair, S. India

ON SOME THEORETICAL PROBLEMS OF THE ANALYTICAL USES OF HALOGEN CYANIDES

L. LADÁNYI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received December 19, 1962

The analytical use of halogen cyanides was begun some forty years ago, and at once offered a number of new possibilities for solving thus far open analytical problems. In this field, the pioneer work was the development of iodometric methods for the determination of cyanide and thiocyanate ions through bromine cyanide [1, 2]. These methods also lent themselves to the direct determination of polysulphidic sulphur on micro scale [2].

On the basis of the bromine cyanide method evolved, it became possible to determine formaldehyde [3], hexamethylene tetramine [4], silver [5], Hg^{2+} and various other metals forming cyanocomplexes [6] by iodometry. Recently, the bromine cyanide method found multi-purpose applications in the analysis of the compounds of sulphur and selenium [7, 8, 9, 10].

A particular group in this field comprises the reactions where also cyanogen chloride forms because, quite unlike to bromine- or iodine cyanide, cyanogen chloride does not oxidize iodide ion to iodine. Based on this principle, it was possible to solve — among others — the following analytical problems:

Microdetermination of bromide ion [11] (elementary bromine) in sodium chloride, in sea water, in laboratory air etc. [12], determination of hypochlorite, chlorate, chlorite, chloride, further of hypochlorite and hypobromite in the presence of each other [13], determination of bromate in alkaline solutions of hypobromite [14],

favourable modification of the iodometric iodide determination of L. WINKLER [15],

measurement of the homolytic dissociation of bromine chloride [16],

establishing the theoretical fundamentals of bromatometry [17],

and determination of the composition of solutions of iodine trichloride in hydrochloric acid [18, 19].

As the afore-mentioned particular behaviour of cyanogen chloride is of extreme importance also from a theoretical point of view, its interpretation has been attempted for a long time.

In 1930 ZAPPI [20], on comparing the chemical reactions of the three halogen cyanides mentioned above, attributed the deviating behaviour of

cyanogen chloride to some features in molecular structure. Namely, in all the known reactions, it behaves as the "chloride of cyanogen" while its homologues react as halogen cyanides.

However, this presumption is not supported by the ultraviolet light absorption of these compounds. No differences were observed in the shapes of the absorption curves of the molecules in vapour state [21]. Similar results were also obtained in respect to their Raman spectra [22].

FAIRBROTHER [23] proved, by measurements of dipole moments that iodine must be located at the positive end of polar molecule of iodine cyanide. Consequently, on taking into account the absorption spectra mentioned above, conditions are by necessity the same in cyanogen chloride as well.

From the extent of the dielectric polarisation in various solvents, and from a number of other data, FAIRBROTHER concluded that the "particular" properties of cyanogen chloride are to be attributed to its dissociation in polar solvents, which differs from that of both other halogen cyanides:

$$ICN \rightleftharpoons I^+ + CN^-$$

$$BrCN \rightleftharpoons Br^+ + CN^-$$

$$ClCN \rightleftharpoons Cl^- + CN^+ *$$

FAIRBROTHER based his opinion on thermodynamical considerations, and he proved that this dissociation of cyanogen chloride must be less endothermic than the usual dissociations to a haloid cation and a cyanide anion.

However, this theory does not explain the common reactions of cyanogen halides:

$$XCN + S^{2-} \rightarrow SCN^- + X^-;$$ where X denotes Cl, Br, or J

This reaction takes place instantaneously even in extremely dilute solutions, and in the case of cyanogen chloride it is quantitative at pH values over 9 (as it will be described in a future communication).

In 1951, on a reaction kinetical base, SCHULEK and PUNGOR [24] suggested that two, so-called "electromeric" forms of cyanogen chloride exist. Of these, only one is capable of oxidising iodide ions, which converts into the inactive form at a measurable rate.

This suggestion however, was replaced in 1960 by the same authors [25]. They interpreted the discussed phenomenon, again on reaction kinetical bases, presuming that, under the investigated conditions (cyanide excess), a cyanide complex of cyanogen chloride $[Cl(CN)_2^-]$ forms whose inactive nature in iodometry is due to its extremely high stability.

In order to decide whether this recent theory is in accordance with the facts, the following series of experiments was carried out by us.

* The existence of the CN^+ ion was proved since then in a multilateral way (27).

Aqueous solutions of cyanogen chloride were prepared according to the following equation, in the presence of excess chlorine:

$$Cl_2 + CN^- \rightarrow ClCN + Cl^-$$

Under these conditions the formation of the cyanide complex cannot be expected, though in principle this does not appear to be impossible. On taking into account all possibilities, the following alternatives are to be considered:

1. No cyanide complex forms, but at the same time
   a) cyanogen chloride is iodometrically active,
   b) cyanogen chloride is iodometrically inactive.

2. An inactive cyanide complex of the formula $Cl(CN)_2^-$ forms.

In case 1a, it is possible to measure the total amount of chlorine of the system iodometrically since its portion converted into cyanogen chloride is "active":

$$ClCN + 2\,I^- \rightarrow I_2 + CN^- + Cl^-$$

In case 1b, in turn, the quantity of chlorine converted into cyanogen chloride appears to be iodometrically inactive.

In case 2, (where the ratio Cl : CN is 1 : 2) the quantity of cyanogen chloride-cyanide complex is only half as much as that of cyanogen chloride formed in case 1a and 1b, respectively.

Accordingly, the "iodometric titer" of the reaction mixture (see in experimental part) exactly indicates whether we face case 1a, case 1b or case 2 in a given instance.

The results of these experiments are summarised in Table I.

Table I

0.01 *M* Chlorine water, ml	0.01 *M* KCN, ml	Consumed 0.01 *N* $Na_2S_2O_3$ solution ml		*Δ*, ml
		found	calcd.	
5.62	0.98	9.28	9.28	±0.00
5.62	1.98	7.31	7.28	—0.03
5.50	2.95	5.16	5.10	—0.06
5.62	4.96	1.32	1.32	±0.00

As only the amount of chlorine over the ratio $Cl_2 : CN^- = 1 : 1$ could be measured by iodometry, it is evident that no complex formed, and cyanogen chloride was iodometrically inactive (case 1b).

On the basis of the above-described measurements, it appears that the suggested theory of formation of a cyanide complex of high stability does not solve the problem in a satisfactory manner, either.

However, cyanogen chloride is not entirely inactive from a redox aspect, in that it is easily convertable into bromine cyanide according to the scheme

$$ClCN + S^{2-} \rightarrow SCN^- + Cl^-$$

$$SCN^- + 4\ Br_2 + 4\ H_2O \rightarrow BrCN + SO_4^{2-} + 8\ H^+ + 7\ Br^-$$

Starting on this basis, we succeeded in evolving the first titrimetric determination of cyanogen chloride on a 0.01 *N* scale, in the presence of 2—3 fold excess of cyanide, with a maximum relative error of $\pm 2\%$ (under publication).*

This reaction, in an inverse sense, will certainly lend itself to the direct titrimetric measurement of sulphide and hydrosulphide ions in the presence of reducing substances (such as SO_3^{2-}), and also eventually for the measurement of sulphide in dithionite.

To the analogy of the above reaction, it can be expected that alkali selenides will be oxidized to $SeCN^-$, and this process may serve as a basis of specific method for the measurement of Se^{2-}. The determination of cyanogen chloride in sewages decyanated by chlorination can be probably solved, if an adequate method would be evolved for the measurement of the minute amounts of thiocyanate.

The kinetical investigation of the alkaline hydrolysis of cyanogen chloride can further be improved in this way because, in contrast to the methods so far applied, it is possible to stop instantaneously the reaction by adding ammonium sulphide. These possibilities will certainly offer new aspects to chemists searching for analytical applications of halogencyanides.

Experimental

Reagents

Chlorine water (freshly prepared), about 0.01 *N* (0.005 *M*),
potassium cyanide solution, 0.01 *M* (freshly prepared),
potassium iodide,
potassium iodide solution, 5% (freshly prepared),
hydrochloric acid, 20% (distilled),
starch solution, 1% (Ph. Hung. V),
sodium thiosulphate standard solution, 0.01 *N*.

Procedure

An aliquot part of chlorine water is transferred into a solution of potassium iodide, with the aid of the bromine chloride apparatus of SCHULEK and PUNGOR [26], the mixture acidified, and the liberated iodine titrated with a 0.01 *N* standard solution of sodium thio-

* H. HEIDRICH suggested a method [28] for the detection of cyanogen chloride in different gases by contact the gas on alumina gel impregnated with Na_2S soln. The thyocyanate formed was identified with acid ferric soln.

sulphate. Thus, in the knowledge of the titer of the chlorine water applied, it is possible to add arbitrary amounts of chlorine to aliquots of the solution of potassium cyanide prepared by exact weighings (when necessary, also the titer can be determined). On applying excesses of chlorine, the iodometric titer of the reaction mixture is determined with a 0.01 *N* standard solution of sodium thiosulphate, after addition of potassium iodide and hydrochloric acid.

SUMMARY

The chemical behaviour of cyanogen chloride was discussed and earlier views were critically dealt with. The reaction

$$XCN + S^{2-} \rightarrow SCN^- + X^- \quad (X = \text{halogen})$$

was used for the quantitative determination of cyanogen chloride and further analytical applications of the reaction seems to be probable.

LITERATURE

1. SCHULEK, E.: Z. anal. Chem. **62,** 337 (1923).
2. SCHULEK, E.: Z. anal. Chem. **65,** 332 (1925).
3. SCHULEK, E.: Ber. **58,** 13, 732 (1925).
4. SCHULEK, E., GERVAY, W.: Z. anal. Chem. **92,** 406 (1933).
5. SCHULEK, E.: Mikrochemie, Emich Festschrift 1930, 260.
6. SCHULEK, E., KŐRÖS, E., KÉTHELYI, J.: Magyar Kém. Folyóirat **63,** 229 (1957); SZÁSZ, GY., BÁNYAI, V., ÉLŐ, GY.: Acta Pharm. Hung. **25,** 145 (1955); VÉGH, A., BÁNYAI, V., ÉLŐ, GY., SZÁSZ, GY.: Acta Pharm. Hung. **26,** 24 (1956).
7. SCHULEK, E., KŐRÖS, E.: Acta Chim. Hung. **3,** 1, 111 (1953).
8. SCHULEK, E., KŐRÖS, E.: Acta Chim. Hung. **3,** 1, 125 (1953).
9. SCHULEK, E., KŐRÖS, E.: Magyar Kém. Folyóirat **58,** 121 (1952).
10. SCHULEK, E., KŐRÖS, E.: Z. anal. Chem. **139 (1),** 20 (1953).
11. SCHULEK, E.: Anal. Chim. Acta **5,** 137 (1951).
12. SCHULEK, E., LASZLOVSZKY, J., MOLNÁR, I. G., ZAPP, E.: Z. anal. Chem. **134,** 161 (1951).
13. SCHULEK, E., ENDRŐI, P.: Anal. Chim. Acta **5,** 245 (1951).
14. SCHULEK, E., BURGER, K.: Acta Pharm. Hung. **27,** 1 (1957).
15. SCHULEK, E.: Anal. Chim. Acta **2,** 74 (1948).
16. SCHULEK, E., BURGER, K.: Talanta **2,** 280 (1959).
17. SCHULEK, E., BURGER, K., LASZLOVSZKY, J.: Talanta **7,** 51 (1960).
18. SCHULEK, E., BURGER, K., LADÁNYI, L.: Acta Chim. Hung. **31,** 331 (1962).
19. SCHULEK, E., LADÁNYI, L.: Talanta **9,** 727 (1962).
20. ZAPPI, L.: Bull. Soc. Chim. **47,** 953 (1930).
21. BODGER, R. M., SHO-CHOW WOO: J. Am. Chem. Soc. **53,** 2573 (1931).
22. WEST-FARNSWORTH, N.: J. Chem. Phys. **1,** 402 (1933).
23. FAIRBROTHER, F.: J. Chem. Soc. **1950,** 180.
24. SCHULEK, E., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **5,** 137 (1951).
25. PUNGOR, E., SCHULEK, E.: Ann. Univ. Sci. Budapestiensis L. Eötvös Nominatae Sectio Chim. **2,** 99 (1960).
26. SCHULEK, E., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **5,** 139 (1951).
27. WOOLF, A. A.: J. Chem. Soc. **1954,** 252.
28. H. HEIDRICH: Chemical Abstracts **55,** 250/d 1961.

Über neue Gesichtspunkte bei den theoretischen Problemen der analytischen Anwendung von Halogencyaniden

L. LADÁNYI

Zusammenfassung. Nach einer kurzgefassten Übersicht der analytischen Anwendungsgebiete der Interhalogene werden die zur Erklärung der jodometrischen Inaktivität des Chlorcyans bisher vorgeschlagenen Theorien kritisch besprochen. Vom Verfasser wird ein auf Grundlage der Reaktion

$$ClCN + S^{2-} \rightarrow SCN^- + Cl^-$$

stehendes jodometrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlorcyan beschrieben und auf die zahlreichen neuen Möglichkeiten hingewiesen, die sich aus dessen Anwendung ergeben.

Новые данные к принципиальным вопросам аналитического применения галогенцианидов

Л. ЛАДАНИ

Резюме. После пересмотра аналитического применения галогенцианидов, автор критически обсуждает имеющиеся до сих пор теории, объясняющие иодометрическую неактивность хлористого циана. Кроме этого применяет следующую реакцию к определению хлористого циана:

$$ClCN + S^{2-} \rightarrow SCN^{-} + Cl^{-}$$

и обращает внимание на ожидаемое применение данной реакции.

László Ladányi; Budapest VIII. Múzeum körút 4/b.

SPEKTROGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES GOLDES IN VERSCHIEDENEN FLÜSSIGKEITEN

E. KREJČÍ und A. ŠPAČKOVÁ

(Balneologisches Institut der Karlsuniversität in Prag, und Zentrales Geologisches Institut in Prag)

Eingegangen am 19. Januar 1963

Manche Salze des dreiwertigen Goldes gehören zu den wirksamsten Arzneien der chronischen Gelenkskrankheiten (progressive chronische Polyarthritis) und man benützt sie besonders zur Behandlung derer schwereren Formen. Die Erreichung einer Besserung während der Behandlung ist aber in vereinzelten Fällen durch die Entstehung von toxischen Symptomen, welche diese Arzneien bei einigen Patienten hervorrufen, nicht möglich. Die Symptome der Goldintoxikation nennt man Auride.

Das Ziel unserer Arbeit war die Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung des Goldes im Blutserum und im Harn, durch die man die Zusammenhänge zwischen der Entstehung von Aurid und dem Goldniveau in den Leibflüssigkeiten studieren könnte.

Diese Methode sollte also einige Forderungen erfüllen. Sie sollte

1. einfach und rasch sein, was für Serienanalysen nötig ist,
2. wenig biologisches Material verwenden, damit die wiederholte Blutabnahme den Patienten nicht mehr schädigt und belästigt, als unbedingt notwendig ist,
3. zuverlässige Ergebnisse bei Konzentrationen von 50—500 μg% Au in Blutserum und im Harn garantieren.

Keine von den bei uns benützten Methoden erfüllt alle diese Bedingungen. Die üblichen chemischen Methoden (photokolorimetrische [1], chromatographische [1] und polarographische [2, 3]) sind meist sehr mühsam und kompliziert. Die Benutzung einiger dieser Methoden ist außerdem beschränkt.

Zur Goldbestimmung im biologischen Material wurde auch die Spektralanalyse benutzt. Die ersten spektrochemischen Methoden wurden durch die elektrolytische Anreicherung der Probe nach Goldinhalt kombiniert (MARMÉ, ABDERHALDEN u. a. in [4]). GERLACH und GERLACH [4] benützten für die Goldbestimmung in biologischen Flüssigkeiten eine spezielle Flüssigkeitselektrode; der Harn wurde vor der Analyse durch Verdampfung im Vakuum auf 1/6 des Volumens konzentriert. Als inneren Standard gaben sie Zink oder Blei zu.

Die vorliegende Arbeit löst das Problem der Goldbestimmung in zwei Arten: erstens wurde die Probeasche analysiert, zweitens wurden die biologischen Flüssigkeiten direkt analysiert; besonders diese letzterwähnte Art ist sehr einfach.

Beschreibung der Versuche

1. Geräte und Vorrichtungen

Es wurde mit einem Spektrographen Q 24 gearbeitet, der eine große Lichtstärke im ultravioletten Bereich besitzt, in dem sich die analytischen Goldlinien befinden. Als Lichtquelle diente der Wechselstrombogenerzeuger DG 1, als Spektraldetektor diente die Agfa-blau-hart-Platte.

Die Platten wurden auf dem Zeiss-Schnellphotometer ausgewertet.

2. Biologisches Material und benutzte Chemikalien

Das biologische Material (Blutserum und Harn) wurde in gewöhnlicher Weise von den Patienten des Forschungsinstitutes für rheumatische Krankheiten in Prag abgenommen. Diese Patienten wurden mit dem Präparat Sanocrysin (Natrium-Auro-Thiosulfat) in Form von intramuskulären Injektionen behandelt.

Auch zur Vorbereitung der Standardproben wurde das eben erwähnte Präparat benutzt.

Das gebrauchte Palladium war spektrographisch rein (JOHNSON und MATTHEY, London). Für die Vorbereitung von Standardlösungen wurde Palladium in Salzsäure gelöst.

3. Wahl der analytischen Linien und des inneren Standards

Das Gold ist ein mittelflüchtiges Element und hat nur einige Linien, die man analytisch ausnützen kann. Die empfindlichsten sind zwei von ihnen, Au I 2427,9 Å (Anregungspot.

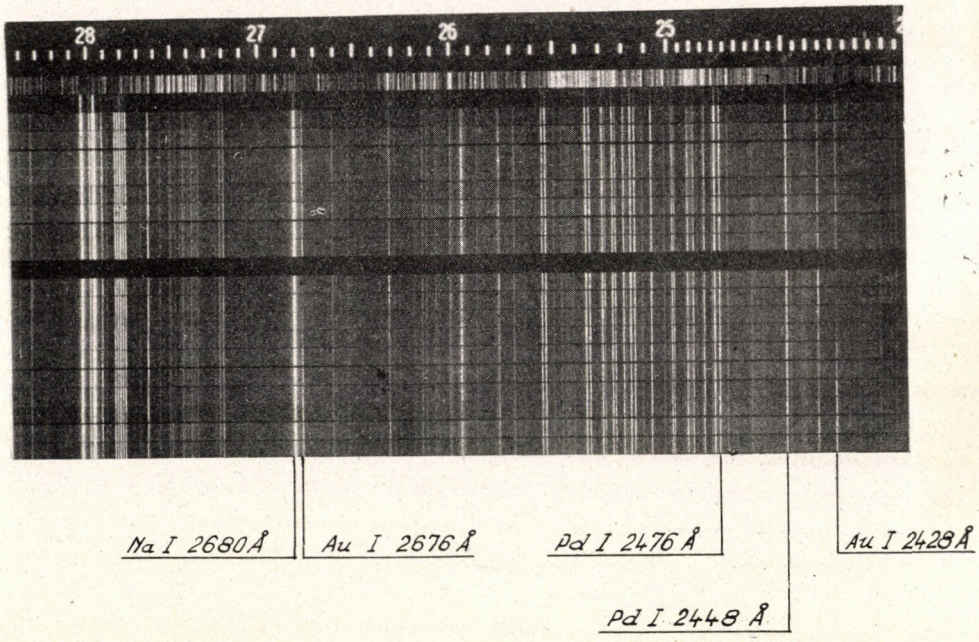


Abb. 1. Spektrogramm der Harnasche mit der störenden Na-Linie

5,10 eV) und Au I 2675,9 Å (Anregungspot. 4,63 eV). Beide Linien wurden in dieser Arbeit analytisch ausgenützt. Als vorteilhafter hat sich die Linie Au I 2675,9 Å gezeigt, deren Intensität mit der Konzentration schroffer ansteigt. Bei der Analyse der Probeasche mußte man jedoch die Linie Au I 2427,9 Å benutzen, weil in der Nähe der zweiten Linie eine störende Natriumlinie (Na I 2680 Å) liegt (Abb. 1).

Als inneren Standard hat man (nach Versuchen mit Palladium und Platin) Palladium gewählt, dessen zwei Linien in der Nähe der Goldlinien liegen, d. h. Pd I 2447,9 Å und Pd I 2476,4 Å (deren Anregungspotential in den Tabellen nicht angegeben ist). Das Palladium hat den spektrochemischen Charakter ähnlich dem des Goldes. Beide Metalle haben naheliegende Ionisationspotentiale (Au: 9,22 eV, Pd: 8,33 eV) und auch ihre Flüchtigkeit ist ähnlich (Au: Siedepunkt 2966° C, Pd: Siedepunkt 2200° C).

4. Bestimmung des Goldes in der Probeasche

a) *Vorbereitung der Asche aus Blutserum und Harn*

Der Harn oder das Blutserum wurden mit der Injektionsspritze in einen Porzellantiegel abgemessen und im Trockenschrank getrocknet. Dann wurden diese Trockensubstanzen im elektrischen Ofen bei der Temperatur von 600—700° C verbrannt. Die Verbrennung muß im Digestorium vollzogen werden. Die Aschen wurden dann in folgender Weise vom Kohlenstoff und übriggebliebenen organischen Substanzen befreit:

Harn:

Der verkohlte Rest, der im elektrischen Ofen entstand (von 6 ml Harn), wurde mit 0,6 ml 30% Wasserstoffperoxid befeuchtet, getrocknet und 10 Min. im elektrischen Ofen erwärmt. Dadurch verringerte sich der Rest etwa um das Zehnfache; dann befeuchtete man ihn mit etwa 0,1 ml 30% Wasserstoffperoxid und trocknete ihn im elektrischen Ofen. Nach dem Zermahlen gewann man fast weisses Pulver.

Blutserum:

Der verkohlte Rest, der im elektrischen Ofen entstand (von 12,2 ml Blutserum), wurde mit einem Glasstäbchen zermahlen und dann mit 0,5 ml—0,8 ml 15% Wasserstoffperoxid befeuchtet. (Es ist notwendig, das Verschmelzen der Asche zu vermeiden.) Die Probe wurde im elektrischen Ofen 10 Min. mäßig erwärmt, wobei sie nach etwa 3 Minuten zu glühen begann (ähnlich einer brennenden Zigarette). Eben diese Prozedur führt zur vollkommenen und dabei rücksichtsvollen Beseitigung des Kohlenstoffes und der übriggebliebenen organischen Stoffe, ohne daß die Asche verschmilzt. Die kühlgewordene Asche wurde zermahlen und noch 5 Min. erwärmt. Auf diese Art gewann man ein hellgraues Pulver.

Die reine Asche — vom Harn sowie vom Blutserum — änderte bei weiterem Erwärmen weder Gewicht noch Farbe. — Bei der Reinigung der Asche mit Wasserstoffperoxid muß man vorsichtig arbeiten und vor allem das Verschmelzen der Asche vermeiden. Das Wasserstoffperoxid gibt man selbstverständlich zur kalten Probe.

b) *Vorbereitung der Standarde*

Die Standarde wurden aus dem Harn und dem Blutserum der Patienten, die nie mit Gold behandelt wurden, vorbereitet.

Durch Verbrennen wurde zuerst festgestellt, aus welch großem Volumen der zu analysierenden Flüssigkeit 100 mg Asche entstehen (in unserem Falle waren es 6,0 ml Harn und 12,2 ml Blutserum).

Die für die Vorbereitung von 100 mg Asche nötigen Volumina wurden in eine Reihe von Porzellantiegeln eingemessen. In diese Tiegel wurden weiter verschiedene Mengen von Goldlösungen (Sanocrysin) abgemessen, und zwar aus der 1 mg%-igen Goldlösung (0,1 ml, 0,3 ml und 1,0 ml) und aus der 10

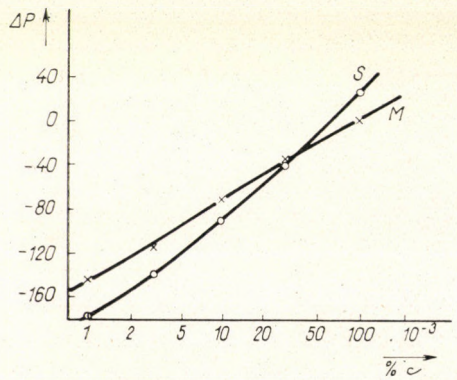


Abb. 2. Eichkurven für Gold im Harn und im Blutserum (Probeaschen)
M.: Harn, S.: Blutserum

mg%-igen Goldlösung (0,3 ml und 1,0 ml). Das entspricht den Werten von 10^{-3} % bis 10^{-1} % Au in der Asche, d. h. ungefähr 10^{-5} % bis 10^{-3} % Au im Harn oder Blutserum.

Die Proben wurden nach dem Durchmischen getrocknet und zur Asche verbrannt. Von den vorbereiteten Aschen wurden je 50 mg (50,0 $\pm$ 0,1 mg) abgewogen und mit der doppelten Menge vom Kohlenpulver, das Palladiumchlorid enthielt (1,0 g C + 0,01 g Pd), gemischt. Nach gründlichem Durchmischen und Homogenisieren in der Achatschale wurden die Proben aus einer Graphitelektrodenbohrung spektralanalysiert (vergl. Abs. 4c und Abb. 1).

Nach den gewonnenen Ergebnissen wurden die Auswertungskurven (Eichkurven) für Harn und Blutserum konstruiert (Abb. 2).

c) *Arbeitsvorgang bei der Analyse der Probeasche*

Die abgemessene Menge des Harns oder Blutserums wird getrocknet und im Porzellantiegel zur Asche verbrannt. Die abgewogene Menge der Asche wird mit Graphitpulver gemischt (1 : 2), welches Palladiumchlorid enthält (1,0 g C + 0,01 g Pd).

Nach gründlichem Durchmischen und Homogenisieren wird die Probe aus einer Graphitelektrodenbohrung auf dem Spektrographen Q 24 unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

Spaltbreite : 0,020 mm,
Elektrodenabstand : 2 mm, ohne Zwischenblende,
Belichtungszeit : 40 Sek.,
Anregung : Wechselstrombogenerzeuger DG 1,
Intensität : 9 A,
Platte : Agfa-blau-hart 6 × 24 cm,
Entwickler : Agfa 20, 4 Min. bei 18° C,
Elektroden : Trägeelektrode SU 302, Gegenelektrode SU 202, Elektrokarbon Topolčany.

Die Spektrogramme wurden auf dem Zeiss-Schnellphotometer bei der Spaltbreite 0,5 mm gemessen. Es wird das Analysenlinienpaar Au I 2427,9 Å—Pd I 2447,9 Å ausgewertet.

Die Konzentrationswerte werden von der Eichkurve abgelesen (Abb. 2).

Für die richtige Auswertung der Ergebnisse muß man immer das Gewicht der Asche der analysierten Flüssigkeit feststellen (dies ist besonders beim Harn nötig, dessen Aschengewicht sehr veränderlich ist) und das Ergebnis mit dem gewonnenen Faktor korrigieren. Man muß darauf achten, daß das Ergebnis in Form von Prozenten in der Asche gewonnen wird, so daß es nötig ist, die Prozente des Goldes in der biologischen Flüssigkeit auszurechnen.

Diese ausgearbeitete Methode kann man auch für andere biologische Materialien, sowohl für flüssige, wie für feste, anwenden.

5. Direkte Bestimmung des Goldes in biologischen Flüssigkeiten

a) *Prinzip der Bestimmung*

Zur Beschleunigung der Serienanalysen wurde der Versuch für eine direkte Bestimmung des Goldes im Harn und im Serum gemacht. Wir haben erstens diese Bestimmung mit Hilfe einer rotierenden Graphitscheibe, zweitens mit dem Eintröpfeln der Probe an vorgewärmte Graphitelektroden, welche dann im Bogen abgeglüht wurden, versucht. Diese letzte Methode hat sich als genügend empfindlich (man kann verlässlich 1.10^{-5} % Au bestimmen) und als sehr schnell erwiesen.

Das Gold (und wahrscheinlich auch das Palladium) wird an der Graphitelektrode reduziert und als Metall angeregt.

b) *Vorbereitung der Standarde*

Die Standarde wurden aus dem Harn und dem Blutserum der Patienten, die nie mit Gold behandelt wurden, vorbereitet.

Es wurde eine Lösung von Palladiumchlorid von 5 mg% Pd, und Lösungen von Sanocrysin von 1 mg% Au, 10 mg% Au und 100 mg% Au vorbereitet.

Die Standarde für Bestimmung im Harn wurden folgendermaßen bereitet:

In 6 Eprouvetten wurden je 8,0 ml Harn und 1,0 ml der 5 mg%-igen Palladiumlösung abgemessen. Weiter wurden in die Eprouvetten verschiedene Mengen Gold-(Sanocrysin-)lösung abpipettiert, und zwar aus der 1 mg%-igen Goldlösung 0,1 ml, 0,3 ml und 1,0 ml, aus der 10 mg%-igen Lösung 0,3 ml und 1,0 ml, und aus der 100 mg%-igen Lösung 0,3 ml. Das Volumen einer jeden Probe wurde mit destilliertem Wasser auf 10,0 ml nachgefüllt. Diese durchgemischte endgültige Lösung wurde auf zwei vorgewärmte Graphitelektroden getröpfelt (3 Tropfen auf jede Elektrode).

Die Standarde für die Bestimmung im Serum wurden entsprechend vorbereitet, nur wurden statt 8 ml Harns je 5 ml Serum und 3 ml destilliertes Wasser abgemessen. Die endgültige Serumkonzentration wurde somit zu 50% herabgesetzt (5 ml Serum im Totalvolumen von 10 ml), was das Eintragen auf die Elektroden erleichterte. Von den Serumlösungen wurden nur je 2 Tropfen auf die Elektroden getröpfelt.

Nach spektrographischer Bearbeitung (siehe den nächsten Abschnitt) wurden die gewonnenen Werte zur Herstellung der Eichkurven benutzt.

c) *Arbeitsvorgang bei direkter Analyse der biologischen Flüssigkeiten*

Bei der Harnanalyse gibt man zu 9 ml der Probe 1 ml der 5 mg%-igen Palladiumlösung. Nach Durchmischen tröpfelt man diese endgültige Lösung auf zwei vorgewärmte Graphitelektroden mit dem Durchschnitt von 6 mm (3 Tropfen auf jede Elektrode).

Bei der Analyse des Blutserums gibt man zu 0,5 ml des zu prüfenden Serums 0,5 ml der 1 mg%-igen Palladiumlösung. Nach dem Durchmischen tröpfelt man die endgültige Lösung auf zwei mild vorgewärmte Graphitelektroden (zwei Tropfen auf jede Elektrode). Die entstandene »Luftblase« der verbrannten Eiweißstoffe wird mit Hilfe eines Glasstäbchens mechanisch geglättet. — Die Volumina und Konzentrationen wurden so gewählt, um den Serumverbrauch zu beschränken und um dabei die oben beschriebenen Standardlösungen brauchen zu können.

Beide Elektroden werden gegeneinander mit dem Wechselstrombogen auf dem Spektrographen Q 24 unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

Spaltbreite : 0,020 mm,
Elektrodenabstand : 2 mm, Dreilinsenzwischenabbildung, ohne Zwischenblende,
Belichtungszeit : 50 Sek.,
Anregung : Wechselstrombogenerzeuger DG 1,
Intensität : 9 A,
Platte : Agfa-blau-hart 6 × 24 cm,
Entwickler : Agfa 20, 4 Min. bei 18° C,
Elektroden : Graphitstangen 6 × 30 mm, Elektrokarbon Topolčany.

Die Spektrogramme wurden auf dem Zeiss-Schnellphotometer bei der Spaltbreite 0,5 mm gemessen. Es wird das Analysenlinienpaar Au I 2675,9 Å—Pd I 2476,4 Å ausgewertet (Abb. 3). Das Ergebnis wird von der Eichkurve abgelesen, welche nach Absatz 5b zusammengestellt wurde (Abb. 4).

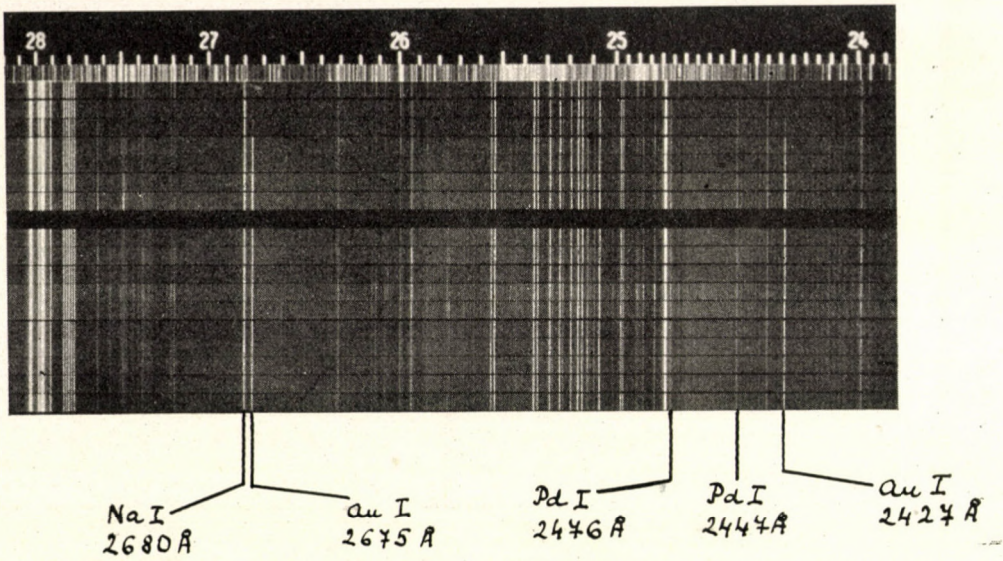


Abb. 3. Spektrogramm der Lösungsproben (die Na-Linie stört in diesem Falle nicht)

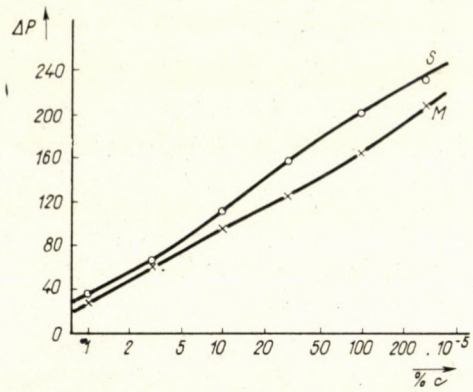


Abb. 4. Eichkurven für Gold im Harn und im Blutserum (Lösungsproben), das Linienpaar Au I 2675,9 Å — Pd I 2476,4 Å gemessen
M: Harn, S: Blutserum

Die Kurven, welche dem angeführten Paar entsprechen, sind steiler und darum zur analytischer Wertung vorteilhafter, als die Kurven, welche dem Paar Au I 2427,9 Å—Pd I 2447,9 Å entsprechen und welche zum Vergleich auch miteingezeichnet wurden (Abb. 5).

Die Serumkurve ist steiler als die Harnkurve; es kommt hier wahrscheinlich der Unterschied in der Zusammensetzung beider Stoffe zur Geltung.

Die Methode kann nach Bedarf auch für andere biologische Flüssigkeiten modifiziert werden.

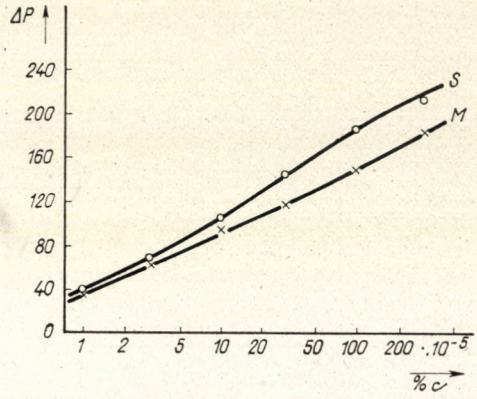


Abb. 5. Eichkurven für Gold im Harn und im Blutserum (Lösungsproben), das Linienpaar Au I 2427,9 Å — Pd I 2447,9 Å gemessen
M: Harn, S: Blutserum

6. Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Methode

Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde als mittlerer quadratischer Fehler beider vorgeschlagener Arbeitsprozesse laut folgender Formel festgestellt:

$$R = \pm \sqrt{\frac{\Sigma' \Delta^2}{n-1}}.$$

Der ganze Arbeitsprozeß wurde immer 10× wiederholt ($n = 10$).

Bei der Aschenanalyse wurde der mittlere quadratische Fehler $\pm 9\%$ für Harn, $\pm 11\%$ für Blutserum errechnet.

Bei der direkten Analyse der Flüssigkeit war der Bestimmungsfehler $\pm 12\%$ für Harn, $\pm 13\%$ für das Blutserum.

Die Errechnung der Reproduzierbarkeit wurde bei der Konzentration $1 \cdot 10^{-4}\%$ Au im Harn sowie im Serum durchgeführt. Dieser Wert liegt etwa in der Mitte einer Reihe von Konzentrationswerten, welche bei den Patienten vorkommen.

Mit der Methode der direkten Bestimmung in den Flüssigkeiten wurden Proben des Blutserums und des Harns von Patienten analysiert. Einige Ergebnisse sind in der Tabelle I angeführt.

Diese Ergebnisse konnten durch eine andere Methode nicht geprüft werden, aber sie sind entsprechend. Die festgestellten Ergebnisse liegen in

den erwarteten Grenzen. Für die Richtigkeit der Methode spricht auch der Umstand, daß die niedrigsten Werte (namentlich im Harn) beim Patienten No. 1 am Anfang der Behandlung erzielt wurden (Kontrolle nach der ersten Injektion), während die anderen Patienten (ungefähr nach 30 Injektionen) wesentlich höhere Werte aufwiesen.

Tabelle I

Patient No	Material	Goldinhalt in % Au
1	Blutserum	$5{,}2 \cdot 10^{-5}$
1	Harn	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
2	Blutserum	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
2	Harn	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$
3	Blutserum	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$
3	Harn	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
4	Blutserum	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$
4	Harn	$6{,}8 \cdot 10^{-5}$

7. Bewertung der Methode

Die Methode wurde vor allem für die Kontrolle der Patienten, welche mit Goldpräparaten behandelt werden, ausgearbeitet. Diesem Zweck entspricht namentlich die direkte Goldbestimmung im Harn und Serum.

Die Empfindlichkeit dieser ausgearbeiteten Methode (verläßliche Bestimmung von $1 \cdot 10^{-5}$ % Au im Serum oder im Harn, Abschätzung von $1 \cdot 10^{-6}$ % Au) übertrifft sogar den Bedarf der Untersuchung von Patienten, die gewöhnlich Werte von ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ % Au im Serum oder im Harn aufweisen. Für die Bestimmung extrem niedriger Konzentrationen ist die Bestimmung in der Asche geeignet, deren Empfindlichkeit sogar noch etwas höher ist. Die ausgearbeiteten spektrographischen Methoden übertreffen mit ihrer Empfindlichkeit alle chemischen Methoden.

Ein weiterer Vorteil der direkten Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten besteht in ihrer Geschwindigkeit, welche mit keiner chemischen Methode vergleichbar ist. Während eine einzige Bestimmung mit einer beliebigen chemischen Methode mehrere Stunden dauert, kann man bei Serienarbeit eine spektrographische Analyse von der Vorbereitung der Probe bis zur Ablesung des Ergebnisses in etwa 20 Minuten durchführen.

Die ausgearbeitete Methode überwiegt alle chemischen Methoden auch in Anspruchslosigkeit betreffend der Menge des zu analysierenden Materials. Bei der Methode der direkten Bestimmung verwendet man nur 0,5 ml Serum,

und sogar diese Menge könnte noch verringert werden, falls dies zweckmäßig wäre. Die Patienten sind also durch Blutabnahme nicht so sehr geschädigt, wie es bei den chemischen Methoden der Fall ist, die meistens viel mehr Material zur Analyse beanspruchen.

Die Streuung der Ergebnisse (der mittlere quadratische Fehler) ist für unseren Zweck genügend, und ist wahrscheinlich geringer, als bei den meisten anderen gebrauchten Methoden. Durch Ausscheiden chemischer Vorbereitungen des zu analysierenden Materials entfällt nämlich eine wichtige Fehlerquelle, mit der alle chemischen Methoden mehr oder weniger belastet sind. Ein exakter Vergleich ist aber nicht möglich, da bei der Mehrheit der zitierten Methoden die Streuung nicht festgestellt und objektiv errechnet wurde. Bei den Analysen, wo es um möglichst größte Genauigkeit geht, empfehlen wir die Anwendung der etwas langsameren Bestimmung in der Asche.

Die ausgearbeitete Methode bedeutet eine bedeutsame Vervollkommnung und Vereinfachung im Vergleich zu anderen spektrographischen Methoden der Goldbestimmung im biologischen Material (z. B. die schon zitierte Arbeit von GERLACH und GERLACH [4]), und zwar einerseits durch Einführung von Palladium als inneren Standard, anderseits durch einfache Vorbereitung des biologischen Materials.

Unsere Methode führt eine Vervollkommnung betreffend der Vorbereitung reiner Aschen für analytische Zwecke ein. Diesen Arbeitsvorgang kann man auch beim Spektralnachweis und bei der Spektralbestimmung anderer Spurelemente in der Asche von biologischem Material benutzen.

Wir glauben, daß durch unsere neue spektrographische Methode infolge ihrer Einfachkeit, Schnelligkeit, Empfindlichkeit und Verläßlichkeit nicht nur die Kontrolle von Patienten ermöglicht wird, sondern daß sie die Lösung einiger theoretischer Fragen der Behandlung durch Goldpräparate erleichtern wird.

Es wird wahrscheinlich möglich sein, die Erfahrungen mit der einfachen Vorbereitung biologischer Flüssigkeiten für die quantitative Spektralanalyse auch zur Bestimmung weiterer Spurelemente im biologischen Material auszunützen. Wir werden auf diesem Gebiet weiter forschen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden zwei neue spektrographische Methoden zur Bestimmung sehr niedriger Goldkonzentrationen in verschiedenen Flüssigkeiten (besonders im Blutserum und im Harn) ausgearbeitet: Erstens Aschenanalyse der biologischen Flüssigkeiten, zweitens direkte Analyse der biologischen Flüssigkeiten. Bei der ersten Methode wird die Asche nach vorangehendem Verbrennen im elektrischen Ofen mit Zugabe von Wasserstoffperoxid analysiert. Bei der zweiten Methode wird die biologische Flüssigkeit auf Graphitelektroden getröpfelt. Die letzterwähnte direkte Methode ist besonders für Serienanalysen geeignet.

Als innerer Standard wurde Palladium benutzt und es wurden die Analysenlinienpaare Au I 2675,9 Å—Pd I 2476,4 Å und Au I 2427,9 Å—Pd I 2447,9 Å ausgewertet.

Der mittlere quadratische Fehler der direkten Analyse der Flüssigkeiten war $\pm 12\%$ für den Harn, $\pm 13\%$ für das Serum; der Fehler bei Bestimmung in der Asche war $\pm 9\%$ für den Harn und $\pm 11\%$ für das Serum.

LITERATUR

1. KRÁL, V.: Fysiatr. věstník **38**, 291 (1960).
2. LINHART, F.: Chem. listy **46**, 136 (1952).
3. KASSOWITZ, J., KŮTOVÁ, M.: Fysiatr. věstník **39**, 165 (1961).
4. GERLACH, W., GERLACH, W.: Die chemische Emissions-Spektralanalyse, II. Teil (Voss, Leipzig), 1933.

Determination of Gold in Various Liquids by Spectrography

E. KREJCÍ and A. ŠPAČKOVA

Summary. Two methods were evolved for the spectrographic determination of minute amounts of gold in various liquids (mainly in serum and urine samples). The first method is based on the analysis of the ash obtained on a previous combustion of the samples. The second method, in turn, measures the amount of gold in the biological liquids dropped on the graphite electrodes by direct spectrography. This latter process mainly lends itself to serial routine tests.

Спектрографическое определение золота в различных жидкостях.

Е. КРЕЙЧИ и К. СПАЧКОВА.

Резюме. Авторы разработали два способа для спектрографического определения весьма малых количеств золота в различных жидкостях (прежде всего в кровяной сыворотке и в моче). Первый способ основан на анализе золы, полученной после предварительного сжигания жидкостей. Второй способ заключается в непосредственном спектрографическом ананлизе нанесенной на графитовый электрод биологичесчкой жидкости. Последний способ может применяться прежде всего для серийных работ.

Dr. E. KREJČÍ; Praha 2, Albertov 7, ČSSR
Dr. Alena ŠPAČKOVÁ; Praha 1, Hradebni 9, ČSSR

CATALYTIC AND THERMIC CONVERSIONS OF CYCLIC ETHERS*

N. I. Shuikin, Ö. Kovács, I. F. Belskii and M. Bartók

(Institute of Organic Chemistry N. D. Zelinskii of the Academy of Science USSR, Moscow, and Institute of Organic Chemistry, University of Szeged)

Received May 22, 1962

The study of the conversions of cyclic ethers taking place on catalytic and thermic effects, respectively, offers possibilities, on the one hand, for researches into the relative stability of the various members of a series, and, on the other hand, for the determination of the direction of ring splitting reactions depending on the experimental conditions.

In this connection, a short summary will be given here of our investigations carried out by the heterogeneous vapour-phase catalytic hydrogenolysis of 3, 4 and 5-membered cyclic ethers under pressure, further by the thermolysis and catalytic isomerisation of α-substituted oxethane derivatives.

Data of literature in respect to investigations of similar type with low-membered cyclic ethers are very scanty, and it is not possible to draw any correlations of general validity from them (*e.g.* [1, 2]). Recently [3], the hydrogenolysis of various tetrahydrofuran derivatives in a continuous system at atmospheric pressure was studied. It was found that, on subjecting 2-alkyl- and 2,2-dialkyl-tetrahydrofuran derivatives to hydrogenation on a platinum catalyst on carbon carrier at a temperature of 350° C, these compounds split along both C—O bonds. This process affords alkanes of identical number of carbon atoms and water. Under similar conditions, on the effect of a nickel-aluminium alloy as catalyst, the tetrahydrofuran ring splits at the carbon-oxygen bond vicinal to the substituent, and primary alcohols form. In connection with the extension of this reaction and with the study of its mechanism, the possible existence of a parallel isomerisation process arose. Thus, along with the experiments carried out in hydrogen atmosphere, also the investigation of isomerisation processes in the examined group of compounds was begun.

The isomerisation of cyclic ethers to aliphatic oxo-compounds was first observed with the oxiranes [4]. Later, we found that such catalysts which initiate the isomerisation of oxiranes, lead to diene formation in the case of five and six membered cyclic ethers [5]. The successful isomerisation of deri-

* The experimental part of the present work was carried out within the scientific cooperation program of the Soviet Academy of Sciences and the Hungarian Academy of Sciences.

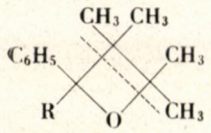
vatives of tetrahydrofuran and tetrahydropyran to oxo-compounds could be carried out, as a result of our systematic investigations, with the aid of metals of column VIII of the periodic system. These metals were applied as catalysts transferred on the surface of carbon as carrier [6, 7].

As in the interrelations of similar reactions of three, further of five and six membered cyclic ethers the oxethane skeleton is a very interesting model not only from a formal aspect but also owing to energetical reasons due to its geometry, it appeared desirable to co-ordinate the activities of the Moscow and Szeged institutes in this field of researches. Within the framework of this co-operation it was possible to investigate a full series of compounds, from oxirans to tetrahydropyrans. The object of these investigations was to establish the direction and the possibility of control, respectively, of catalytic isomerisation and hydrogenolysis.

Decomposition of oxethane derivatives

The splitting of compounds containing an oxethane skeleton to olefin and oxo-compound on the effect of various treatments was already observed by a number of authors. *E.g.* PATERNO and CHIEFFI reported [8] that on subjecting pentamethylphenyl-oxethane (**I**) or tetramethyl-diphenyl-oxethane (**II**) to distillation under atmospheric pressure, they decompose to tetramethylethylene and acetophenone and benzophenone, respectively. With the aid of photolysis, this process can be converted into a reversible one, and it has been utilised by the mentioned authors also for preparative purposes. On dealing with the thermolysis of exthane and its α,α-disubstituted derivatives, BARBOT found [9] that at 450° C formaldehyde and olefin form at a rate higher than that of the basic compound (**III**) but lower than that of α,α-diethyl-oxethane (**IV**). Decomposition of a similar direction was also observable on the effect of haloid acids, in that α-phenyl-β,β-trimethyl-oxethane (**V**) yielded in the presence of hydrogen bromide, instead of the expected haloid derivative, formaldehyde and olefin [10]. A mixture of olefin and formaldehyde as the sign of decomposition also appears, often in appreciable amounts, at the preparation of various oxethane derivatives from halohydrines. Thus *e.g.* on treating 1-brom-2,2-dimethylpropanol-3 (**VI**) with potassium hydroxide, in addition to β,β-dimethyloxethane (10—13%), also appreciable amounts (60—77%) of formaldehyde and isobutene forms [11].

From the afore-mentioned examples it is evident that, in a quite interesting way, the decomposition of the oxethane ring always yields olefin and oxo-compound irrespective to the effect leading to decomposition, and to the presumably different mechanisms of reaction.



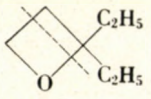
I : R = CH_3

II : R = C_6H_5



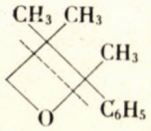
III

$\xrightarrow{450°}$ $CH_2=CH_2 + CH_2O$



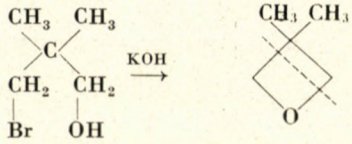
IV

$\xrightarrow{450°}$ $CH_2=C(C_2H_5)_2 + CH_2O$



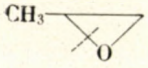
V

$\xrightarrow{HBr}$ $(CH_3)_2C=C(CH_3)C_6H_5 + CH_2O$



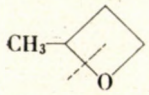
VI

Fig. 1



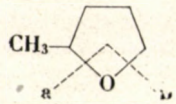
VII

$\xrightarrow[190°-200°\,C,\ (50\ atm.)]{H_2/Cu-Al}$ $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ (80 %)



VIII

$\xrightarrow[230°-250°\,C,\ (50\ atm.)]{H_2/Cu-Al}$ $CH_3-(CH_2)_2-CH_2-OH$ (90–95 %)



IX

$\xrightarrow[300°\,C,\ (50\ atm.)]{H_2/Cu-Al}$

$CH_3-(CH_2)_3-CH_2-OH$ (35 %)

+

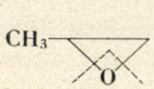
$CH_3-(CH_2)_2-CH(OH)-CH_3$ (35 %)

+

$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ (30 %)

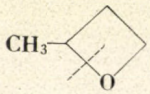
(10 % conversion)

Fig. 2



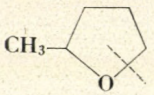
VII

$\xrightarrow[200^\circ C\ (50\ atm.)]{H_2/Ni-Al}$ $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ (45 %) + $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ (55 %)



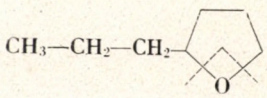
VIII

$\xrightarrow[200^\circ C\ (50\ atm.)]{H_2/Ni-Al}$ $CH_3-(CH_2)_2-CH_2-OH$ (50 %) + $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ (50 %)



IX

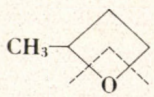
$\xrightarrow[250^\circ C\ (50\ atm.)]{H_2/Ni-Al}$ $CH_3-(CH_2)_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ (15 % conversion)



X

$\xrightarrow{H_2/Ni-Al}$ 250° C, (50 atm.) → $CH_3-(CH_2)_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_2-CH_3$ (60 % conversion)

275° C, (1 atm.) → $CH_3-(CH_2)_4-CH_2-OH$ (40 % conversion)



VIII

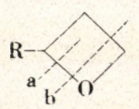
$\xrightarrow[200^\circ C\ (50\ atm.)]{H_2/Ni-Zn}$ $CH_3-(CH_2)_2-CH_2-OH$ (80 % conversion)

Fig. 3.



IX

$\xrightarrow[500^\circ C\ (1\ atm.)]{carrier}$ $R-CH=CH_2 + CH_2O$



IX

Pt/C, 500° C, (1 atm.)

a: $\left[R-CH_2-CH_2-C(=O)-H\right] \rightarrow R-CH_2-CH_3$ (70 %) + CO

b: $R-CH=CH_2$ (30 %) + $[CH_2O] \rightarrow H_2 + CO$

$R = CH_3,\ (CH_2)_3-CH_3,\ C_6H_{11},\ C_6H_5$

Fig. 4.

Experimental results

The stability and the ring cleavage reactions of cyclic ethers are affected, in addition to the number of members of the cycle, also by the position, number and nature of substituents. Thus, one of the aims of our investigations to be described here was to find relative correlations between the varying parameters of number of members of the ring, the nature of α-positioned substituents, and the nature of the contact catalyst. Accordingly, the hydrogenolysis under pressure of α-substituted oxirans, oxethanes and tetrahydrofurans on the surface of Cu—Al, Ni—Al and Ni—Zn alloys as catalysts, further also the thermolysis and catalytic isomerisation of α-substituted oxethanes were systematically studied in continuous operation.

Hydrogenolysis on a Cu—Al alloy as catalyst [14]

The hydrogenolysis of propylene oxide (**VII**) was investigated at 190—200° C. In addition to about 20% of a product of higher b. p., n-propanol was obtained in a yield of 80%. In the case of α-methyl-oxethane (**VIII**), similarly to propylene oxide, the ring was split along the C—O bond adjacent to the methyl group. In order to attain an adequate conversion, a temperature slightly higher than that in the previous experiment was maintained. Tetrahydrofuran derivatives, in turn, disclosed markedly higher stabilities against the catalyst applied. The conversion of the hydrogenolysis of α-methyl-tetrahydrofuran (**IX**) ranged only 10% even at a temperature of 300° C, and the obtained product contained 35% of pentanol-1, 35% of pentanol-2 and 30% of n-pentane. From this experiment, it could also be concluded that a) hydrogenolysis took place, in addition to the C—O bond adjacent to the methyl group, also along the opposite C—O bond, b) owing to the secondary hydrogenolysis of the formed alcohols, also the corresponding alkan appears in the reaction product.

Hydrogenolysis on Ni—Al and Ni—Zn alloys as catalysts [14]

Propylene oxide (**VII**) and α-methyl-oxethane (**VIII**) suffer, in a hydrogen atmosphere, in the presence of a nickel-aluminium alloy as catalyst, a twofold reductive decomposition, quite different from that on the effect of a copper-aluminium catalyst, and a nearly 1 : 1 mixture of primary and secondary alcohols simultaneously forms. On the effect of the nickel-aluminium catalyst, a different behaviour was observed in the case of α-methyl-tetrahydrofuran (**IX**), in that only one single product, pentanol-2 formed in a 15% conversion. The stability of the ring in this reaction, and the direction of splitting were decisively affected by the nature of the side chain and the applied pressure. Thus *e.g.* α-n-propyl-tetrahydrofuran (**X**) proved to convert into heptanol-4 under similar conditions in a 60% yield, while under atmospheric pressure the same reaction progressed quite in the opposite sense [12].

The hydrogenolysis of α-methyl-oxethane (**VIII**) was carried out also with the aid of a nickel-zinc alloy as catalyst. This reaction proved to take place in the same sense as the experiment with the copper-aluminium alloy but in the opposite sense as that with the nickel-aluminium catalyst, in that n-butanol was obtained in a selective way. The difference in the selectivities of the nickel-aluminium and nickel-zinc alloys as catalysts was also observed in experiments with compounds containing a tetrahydrofuran skeleton [13].

Thermolysis and catalytic isomerisation of α-substituted oxethane derivatives [15, 16]

The thermolysis of four different α-substituted oxethane derivatives (**IX**) was carried out on the surface of porcelain, active carbon and quartz at temperatures between 300 and 500° C. It was found that an appreciable decomposition took place only over 475° C, and this temperature proved to be independent of the nature of the packing applied. The thermolysis

throughout resulted in olefin and formaldehyde, in yields of 70—80%. In the case of the examined four compounds, the sense of decomposition was the same, and it proved to be independent of the substituents present.

Also the catalytic isomerisation of the above-mentioned four compounds (**IX**) on the surface of a platinum catalyst on carbon carrier was studied. It was found that decomposition already occurs at a temperature of 250° C in a maximum yield. This process is however taking place in two different directions: in the major part isomerisation occurs, yielding aldehyde which latter suffers decarbonylation under the conditions of the reaction (direction *a*). Isomerisation is, in turn, accompanied by thermolysis resulting in the formation of olefin and formaldehyde (direction *b*).

Our investigations in progress will be continued systematically, in order to find correlations of general validity.

SUMMARY

From the results of our mutual investigations carried out thus far it can be concluded that a) the direction of the hydrogenolysis of α-substituted cyclic ethers depends on the number of members in the ring, on the nature of substituents, on the applied pressure, and mainly on the nature of the catalyst applied, b) that the thermolysis of α-substituted oxethanes proved to be independent of the nature of the substituent and of the applied packing, c) that the catalytic isomerisation of α-substituted oxethanes is accompanied by the cross splitting of the ring.

LITERATURE

1. Brit. Pat. 320 424 (1928); C. A. 24, 2468 (1930).
2. Searles, S., Kenneth, J., Pollart, A., Lutz, E.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 948 (1957).
3. Shuikin, N. I., Belskii, I. F., Karakhanov, R. A.: Журн. Общ. Хим. (Zhur. Obsch. Khim.) **30,** 1933 (1960).
4. Ipatiev, V. N., Leontovich, V.: Chem. Ber. **36,** 2016 (1903).
5. Shuikin, N. I., Tulupov, V. A., Belskii, I. F.: Журн. Общ. Хим.. (Zhur. Obsch. Khim.) **25,** 1623 (1955).
6. Shuikin, N. I., Belskii, F. I.: Докл. Акад. Наук СССР (Dokl. Akad. Nauk SSSR) **120,** 548 (1958).
7. Belskii, I. F., Shuikin, N. I.: Докл. Акад. Наук СССР (Dokl. Akad. Nauk SSSR) **127,** 91 (1959).
8. Barbot, A.: Bull. Soc. Chim. France (5) **2,** 1438 (1935); Ann. Chim. **11,** 519 (1939).
9. Paterno, E., Chieffi, G.: Gazzetta Chim. Ital. **39,** 341 (1909).
10. Nerdel, F., Weyerstahl, P.: Angew. Chem. **71,** 339 (1959).
11. Searles, S., Gortatowski, J. J.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 3030 (1953).
12. Shuikin, N. I., Belskii, I. F., Karakhanov, R. A.: Журн. Общ. Хим.. (Zhur. Obshch. Khim.) **30,** 1933 (1960).
13. Shuikin, N. I., Belskii, I. F.: Журн. Общ. Хим.. (Zhur. Obshch. Khim.) **29,** 3627 (1959).
14. Shuikin, N. I., Kovács, Ö., Belskii, I. F., Bartók, M.: Докл. Акад. Наук СССР (Dokl. Akad. Nauk SSSR) **136,** 1120 (1961).
15. Kovács, Ö., Shuikin, N. I., Bartók, M., Belskii, I. F.: Извест. Акад. Наук СССР (Izvest. Akad. Nauk SSSR) **1962,** 124.
16. Shuikin, N. I., Bartók, M., Kovács, Ö., Belskii, I. F.: Извест. Акад. Наук СССР (Izvest. Akad. Nauk SSSR) **1962,** 1653.

Über katalytische und thermische Umsetzungen cyclischer Äther

N. I. SCHUJKIN, Ö. KOVÁCS, I. F. BELSKIJ und M. BARTÓK

Zusammenfassung. Aus den bisher erhaltenen Resultaten unserer gemeinsamer Forschungen geht hervor, daß a) die Richtung der Hydrogenolyse von α-substituierten cyclischen Äthern von der Zahl der Ringglieder, von dem Substituent und von dem Druck, jedoch hauptsächlich von der Natur der angewandten Katalysatoren abhängt, b) sich die Thermolyse α-substituierter Oxäthane als unabhängig vom Substituent und von der Natur der angewandten Füllung erwies, und c) die katalytische Isomerisation α-substituierter Oxäthane auch durch eine Querspaltung des Ringes gefolgt wird.

Каталитические и термические превращения органических окисей

Н. И. ШУЙКИН, Э. КОВАЧ, И. Ф. БЕЛСКИЙ и М. БАРТОК

Резюме. Из результатов произведенных до сих пор совместно исследований можно установить, что: (а) направление гидрогенолиза а-замещенных органических окисей зависит от числа членов кольца, заместителя, давления, но главным образом от качества применявшегося катализатора; (б) термолиз α-замещенных β-окисей оказался независимым от заместителя и материального качества применявшегося наполнителя; (в) каталитическая изомеризация α-замещенных β-окисей сопровождается перекрестным расщеплением кольца.

N. I. Shuikin; N. D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry Moscow.
Dr. Ödön Kovács; Szeged, Beloiannisz tér 8.
I. F. Belskii; N. D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry Moscow.
Mihály Bartók; Szeged, Beloiannisz tér 8.

INVESTIGATION OF ACYLATED GEMINAL DIAMINES, I.

PREPARATION OF α-AMINOACIDS LABELLED WITH ^{14}C IN THE CARBOXYL GROUP

J. EGYED, J. MEISEL-ÁGOSTON and L. ÖTVÖS

(Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received March 12, 1962

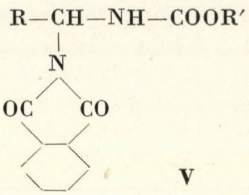
The simplest way to prepare glycine labelled with ^{14}C in the carboxyl group is the synthesis from $K^{14}CN$ and chloromethyl phthalimide [1]. Chloromethyl phthalimide and other formaldehyde derivatives containing also a substituable group with acidic character neighbouring the nitrogen atom can be relatively easily prepared from formaldehyde. This group of compounds is applied widely in other fields of organic preparative chemistry as well [2].

However, similar long chain aldehyde derivatives cannot be obtained in this way, and their synthesis is essentially more complicated. Recently, aliphatic aldehyde derivatives with such a character were successfully prepared by the Hunsdicker decomposition of the silver salts of aminoacids. Thus, geminal N-benzoylamino-bromo-derivatives were prepared by HEYNS and STANGE [3] decomposing of silver salts of N-benzoyl-aminoacids. By decomposition of N-phthaloyl-aminoacids, FROMM [4] synthesized geminal phthalimido-bromoderivatives whose bromine atom was later exchanged with a ^{14}CN group. After an acidic hydrolysis, the initial aminoacids could be obtained in labelled form.

The deficiency of syntheses of the aldehyde derivatives mentioned above is due to the Hunsdicker decomposition. On one hand, namely, it is often very difficult to carry out preparatively the Hunsdicker reaction. On the other hand, a number of aminoacids (such as phenylalanine, tyrosine, tryptophan etc.) are sensitive to halogens, therefore this type of reactions cannot be applied.

The purpose of the present paper is to realise a simple synthesis of aminoacid labelled in the carboxyl group. Thus, a course of synthesis should be evolved which is generally suitable for this purpose, and which lends itself, eventually with slight modifications, to the synthesis of peptides as well.

Authors kept in view the principle that for the synthesis should be used aldehyde derivative containing an acylated amino and an acidic group bound to the aldehydic carbon atom subsequently the acidic group of the derivative which latter can be exchanged easily by a ^{14}CN ion. As a result of the experiments, the compound V



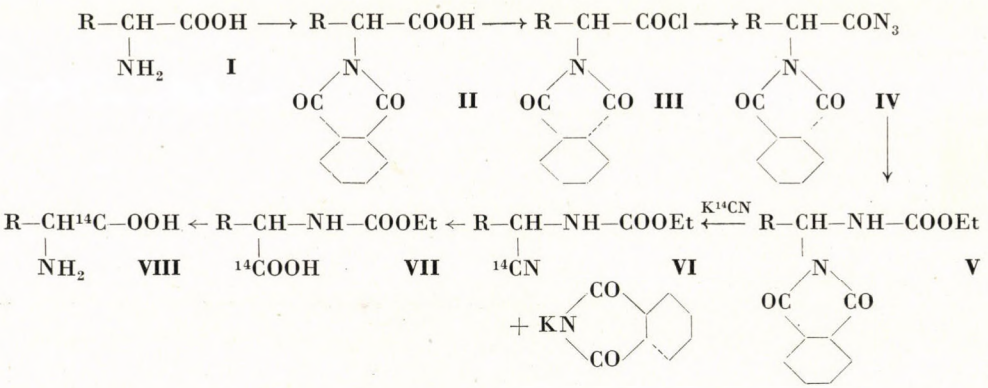
V

was found to satisfy the requirements mentioned above.

Compound **V** is actually an aldehyde derivative where two acylated nitrogen atoms are bound to the aldehydic carbon atom. The nitrogen atom of the phthalimido group having an acidic character, can be readily exchanged by anions of weak acids such as CN ions resulting an amino acid nitrile derivative. Hydrolysis of the latter produces the desired amino acid.

The synthesis series described above form a reaction cycle in the course of which the carboxyl group of the given amino acid was exchanged by a labelled carboxyl group.

This cycle can be realized in the following way:



The acid azide (**IV**) was prepared from the phthaloyl derivative of the amino(**II**)acid through the acid chloride (**III**). The Curtius decomposition of (**IV**) in hot toluene in the presence of ethanol resulted a carbamic acid derivative (**V**) which was reacted with $K^{14}CN$ in hot ethanol. This reaction yielded phthalimide-potassium and the corresponding aminoacid nitrile derivative (**VI**). The hydrolysis of this latter with mild acid gave carbethoxy-aminoacid (**VII**) while in a stronger acidic medium the free aminoacid (**VIII**) was formed.

This method was applied for the synthesis of DL-alanine-1-^{14}C,DL-valine-1-^{14}C and DL-β-phenylalanine-1-^{14}C.

N-Phthaloyl-aminoacids (**II**) and their acid chlorides, respectively (**III**), were prepared according to literature [5, 6, 7, 8]. Azides (**IV**), were prepared from acid chlorides and sodium azide by the Naegeli method in acetone-

water [9]. The acid azide was decomposed in hot toluene in the presence of dry ethanol, when the primarily formed isocyanate converted into carbamic acid derivatives (V).

The exchange of phthalimide by cyanide was carried out in a polar solvent (alcohols) at higher temperature.

The nitrile derivative formed by the displacement was not isolated, instead, hydrochloric acid was added to the reaction mixture to hydrolyze the substance. According to our experiences, only the nitrile group suffered hydrolysis, and the hydrolysis of the urethane group could only be attained in a mixture of glacial acetic acid and hydrochloric acid (1 : 3).

Alanine and valine were separated on an ion-exchange column (Dowex 50), while β-phenylalanine was isolated by the conventional precipitation method. Yield based on $K^{14}CN$: 69,2, 52,0 and 43,5%, respectively, for alanine, valine and β-phenylalanine. The products were identified by paper chromatography.

Experimental

N-Phthaloyl-aminoacids (II) and **N-phthaloyl-aminoacid chlorides (III)** were prepared according to literature [5, 6, 7, 8].

N-Phthaloyl-aminoacid azide (IV)

0.01 mole of acid chloride was dissolved in 25 ml of acetone, and cooled in an ice-salt bath. A solution of 0.71 g (0.011 mole) of sodium azide in 3 ml of water was added dropwise to it with stirring. Stirring was continued at the temperature of the reaction for 45 minutes, then 50 ml of water added to the reaction mixture. The acid azide separated as an oil, and on rubbing it solidified. The product was filtered, washed with ice-water and dried at room temperature in vacuum.

The experimental data referring to azide derivatives are presented in Table I.

Table I

Azide derivative	Yield %	M. p. °C	Overall formula	N content %	
				calcd.	found
N-Phthaloyl-alanyl-azide (IVa)	90	74—75	$C_{11}H_8O_3N_4$	23.94	23.65 23.82
N-Phthaloyl-valyl-azide (IVb)	92.6	64	$C_{13}H_{12}O_3N_4$	20.58	20.89 20.80
N-Phthaloyl-β-phenylalanyl-azide (IVc)	88.2	68	$C_{17}H_{12}O_3N_4$	17.48	17.65 17.57

Carbamic acid derivative (V)

0.01 mole of the azide derivative was decomposed in a mixture of 1 ml of anhydrous ethanol and 10 ml of toluene. At the boiling point of the mixture, decomposition is completed in half an hour. Then the solution was evaporated to dryness, the product was suspended in petroleum ether, filtered and dried.

Carbamic acid derivatives are white crystalline substances readily soluble in the usual solvents. They can be crystallized from ligroin (with the exception of **Vc** whose crystallization is to be realized from ethanol). The experimental data are shown in Table II.

Table II

Carbamic acid derivative	Yield %	M. p. °C	Overall formula	N content %	
				calcd.	found
N-(1-Phthalimidoethyl)-carbamic acid ethylester **(Va)**	92.4	117—118	$C_{13}H_{14}O_4N_2$	10.69	10.33 10.42
N-(1-Phthalimido 2-methylpropyl)-carbamic acid ethylester **(Vb)**	97.25	104—106	$C_{15}H_{18}O_4N_2$	9.62	9.59 9.71
N-(1-Phthalimido-2-phenylethyl)-carbamic acid ethylester **(Vc)**	88.7	112	$C_{19}H_{18}O_4N_2$	8.27	8.10 7.97

DL-Alanine-1-^{14}C (VIIIa)

A reaction mixture of 1.3124 g (0.005 mole) of **Va** and 0.3228 g (0.406 mc) of $K^{14}CN$ in 10 ml of anhydrous ethanol was boiled for 90 minutes. Potassium cyanide gradually dissolved, then precipitation of crystals could be observed. On cooling the reaction mixture, the formed solid product was separated by filtration. Yield 1.56 g.

The solid reaction product did not melt till 300°. It coloured the flame violet. It proved to be watersoluble. After acid addition to its aqueous solution, a white precipitate appeared. M.p. 234—236°, and no depression of m.p. was found with authentic phthalimide.

10 ml of concentrated hydrochloric acid was added to the filtrate and refluxed for two hours. A slightly yellowish solution formed, yielding on evaporation a viscous oil. Treating this with synthetic resin Dowex-50, no alanine was obtained. The analytical data of the product indicate that it mainly consists of N-carb-ethoxy-alanine-1-^{14}C.

$C_6H_{11}O_4N$ (161). Calcd. N 8.70. Found N 9.15%.

The product was hydrolysed by a mixture 15 ml of concentrated hydrochloric acid and glacial acetic acid (3 : 1). On boiling the mixture 12 hours, the solvent was removed by distillation, the residue evaporated to dryness, then dissolved in water and passed through a Dowex-50 column.

Alanine-1-^{14}C prepared in this way weighed 0.3024 g. Its activity ranged 0.081 mc/mmole (yield based on $K^{14}CN$: 69.2%).

DL-Valine-1-^{14}C (VIIIb)

The mixture of 1.45 g (0.005 mole) of **Vb** and 0.3265 g (0.124 mc) of $K^{14}CN$ was boiled for 90 minutes in anhydrous ethanol. The formed phthalimide-potassium was filtered, then 10 ml of concentrated hydrochloric acid added to the filtrate, and the mixture boiled for further two hours. On evaporating the solvent, the residue was boiled for 12 hours in 15 ml of a 3 : 1 mixture of hydrochloric acid and glacial acetic acid. After the hydrolysis, the reaction mixture was allowed to stand overnight in refrigerator. The precipitated phthalic acid was filtered, the filtrate evaporated to dryness, the residue dissolved in 50 ml of water, decolourized and passed through a Dowex-50 column.

The formed valine-1-^{14}C weighed 0.302 g. Its activity ranged 0.0248 mc/mmole (yield referred to $K^{14}CN$: 52.0%).

DL-β-Phenylalanine-1-^{14}C (VIIIc)

The mixture of 2.038 g (0.006 mole) of **Vc** and 0.3244 g (0.134 mc) of $K^{14}CN$ was boiled for 90 minutes in anhydrous ethanol. On removing phthalimide-potassium by filtration, the hydrolysis was carried out in the way described in the previous experiment.

After decolourization, the acid-free hydrochloride was evaporated to dryness, the residue dissolved in 3 ml of distilled water, and the pH value of the solution adjusted with

concentrated ammonium hydroxide to 5.9. The precipitated substance was filtered and washed with 1 ml of ice-water.

Amount of DL-β-phenylalanine-1-^{14}C obtained: 0.360 g, its activity 0.0269 mc/mmole (yield referred to K^{14}CN: 43.5%).

SUMMARY

A new general method was developed for the synthesis of 1-^{14}C-aminoacids. Essentially, the method consists in the exchange of the carboxyl group of the aminoacid by a ^{14}C-carboxyl group through a reaction cycle. Starting from a given aminoacid, first the N-phthaloyl, then from this latter the chloride, further the azide derivatives are prepared. Subjecting the azide derivatives to a Curtius decomposition, a carbamic acid derivative was obtained whose phthalimide group could be exchanged by a labelled cyanide-group. The hydrolysis of the formed nitrile derivative affords the desired labelled aminoacid. It was possible to prepare in this way DL-alanine-1-^{14}C in a yield of 69.2%, DL-valine-1-^{14}C in that of 52% and DL-β-phenylalanine-1-^{14}C in that of 43.5%.

LITERATURE

1. SAKAMI, W., EVANS, W. E., GURIN, S.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 1110 (1947); MURRAY, A., III., WILLIAMS, D. L.: Org. Syntheses with Isotopes, Vol. I. (Interscience, New York) 1958, p. 160.
2. HELLMANN, H.: Angew. Chem. **69,** 463 (1957).
3. HEYNS, K., STANGE, K.: Z. Naturforschung **7b,** 677 (1952); **10b,** 129 (1955).
4. FROMM, H. J.: J. Org. Chem. **22,** 611 (1957).
5. GABRIEL, S.: Ber. **38,** 634 (1905); **41,** 242 (1908).
6. FLING, M., MINARD, F. N., FOX, D. W.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 2466 (1947).
7. SHEEHAN, J. C., FRANK, V. S.: J. Am. Chem. Soc. **71,** 1856 (1949).
8. DVORNIK, D.: Archiv. Chem. **26,** 211 (1954).
9. NAEGELI, C., TYABJI, A.: Helv. Chim. Acta **16,** 349 (1933); SMITH, P. A. S.: Org. Reactions, Vol. 3. (Wiley, New York) 1949, p. 387.

Untersuchung acylierter geminaler Diamine, I.

Herstellung von in der Carboxylgruppe mit ^{14}C markierten α-Aminosäuren

J. EGYED, J. MEISEL-ÁGOSTON und L. ÖTVÖS

Zusammenfassung. Eine neue allgemeine Methode wurde zur Synthese von 1-^{14}C-Aminosäuren entwickelt. Diese Methode beruht auf dem Prinzip, daß die Carboxylgruppe der Aminosäure durch einen Zyklus mit einer ^{14}C-Carboxylgruppe ausgetauscht wird. Von einer gegebenen Aminosäure ausgehend wird zuerst das N-Phthaloyl-, sodann aus diesem das Chlorid-, ferner das Azidderivat hergestellt. Der Curtius-Abbau des letzteren ergibt schließlich ein Carbaminsäurederivat, dessen Phthalimidgruppe gegen eine markierte Cyangruppe ausgetauscht werden kann. Die Hydrolyse des auf solche Weise erhaltenen Nitrilderivates führt dann zur markierten Aminosäure. Mittels des beschriebenen Verfahrens gelang die Herstellung von DL-Alanin-1-^{14}C mit einer Ausbeute von 69.2%, die von DL-Valin-1-^{14}C mit einer Ausbeute von 52% und die von DL-β-Phenylalanin-1-^{14}C mit einer Ausbeute von 43.5%.

Изучение ацилированных геминальных диаминов, I.

Получение α-аминокислот, меченых ^{14}C при карбоксильной группе

Я. ЭДЬЕД, Ю. МЕЙСЕЛЬ-АГОШТОН и Л. ЭТВЁШ

Резюме. Авторы разработали новый общий метод для синтеза 1—^{14} С-аминокислот. Сущность метода заключается в том, что в процессе цикла реакций карбоксильная группа аминокислоты заменяется на ^{14}С-карбоксильную группу. Исходя из данной аминокислоты

через N-фталоильное производное можно получить хлорид, затем азид данной N-фталоиламинокислоты. Разложение последнего по Курциусу приводит к производному карбаминовой кислоты, фталимидная группа которого может быть заменена меченой циановой группой. Гидролиз, полученного таким образом, нитрилового производного приводит к меченой аминокислоте. Таким путем удалось получить авторам DL-аланин-1-^{14}C с 69,2%-ным, DL-валин-1-^{14}C с 52%-ным и DL-β-фенил-аланин-1-^{14}C с 43,5%-ным выходом.

János Egyed
Mrs. Julia Meisel-Ágoston
László Ötvös
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

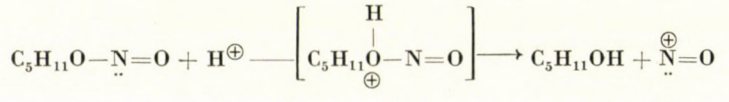
ÜBER EINE NEUE ADDITIONSREAKTION VON 1-ARYL-1-PROPENEN

A. BRUCKNER (WILHELMS) und F. RUFF

(Institut für Organische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

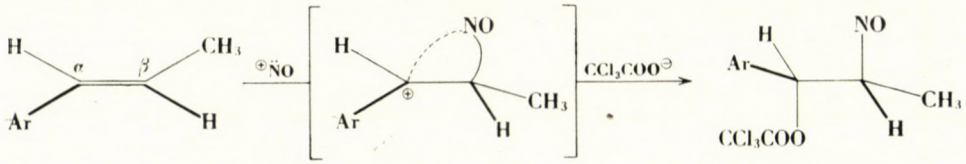
Eingegangen am 24. Januar 1963

Es wurde zuerst von WALLACH [1] gezeigt, daß auf Einwirkung von Amylnitrit und rauchender Salzsäure die olefinische Doppelbindung eine Additionsreaktion eingeht, die zur Bildung von Nitrosochloriden (**II**) führt. Nach geraumer Zeit hat THORNE [2] diese Addition an Hand verschiedener Verbindungen eingehend untersucht und festgestellt, daß ihr Verlauf sehr stark von der nukleophilen Aktivität der Doppelbindung abhängt. Dies ging eigentlich schon aus der viel früheren Beobachtung von TILDEN und FOSTER [3] hervor, nach welcher eine Reihe von Verbindungen mit olefinischer Doppelbindung, wie z. B. β-Nitrostyrol, Crotonsäure, Buten-(1)-carbonsäure, Zimtsäure, Maleinsäure und Fumarsäure keine Nitrosochloride zu bilden vermögen. Daraus und aus den Reaktionsbedingungen folgt nun, daß die Addition nach einem ionischen Mechanismus verläuft, der durch den elektrophilen Angriff des Nitrosylkations eingeleitet wird:



I **II**

Dem ionischen Mechanismus entsprechend, dessen Zwischenstufe **I** auf übliche Art auch als π-Komplex oder mit einer Ringstruktur angedeutet werden kann, ist eine *trans*-Addition zu erwarten. Bislang wurde jedoch der stereochemische Verlauf der Reaktion nicht untersucht.



III **IV**

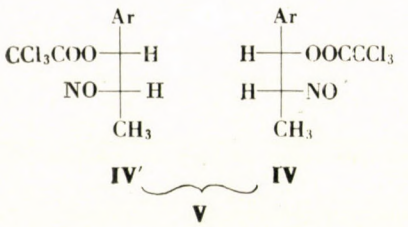
Uns interessierte die Frage, ob sich dieser Reaktionstyp zur Herstellung von β-Acyloxy-nitrosoverbindungen heranziehen ließe, indem man statt Salzsäure eine genügend starke Carbonsäure anwendete. Als olefinische Reaktionspartner wählten wir Abkömmlinge des Propenylbenzols (**III**), die am Ring in 4-, bzw. 3- und 4-Stellung verschiedene Äthergruppen trugen. Die verhältnismäßig starke Nukleophilität der β-Stellung ihrer Seitenkette ist durch ihre mannigfaltigen Umsetzungen des öfteren bewiesen worden, so, z. B. durch ihre säurekatalysierte Dimerisierung zu Indanderivaten [4], weiterhin eben auch durch Umsatz des Anethols (**IIIa**) zum entsprechenden Nitrosochlorid [2]. Wir haben gefunden, daß weder Essigsäure, noch Mono- und Dichloressigsäure in Anwesenheit eines Alkylnitrits eine Addition bei diesen Verbindungen hervorrufen kann, sie konnte jedoch mit Trichloressigsäure und *prim.* Isobutylnitrit bewirkt werden. Ohne Anwendung eines Lösungsmittels konnten keine kristallinen Additionsprodukte gefaßt werden, wohl aber dann, wenn man zu einer stark gekühlten Toluollösung fast äquimolare Mengen des 1-Aryl-1-propens und *prim.* Isobutylnitrits die auf das Nitrit berechnete Menge einer 10%-igen Lösung der Trichloressigsäure in Toluol hinzutropfen ließ, wobei die Bildung einer Nitrosoverbindung schon durch den am Anfang auftretenden blaugrünen Farbton angedeutet wurde. Fallweise gelangte das Additionsprodukt zur kristallinen Ausscheidung, anderenfalls ließ es sich durch entsprechende Verarbeitung des Reaktionsgemisches fassen. Die Additionsprodukte stellen farblose, kristalline Substanzen dar, die alle unter Zersetzung schmelzen. In der Tabelle sind die mit positivem Resultat umgesetzten 1-Aryl-1-propene, die Schmelzpunkte ihrer Additionsprodukte und die erzielten Ausbeuten angeführt:

Untersuchte 1-Aryl-1-propene	Additionsprodukt	
	Schmp. (Zers.)	Ausbeute %
Anethol	138—140°	15
Isohomogenol	130—132°	24
Isoeugenol-äthyläther	140—144°	25
Isoeugenol-benzyläther	152—154°	36
3.4-Dibenzyloxy-propenylbenzol	136—138°	34
Isosafrol	148—150°	30

Die immerhin sehr bescheidenen Ausbeuten ließen sich nicht erhöhen. Das Beiprodukt bestand aus einem dunkelgelben, zersetzlichen Öl, das nicht weiter untersucht wurde, und als Bestandteil auch den entsprechenden Arylaldehyd enthielt. Außer den in der Tabelle angeführten 1-Aryl-1-propenen wurde auch Isoeugenol und Isoeugenolacetat untersucht, die jedoch keine kristallinen Additionsprodukte, sondern nur zersetzliche, dunkelgelbe Öle

lieferten. Beim Asaron (**III**; Ar=3.4.6-Trimethoxy-phenyl) fand nur ein oxydativer Abbau zu Asarylaldehyd statt; dies ist auch der Fall, wenn Asaron mit Alkylnitrit in saurem Medium erwärmt wird [5].

Bei Erwägung der Struktur der Additionsprodukte ist folgendes zu berücksichtigen: a) die bewiesene Struktur der bei der säurekatalysierten Dimerisierung der 1-Aryl-1-propene entstehenden Indanderivate [4] läßt deutlich erkennen, daß die größte Elektronendichte in β-Stellung der Seitenkette auftritt; b) man kann annehmen, daß die Addition nach einem ionischen Mechanismus verläuft; c) es wurden *trans*-1-Aryl-1-propene angesetzt. Auf dieser Grundlage ist bei der Addition die Entstehung des (±)-*erythro*-α-Aryl-α-trichloracetoxy-β-nitrosopropans (**V**) zu erwarten, wie dies für den Antipoden (**IV**) untenstehend veranschaulicht ist:



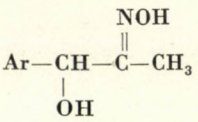
a) Ar=4-Methoxy-phenyl
b) Ar=3.4-Dimethoxy-phenyl
c) Ar=3-Methoxy-4-äthoxy-phenyl
d) Ar=3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl
e) Ar=3.4-Dibenzyloxy-phenyl
f) Ar=3.4-Methylendioxy-phenyl

Für die Struktur der Additionsprodukte sprechen — außer den Analysendaten — ihre folgenden Eigenschaften: Sie stellen farblose Substanzen dar, die beim Erwärmen mit Benzol, Toluol oder Eisessig grüne, allmählich vergilbende Lösungen liefern. Sie sind somit als echte (wie unten gezeigt wird), dimere Nitrosoverbindungen zu betrachten, deren Dissoziation zu den Monomeren erst bei der Erwärmung ihrer Lösungen erfolgt, dann aber zugleich mit einer tautomeren Umwandlung zum entsprechenden Oxim und dessen Zersetzung verbunden ist. Wegen dieses Umstandes ist bei ihrer Umkristallisierung Vorsicht geboten.

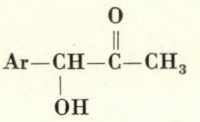
Nach Untersuchungen von Müller und Metzger [6] zeigen dimere Nitrosoverbindungen im UV-Gebiet ein Absorptionsmaximum bei etwa 300 mμ, der molare Extinktionskoeffizient beträgt 5 000—10 000; hingegen liegt bei monomeren Nitrosoverbindungen die spezifische Absorption bei 670 mμ, der Extinktionskoeffizient ist viel niedriger, er beträgt nur etwa 10. Nun zeigte das aus Isohomogenol (**IIIb**), weiterhin das aus 3.4-Dibenzyloxy-propenylbenzol (**IIIe**) gewonnene Additionsprodukt in Chloroformlösung λ_{max} 286 bzw. 285 mμ, ε_{max} 6330 bzw. 6810 und $\lambda_{infl.}$ 300; $\varepsilon_{infl.}$ 4080, bzw. 4610; bei 670 mμ ergab selbst eine Lösung der Konzentration 10^{-2} Mol/l und in einer Schichtdicke von 5 cm keine meßbare Absorption. All dies beweist, daß in den Additionsprodukten dimere Nitrosoverbindungen vorliegen, die in kalter Chloroformlösung noch keine Dissoziation erfahren. — Das UR-Spektrum zeigte

weder in Bromoform-lösung, noch in festem Zustand aufgenommen die Anwesenheit einer für die Oxime charakteristisch C=N Bindung.

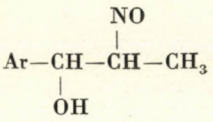
Entsprechend der Struktur **V** der Additionsprodukte erleiden sie beim Kochen mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure eine zum entsprechenden Acyloin (**VII**) führende Hydrolyse, die vermutlich über das Oxim (**VI**) des Acyloins führt.



VI



VII

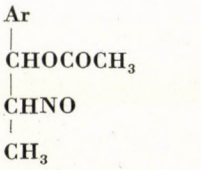


VIII

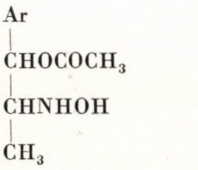
Dies ließ sich an Hand der Verbindung **Va** und **Vb** zeigen; die anfallenden öligen Acyloine (**VIIa, VIIb**) konnten in Form ihrer kristallinen 2.4-Dinitro-phenylhydrazone identifiziert werden.

Durch eine schonende Verseifung mit der äquivalenten Menge verdünnter alkoholischer Natronlauge, oder durch eine mit trockenem Ammoniak in Benzol bewirkte Ammonolyse ließen sich die Additionsprodukte (**V**) zu den entsprechenden α-Aryl-β-nitrosopropanolen (**VIII**) entacylieren. — Nach der spektroskopische Untersuchung der Verbindungen **VIIIb** und **VIIIe** in Chloroformlösung, stellen auch diese Produkte dimere Nitrosoverbindungen, nicht aber Oxime dar (**VIIIb**; λ_{max} 281 mμ, ε_{max} 7600 und $\lambda_{infl.}$ 300 mμ, $\varepsilon_{infl,}$ 5600; **VIIIe:** λ_{max} 286 mμ, ε_{max} 7750 und $\lambda_{infl.}$ 300 mμ, $\varepsilon_{infl.}$ 5330).

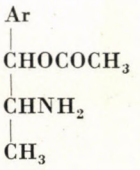
Schließlich wurde noch bewiesen, daß die Additionsprodukte α-Aryl-α-trichloracetoxy-β-nitrosopropane (**V**), nicht aber die strukturisomeren α-Aryl-α-nitroso-β-trichloracetoxypropane darstellen. Dieser Beweis ließ sich an Hand des aus **Vb** gewonnenen α-(3.4-Dimethoxy-phenyl)-α-hydroxy-β-nitrosopropans (**VIIIb**) erbringen, das bei der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrids in Pyridin α-(3.4-Dimethoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-nitrosopropan (**IX**) lieferte. Diese Verbindung erwies sich als identisch mit der Nitrosoverbindung,



IX



X



XI

Ar = 3.4-Dimethoxy-phenyl

die Kovács [7] durch Oxydation des α-(3.4-Dimethoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylaminopropans (**X**) dargestellt hat. Die Struktur der letzteren Verbin-

dung ist dadurch klargelegt, daß ihre elektrolytische Reduktion die entsprechende Aminoverbindung **XI** liefert, deren Struktur durch ihre weiteren Umwandlungen schon früher streng bewiesen worden ist [8, 9]. Es wurde weiterhin auch bewiesen, daß die Aminoverbindung **XI**, die aus dem Hydroxylaminoderivat (**X**) spezieller Herstellungsart (das auch KOVÁCS [7] als Ausgangssubstanz herangezogen hat) durch elektrolytische Reduktion entsteht, der *threo*-Reihe angehört [10] infolge dessen muß auch Verbindung **X** dieser Reihe angehören, was übrigens auch ihre große Bereitschaft zur N—O-Acylwanderung [8] andeutet. Da nun das Additionsprodukt **Vb** und somit auch das auf dem Wege **Vb** → **VIIIb** → **IX** hergestellte α-(3.4-Dimethoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-nitrosopropan (**IX**) eine *erythro*-Konfiguration besitzen sollte, so ist die Identität des auf dem letzteren Wege und des durch Oxydation aus Verbindung **X** gewonnenen Produktes der Struktur **IX** so zu deuten, daß entweder im Laufe der Umwandlung **VIIIb** → **IX**, oder **X** → **IX** eine Inversion des β-Asymmetriezentrums erfolgte. Vollständigkeitshalber sei noch bemerkt, daß sich Verbindung **IX** auch nach der spektroskopischen Untersuchung als eine wahre, dimere Nitrosoverbindung erwiesen hat (λ_{max} 286, ε_{max} 6980 und $\lambda_{infl.}$ 300, $\varepsilon_{infl.}$ 4930).

Beschreibung der Versuche

α-(-Methoxyphenyl)-α-trichloracetoxy-β-nitroso-propan (Va)
(α-Trichloracetoxy-β-nitroso-derivat des Anethols)

Eine eiskalte Lösung von 3 g Anethol in 10 ml wasserfreiem Toluol wurde zuerst mit 3 ml prim. Isobutylnitrit vermengt, dann bei —10° unter Rühren innerhalb 30 Minuten mit einer Lösung von 3,6 g Trichloressigsäure in 12 ml wasserfreiem Toluol, tropfenweise versetzt. Nach 3stündigem Stehen bei —10° verdünnte man die Lösung mit 20 ml Alkohol, wobei die kristalline Ausscheidung des Additionsproduktes sofort einsetzte. Das nach einigen Stunden abfiltrierte und mit kaltem Alkohol gewaschene Rohprodukt ließ sich aus Dioxan—Alkohol umkristallisieren. Hierbei ist Vorsicht geboten, da sich die Substanz bei längerem Kochen ihrer Dioxanlösung allmählich zersetzt. Es ist deshalb ratsam das Produkt in der fünffachen Menge vorgewärmten Dioxans zu lösen, und die rasch filtrierte Lösung sofort stark abzukühlen oder mit dem gleichen Volum kalten Alkohol zu vermengen. Ausbeute 15% d. Th. Schmp, 138—140° (u. Zers.).

$C_{12}H_{12}O_4NCl_3$ (340,50). Ber. C 42,30; H 3,55; N 4,11; Cl 31,20; CH_3O 9,11. Gef. C 41,90; H 3,85; N 4,00; Cl 30,60; CH_3O 9,17%.

Saure Hydrolyse des Additionsproduktes (Va)

0,5 g des Produktes **Va** wurden mit einem Gemisch von 5 ml Wasser, 5 ml rauchender Salzsäure und 5 ml Alkohol 3 Stunden rückfließend gekocht. Nachher schüttelte man das mit 50 ml Wasser verdünnte Reaktionsgemisch fünfmal mit je 50 ml Äther aus. Nach dem Eindampfen der mit Wasser gewaschenen und mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung, blieb ein dunkles Öl zurück, das nicht kristallisiert werden konnte. Mit einer frisch bereiteten Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin (s. unten) lieferte es ein dunkelrotes Produkt, das sich aus Alkohol—Essigester (1 : 1) umkristallisieren ließ. Schmp. 200° (u. Zers.). Laut Analyse stellte dieses Produkt das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Acyloins **VIIa** dar.

$C_{16}H_{16}O_6N_4$ (360,22). Ber. N 15,45. Gef. N 16,20%.

Herstellung der Reagenzlösung : Eine Lösung von 0,1 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin in einem Gemisch von 0,5 ml konz. Schwefelsäure und 1 ml Wasser wurde langsam mit 2,5 ml Alkohol verdünnt.

α-(4-Methoxyphenyl)-α-oxy-β-nitroso propan
α-(Oxy-β-nitrosoderivat des Anethols) (VIIIa)

Zu einer Suspension von 1,7 g des Produktes **Va** in 12 ml Alkohol ließ man innerhalb 30 Minuten 12,5 ml einer 1,6%igen alkoholischen Natriumhydroxidlösung hinzutropfen. Anscheinend ging die Substanz nicht in Lösung, trotzdem verlief die Verseifung. Das Rohprodukt, das — nach Neutralisieren des Gemisches mit Eisessig — abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen wurde, wog nach dem Trocknen 0,9 g (92,3% d. Th.). Es lieferte nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol ein analysenreines Produkt vom Schmp. 146°.

$C_{10}H_{13}O_3N$ (195,2). Ber. C 61,55; H 6,72; N 7,17. Gef. C 61,80; H 6,85; N 7,30%.

α-(3,4-Dimetoxyphenyl)-α-trichloracetoxy-β-nitroso-propan (Vb)
(α-Trichloracetoxy-β-nitroso-derivat des Isohomogenols)

Eine eiskalte Lösung von 3,6 g Isoeugenolmethyläther (Isohomogenol) in 10 ml wasserfreiem Benzol wurde zuerst mit 2,5 ml prim-Isobutylnitrit vermengt, dann bei —10° unter Rühren innerhalb 30 Minuten mit einer Lösung von 3,6 g Trichloressigsäure in 10 ml Benzol tropfenweise versetzt. Nach 3 stündigem Stehen bei —10° verdünnte man die Lösung mit 20 ml Alkohol, wobei die kristalline Ausscheidung des Additionsproduktes sofort einsetzte. Nach einigen Stunden wurde das Rohprodukt abfiltriert und wie das Produkt **Va** umkristallisiert. Ausbeute 24% d. Th. Schmp. 130—132° (u. Zers.).

$C_{13}H_{14}O_5NCl_3$ (370,75). Ber. C 42,12; H 3,79; N 3,77; Cl 28,70; CH_3O 16,74. Gef. C 42,46; H 4,15; N 3,80; Cl 27,17; CH_3O 16,80%.

Saure Hydrolyse des Additionsproduktes Vb

0,5 g des Produktes **Vb** wurden mit einem Gemisch von 5 ml Wasser, 5 ml rauchender Salzsäure und 5 ml Alkohol 3 Stunden rückließend gekocht. Nachher schüttelte man das mit 50 ml Wasser verdünnte Reaktionsgemisch fünfmal mit je 30 ml Äther aus. Nach dem Eindampfen der mit Wasser gewaschenen und mit Kalciumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung, blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, das nicht kristallisiert werden konnte. Mit einer frisch bereiteten 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung lieferte es ein dunkelrotes Produkt, das sich aus Alkohol—Essigester (6 : 4) umkristallisieren ließ. Schmp. 239°. Laut Analyse stellte dieses Produkt das 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Acyloins **VIIb** dar.

$C_{17}H_{17}O_7N_4$ (390,6). Ber. N 14,37. Gef. N 14,46%.

α-(3,4-Dimethoxyphenyl)-α-oxy-β-nitrosopropan (VIIIb)
(α-Oxy-β-nitroso-derivat des Isohomogenols)

Zu einer Suspension von 1,85 g des Produktes **Vb** in 12 ml Alkohol ließ man während einer Stunde 12,5 ml einer 1,6%igen alkoholischen Natriumhydroxidlösung bei 0° hinzutropfen Die Verseifung verlief in Suspension. Das Rohprodukt, das nach dem Neutralisieren des Gemisches mit Eisessig abfiltriert und mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen wurde, wog nach dem Trocknen 0,88 g, 75% d. Th. Schmp. 144—146°. Bei schnellem Arbeiten ließ sich die Ausbeute bis auf 99% d. Th. erhöhen.

$C_{11}H_{15}O_4N$ (225,2). Ber. C 58,66; H 6,71; N 6,20. Gef. C 58,45; H 7,03; N 6,09%.

Acetylierung des α-Oxy-β-nitroso-derivat des Isohomogenols α-(3,4-Dimethoxyphenyl)-α-acetoxy-β-nitroso-propan (IX)

0,5 g des Produktes **VIIIb** wurden in 7,5 ml Pyridin gelöst und allmählich mit 2,5 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 12 stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in 50 ml Wasser gegossen, das kristallin ausgeschiedene Produkt abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Schmp. 152°. Es zeigt mit dem — nach dem Verfahren von KOVÁCS [7] gewonnenen α-(3.4-Dimethoxyphenyl)-β-acetoxy-β-nitroso-propan keine Schmp.-Erniedrigung.

α-(3-Methoxy-4-äthoxyphenyl)-α-trichloracetoxy-β-nitrosopropan (Vc)
α-Trichloracetoxy-β-nitroso-derivat des Isoeugenoläthyläthers)

Eine Lösung von 3,8 g Isoeugenoläthyläther in 20 ml wasserfreim Toluol wurde zuerst bei 0° mit 3 ml prim. Isobutylnitrit vermengt, dann bei —15° unter Rühren innerhalb 3 Stunden mit einer Lösung von 3,6 g Trichloressigsäure in 20 ml wasserfreiem Toluol tropfenweise versetzt. Nach 3-stündigem Stehen bei —15° verdünnte man die Lösung mit 30 ml Toluol. Die mit 1%iger Natriumhydrogencarbonatlösung dann mit Wasser gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete Toluollösung wurde bei Unterdruck eingeengt. Es blieb eine Kristallmasse zurück, die man aus der dreifachen Menge Dioxan—Alkohol (1 : 1) umkristallisieren ließ. Ausbeute 25% d. Th. Schmp. 140—144° (u. Zers.).

$C_{14}H_{16}O_5NCl_3$ (385,11). Ber. C 43,61; H 4,16; N 3,64; Cl 27,56. Gef. C 43,85; H 4,55; N 3,85; Cl 26,65%.

α-(3-Methoxy-4-benzyloxy phenyl)-α-trichloracetoxy-β-nitroso-propan (Vd)
α-(Trichloracetoxy-β-nitr osoderivat des Isoeugenolbenzyläthers)

Eine Lösung von 2,5 g Isoeugenolbenzyläther in 10 ml wasserfreiem Toluol wurde zuerst mit 2,5 ml prim. Isobutylnitrit, dann bei —15° unter Rühren mit einer Lösung von 3,6 g Trichloressigsäure in 15 ml wasserfreiem Toluol tropfenweise versetzt. Nach 12 stündigem Stehen bei 0° verdünnte man das Reaktionsgemisch mit 30 ml Toluol. Weitere Aufarbeitung erfolgte wie beim Produkt **Vc**. Ausbeute 36% d. Th. Schmp. 152—154° (u. Zers.).

$C_{19}H_{18}O_5NCl_3$ (446,68). Ber. C 51,09; H 4,06; N 3,13; Cl 23,81. Gef. C 51,52; H 4,18; N 3,30; Cl 24,42%.

α-(3-Methoxy-4-benzyloxyphenyl)-α-oxy-β-nitroso-propan (VIIId)

a) Zu einer Suspension von 12,3 g des Produktes **Vd** in 12 ml Alkohol ließ man, innerhalb 30 Minuten unter Rühren bei 0°, 12,3 ml einer 1,6%-igen alkoholischen Natriumhydroxidlösung hinzutropfen. Die Verseifung verlief in Suspension. Das Rohprodukt, das nach dem Neutralisieren des Gemisches mit Eisessig, abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen wurde, ließ sich aus der vierfachen Menge Alkohol umkristallisieren. Ausbeute 91% d. Th. Schmp. 152°.

$C_{17}H_{19}O_4N$ (301,33). Ber. C 67,80; H 6,31; N 4,66. Gef. C 68,26; H 6,25; N 4,95%.

b) Man ließ durch eine mit Wasser gekühlte Lösung von 1,5 g des Produktes **Vd** in 100 ml wasserfreiem Benzol 3 Stunden hindurch trockenes Ammoniak streichen, wobei das Umsetzungsprodukt **VIIId** in Form farbloser Kristalle ausschied. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wurde die Kristallmasse abfiltriert. Schmp. des Rohproduktes 152—154°, das nach mehrmaligem Umkristallisieren unverändert blieb. Es zeigte mit dem unter a) beschriebenen Produkt keine Schmp.-Erniedrigung.

α-(3,4-Dibenzyloxyphenyl)-α-trichloracetoxy-β-nitroso-propan (Ve)

Man versetzte eine eiskalte Lösung von 3,4 g Dibenzyloxy-propenylbenzol in 10 ml wasserfreiem Benzol bei 0° mit 3,5 ml prim. Isobutylnitrit, darauffolgend bei —10° innerhalb einer Stunde mit einer Lösung von 3 g Trichloressigsäure in 10 ml wasserfreiem Benzol. Dann wurde das Reaktionsgemisch noch einige Stunden bei —10° aufbewahrt, nachher mit 30 ml Benzol verdünnt und üblicherweise aufgearbeitet. Ausbeute 34% d. Th. Schmp. 136—138° (u. Zers.).

$C_{25}H_{22}O_5NCl_3$ (522,93). Ber. C 57,41; H 4,24; N 2,61; Cl 20,40. Gef. C 57,68; H 4,34; N 2,63; Cl 20,68%.

α-(3,4-Dibenzyloxyphenyl)-α-oxy-β-nitroso-propan (VIIIe)

Man ließ durch eine mit Wasser gekühlte Lösung von 1,9 g des Produktes **Ve** in 150 ml wasserfreiem Benzol 2 Stunden hindurch trockenes Ammoniak streichen, wobei das Umsetzungsprodukt **VIIIe** als farblose Kristallmasse ausschied. Nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank wurde das ausgeschiedene Produkt abfiltriert, das sich durch Umkristallisieren aus Dioxan—Alkohol (1 : 1) reinigen ließ Schmp. 132°. Ausbeute 1,25 g.

$C_{23}H_{23}O_4N$ (377,55). Ber. C 73,16; H 6,14; N 3,71. Gef. C 73,45; H 5,97; N 3,45%.

α-(3,4-Methylendioxyphenyl)-α-trichloracetoxy-β-nitroso-propan (Vf)
α-(Trichloracetoxy-β-nitroso-derivat des Isosafrols)

Eine Lösung von 3 g Isosafrol in 10 ml wasserfreiem Toluol wurde zuerst bei 0° mit 3,3 g prim. Isobutylnitrit vermengt, dann bei —10° unter Rühren innerhalb einer Stunde mit einer Lösung von 3,6 g Trichloressigsäure in 10 ml wasserfreiem Toluol tropfenweise versetzt. Nach 2 stündigem Stehen bei —10° verdünnte man die Lösung mit 30 ml Toluol. Dann wurde

das Reaktionsgemisch mit 50 ml 1%iger Natriumhydrogencarbonatlösung, nachher mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen des Toluols bei Unterdruck, blieb eine kristalline Masse zurück. Die Reinigung des Rohrproduktes nach Filtrieren wurde üblicherweise durchgeführt. Ausbeute 25—30% d. Th. Schmp. 148—150° (u. Zers.).

$C_{12}H_{10}O_5NCl_3$ (354,55). Ber. C 40,94; H 2,83; N 3,94; Cl 30,00. Gef. C 41,55; H 2,60; N 4,09; Cl 29,20%.

Das Produkt ließ sich durch saure Hydrolyse nicht in das α-Oxy-β-nitroso-derivat überführen. Es blieb beim Kochen im Alkohol—Salzsäuregemisch unverändert.

ZUSAMMENFASSUNG

Es lassen sich in Stellung 4 bzw. 3 und 4 alkoxylierte 1-Aryl-1-propene (**III**) durch Einwirkung von prim. Isobutylnitrit und Trichloressigsäure in 1-Aryl-1-trichloracetoxy-2-nitrosopropane (**IV**) umwandeln. Diese Produkte liefern bei der sauren Hydrolyse die entsprechenden Acyloine (**VII**) und lassen sich durch schonende alkalische Verseifung oder durch Ammonolyse zu 1-Aryl-1-hyroxy-2-nitroso-propanen (**VIII**) entacylieren. Spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß die Produkte **IV** und **VIII** dimere Formen wahrer Nitrosoverbindungen darstellen.

LITERATUR

1. Wallach, O.: Ann. **245,** 246 (1888).
2. Thorne, N.: J. Chem. Soc. **1956,** 4271.
3. Tilden, W. A., Foster, M. O.: Chem. Soc. (London) **1894,** 324.
4. Müller, A., Hartai, M.: Ber. **75,** 891 (1942).
   Müller, A., Richl, A.: Ber. **76,** 1119 (1943).
   Müller, A., Horváth, A.: Ber. **76,** 855 (1943);
   Müller, A., Gál, G.: Ber. **77,** 343 (1944);
   Müller, A.: Acta Chim. Hung. 2231 (1952);
   Müller, A.: J. Org. Chem. **18,** 1237 (1953).
5. Fabinyi, R.: Z. Phys. Chem. **12,** 565 (1888);
   Széki, T.: Ber. **50** 1139 (1917).
6. Müller, E., Metzger, H.: Ber. **88,** 165 (1955).
7. Kovács, J.: Acta Chem. et Phys. Univ. Szeged **2,** 56 (1948).
8. Bruckner, V.: Ann. **518,** 226 (1935).
9. Bruckner, V., Fodor, G., Kiss, J., Kovács, J.: J. Chem. Soc. **1948,** 885.
10. Fodor, G., Bruckner, V.: J. Org. Chem. **14,** 337 (1949).

On a New Addition Reaction of 1-Aryl-1-propenes

A. BRUCKNER (WILHELMS) and F. RUFF

Summary. It was found that 1-aryl-1-propenes (**VII**) substituted with alkoxy substituents in 4 and, respectively, in 4 and 3 position can be converted into 1-aryl-1-trichloroacetoxy-2-nitroso-propanes (**IV**) on the effect of primary *iso*butyl nitrite and trichloroacetic acid. On acid hydrolysis, these products afford the corresponding acyloins (**VII**), while a mild alkaline hydrolysis or ammonolysis leads to 1-aryl-1-hydroxy-2-nitroso-propanes (**VIII**). Spectroscopic investigations proved that products **IV** and **VIII** represent dimeric forms of true nitroso compounds.

О новой реакции присоединения 1-арил-1-пропенов

А. БРУКНЕР-ВИЛЬХЕЛЬМС и Ф. РУФФ

Резюме. Алкоксилированные в положении 4 или-же 3 и 4 1-арил-1-пропены (**III**) под действием первичного изобутилового нитрита и трихлоруксусной кислоты превратимы в 1-арил-1-трихлорацетокси-2-нитрозо-пропан (**IV**). Эти продукты при кислотном гидролизе дают соответствующие ацилоины (**VII**), а при мягком щелочном омылении или аммонолизе дезацилируемы в 1-арил-1-гидрокси-2-нитрозо-пропаны (**VIII**). Спектроскопические исследования показали, что соединения **IV** и **VIII** представляют собой димерные формы настоящих нитрозо-соединений.

Frau Dr. Adrienne Bruckner (Wilhelms)
Ferenc Ruff
} Budapest VIII. Múzeum krt 4/b

METHADONE ANALOGUES CONTAINING THE XANTHENE SKELETON, II.*

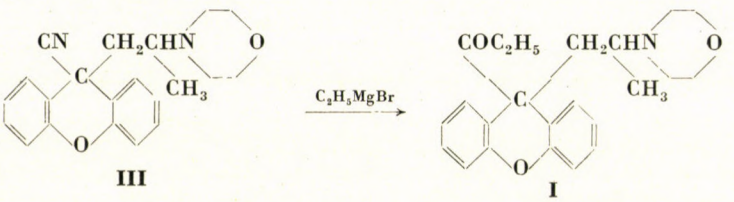
PREPARATION OF THE ISOMERIC 9-(N-MORPHOLINO)-PROPYL-9-PROPIONYLXANTHENES

E. KASZTREINER and L. VARGHA

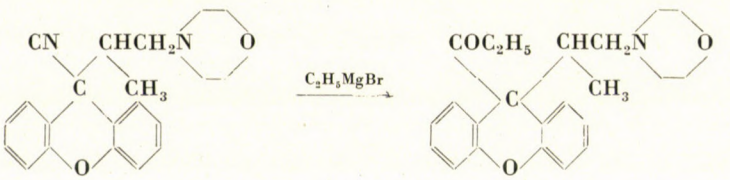
(Research Institute for Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received February 27, 1963

The synthesis of 9-(β-dimethylaminoethyl)-9-propionylxanthene was described in our first paper [1]. In this part the syntheses of the methadone analogue 9-[2′-(N-morpholino)-1′-propyl]-9-propionylxanthene (**I**) and of the isomethadone analogue 9-[1′-(N-morpholino)-2′-propyl]-9-propionylxanthene (**II**) are discussed. For the preparation of **I** and **II** the basic nitriles (**III** and **IV**, respectively) were required.

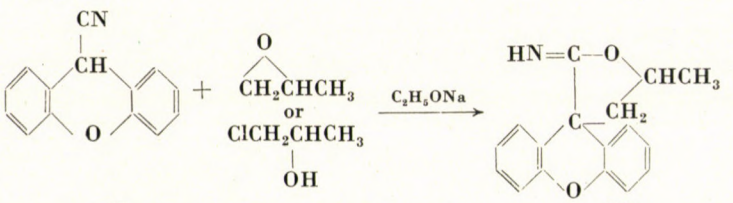


III **I**



IV **II**

As the starting step of the synthesis of **III**, 9-cyanoxanthene (**V**) [1] was made to react with 1,2-propylene oxide or with 1-chloro-2-hydroxypropane in the presence of sodium ethoxide. The same basic product was obtained from both reactions: this should undoubtedly be iminolactone (**VI**) on the basis of analogy [2].

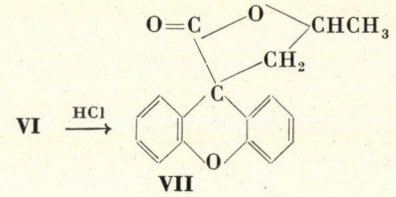


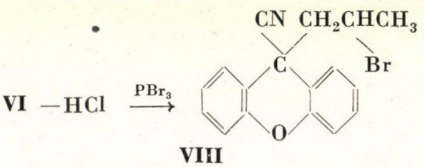
V **VI**

* Part I.: Acta Chim. Hung. **32**, 473 (1962).

Much to our surprise, the reaction of **V** with 1-hydroxy-2-bromopropane furnished **VI** likewise. Probably, the bromopropanol turned into 1,2-propylene oxide under the reaction conditions and this latter reacted with **V**.

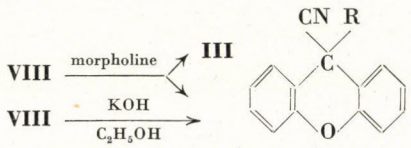
On warming with hydrochloric acid **VI** was transformed to the lactone (**VII**) [2].





In the second step of the synthesis of **III**, the hydrochloride of **VI** was converted into 9-(2′-bromo-1′-propyl)-9-cyanoxanthene (**VIII**) by heating with phosphorus tribromide.

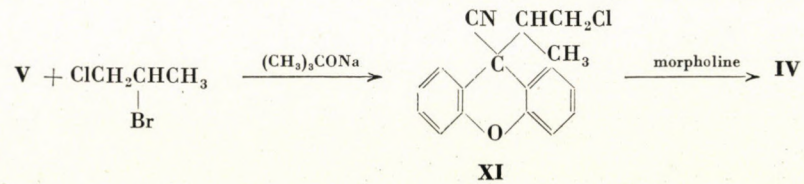
The reactivity of the bromine atom of **VIII** was relatively small: it reacted very slowly with sodium acetate, morpholine, or silver oxide at 60—90°. It was condensed, however, with morpholine at 115° to give crystalline **III**. As a consequence of dehydrohalogenation a side product of the composition $C_{17}H_{13}NO$ was also isolated, which might either be **IX** or **X**, but this was not investigated in detail. The same product was obtained on boiling **VIII** with potassium hydroxide in ethanol.



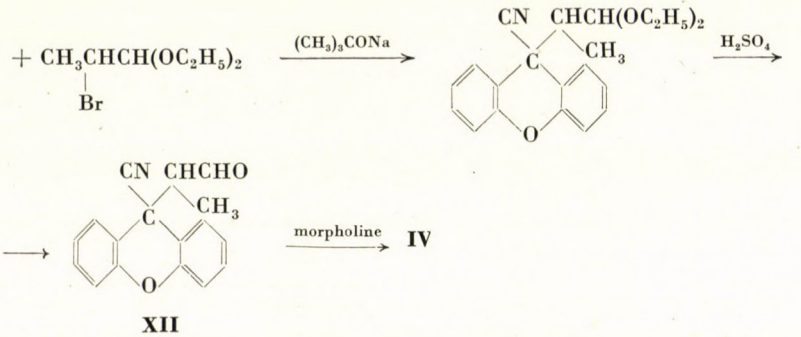
IX. R = CH=CHCH$_3$

X. R = CH$_2$CH=CH$_2$

The basic nitrile **IV** was approached in two ways. Reaction of **V** with 1-chloro-2-bromopropane, in the presence of sodium tertiary butylate, gave rise to the oily 9-(1′-chloro-2′-propyl)-9-cyanoxanthene (**XI**) which yielded crystalline **IV** on heating with morpholine.



By means of another method **V** was condensed with 2-bromopropionaldehyde diethyl acetal in the presence of sodium tertiary butylate and the condensation product was hydrolyzed to aldehyde (**XII**). We were not able to crystallize **XII** in spite of careful purification, but the analytical results of the crystalline semicarbazone of **XII** were in good accordance with the calculated values.



XII

The aldehyde (**XII**) was converted into **IV** by reductive morpholination. The basic nitriles (**IV**) obtained by either of these two methods were identical.

III and **IV** were converted into ketones by means of ethyl magnesium bromide in the same way as described in our earlier paper [1]. Both basic ketones (**I** and **II**) are crystalline.

Pharmacological results. The hydrobromide of **I** and hydrochloride of **II** possessed one-fiftieth and one-hundredth, respectively, of the analgesic activity of morphine when used on experimental animals. The parasympathicolytic and antihistamine action of both substances were insignificant.

Experimental

2′-Methyl-5′-iminospiro [xanthene-9,4′-tetrahydrofuran] (VI)

Method "A". The mixture of 2.34 g (0.0113 mole) of **V** and 10 ml of dry benzene was added to a solution of 0.26 g (0.0113 atom) of sodium in 4 ml of dry ethanol, the reaction mixture was kept for 30 minutes at 50°, then 0.92 g (0.0158 mole) of 1.2-propylene oxide dissolved in 2 ml of dry benzene was d ropwise added under stirring while cooling in ice. The solution was stirred for 30 minutes under cooling, 30 minutes at room temperature and then filtered. The filtrate was poured into 100 ml of ice-water and extracted with two 30-ml portions of ether. The organic layers were combined, dried over anhydrous magnesium sulfate, the drying agent was removed, the solution acidified with ethanolic hydrogen chloride and kept for one day at 0°. 1.85 g (yield, 54.5%) of the crystalline hydrochloride of **VI**, m.p. 191—193°, was obtained.

$C_{17}H_{16}NO_2Cl$ (301.6). Calcd.: C 67.7; H 5.34; N 4.65; Cl 11.8. Found: C 67.92; H 5.24; N 4.83; Cl 11.94%.

The base (**VI**) was obtained by treating the hydrochloride with alkali hydroxide; m.p. 153—155° after recrystallization from benzene.

$C_{17}H_{15}NO_2$ (265.1). Calcd.: C 77.0; H 5.66; N 5.28. Found: C 77.18; H 5.68; N 5.3%.

Method "B". 0.23 g (0.01 atom) of sodium in 3 ml of dry ethanol was mixed with 2.07 g (0.01 mole) of **V** dissolved in 13 ml of dry benzene, the solution was kept for 30 minutes at 50°,

then the mixture of 0.94 g (0.01 mole) of 1-chloro-2-hydroxapropane and 4 ml of dry benzene was added and boiled for 6 hours. After cooling the solution was poured into a mixture of 50 ml of water, 20 ml of benzene, and 50 ml of ether, the organic layer was dried over magnesium sulfate and, after removing the drying agent, acidified with ethanolic hydrogen chloride to afford 2.1 g (yield, 70%) of the hydrochloride of **VI**, m.p. 191—194°. Neither the hydrochloride, nor the base liberated from it, gave melting point depression with hydrochloride or base, prepared according to method "A".

Method "C". 0.23 g (0.01 atom) of sodium was dissolved in 15 ml of dry tertiary butanol under dry nitrogen, after cooling the warm solution of 2.07 g (0.01 mole) of **V** in 2.5 ml of dry benzene was added, boiled for 1.5 hours, then the mixture of 1.39 g (0.01 mole) of 1-hydroxy-2-bromopropane and 9 ml of dry benzene was dropwise added over a period of 15 minutes under stirring and cooling by ice, stirred for 3 hours under cooling and left overnight at ambient temperature. The precipitate (sodium bromide to the greatest part) was filtered, the solution evaporated in vacuo, the residue dissolved in 20 ml of chloroform, washed with 20 ml of water, the organic layer dried over anhydrous magnesium sulfate and evaporated in vacuo. The residue was recrystallized from a mixture of 6 ml of benzene and 4 ml of petroleum ether to give 0.9 g (yield, 34%) of **VI**, m.p. 153—154°, mixed m.p. 152—154° with **VI** prepared according to method "A" or "B".

2′-Methyl-5′-oxospiro [xanthene-9,4′-tetrahydrofuran] (VII)

1 g (0.0033 mole) of the hydrochloride of **VI** was stirred with 4 ml of 7% hydrochloric acid for 3 hours at 90° and filtered after cooling. The precipitate was dried and recrystallized from 2 ml of benzene containing 0.5 ml of petroleum ether to yield 0.55 g **VII**, m.p. 138—139°.

$C_{17}H_{14}O_3$ (266.1). Calcd.: C 76.6; H 5.29. Found: C 76.74; H 5.43%.

9-(2′-Bromo-1′-propyl)-9-cyanoxanthene (VIII)

The mixture of 21 g (0.0697 mole) of hydrochloride of **VI**, 15 ml (0.158 mole) of phosphorus tribromide, and 50 ml of dry tetrachloromethane was heated carefully to 175° under dry conditions in an apparatus equipped with stirrer and descendent condenser and stirred at the same temperature for 1 hour. Gas evolved and the greatest part of the tetrachloromethane distilled off. After cooling the residue was triturated with 50 ml of dry benzene and filtered by suction. The filtrate was poured into 300 ml of ice water, separated, the aqueous layer was extracted with 50 ml of benzene, the combined benzene layers were washed with 150 ml of 6% sodium hydrogen carbonate solution and water, dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent distilled at 80° under reduced pressure. After recrystallization of the residue from 23 ml of methanol, 17.05 g (yield 74.8%) of **VIII** was obtained, m.p. 74—76°. From the mother liquor an additional 2.48 g amount (yield 10.9%) of **VIII** of the same quality was isolated.

$C_{17}H_{14}BrNO$ (328.1). Calcd.: C 62.2; H 4.3; Br 24.4; N 4.27. Found: C 62.4; H 4.43; Br 24.52; N 4.45%.

9-[2′-(N-morpholino)-1′-propyl]-9-cyanoxanthene (III)

11.54 g (0.0352 mole) of **VIII** was heated for 6 hours with 34 ml of anhydrous morpholine at 115°, then excess morpholine was distilled off in vacuo. The residue was dissolved in 100 ml of water and 140 ml of benzene, and after separation, the benzene layer was extracted with three 25-ml portions of 10% HCl. The acidic solution was made alkaline by 70 ml of concentrated ammonium hydroxide, the oily base extracted with three 70-ml portions of ether, the combined ether solutions were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed. The residue was recrystallized from 5 ml of methanol containing 1.3 ml of benzene to afford 2.68 g (yield, 22.8%) of **III**, m.p. 120—121°.

$C_{21}H_{22}N_2O_2$ (334.2). Calcd.: C 75.5; H 6.61; N 8.4. Found: C 75.7; H 6.83; N 8.39%.

On treating the concentrated ethanolic solution of **III** with hydrobromic acid, the hydrobromide of **III**, m.p. 252—254° (sintered from 247°), was obtained which readily crystallized from aqueous ethanol.

$C_{21}H_{23}BrN_2O_2$ (415.2). Calcd.: C 60.6; H 5.55; Br 19.3; N 6.75. Found: C 60.81; H 5.74; Br 18.9; N 6.94.

Isolation of the by-product (IX or X) formed during the synthesis of III]

The benzene solution obtained after extracting **III** with hydrochloric acid was evaporated and the residue recrystallized from petroleum ether, and then from methanol, to furnish 2.03 g of tables (**IX** or **X**), m.p. 91—92°.

$C_{17}H_{13}NO$ (247). Calcd.: C 82.6; H 5.26; N 5.67. Found: C 82.66; H 5.25; N 5.77%.

This substance failed to absorb hydrogen in the presence of palladium on bone black in an ethanolic solution, at room temperature and atmospheric pressure.

IX (or **X**) was also obtained by boiling 1.64 g (0.005 mole) of **VIII** with 11.2 ml of 5% potassium hydroxide solution (0.01 mole) in 14 ml of ethanol for 3 hours. During this time 96% of the bromine content of **VIII** ionized. The solution was evaporated in vacuo, the residue dissolved in 50 ml of ether and 50 ml of water, the ethereal layer was dried and evaporated to dryness. After recrystallizing the residue from 2 ml of petroleum ether and then from 2 ml of methanol, 0.55 g (yield 44.5%) of **IX** (or **X**) was obtained, m.p. 91—92°, mixed m.p. 90—92° with the by-product formed during the preparation of **III**.

9-[2′-(N-morpholino)-1′-propyl]-9-propionylxanthene (I)

The solution of 1.67 g (0.005 mole) of **III** in 9 ml of dry toluene was added dropwise at 30° to the Grignard reagent prepared from 0.44 g (0.0183 atom) of magnesium and 2.6 g (0.0238 mole) of ethyl bromide in 7 ml of dry ether. The mixture was heated to 125° kept at this temperature for an hour, while the ether was distilled, and the residue was boiled for another 2.5 hours. After cooling 10 ml of 14% hydrochloric acid was cautiously added (a violent reaction occurred), the mixture was boiled for 2.5 hours and evaporated in vacuo. 30 ml of water, 30 ml of benzene and 5 ml of concentrated ammonium hydroxide were added to the residue, the precipitate was filtered, the aqueous layer was extracted with 20 ml of benzene, benzene layers were combined, filtered and shaken with 5 ml of 14% aqueous hydrochloric acid. 1.59 g (yield 79%) of the hydrochloride of **I** shortly after crystallized. For analysis it was recrystallized from 3 ml of water containing 0.3 ml of ethanol and the separated crystals were dried over phosphorus pentoxide at 100° in vacuo: hygroscopic needles, m.p. 190—192°.

$C_{23}H_{28}ClNO_3$ (401.7). Calcd.: C 68.6; H 7.01; Cl 8.83; N 3.48. Found: C 68.74; H 7.13; Cl 8.63; N 3.54%.

The basic ketone was liberated from the hydrochloride with ammonium hydroxide and recrystallized from petroleum ether: stumpy columns, m.p. 112—114°.

$C_{23}H_{27}NO_3$ (365.2). Calcd.: C 75.55; H 7.45; N 3.83. Found: C 75.34; H 7.49; N 3.82%.

9-(1′-Chloro-2′-propyl)-9-cyanoxanthene (XI)

4.63 g (0.202 atom) of sodium was dissolved in 250 ml of boiling, dry tertiary butanol under nitrogen and after cooling to 60°, 42 g (0.201 mole) of **V** was added. The mixture was boiled 2 hours, cooled to 60° and 32.1 g (0.204 mole) of 1-chloro-2-bromopropane was run in. The temperature of the mixture rose spontaneously to 72° and the green color changed to yellow. After 2 hours' boiling, a mixture of 3 ml of acetic acid and 50 ml of water was dropwise added under stirring and ice cooling and the solution was poured into 500 ml of water. After separation the aqueous layer was extracted with two 100 ml portions of ether, the combined organic solutions were washed with 200 ml of water, dried over anhydrous magnesium sulfate and evaporated in vacuo. The yellow, oily residue readily dissolved in the common organic solvents with the exception of petroleum ether, but failed to crystallize. Therefore, it was dissolved in boiling petroleum ether, filtered from a little undissolved material and the solvent was removed completely in vacuo at 75° to afford 51.8 g (yield 90.8%) of **XI** as residue.

$C_{17}H_{14}ClNO$ (283.6). Calcd.: C 72.0; H 4.97; Cl 12.51; N 4.94. Found: C 72.3; H 5.2; Cl 11.9; N 4.77; molecular weight 296.

XI contained only traces of bromine. The aqueous solutions obtained on carrying on the condensation reaction contained 89% of the calculated bromide amount, but only 1.5% of chloride ion a fact which showed that the condensation had progressed in the desired direction.

9-(1′-Oxo-2′-propyl)-9-cyanoxanthene (XII)

4.53 g (0.197 atom) of sodium was dissolved in 320 ml of dry, boiling tertiary butanol under nitrogen and 40.78 g (0.197 mole) of **V** was added to the solution cooled to room temperature. After 2 hours' boiling, the mixture was again cooled to room temperature, 41.5 g (0.303 mole) of 2-bromopropionaldehyde diethyl acetal was added, the whole stirred for 1.5 hours at 55° and then boiled for 4.5 hours. After cooling the precipitate (containing 88% of the theoretical amount of bromide ion) was filtered by suction, the filtrate evaporated in vacuo, the residue dissolved in 350 ml of benzene, filtered, the benzene solution washed with 350 ml of water, dried over anhydrous magnesium sulfate and evaporated in vacuo at 90° (finally at 1 Torr) to give 64.45 g crude **XII** diethyl acetal that could not be distilled or crystallized.

For hydrolysis this acetal was heated in 120 ml of acetic acid for 45 minutes with 22 ml of water and 10 ml of concentrated sulfuric acid on the steam bath under nitrogen and poured into 800 ml of ice water. The mixture was extracted with two 400 ml portions of ether, the combined ethereal layer was washed with water and with sodium hydrogen carbonate solution, dried over anhydrous magnesium sulphate and the solvent removed in vacuo to yield 44.98 g of oil which failed to distil or crystallize, and gave definite aldehyde reactions.

For purification, the crude aldehyde was boiled in 400 ml of methanol with 40 g of Girard P reagent for 75 minutes, evaporated at 55° in vacuo, the residue poured into 700 ml of water and the non-aldehydic contaminations were extracted with a mixture of 250 ml of benzene and 150 ml of ether. The aqueous solution was diluted to 900 ml with water and with 250 ml of concentrated sulfuric acid kept for one hour at 58—60°. After cooling the separated oil was extracted with two 250 ml portions of ether, the ethereal solution washed with water and sodium hydrogen carbonate solution, dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent completely removed at 75° in vacuo (finally at 1 mm pressure) to furnish 17 g (yield 32.8%) of pale yellow, oily **XII**.

$C_{17}H_{13}NO_2$ (263.1). Calcd.: C 77.7; H 4.98; N 5.23. Found: C 77.52; H 5.2; N 5.1%.

Semicarbazone of **XII**. 0.3 g of purified **XII** in 3 ml of 90% ethanol was heated with 0.45 g of sodium acetate and 0.3 g of semicarbazide hydrochloride for one hour on a steam bath. After cooling the separated crystals were filtered to yield 0.22 g semicarbazone of **XII**, decomposition point 223° (sintered from 220°) after recrystallization from pyridine or ethylene glycol.

$C_{18}H_{16}N_4O_2$ (320.1). Calcd.: C 67.5; H 5.05; N 17.5. Found: C 67.66; H 5.99; N 17.5%.

9-[1′-(N-morpholino)-2′-propyl]-9-cyanoxanthene (IV)

Method "A". 48 g (0.169 mole) of **XI** was heated with 250 ml of dry morpholine for 20 hours at 150°, then excess morpholine was distilled in vacuo. The residue was dissolved in 250 ml of water and 250 ml of benzene, separated, and the benzene solution was washed with water until the aqueous layer became neutral. The aqueous solution contained 41.7% of the total chlorine as chloride ion. The benzene solution was extracted with three 180 ml portions of 7% hydrochloric acid, the combined acidic solution made alkaline by concentrated ammonium hydroxide and the separated oil was extracted with two 200 ml portions of ether. The ethereal solution was dried over anhydrous magnesium sulphate, the solvent distilled, the residue taken up in 30 ml of boiling 96% ethanol and after addition of 8.4 g of oxalic acid in 30 ml of hot 96% ethanol, the mixture was kept for one week at 0° and then the separated crystals were filtered. 23.35 g (yield 32.7%) of hydrogen oxalate of **IV** was obtained, decomposition point 210° after recrystallization from aqueous ethanol. An additional 1.6 g (yield 2.2%) of the oxalate, decomposition point 208°, was isolated from the mother liquor.

$C_{23}H_{24}N_2O_6$ (424.2). Calcd.: C 65.1; H 5.7; N 6.6. Found: C 65.1; H 5.73; N 6.71%.

The basic nitrile (**IV**) liberated from the oxalate was recrystallized from methanol, m.p. 95—96°.

$C_{21}H_{22}N_2O_2$ (334.2). Calcd.: C 75.5; H 6.61; N 8.4. Found: C 75.34; H 6.58; N 8.37%.

Method "B". The mixture of 10.17 g (0.0387 mole) of purified **XII**, 13 g (0.276 mole) of 100% formic acid, and 13.2 g (0.152 mole) of morpholine was heated for 5 hours at 130° under nitrogen. After cooling the reaction mixture was dissolved in 75 ml of benzene, extracted with three 60 ml portions of 4% HCl, a little oily, insoluble material was removed by filtration, the acidic solutions were combined and made alkaline by concentrated ammonium hydroxide. An oil separated which was extracted with two 100 ml portions of ether, the ethereal solution was dried over anhydrous potassium carbonate and the solvent removed in vacuo. After recrystallization of the residue from 10 ml of methanol, 5.29 g (yield 41%) of **IV**, m.p. 95—97°, was obtained. After adding 1.06 g of dry oxalic acid to the mother liquor an additional 0.87 g amount (yield 5.3%) of the hydrogen oxalate of **IV**, decomposition point 211—212°, was isolated.

IV and the hydrogen oxalate of IV, respectively, prepared either by method "A" or by "B", showed identical melting and mixed melting points.

9-[1′-(N-morpholino)-2′-propyl]-9-propionylxanthene (II)

The solution of 11.29 g (0.0339 mole) of **IV** in 60 ml of dry toluene was added to the Grignard reagent prepared from 3.19 g (0.133 atom) of magnesium and 18.9 g (0.173 mole) of ethyl bromide in 75 ml of dry ether. A violent reaction took place under evolution of heat. The ether was distilled off in a stream of dry nitrogen and the residue was boiled for 3 hours, while 25 ml of toluene was added in portions. After cooling 73 ml of 14% hydrochloric acid

was added under stirring and the mixture was boiled for 3 hours to hydrolyze the ketimine. 220 ml of water, 10 g of ammonium chloride, and 90 ml of concentrated ammonium hydroxide were added under ice cooling, the organic layer was separated and the aqueous phase extracted with two 100 ml portions of ether. The combined ethereal solution was extracted with three 75 ml portions of 1N hydrochloric acid and the acidic solution made alkaline by concentrated ammonium hydroxide. An oil separated which was extracted with two 100 ml portions of ether. The solution was dried over anhydrous magnesium sulphate and the solvent distilled. The residual 12.2 g of crude, oily base was taken up in 25 ml of ethanol and mixed while boiling with a solution of 3.9 g of dry oxalic acid in 15 ml of 96% ethanol. After cooling 13.12 g of a crystalline material was obtained which, after recrystallization from 50 ml of 80% aqueous ethanol, gave 10.92 g (yield 71.1%) of the hydrogen oxalate of **II**, decomposition point 206—207° (sintered from 204°).

$C_{25}H_{29}NO_7$ (455.2). Calcd.: C 65.9; H 6.41; N 3.08. Found: C 65.75; H 6.49; N 3.16%.

The ketone base liberated from the oxalate was not crystalline. By treating with hydrogen chloride in ethanol it afforded the hydrochloride of **II**, m.p. 232—234° (sintered from 227°).

$C_{23}H_{28}ClNO_3$ (401.7). Calcd.: C 68.6; H 7.01; Cl 8.83; N 3.48. Found: C 68.77; H 6.91; Cl 8.90; N 3.39%.

II failed to react with semicarbazide or phenylhydrazine under commonly used conditions.

The authors are indebted to the Analytical and Microanalytical Departments of the Research Institute for 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.

SUMMARY

Both 9-[2′-(N-morpholino)-1′-propyl]-9-cyanoxanthene (**III**) and 9-[1′(N-morpholino)-2′-propyl]-9-cyanoxanthene (**IV**) were prepared from 9-cyanoxanthene (**V**). The Grignard reaction of **III** and **IV** resulted in the methadone analogue 9-[2′-(N-morpholino)-1′-propyl]-9-propionylxanthene (**I**) and the isomethadone analogue 9-[1′-(N-morpholino)-2′-propyl]-9-propionylxanthene (**II**), respectively.

LITERATURE

1. KASZTREINER, E., VARGHA, L.: Acta Chim. Hung. **32,** 473 (1962).
2. EASTON, N. R., GARDNER, J. H., STEVENS, J. R.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 2941 (1947).

Über die ein Xanthenskelett enthaltenden, dem Methadon analogen Verbindungen, II.

Herstellung isomerer 9-(N-Morpholino)-propyl-9-propionylxanthene

E. KASZTREINER und L. VARGHA

Zusammenfassung. Ausgehend aus 9-Cyanxanthen (**V**), wurden sowohl das 9-[2′(N-Morpholino)-1′-propyl]-9-cyanxanthen (**II**) wie auch das 9-[1′-(N-Morpholino)-2′-propyl]-9-cyanxanthen (**IV**) hergestellt. Die Grignard-Reaktion der Verbindungen **III** und **IV** ergab das dem Methadon ähnliche 9-[2′-(N-Morpholino)-1′-propyl]-9-propionylxanthen (**I**), bzw. das dem Isomethadon ähnliche 9-[1′-(N-Morpholino)-2′-propyl]-9-propionylxanthen (**II**).

Содержащие скелет ксантена аналогичные метадону соединения, II. Получение изомерных 9-(N-морфолино)-пропил-9-пропионилксантенов

Э. КАСТРЕЙНЕР и Л. ВАРГА

Резюме. Исходя из 9-цианксантена (**V**), авторы получили 9-[2′-(N-морфолино)-1′-пропил]-9-циан-ксантен (**III**) и 9-[1′-(N-морфолино)-2′-пропил]-9-циан-ксантен (**IV**). В результате реакции Гриньяра соединений **III** и **IV** получили подобный к метадону 9-[2′-(N-морфолино)-1′-пропил]-9-пропионил-ксантен (I) и подобный к изометадону 9-[1’-(N-морфолино)-2′-пропил]-9-пропионил-ксантен (**II**).

Dr. Endre KASZTREINER
Prof. Dr. László VARGHA
Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

BEITRAG ZUR RINGSPALTUNG VON ZWEI MONOSEHYDRAZONEN

(KURZMITTEILUNG)

Á. GERECS und A. FÓTI

(Lehrstuhl für Chemische Technologie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 15. März 1963

In einer unserer früheren Mitteilungen wurde darüber berichtet, daß sich die eine Ringstruktur besitzende 2.4-Dinitro-phenylhydrazone von D-Glucose oder D-Xylose durch Acetylierung bei erhöhter Temperatur in die entsprechenden offenkettigen O-acetilierten Hydrazone umwandeln [1].

Mit unseren hier beschriebenen Untersuchungen konnten wir feststellen, daß die Ringspaltung ohne Acetylierung in Pyridin-Essigsäurelösung schon bei Zimmertemperatur stattfindet. Als Modellverbindungen wurden das O-Triacetyl-D-xylose- bzw. das ein Mol Kristallmethanol enthaltende D-Glucose-2.4-dinitro-phenylhydrazon verwendet. Die Umwandlung konnte im beiden Fällen durch die Änderung der spezifischen Drehung verfolgt werden. Diesbezügliche Resultate wurden in den Tabellen I und II zusammengefaßt.

Tabelle I

0,0998 g D-Glucose-2.4-dinitro-phenylhydrazon mit ein Mol Kristallmethanol, 5 ml Pyridin, 5 ml Eisessig, 19° C

Stunden	0	4	28	141	191	335	547
α	—0,07°	+0,09°	+0,19°	+0,27°	+0,31°	+0,39°	+0,43°

Tabelle II

0,1000 g O-Triacetyl-D-xylose-2.4-dinitro-phenylhydrazon, 5 ml Pyridin, 5 ml Eisessig, 23° C

Stunden	0	3	23	47	95	191	263
α	—0,30°	—0,26°	+0,03°	+0,31°	+0,71°	+0,97°	+1,04°

Die Bildung der offenkettigen Hydrazone wurde derart bewiesen, daß wir nach Erreichung des erzielten Maßes der Umwandlung die Lösung auf etwa 0° abgekühlt, mit Essigsäureanhydrid versetzt, bei etwa 0° stehen ließen

und dann aus dem Reaktionsgemisch das offenkettige O-Acetyl-Hydrazon isolierten. Unter diesen Umständen wird bei der Acetylierung der Pyranosering der Ausgangsverbindungen nicht aufgespalten [1].

Beschreibung der Versuche

A) 2,00 g ein Mol Kristallmethanol enthaltendes D-Glucose-2.4-dinitro-phenylhydrazon wurden in einem Gemisch von 100 ml Pyridin und 100 ml Eisessig gelöst, und die Lösung 7 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde dieselbe auf etwa 0° abgekühlt, mit 10 ml Essigsäureanhydrid versetzt und 18 Stunden bei etwa 0° gehalten. In Eiswasser gegossen wurden 2,43 g Rohprodukt erhalten, $[\alpha]_D^{20} = +22{,}8°$ (Chloroform). Aus 28 ml Methanol kristallisierten 1,35 g an O-Tetraacetyl-D-glucose-2.4-dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 150° (unkorr.), mit authentischem Präparat [1] gab die Substanz keine Schmp.-Depression, $[\alpha]_D^{20} = -1{,}95°$ (Chloroform). Aus der Mutterlauge schieden während 24 Stunden bei Zimmertemperatur 0,23 g O-Pentaacetyl-al-D-glucose-2.4-dinitro-phenylhydrazon aus, Schmp. 114° (unkorr.). Mit authentischem Präparat [1] gab die Substanz keine Schmp.-Depression, $[\alpha]_D^{20} = +96{,}9°$ (Chloroform). Der Rückstand der Mutterlauge bestand aus dem Gemisch der beiden obigen Verbindungen.

Wurde die Ringspaltung innerhalb längerer Zeit, oder bei höherer Temperatur durchgeführt, so erhielten wir acetylierte Rohprodukte von folgenden spezifischen Drehungsvermögen: 12 Tage, Zimmertemp., $[\alpha]_D^{20} = +60{,}09°$ (Chloroform); 36 Stunden, 40°, $[\alpha]_D^{20} = +64{,}13°$ (Chloroform). Die Isolierung der reinen Substanzen kann aus diesen, wesentlich mehr Pentaacetat enthaltenden Rohprodukten nicht durch einmalige Kristallisation durchgeführt werden, wie dies oben beschrieben wurde.

B) 1,00 g O-Triacetyl-D-xylose-2.4-dinitro-phenylhydrazon wurden in einem Gemisch von 50 ml Pyridin und 50 ml Eisessig gelöst und die Lösung 24 Stunden bei 40° gehalten. Nach Acetylierung, wie es unter A) beschrieben wurde (0°, 5 ml Essigsäureanhydrid, 16 Stunden), haben wir 1,00 g Rohprodukt erhalten, $[\alpha]_D^{20} = +64{,}8°$ (Äthylacetat). Aus 150 ml Methanol umkristallisiert: 0,72 g O-Tetraacetyl-al-D-xylose-2.4-dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 167° (unkorr.), mit authentischem Präparat [1] gab die Substanz keine Schmp.-Depression, $[\alpha]_D^{20} = +70{,}21°$ (Äthylacetat).

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, daß in Pyridin-Essigsäurelösung bei Zimmertemperatur eine Spaltung des Pyranoseringes von D-Glucose- und O-Triacetyl-D-xylose-2.4-dinitro-phenylhydrazon stattfindet. Aus dem Reaktionsgemisch wurden nach Acetylierung bei etwa 0° die entsprechenden, offenkettigen, O-acetylierten Hydrazone isoliert und identifiziert.

LITERATUR

1. GERECS, Á., SOMOGYI, L. KÓNYA, A., BUKOVECZ, M.: Acta Chim. Hung. **30,** 95 (1962).

Prof Dr. Árpád GERECS
András FÓTI
} Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

ON THE BROMINATION OF BENZO-DIHYDROTHIADIAZINEDIOXIDES AND RELATED COMPOUNDS; A NOVEL REACTION

(PRELIMINARY COMMUNICATION)

Z. FÖLDI, D. LÁNYI, E. PÁLOSI and É. SZINNYEI

(Chinoin Works Ltd., Budapest)

Received April 15, 1963

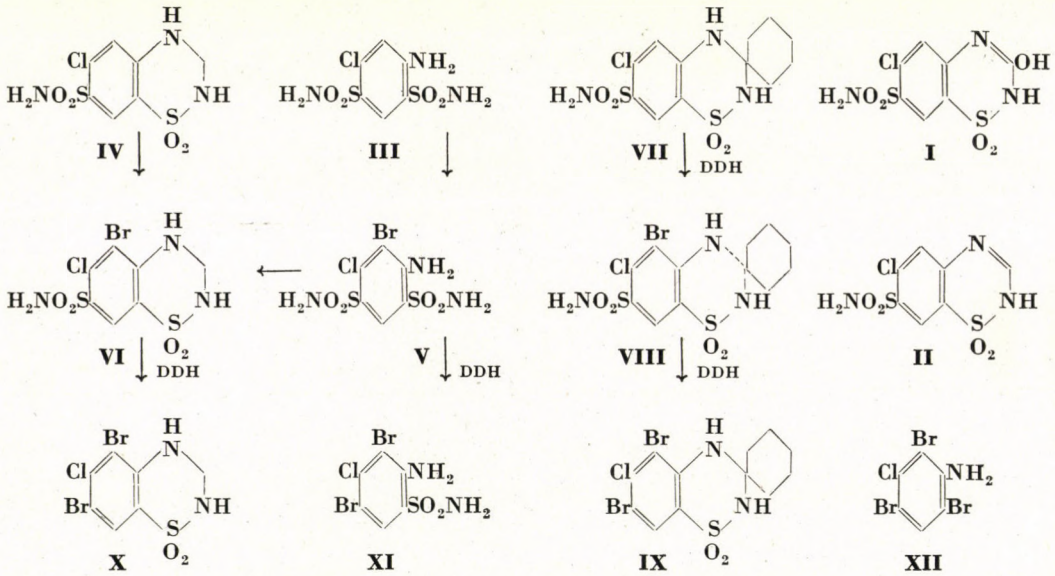
Representatives of benzo-dihydrothiadiazinedioxides are powerful diuretics. Some unexpected observations led us to study the bromination of this type of compounds. We effected bromination usually in a suspension of water/tetrachloromethane at room temperature, the bromination products, insoluble both in water and tetrachloromethane, were isolated by filtration. While **I** and **II**, of pronounced heteroaromatic nature, resisted this bromination technique, **III** and **IV** easily gave with 1 molecule of bromine nearly theoretical yields of **V** (m.p. 304°)* and **VI** (m.p. 300°) respectively, both obtained earlier by CLOSE et al. [1], the former in 48% yield by bromination of **III** in glacial acetic acid, the latter from **V** with formaldehyde.

Similarly, the 3-methyl and 3-ethyl derivatives of **IV** gave the 3-methyl- and 3-ethyl-derivative of **VI** in excellent yields (m.p. 250° and 255° respectively). Contrary to our expectations, the 3-vinyl derivative of **IV** (m. p. 228°), obtained from **III** and acroleine, did not react with bromine, either in the benzene nucleus or in the side chain. The 3,3-dimethyl derivative of **IV** gave in a smooth reaction the 3,3-dimethyl derivative of **VI** (m.p. 216—220°) in 80% yield; as a contrast, the 3,3-cyclopentamethylene derivative of **IV**, *i.e.* the spiro compound **VII** (m.p. 287°) could not be converted with the same bromination technique into **VIII**, **VII** being recovered unchanged (97%). It is difficult to explain the role of the spiro-cyclohexane ring in this hindering effect, since molecular-models built up with Stuart-Briegleb atom-calots do not reveal a shielding of position 5 in the benzene nucleus.

The bromination experiments, discussed above, were carried out with one molecule of bromine. Two moles of bromine, in a suspension of water and tetrachloromethane, converted **III** again into **V** (now in a moderate yield of 72%) and **IV** again into **VI** (97%), the latter contaminated only with minimum amounts of N-bromo-compounds.

* The obtained data of elemental analysis (N, halogene, S) were in good agreement with the expected values for all tbe compounds discussed in this paper.

Brominations in homogeneous medium using dry dimethylformamide as solvent and 1,3-dibromo-4,4-dimethylhydantoine (DDH) as brominating agent, led to interesting observations. While the spiro-compound **VII** consistently resisted bromination with elementary bromine, it gave with 0,5 mole of DDH at or below room-temperature theoretical yields of **VIII** (m.p. 250—251°) which, subjected to a second treatment with 0,5 mole of DDH, underwent a novel reaction, and it afforded **IX** (m.p. 186—188°) in the theoretical yield under elimination of the sulphamyl cation $(H_2NO_2S)^+$ by Br^+. **IX** could also be obtained in one step in theoretical yields by brominating **VII** with 1 mole of DDH. The position of the bromine atoms in **VIII** and **IX** was established by hydrolizing **VIII** and **IX** with boiling 1,0 *N* HCl, obtaining quantitative yields of **V** and **XI**, respectively.



Though it is not uncommon to expel the $HO \cdot O_2S$-group, from the benzene nucleus by means of strongly electrophilic agents, such as bromine or nitronium-compounds, especially under vigorous conditions, to our knowledge there is no recorded case in which $H_2N \cdot O_2S$ was split off by an N-bromo compound. This novel reaction was carried out by us also on other, more simple, molecules, *e.g.* on **IV**, which with 0,5 mole of DDH gave excellent yields of **VI** and with 1 mole of DDH nearly theoretical yields of **X** (m.p. 244°); this latter could also be obtained in nearly theoretical yields from **VI** with 0,5 mole of DDH. The position of the bromide atoms in **X** could be established by cleaving **X** with aqueous hydrazine to give **XI** in quantitative yields.

On testing the novel reaction with **V**, competing reactions took place which gave a complicated mixture from which 2,4-dibromo-3-chloro-6-sulpha-

myl-aniline (**XI**) (24%) (m.p. 195—196°) and 2,4,6-tribromo-3-chloro-aniline (**XII**) (29%) (m.p. 128—130°) could be isolated besides uncreated **V** (6,5%) in pure state. The presence of **XII** among the products indicates a renewed attack of the novel reaction on the same benzene nucleus.

So far we could not elucidate the fate of the sulphamyl cation. It probably decomposes to proton (recombining to dimethylhydantoine) and to sulphurylimide ($HN:SO_2$), the latter being hydrolyzed to sulphamic acid ($H_2N \cdot SO_2 \cdot OH$) on the action of water present during processing. At any rate, the novel reaction always gives rise to mother-liquors of about pH = 1, whereas in brominations, where the Br^+ ion expels only a proton, *e.g.* in bromination of **VII** to **VIII**, the mother-liquors exhibit a pH of 6.

LITERATURE

1. Close, W. J., Sweit, L. R., Brady, L. E., Short, J. H., Vernstein, M.: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1132 (1960).

Dr. Zoltán Földi, Budapest II. Ábrányi Emil-u. 10.
Miss Dorottya Lányi, Endre Pálosi, Miss Dr. Éva Szinnyei } Budapest IV. Újpest, Tó-u. 1—3.

THEORETICAL STUDIES ON THE POTENTIAL AND CURRENT REQUIREMENTS OF CATHODIC PROTECTION ON THE BASIS OF POURBAIX DIAGRAMS

J. HORVÁTH, M. NOVÁK and J. HÍRES

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

Received June 25, 1962

The theoretical requirements of cathodic protection in connection with the study of galvanic couples were first demonstrated by MEARS and BROWN[1]. They established a criterion based on the equalization of surface potentials, accomplished by polarizing the cathodes until their potentials become equal to the open circuit potential of the anodes. In soils and waters differences in potential exist on the surface of buried metallic structures (*e.g.* pipelines, tanks, cables) in effect forming galvanic couples. Therefore, according to the Mears—Brown theory, corrosion would continue on such structures until the potential of the entire metallic surface was equal to that of the most anodic element. An empirical approach, previously established by KUHN [2] on the basis of experience with iron and steel piping systems, suggested an optimal protective potential for iron of —0,85 V against $Cu/CuSO_4$ reference electrode. Theoretical aspects of this protective potential for iron were discussed by HOLLER [3] and experimental justification was substanciated by SCHWERDTFEGER and MCDORMAN [4] and by SUDRABIN and RINGER [5]. Laboratory studies of WORMWELL and his co-workers [6] indicated, however, that the protective potential of iron and steel in anaerobic sulphate-reducing bacteria environments may be —0,95 V measured against $Cu/CuSO_4$ reference electrode. Laboratory model experiments of SOLTI and HORVÁTH [7] and later experiences of the authors prove that in solutions saturated with hydrogen sulphide the protective potential necessary for iron and steel may be still more negative.

1. Representation of the potential and current criteria for cathodic protection on schematic polarization diagrams

According to the theory of electrochemical corrosion a metallic surface corroding under the effect of an aqueous solution or waterlogged soil may be considered as a complicated network of galvanic couples of macroscopic, microscopic and submicroscopic size [8]. If the media have sufficient conductivity to allow the maximal polarization of the corrosion elements, on a graphical construction of their polarization diagrams the intersection point of anodic

and cathodic polarization curves may be used as an indication of the corrosion velocity. If direct current of increasing magnitude is applied on the corroding surface from an external anode, the sum of the current from the external anode and "corrosion current" due to local anodes still operating on the metallic surface must exactly balance the cathodic current. Thus, if the external current is represented by the length DE on Fig. 1. the corrosion current will be CD and

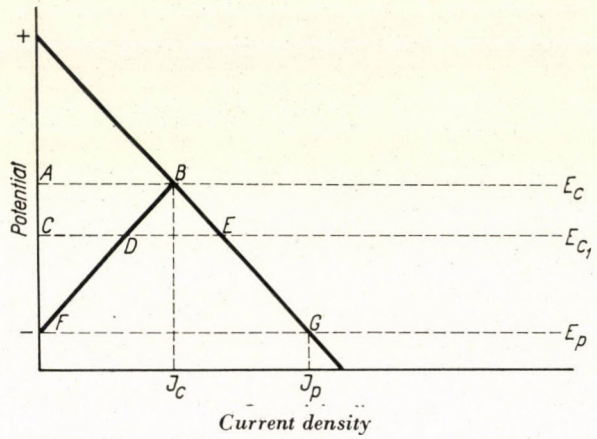


Fig. 1. Graphical representation of the potential and current requirements of cathodic protection

E_{c_1} : corrosion potential, E_{c_2} : potential of the metal surface if insufficient protective current is applied, E_p : protective potential, I_c : corrosion current, I_p : protective current

the potential of the metal surface will be represented by C. If we depress the potential to F corrosion current becomes zero and the specimen is completly protected. Thus, to attain complete cathodic protection the potential of the whole metallic surface must be brought down to the open circuit potential of the most active anodic point.

Actually, when increasing amounts of protective current are applied, the potential of the metal surface only slightly changes until current discharge at the anodes cease and the cathode process occurs on the whole surface of the protected metallic structure. For then the overall electrode process becomes the evolution of hydrogen — if the solution is free from oxygen and other reducible components — the potential of the metal surface varies with the logarithm of current density

HOAR [10] has pointed out that the amount of current needed to bring down the potential to the required level depends on the environmental conditions and particularly on the supply of cathodically reducible components. If the rate of replenishment of reducible components at the cathode area is high, the current needed for complete cathodic protection becomes consider-

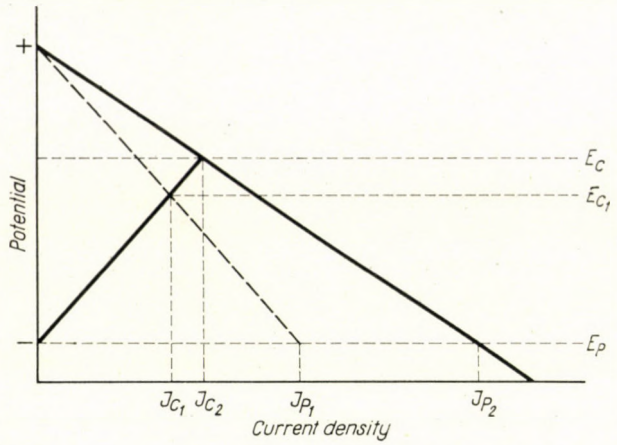


Fig. 2. Increase in the current requirements of cathodic protection when cathodic depolarizing agents are present

E_{c_1}, I_{c_1} and I_{p_1} : corrosion potential, corrosion current and protective current in the absence of cathodic depolarizers, E_{c_2}, I_{c_2} and I_{p_2} : corrosion potential, corrosion current and protective current in the presence of cathodic depolarizers

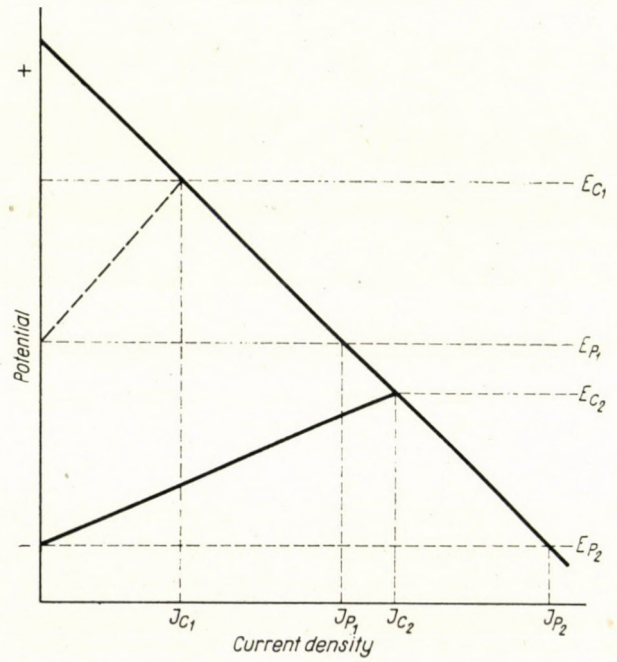


Fig. 3. Increase in the potential and current requirements of cathodic protection in the presence of anodic depolarizing agents

E_{c_1}, I_{c_1} and I_{p_1} : corrosion potential, corrosion current and protective current in the absence of anodic depolarizers, E_{c_2}, I_{c_2} and I_{p_2} : corrosion potential, corrosion current and protective current in the presence of anodic depolarizers

able. Polarization measurements carried out by the authors prove that sulphate-reducing bacteria (probably by the utilization of cathodically formed hydrogen) and elemental sulphur frequently present in the products of anaerobic microbiological corrosion (as cathodically reducible component) may cause considerable cathodic depolarization and thus increase the current requirements of cathodic protection (Fig. 2.).

The current requirement of cathodic protection may also be greatly increased if the solution contains substances which form complexes with Fe^{2+} and FeO_2H^- ions, causing anodic depolarization and thus shift anodic equilibrium, open circuit potentials towards the negative potential region. Anions, present in the solution, which form solid precipitate with anodically produced Fe^{2+} ions cause similar anodic depolarization, provided the precipitate has no protective properties. Such anions are sulphides which form solid FeS precipitate with anodically dissolved iron and thus consuming Fe^{2+} ions constantly, depress Fe^{2+} ion concentration to a very low level. Since anodic equilibrium, open circuit potentials depend on the concentration of Fe^{2+} ions, in the presence of sulphides potential and current requirements of cathodic protection will be considerably increased (Fig. 3.).

2. Interpretation of protective potentials on the basis of Pourbaix diagrams

a) *Protective potential in simple aqueous solutions*

As was mentioned above, experience has shown that if corrosion of iron and steel structures is to be stopped, the potential of the metallic surface must normally be kept at about —0.85 V relative to the half cell $Cu/CuSO_4$. It has also been observed by COREY and FINNEGAN [11] that corrosion rate of iron in an airfree environment at a pH of 9 is negligible. According to WAGNER [12] in the absence of complex formation or precipitation of slightly soluble compounds, the anode current density is found to be negligible if the metal ion concentration on the metal surface is less than 10^{-7} gram ion per liter. POURBAIX [13] in the construction of his potential — pH equilibrium diagrams for binary systems adopted the limit 10^{-6} gram ion per liter as an arbitrary boundary line of the thermodynamic stability domain of the metallic phase. He also assumed that the metal cannot corrode if the solubility of the substance which covers its surface is less than 10^{-6} gram ion per liter. This limit, however, is arbitrary and only implies the absence of corrosion if the solid precipitate forms an adherent and non-porous layer.

Consider *e.g.* the electrode potential corresponding to the 10^{-7} gram ion per liter Fe^{2+} ion concentration as the open circuit, equilibrium potential of the most anodic points, which must be reached by cathodic polarization to achieve complete cathodic protection. The equilibrium single electrode poten-

tial of a divalent metal at 10^{-7} gram ion per liter metal ion concentration is 0.20 volts more electronegative than the standard unit activity single electrode potential. For iron the standard electrode potential is —0.44 V. Standard electrode potential of the $Cu/CuSO_{4crist.}/CuSO_4$ sat'd soln. reference half cell is 0.316 V [14]. Thus the potential of the iron surface against $Cu/CuSO_4$ is:

$$-0.44-(0.20)-(0.31) = -0.95 \text{ V}$$

This value corresponds to the protective potential suggested by WORMWELL [6] for iron and steel structures buried in soils containing sulphate-reducing bacteria. In practice, however, for ordinary soils containing no sulphides, a less negative potential is found to be sufficient for protection.

The protective potential calculated for an iron surface covered by $Fe(OH)_2$ at pH 9 is nearer to that observed in practice. The solubility product constant of $Fe(OH)_2$ at 25° C [14] is:

$$(Fe^{2+}) \cdot (OH^-)^2 = 1.65 \cdot 10^{-15}$$

The potential calculated on the basis of the Nernst formula is:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{2} \log [Fe^{2+}]$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{1.65 \cdot 10^{-15}}{(10^{-5})^2} = 1.65 \cdot 10^{-5}$$

$$E = -0.44 + (-14) = -0.58 \text{ V}$$

for hydrogen electrode and

$$E = -0.58 - (0.31) = -0.89 \text{ V}$$

against $Cu/CuSO_4$ reference electrode.

This potential roughly corresponds to the intersection point of lines —5 in line series Fe/Fe^{2+} and $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$ at pH 9 on the Pourbaix diagram of the bynary system Fe—H_2O (see Fig. 4). It means that if the potential of the whole iron surface is polarized cathodically to the value mentioned above, Fe^{2+} ion concentration in the vicinity of the metal surface will be about 10^{-5} gram ion per liter, ad since cathodic polarization — if cathodic reaction is of hydrogen evolution type — causes an increased alkalinity in the catholyte, the surface will be covered by a $Fe(OH)_2$ layer, the solubility of which is about 10^{-5} gram per liter Fe^{2+} ion.

If the Fe^{2+} ion concentration — due to corrosion — prior to the application of cathodic protection has reached in the vicinity of the metal surface *e.g.* 10^{-2} gram ion per liter Fe^{2+} and then the potential is depressed by an external anode to —0.6 V (against hydrogen electrode), no further Fe^{2+} ions

can enter the solution. If, however, there is *e.g.* 10^{-2} gram per liter Fe^{2+} ion concentration next to the iron surface and none or far less in the body of the soil or natural water, there will be a slow diffusion outwards. If the potential is controlled continually at —0.6 V, corrosion continues at just that rate as will replenish Fe^{2+} ions lost by diffusion. This may not be negligible, but it will be much smaller than the free corrosion rate in absence of applied protective current, with higher potential gradients. The greater the soluble iron content in the body of the soil is the less protective current is necessary for

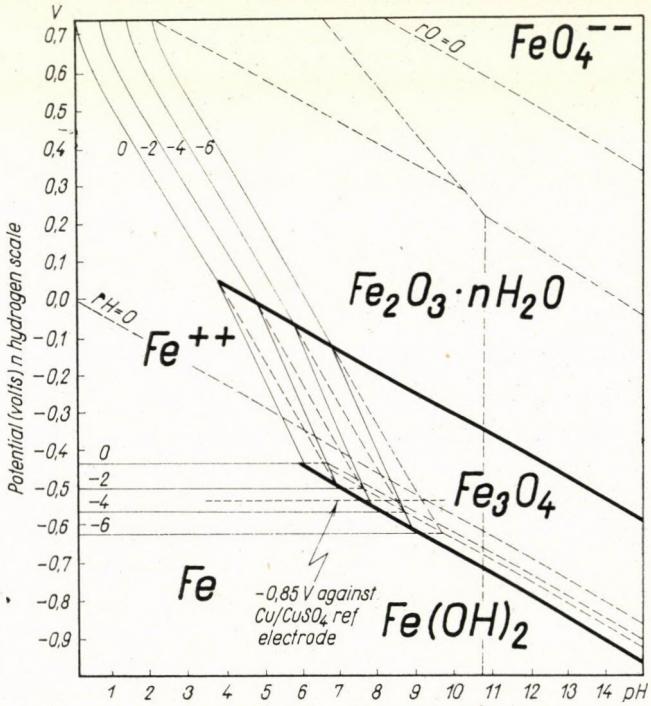


Fig. 4. Potential — pH equilibrium diagram of the binary system Fe—H_2O (according to POURBAIX)

complete cathodic protection. Since several soils contain soluble iron compounds in greater or smaller quantity, in practice a less negative potential will equally meet the requirements. If, however, environmental conditions are optimal for intense microbiological sulphate-reduction and the production of FeS will depress Fe^{2+} ion concentration to a very low level, the iron surface must be polarized to more negative values. On the other hand, if the application of cathodic protection promotes the formation of a natural protective layer on the metal surface, which provides an effective barrier against the outward diffusion of Fe^{2+} ions, polarization to a potential corresponding to about

10^{-3} gram per liter Fe^{2+} ion concentration may be sufficient. This potential is about —0.53 V against hydrogen electrode (see Fig. 4) and equal to —0.85 V against $Cu/CuSO_4$ reference electrode.

b) *Possibilities of the formation of natural protective layers in aqueous media containing calcium and magnezium bicarbonates*

If aqueous media contain calcium and magnezium bicarbonates — as several soils and natural waters do in higher or lower quantity — alkalinity caused by cathodic polarization enables $CaCO_3$ and $MgCO_3$ to precipitate next

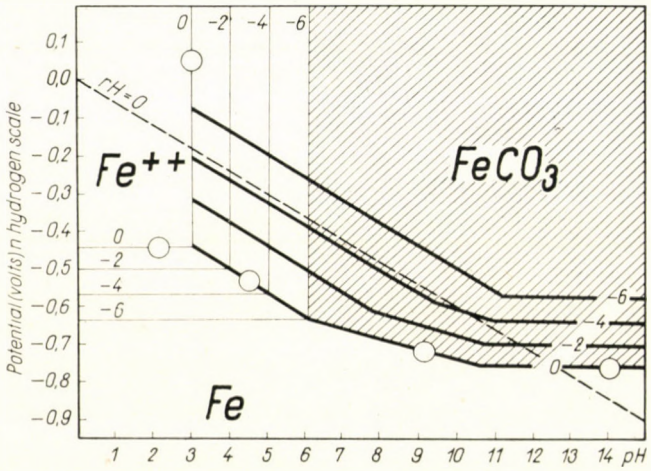


Fig. 5. Potential—pH equilibrium diagram of the ternary system Fe—H_2CO_3—H_2O

to the metal surface. In the case of $CaCO_3$ the carbonate—hydrogen carbonate equilibrium

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2CO_3$$

will be shifted in the catholyte in the direction of the upper arrow, and thus, if the steel pipe as a whole becomes cathodic, then a layer of $CaCO_3$ will be deposited on it. Then any Fe^{2+} ions, which otherwise would pass into the liquid, will be arrested in this layer and partly precipitated as $FeCO_3$. By the gradual accumulation of Fe^{2+} ions in the original deposit, a solid, continuous layer of chalky $FeCO_3$ will be formed which may provide a barrier against further Fe^{2+} ion migration. If the metal surface is coated with a protective covering, the function of the external current will only be to block any gaps in the coating with "chalky plugs". The possibility of the production of a $FeCO_3$ layer on the iron surface depends on pH and the activity of H_2CO_3

and its dissociation products. The domain of thermodynamic stability of $FeCO_3$ is shown in Fig. 5. Calculations necessary for the development of the potential—pH equilibrium diagram for the ternary system Fe—H_2CO_3—H_2O were carried out on the basis of general formulae discussed in a previous paper [15]. For the following calculations all standard free energy values were obtained from LATIMER's book [16]. Equations for the different reactions are written in the direction of reduction and calculations were carried out accordingly. Fig. 5. was plotted on the basis of the following equations:

$$Fe^{2+} + 2e^- = Fe \qquad (1)$$

$$E = -0.441 + 0.0295 \log a_{Fe^{2+}}$$

$$FeCO_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- = Fe + H_2CO_3 \qquad (2$$

$$E^\circ = -0.262$$

$$E = -0.262 - 0.059\ pH - 0.059 \log a_{H_2CO_3}$$

$$FeCO_3 + H^+ + 2e^- = Fe + HCO_3^- \qquad (3)$$

$$E^\circ = -0.434$$

$$E = -0.434 - \frac{0.059}{2} pH - \frac{0.059}{2} \log a_{HCO_3^-}$$

$$FeCO_3 + 2e^- = Fe + CO_3^{-}{}_- \qquad (4)$$

$$E^\circ = -0.755$$

$$E = -0.755 - \frac{0.059}{2} \log a_{CO_3^{2-}}$$

$$FeCO_3 + H^+ = Fe^{2+} + H_2CO_3 \qquad (5)$$

$$\log K = 6.04$$

$$\log a_{Fe^{2+}} = -6.04 - 2\ pH$$

Lines $rH = 0$ and $rO = 0$ correspond to the following equations:

$$2\,H^+ - H_2 + 2\,e^- = 0$$

$$E = -0.059\ pH - 0.029 \log p_{H_2}$$

$$O_2 - 2\,H_2O + 4\,H^+ + 4e^- = 0$$

$$E = 1.229 - 0.059\ pH + 0.0149 \log p_{O_2}$$

The above equations are valid at 25° C. Numbers and signs on Fig. 5 refer to the above equations.

In Fig. 5 the boundaries of the corrosion domain are lines for which the total activity of dissolved iron as Fe^{2+} is equal to 10^{-6} gram ion per liter (see line series (1) and (5)). The shatted area corresponds to the domain of thermodynamic stability of $FeCO_3$. Line series (5) correspond to the dissolution of $FeCO_3$ in acid, while the series of thick lines designated by (2), (3) and (4) represent the boundaries between two solid phases (metallic iron and $FeCO_3$)

at different H_2CO_3, HCO_3^- and CO_3^{2-} activities ranging from unit activity to 10^{-6} grammol or gram ion per liter in the solutions. On Fig. 5 it can be seen that in soils and waters of high hydrogen carbonate contents having pH values about neutral, a protective chalky layer on the metal surface may be easily be formed with a mechanism similar to that suggested by EVANS [17]. The lower is the hydrogen carbonate content of the soil or water, the higher Fe^{2+} ion activity or higher pH is necessary to precipitate $FeCO_3$ close to the metallic surface. Below 10^{-4} gram per liter H_2CO_3, HCO_3^- and CO_3^{2-} activity the formation of $FeCO_3$ cannot be counted with. At high carbonate contents, however, the domain of $FeCO_3$ partly shields the "dangerous triangle" of iron.

At higher pH values as produced by the application of protective current on cathodic surfaces the production of $FeCO_3$ may take place at much lower Fe^{2+} ion activities than at pH 7. Thus, cathodic protection promotes the production of a chalky rust coating, which may provide an effective barrier against further ion migration.

The rate of transformation of the layer originally consisting mainly of $CaCO_3$ and $MgCO_3$ into $FeCO_3$ depends chiefly on the corrosion rate of iron, and is directed by the solubilities of these compounds. The solubility products (Sp) of the main constituents of the protective layer are [14]:

$$Sp_{MgCO_3} = \text{about } 1 \cdot 10^{-5}$$
$$Sp_{CaCO_3} = 4.82 \cdot 10^{-9}$$
$$Sp_{FeCO_3} = 2.11 \cdot 10^{-11}$$
$$Sp_{Fe(OH)_2} = 1.65 \cdot 10^{-15}$$

Comparing the above solubility product constants we may conclude that in nearly neutral, anaerobic soils of higher hydrogen carbonate content, the main constituent of the corrosion products will be $FeCO_3$. In media containing oxygen this may further transform into hydrated Fe_2O_3. Similar conclusion may be drawn from the comparison of Pourbaix diagrams of the systems Fe—H_2O and Fe—H_2CO_3—H_2O. It can be seen that the precipitation of $FeCO_3$ may take place at much lower pH values than that of $Fe(OH)_2$ and Fe_3O_4. Also the boundary lines corresponding to the $Fe/FeCO_3$ transformation (see *e.g.* lines (3) 0, —2 in Fig. 5] run at much more negative potentials (in media of higher bicarbonate content) than the boundary lines corresponding to $Fe/Fe(OH)_2$ and Fe/Fe_3O_4 transformations. Thus, in the presence of bicarbonates the driving force of the corrosion process is higher. Considering lines (2), (3) and (4) in Fig. 5 as the anodic equilibrium potentials for iron in solutions containing bicarbonates, the potential of the whole metal surface — to achieve complete cathodic protection — would have to be polarized to more negative values than —0.85 V against $Cu/CuSO_4$ reference electrode. Since however, the formation of a compact, continuous layer of chalky $FeCO_3$ provides a barrier against

urther Fe^{2+} ion diffusion, the accumulation of Fe^{2+} ions in the close vicinity of the metal surface (below the solid layer), shifts its potential back to less negative values. Thus when starting the application of cathodic protection, the potential criteria would be higher, at later stages, however — after the formation of a compact chalky layer — potential and current requirements would be greatly decreased.

Actually, the decrease of potential and current requirements of cathodic protection can frequently be observed in field practice, specially in soils and waters of higher hydrogen carbonate content.

c) *Potential and current requirements of cathodic protection in aqueous media containing hydrogen sulphide*

The dissociation products of H_2S produced by *e.g.* microbiological sulphate form FeS with anodically dissolved iron, as a primary product of anaerobic

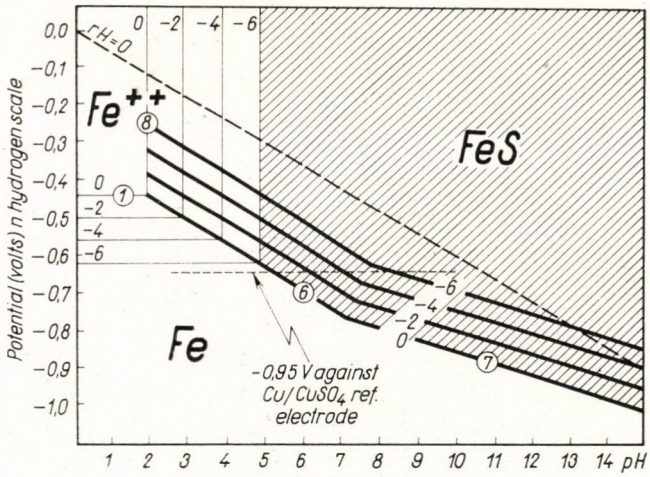


Fig. 6. Potential—pH equilibrium diagram of the ternary system Fe—S—H_2O

microbiological corrosion. Due to the precipitation of FeS, the Fe^{2+} ion activity is decreased to a very low level, thus the potential of the metal surface changes towards more negative values. Accordingly, potential and current requirements of cathodic protection are much higher in the presence of sulphides (see Fig. 3).

A schematic potential—pH equilibrium diagram of the ternary system Fe—S—H_2O, showing the stability domain of FeS, was discussed in details in a previous paper [15]. For the sake of interpreting the potential criteria for cathodic protection in soils and waters of different sulphide content, a more detailed potential—pH equilibrium diagram for the system Fe—S—H_2O is necessary. Fig. 6 was plotted on the basis of the following equations:

$$FeS + 2\,H^+ + 2\,e^- = Fe + H_2S \tag{6}$$

$$E^\circ = -0.33$$

$$E = -0.33 - 0.059\ pH - 0.059 \log p_{H_2S}$$

$$FeS + H^+ + 2\,e^- = Fe + HS^- \tag{7}$$

$$E^\circ = -0.546$$

$$E = -0.564 - \frac{0.059}{2}\ pH - \frac{0.059}{2} \log a_{HS^-}$$

$$FeS + 2\,H^+ = Fe^{++} + H_2S \tag{8}$$

$$\log a_{Fe^{++}} = 3.7 - 2\ pH - \log p_{H_2S}$$

Series of thick lines (6) and (7) correspond to the equilibrium between two solid phases, *i.e.* between metallic iron and FeS at different quantities of dissolved H_2S and HS^-, ranging from unit activity till 10^{-6} gram/mole or gram ion per liter activities, indicated by lines (6)0,-2,-4,-6 and (7)0,-2,-4,-6, respectively. It can be seen that equilibrium may develop at different Fe^{2+} ion activities depending on pH and the activity of H_2S and HS^-. The higher the H_2S content, the more negative is the potential boundary line of the Fe/FeS transformation. If line series (6) and (7) are considered as the equilibrium potentials of the anodic surfaces, one may clearly see why the metallic surface must be polarized to more negative potential values to obtain complete cathodic protection in the presence of sulphate-reducing bacteria (cf. Figs. 4 and 6). The higher the H_2S content, the higher are the potential and current criteria of cathodic protection.

On the basis of Fig. 6 it may be concluded, that in solutions saturated with H_2S the protective potential of —0.95 V (against $Cu/CuSO_4$ reference electrode), proposed for soils containing sulphate-reducing bacteria, may no be sufficient for complete protection. This protective potential corresponds to about 10^{-7} gram per liter Fe^{2+} ion activity. This potentialt would assure complete protection if the solution contained far less hidrogen sulphide, *e.g.* if at pH 9 the activity of SH^- is 10^{-6} gram ion per liter. In solutions of higher hydrogen sulphide content protective potentials corresponding to lower Fe^{2+} ion activities are necessary.

The higher alkalinity, however, produced by cathodic polarization inhibits the growth and hydrogen sulphide production of sulphate-reducing bacteria in the close vicinity of the metal surface. Then potential requirements will depend on the supply of hydrogen sulphide by diffusion from the body of the soil or water. The rate of the supply of hydrogen sulphide, in turn, depends on the activity and growth of sulphate-reducing bacteria in the environment. In soils sulphate-reducing bacteria are generally the most active in the vicinity of iron and steel surfaces, thus the supply of sulphides from the environment is very slow and a potential corresponding to a Fe^{2+} ion activity of about 10^{-7} gram per liter will generally be sufficient for complete cathodic protection.

d) *Possibility of the formation of protective solid layers in aqueous media containing both hydrogen sulphide and bicarbonate*

It was previously stated that increased alkalinity at the cathodic surfaces promotes the precipitation of solid calcareous layers in solutions containing bicarbonates, which layers may partly transform into $FeCO_3$ and provides a barrier against ion diffusion. If, however, the solution contains hydrogen sulphide as well as bicarbonates, *e.g.* in some thermal-waters, sulphide ion will diffuse into the layer and since the solubility product constant of FeS [14] ($3.7 \cdot 10^{-19}$) is smaller than that of $FeCO_3$ this will partly transform into FeS. The final solid product will be a blacky crust containing mainly $CaCO_3$, $FeCO_3$ and FeS. This layer in certain cases may have some protective properties. A solid black layer may develop in pipeline-systems conducting thermal-water even without the application of an external protective current, these layers, however are loose and have very poor protective properties.

e) *Danger of "hydrogen embrittlement" arising from the application of cathodic protection in aqueous media containing hydrogen sulphide*

The application of cathodic protection on iron and steel structures may, in media containing hydrogen sulphide, introduce in certain cases the danger of "hydrogen embrittlement".

When an iron surface is corroded in aqueous media and external cathodic current is applied, the net reaction

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$$

occurs on its surface. This reaction may be divided into a number of successive elementary reactions. The energy diagram proposed by OKAMOTO and his co-workers [18] for this cathodic reaction is shown schematically in Fig. 7. The barrier on the left of this figure corresponds to the discharge process of hydrogen ions. The intermediate state, which may be weakly adsorbed hydrogen atoms, may then either lead to the formation of molecular hydrogen, a process that probably requires a certain amount of activation energy, or it may contribute to the strongly chemisorbed state of hydrogen. Since the activation energies for forming the "poisoned" states may be rather larger than that of the process of producing hydrogen molecules on an iron surface, "hydrogen poisoning" can occur only in the presence of some catalysts, *e.g.* adsorbed HS^- ions. Thus, in aqueous media of high H_2S content, atomic hydrogen may diffuse into the metal, causing "hydrogen embrittlement" specially in steels of high tensile strenght (either high carbon steels or non-stainless alloy steels). In "sour oil fields" where the water accompanying the oil usually contains hydrogen sulphide, it is not uncommon to find blisters blown in the

outer surface of oil pipes, containers and other equipments made of softer steels, by the hydrogen which was produced on the inner surface by the action of hydrogen sulphide. On stronger materials, *e.g.* alloysteels, however, serious embrittlement may be observed. Since "hydrogen embrittlement" on these structural materials may represent a serious danger in the presence of hydrogen sulphide, even without the application of external current (due only to the atomic hydrogen formed cathodically in the corrosion process), in such cases

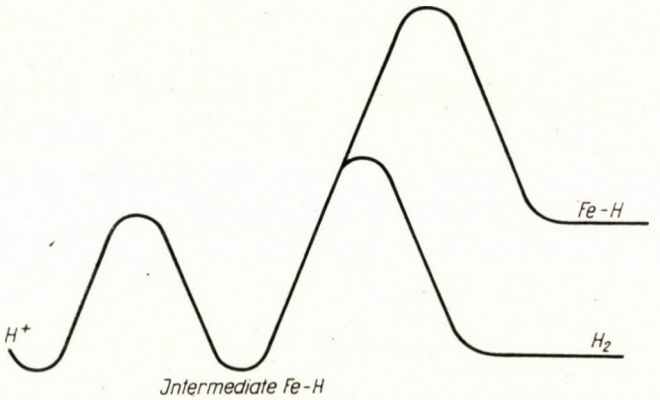


Fig. 7. Possible energy diagram for the cathodic evolution of molecular hydrogen and for hydrogen poisoning (according to OKAMOTO)

cathodic protection may only be applied very carefully, because increased cathodic current density may also increase the danger of hydrogen embrittlement. This embrittlement in the case of pipes exposed to soil-moving may lead to serious cracks.

For the above reasons cathodic protection of iron and steel structures buried in aqueous media containing hydrogen sulphide must be supported by artificial coatings, preferencially having bactericidal properties.

SUMMARY

The potential and current requirements of cathodic protection in soils and natural waters having different chemical compositions were demonstrated on the basis of potential—pH equilibrium diagrams of the systems Fe—H_2O, Fe—S—H_2O and Fe—H_2CO_3—H_2O. It was concluded that in aqueous media containing no complex-forming agents and anions which may form solid salts with the metal to be protected, the protective potential —0.85 V (against $Cu/CuSO_4$ reference electrode) generally accepted in practice, may be quite sufficient. In aqueous media containing calcium and magnezium bicarbonates cathodic polarization promotes the formation of a solid, protective layer containing mainly $CaCO_3$, $MgCO_3$ and $FeCO_3$, which decreases current requirements. In soils and waters containing hydrogen sulphide, however, more negative protective potentials are necessary. In soils containing sulphate-reducing bacteria a protective potential of —0.95 V (against $Cu/CuSO_4$ reference electrode) may be sufficient, in aqueous solutions saturated with hydrogen sulphide, however, potential requirements are much higher. Potential and current requirements of cathodic protection are also demonstrated on schematic polarization diagrams.

LITERATURE

1. MEARS, R. B., BROWN, R. H.: Trans. Electrochem. Soc. **74,** 519 (1938).
2. KUHN, R. J.: Proc. Am. Petroleum Inst. IV. **14,** 153 (1933).
3. HOLLER, H. D.: J. Electrochem. Soc. **97,** 277 (1950).
4. SCHWERDTFEGER, W. J., MCDORMAN, O. N.: J. Research N. B. S. **40,** 301 (1948) R.P. 1876.
5. SUDRABIN, L. P., RINGER, F. W.: 13th Annual Conference of NACE (March, 1957).
6. WORMWELL, F., NURSE, T. G.—ISON, H. C. K.: Chemistry and Industry, **30,** 972 (1952).
7. SOLTI, M.-HORVÁTH, J.: Werkstoffe u. Korrosion **9,** 283 (1958).
8. TOMASOV, N. D.: Magyar Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. Közl. **29** 65 (1961).
9. EVANS, U. R.: The Oxidation and Corrosion of Metals (Edward Arnold, London) p. 890 (1960).
10. HOAR, T. P.: J. electrodep. techn. Soc. **14,** 33 (1938).
11. COREY, R. C., FINNEGAN, T. J.: Proc. A. S. T. M. **39,** 519 (1938).
12. WAGNER, C.: J. Electrochem. Soc. **99,** 1 (1952).
13. POURBAIX, M. J. N.: Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions (Edward Arnold, London) 1949.
14. UHLIG, H. H.: The Corrosion Handbook (John Wiley and Sons, New York) 1948.
15. HORVÁTH, J., NOVÁK, M.: Magy. Kém. Folyóirat **68,** 60 (1962).
16. LATIMER, W. M.: The Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions (Prentice Hall, New York) 1938.
17. EVANS, U. R.: The Oxidation and Corrosion of Metals (Edward Arnold, London) p. 94 (1960).
18. OKAMOTO, G., NAGAYAMA, M., SATO, S.: Proc. of 8th Meeting of C. I. T. C. E. (Madrid) 1956.
19. EFFINGER, R. T., RENQUIST, M. L., WACHTER, A., WILSON, J. G.: Amer. Petroleum Inst. Div. of Refining, 1951.
20. FRASER, J. P., TRESEDER, R. S.: Corrosion **8,** 342 (1952).
21. SKEI, T., WACHTER, A., BONNER, W. A., BURNHAM, H. D.: Corrosion **9,** 163 (1953).

Theoretische Studien über die Strom- und Potentialanforderungen des kathodischen Korrosionsschutzes auf Grund von Pourbaix-Diagrammen

J. HORVÁTH, M. NOVÁK und J. HÍRES

Zusammenfassung. Die Strom- und Potentialanforderungen des kathodischen Korrosionsschutzes in Böden und natürlichen Gewässer verschiedener chemischer Zusammensetzung wurden auf Grund der Potential—pH Gleichgewichtsdiagramme der Systeme Fe—H_2O, Fe—S—H_2O und Fe—H_2CO_3—H_2O ermittelt. Aus den Ergebnissen ging die Feststellung hervor, daß in solchen wässerigen Medien, wo keine — mit dem zu schützenden Metall feste Salze bildende — Komplexbildner und Anionen vorliegen, kann ein Schutzpotential von —0.85 V (gegen eine $Cu/CuSO_4$ Bezugselektrode) genügend sein. In wässerigen Medien, die Calcium- und magnesiumhydrogencarbonate enthalten, wird die Bildung einer festen Schutzschicht aus Calcium-, Magnesium- und Eisen(II) carbonat, die den Strombedarf vermindert, durch die kathodische Polarisation gefördert. In Anwesenheit von Schwefelwasserstoff sind hingegen schon negativere Schutzpotentiale erforderlich. In Böden, die sulfatreduzierende Bakterien enthalten, kann ein Schutzpotential von —0,95 V (gegen die schon erwähnte $Cu/CuSO_4$ Bezugselektrode) hinreichend sein, obwohl in den mit Schwefelwasserstoff gesättigten wässerigen Lösungen ein höherer Potentialbedarf besteht. Die Strom- und Potentialanforderungen der kathodischen Korrosionsschutzes werden auch in schematischen Polarisationsdiagrammen dargestellt.

Теоретическое изучение потребности в токе и потенциале катодной защиты на основании диаграмм Пурбе

Й. ХОРВАТ, М. НОВАК и Й. ХИРЕШ

Резюме. Потребности в токе и потенциале катодной защиты в почвах и естественных водах различного химического состава авторы установили на основании диаграмм равновесия потенциала и pH систем Fe — H_2O, Fe —S—H_2O и Fe—H_2CO_3—H_2O. Сделаны выводы, со-

гласно которым в водных средах, в которых отсутствуют комплексообразующие агенты и анионы, образующие с защитимым металлом твердые соли, защитный ток —0,85 в. может быть соответствующим (при сравнительном электроде $Cu/CuSO_4$).

В водных средах, содержащих бикарбонат кальция и магния, катодная поляризация способствует образованию твердого защитного слоя, состоящего главным образом из $CaCo_3$, $MgCo_3$ и $FeCO_3$, который снижает потребность в токе. Однако, в средах, содержащих сероводород, необходимы более отрицательные защитные потенциалы. В почвах, содержащих сульфатвосстанавливающие бактерии, защитный потенциал —0,95 в. (при указанном сравнительном электроде $Cu/CuSO_4$) может быть достаточным, но в водных растворах, насыщенных сероводородом, потребность в потенциале является бóльшей. Потребности в токе и потенциале катодной защиты авторы приводят также и на схематических поляризационных диаграммах.

Dr. József Horváth
Mihály Novák
Dr. József Híres
Szeged, Rerrich Béla tér, Hungary

HANS B. SCHLÄFER: Komplexbildung in Lösung. Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten gelöster Komplexverbindungen.

Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1961. X + 348 Seiten 59,60 DM

Das Buch ist als erster Band der Serie »Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen« erschienen. Es ist kein Zufall, daß die Herausgeber der Serie als ersten Band ein Buch über Komplexgleichgewichtschemie gewählt haben, da eine ziemlich große Nachfrage für solche Bücher besteht — besonders in deutscher Sprache, in der bisher nicht einmal eine längere zusammenfassende Mitteilung erschienen ist. Prof. Dr. H. L. SCHLÄFER ist ein bekannter und anerkannter Forscher der Kinetik der Komplexreaktionen und der Spektroskopie von Komplexverbindungen, aber im Themengebiet dieses Buches hat er keine Forschungstätigkeit entwickelt. Deshalb hoffte der Rezensent, der Verfasser werde — eben infolge seiner besonderen Lage — den außerordentlich umfangreichen Stoff — sine ira et studio — mit strenger Kritik behandeln. Leider ist dies nicht der Fall, da in dem übrigens sehr nützlichen Buch das Fehlen der kritischen Bewertung auffällt.

Das Buch behandelt dem Untertitel gemäß, nach einer kurzen Einleitung, verschiedene experimentelle Verfahren zur Bestimmung der Stabilisierungskonstanten und die damit verbundenen Rechenmethoden in zehn Kapitel gruppiert. Es wäre vielleicht günstiger gewesen, in der Einleitung auf die theoretischen Überlegungen ein wenig näher einzugehen, was eine einheitlichere Behandlungsweise ermöglicht hätte. Die Reihenfolge der einzelnen Kapitel ist nicht immer logisch. Der Verfasser behandelt die Verteilungsmethode im vierten Kapitel, die mit dieser in vieler Hinsicht analogen Ionenaustausch-Verfahren dagegen 250 Seiten später im zehnten Kapitel.

Der größte Vorzug des Buches besteht darin, daß es außerordentlich klar und auch für den auf diesem Gebiet weniger erfahrenen Leser verständlich demonstriert, wie aus experimentellen Daten eine Gleichgewichtskonstante entsteht. Darin spielen die gut ausgewählten Tabellen und Abbildungen eine bedeutende Rolle. Es ist ungewohnt, aber sehr vorteilhaft, daß der Verfasser im Literaturverzeichnis auch die vollen Titel der einzelnen Arbeiten anführt.

Die Ausstattung des Buches ist sehr schön und die Typographie musterhaft.

Allen jenen, die sich mit der Bestimmung von Komplexstabilitätskonstanten beschäftigen wollen, kann das Buch als Quellenwerk warm empfehlen werden.

M. T. BECK

T. L. COTTRELL and J. C. McCOUBREY: Molecular Energy Transfer in Gases.

Butterworths, 1961. London 205 pages. Price 45 s.

A modern interpretation of physical chemistry, and within this field first of all of the theories of reaction kinetics and the conception of reactivity require a knowledge of the physics of energy transfer. COTTRELL and McCOUBREY's new book is of special interest from the point of view of chemists just because it gives a relatively graphic but at the same time exact picture of energy transfer phenomena occurring during the collision of gaseous molecules.

The book is written mainly for research workers dealing with energy transfer measurements, but it is useful for chemists who wish to have a deeper insight into the mechanism of activation and deactivation of reacting molecules. The illustrative and well arranged experimental material can be used directly for solving some problems of reaction kinetics.

The authors deal only with energy transfer phenomena in a homogeneous gas phase; they have omitted the treatment of electron excitations into higher energy states.

The bulk of the book discusses energy transfer to low lying energy states, this part being experimentally well-founded and theoretically better understood. Problems of energy transfer

to higher energy states are restricted to the last chapter only. The reviewer is of the opinion that a more detailed discussion of this latter problem would largely increase the usefulness of the book for chemists. It is regrettable that the authors who are in close connection with chemical kinetics and the related fields fail to give *e.g.* a critical survey of theories of unimolecular reactions from the point of view of energy transfer.

The introduction clearly outlines the purposes of the book. Here the authors describe in principle the possibilities of the experimental study of energy transfer phenomena.

The measurement of absorption and velocity of sound offers a convenient method for studying the above mentioned questions, it is for this reason that the authors devote the second chapter to sound velocity equations and the determination of relaxation time.

The third and fourth chapters describe experimental methods. Chapter 3 gives a description of methods based on velocity and absorption of sound. First of all the ultrasonic interferometer, the direct absorption- and the reverberation technique is dealt with. Chapter 4 begins with a description of shock waves, and after impact tube and spectroscopic methods have been dealt with a very witty treatment of optic acoustic effect is given. The determination of translation relaxation time is carried out by the last method making use of the observation that the absorbing gas, illuminated by periodically interrupted UV radiation, will alternately warm and cool owing to the transformation of a part of the absorbed vibrational energy into heat, and this will manifest itself in sound emission. The phase delay between the modulation of incident light and sound evoked is the measure of translational-vibrational relaxation.

The experimental data obtained for low-lying states have been collected in Chapter 5. The collection includes 71 simple compounds and involves beside the most important experimental characteristics the relaxation times, the probability of energy transfer and the collision number generally required for the transfer of one vibrational quantum.

In Chapter 6 the authors turn to the theoretical discussion of energy transfer to low-lying states. The method of the theoretical treatment is as follows: by introducing some assumptions the question is simplified to the required extent and so the task drawn up is solved as exactly as possible.

First a linear system with one degree of freedom and then the three-dimensional collisions occurring in practice are examined, by both the semi-classical and quantum mechanical methods.

In the calculations exponential repulsion functions are usually used. In the second part of the chapter the applicability of more exact intermolecular potential functions is given.

The last chapter involves the most important methods of measuring energy transfer into higher energy states. After a short review of spectroscopic methods the authors demonstrate on fluorescence stabilisation and flash spectroscopy the possibilities of determining the efficiency of energy transfer of different molecules. Atoms produced by flash photolysis in great concentration result in molecules with high vibrational excitation in further reactions (mostly with two-atomic molecules).

The energy transfer of interest for chemical kinetics occurs between high but unspecified vibrational levels and lower energy levels. The more important quations can be divided as follows:

1. maintenance of an equilibrium concentration of activated molecules in unimolecular decompositions, and
2. third body stabilisation in atom and radical recombinations. The authors deal briefly with both questions.

In the first case the inadequate energy transfer exhibits itself in a dependence on pressure of the decomposition rate constant. The specific rateincreasing effect of inert gases in the pressure dependent range is proportional to their energy transfer efficiency.

Regarding recombination reactions the authors deal both with earlier and recent (BUNKER—DAVIDSON) mechanisms. They summarize the most important results achieved during recent decades, on the efficiency of collision partners in atomic recombinations.

The continual increasing application of recent experimental methods (flash photolysis, shock wave method) may lead to remarkable results in the field of molecular energy transfer in the near future. COTTRELL and MCCOUBREY's book points ahead when drawing the attention of the reader to these methods.

They give a critical account of the sometimes insufficient experimental, and consequently uncrystallized theoretical material. The critical view is noticeable even when the authors consider their own work.

The readable text and the well known Butterworth presentation all add to the value of this book.

T. BÉRCES

P. KARLSON: Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler. 3., Überarbeitete und erweiterte Auflage. 360 Seiten Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

Der Verfasser begründet in dem zur ersten Auflage seines Buches geschriebenen Vorwort die Herausgabe des Werkes folgendermaßen: »Es fehlt . . . ein kurzes Lehrbuch, das dem Studenten eine Einführung und einen ersten Überblick über das heute so angewachsene Gebiet der Biochemie gibt.« Es gelang KARLSON diesen Mangel durch die Abfassung seines Buches vollständig zu beheben, wie dies am besten dadurch bewiesen wird, daß in kaum zwei Jahren das Werk drei Auflagen erlebte. Der bedeutende Erfolg ist vor allem damit zu erklären, daß an ähnlichen Büchern ein großer Bedarf besteht. Das große Interesse für das Buch ist weiterhin auch der Tatsache zu verdanken, daß es dem Verfasser gelungen ist, in einem geringen Umfang eine vorzügliche Übersicht über das moderne und sich kontinuierlich entwickelnde riesige Wissenschaftsgebiet der Biochemie zu geben.

Da KARLSON sein Buch vor allem für Unterrichtszwecke bestimmte, nahm er bei dessen Verfassen auch die pedagogischen Anforderungen in Betracht und abweichend von der bisherigen Praxis, nach welcher die Biochemie in einen beschreibenden und einen dynamischen Teil geteilt wurde, brachte er die Synthese dieser beiden zustande. Eine neue Art der Behandlungsweise zeigt sich auch darin, daß mit der Beschreibung von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen begonnen wird. Dies ermöglicht, den Leser schon anfangs mit den Enzymen und Koenzymen bekanntzumachen, was zur Interpretation der im nächsten Kapitel beschriebenen Stoffwechselprozesse unentbehrlich ist. Auf ähnlichem Prinzip beruhen auch die weiteren, über Porphyrin, Oxydationsvorgänge und Stoffwechselprozesse von Fetten, weiterhin über Zucker und deren Derivate, sowie über die Photosynthese verfaßten Kapitel, in denen Chemie und Biochemie dieser natürlichen organischen Verbindungen gemeinsam behandelt werden können.

Im weiteren sind Kapitel über die Wechselwirkung der Intermediärverbindungen, die Topochemie der Zellen, die Hormone, Nahrungaufnahme, Vitamine und schließlich über spezielle biochemische Funktionen der einzelnen Organe zu finden.

Das Buch faßt eine mächtige und moderne Stoffmenge zusammen und läßt sich zufolge der zwar gedrungenen, jedoch klaren Darlegung der Gedanken leicht lesen. Die Strukturformeln sind anschaulich und die schematischen Darstellungen erleichtern ein besseres Verstehen des Textes. Die Photographien sind vorzüglicher Qualität.

Obwohl das Buch vor allem für Studenten, die sich mit dem Studium der Biochemie befassen, geschrieben wurde, leistet es auch in jenem Fall gute Dienste, in dem der Forscher bestrebt ist seine Kenntnisse aufzufrischen bzw. zu ergänzen, was zum Studium der Originalliteratur dieses Fachgebietes oft erforderlich ist.

Z. CSŰRÖS

G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING, B. TRÉMILLON: Electrochemical Reactions. The Electrochemical Methods of Analysis Elsevier Publishing Company, Amsterdam—New York, 1962 375 Seiten, 174 Abbildungen, 118 Tabellen

Beim Verfassen des Buches setzten sich CHARLOT, BADOZ-LAMBLING und TRÉMILLON das Ziel, die elektroanalytischen Methoden bzw. die bezüglichen elektrochemischen Reaktionen nach einheitlichen Grundprinzipien zu behandeln. Laut Verfasser läßt sich ein jeder elektroanalytischer Vorgang gut charakterisieren, falls während der Operation die Stromstärke als Funktion der Spannung gemessen wird, d. h. die sogenannten Strom-Spannungskurven ermittelt werden. Das einheitliche Grundprinzip ermöglicht eine ganz neue Behandlungsweise, die sich leicht memorieren und übersehen läßt. Die konsequente Anwendung des Prinzips ist sogar in jenen Fällen von Interesse, wo sie etwas gezwungen scheint, wie z. B. bei potentiometrischen oder amperometrischen Titrationen, bei denen wir an andere Koordinaten gewöhnt sind, bzw. zufolge der bei der Messung angewandten ständigen Spannung die Umstände nur mit Hilfe von Kurvenscharen beschrieben werden können. Von den wichtigsten elektroanalytischen Verfahren sind die konduktometrischen Titrationen und die Hochfrequenztitration nicht erwähnt, da die Strom-Spannungskurven für diese Vorgänge nicht charakteristisch sind.

Der einleitende Teil des Werkes macht mit der allgemeinen Theorie der elektrochemischen Reaktionen, den mathematischen Zusammenhängen der Strom-Spannungskurven und der quantitativen Interpretation der elektrochemischen Reaktionen bekannt. Im weiteren gibt das Buch eine recht veranschaulichende und überzeugende Erklärung für den Verlauf der Strom-Spannungskurven, je nach dem, ob es sich um rasche oder langsame elektrochemische Reaktionen handelt. Die Rolle der weiteren physikalischen Faktoren, die die elektrochemischen Erscheinungen beeinflussen wird ebenfalls erörtert.

Nach dem, sich mit der experimentellen Bestimmung der Strom-Spannungskurven beschäftigenden Teil befassen sich weitere Kapitel mit der Potentiometrie, Amperometrie und Coulombmetrie. Das Buch widmet im weiterem auch neuerdings ausgearbeiteten Verfahren und Apparaten, in verschiedenen Lösungsmitteln verlaufenden elektrochemischen Reaktionen, so unter anderen in nichtwäßrigen Lösungen vor sich gehenden Reaktionen, mehrere Kapitel. Der Leser erhält außerdem über die reduzierenden Eigenschaften der Metalle, die heterogene Katalyse, sowie die präparativen und Trennungsmethoden der Elektrolyse einen guten Überblick. Der Abhang faßt die in der Elektrochemie üblichen Einheiten und Definitionen zusammen, und bildet demgemäß einen nützlichen Teil des Buches. Inhaltsverzeichnis und Sachregister ergänzen das Werk.

Außer den, nach den einzelnen Kapiteln auffindbaren Literaturangaben, führt das Buch zum Schluß etwa 250 Literaturhinweise an.

Das auf ganz neuen Prinzipien abgefaßte elektroanalytische Buch von CHARLOT, BADOZ-LAMBLING und TRÉMILLON ist eine sehr nützliche Lektüre nicht nur für jeden Chemiker, sondern es sagt viel Neues und Interessantes auch für den Forscher, der seit langem auf diesem Fachgebiet arbeitet.

L. ERDEY

W. HEITLER: Elementare Wellenmechanik

Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1961. 2. Auflage.

Mit dem Buche setzte sich der Autor zum Ziele für die Chemiker eine wellenmechanische Anschauung zu geben, ohne aber einen zu tiefgehenden mathematischen Apparat anzuwenden. Zur Verwirklichung dieser Absicht bereitet er zuerst die wellenmechanische Behandlung vor, indem er auf Grund der Gegenüberstellung von Partikel — und Welleneigenschaften die Schrödingersche Gleichung — in ihrer von der Zeit abhängigen und unabhängigen Form formuliert.

Auf Grund dieser Formulierung zeigt er, wie diese Gleichung für Schlüsse betreffs des Verhaltens von atomaren Systemen anzuwenden ist. Im Rahmen dieser Behandlungen beginnt er mit der einfachsten Frage des Komplexes der Lösung der Schrödingerschen Gleichung des Wasserstoffatoms und dann schreitet er zu mehr und mehr komplizierten Problemen. Inzwischen bemüht er sich einerseits möglichst anschaulich zu bleiben, andererseits je weiter in der Bekanntmachung und Illustration von wellenmechanischen Begriffen und Methoden zu gelangen. In dieser Beziehung gelingt es ihm eine ziemlich umfassende Anschauung über die Fragen zu bilden, für welche die Chemiker in erster Reihe eine Interesse haben. Von diesen Fragen sind vor allem das Wasserstoffatom, seine Grund- und angeregten Zustände, der Drehimpuls, der Zeeman-Effekt, der Begriff des Spins, das Zweielektronproblem und die mit ihm verbundene Austauschentartung, das Paulische Ausschliessungprinzip und seine allgemeine Formulierung erwähnenswert. Zur selben Zeit muß man auch darauf hinweisen, daß sowohl die Methode der Perturbationstheorie, wie auch der Zusammenhang des periodischen Systems der Elemente mit der Elektronenstruktur in überzeugender Anschaulichkeit beleuchtet wird.

Weiterhin wird eine anschauliche Behandlung in den Kapiteln geboten, die sich mit zweiatomigen Molekülen und mit der Theorie der homöopolaren Bindung beschäftigen. In diesen wird neben der Darstellung der wellenmechanischen Korrespondenz von chemischen Begriffen auch die Erklärung mehrerer Erscheinungen (wie ortho und para Moleküle, der Sachverhalt der Bindung und die Rolle des Spins in derselben usw.) gegeben. Doch ist die hier ausgeführte Behandlung der chemischen Denkart nicht vollkommen verwandt, weil die LCAO-Methode, welche den elektrostatischen Charakter bzw. solche Komponenten der Bindung besser betont, nicht erwähnt wird.

Die Veranschaulichung ist nicht so überzeugend in den sich mit der Valenz und mit den mehratomigen Molekülen beschäftigenden Kapiteln, in welchen die Behandlung einen größeren Anspruch auf mathematischen Apparat erhebt. In diesen Kapiteln ist die Verfolgung der Überlegungen und die Entwicklung einer bewußten wellenmechanischen Anschauung schon schwerer — der Leser ist hier gezwungen stärker auf dem Boden der chemischen Auffassung zu verharren. Trotz dieser Schwierigkeit ist die Feststellung der wellenmechanischen

Korrespondenz von chemischen Verhältnissen (wie z. B. Aktivierung, Bindung, gerichtete Valenz) noch immer lehrreich.

Als ein großes Verdienst des Autors kann es betrachtet werden, daß er mit einfachen Mitteln eine Darlegung gegeben hat, die der Chemiker in allgemeinem gut verfolgen kann und welche gleichzeitig geeignet ist, ihn zu tieferen wellenmechanischen Studien anzuregen. Wenn sich aber jemand mit dem Inhalt dieses Buches begnügt, so hat er in die Wellenmechanik einen sehr bedeutenden Einblick gewonnen.

P. HUHN

Fortschritte der Arzneimittelforschung. Herausgegeben von E. JUCKER Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart. 1961. Bd. III. 563 Seiten

Vor zwei Jahren kam der erste Band dieser Reihe in der Redigierung von E. JUCKER heraus und obwohl seither bei anderen Verlegern andere Reihen ähnlichen Charakter erschienen, hat diese Reihe an Inhalt der Gedanken, Interesse und Zeitgemäßheit der angeführten Kapitel nichts eingebüßt. Auch der vorliegende Band, wie die übrigen, enthält umfangreiche zusammenfassende Artikel über Fachgebiete, die von den hervorragendsten Kennern der einzelnen Fachzweige verfaßt wurden.

Dieser dritte Band der Reihe enthält fünf Kapitel, denen sich ein weiteres über die Fortschritte auf dem Gebiet der neueren Arzneimittel anschließt. Das erste Kapitel, welches sich mit den in pharmakologischer Hinsicht wichtigen organischen Fluorverbindungen beschäftigt, wurde von N. P. BUU-HOI verfaßt. Es ist bekannt, daß sich die Chemie der Fluorverbindungen in den letzten Jahren bedeutend entwickelte und daß man vom pharmakologischen Gesichtspunkt diese mit den übrigen analogen Halogenverbindungen keineswegs vergleichen kann. Vor allem kommt die Trifluormethyl-Gruppe eine große Bedeutung zu, da mit deren Anwendung mehrere neue Arzneimittel hergestellt werden konnten. Das Kapitel befaßt sich besonders eingehend mit den fluorhaltigen Antimetaboliten und Steroiden, beschreibt aber außerdem auch die diuretisch und saluretisch wirkenden Benzthiadiazinderivate, Inhalationsnarkotika, Antihistamine und andere Arzneimittel. Die Abfassung dieses Kapitels ist deshalb günstig, weil es die Verbindungen nicht nur von chemischen Gesichtspunkten aus behandelt, sondern auch genügende pharmakologische Daten aufzählt, wodurch es dem Leser einen guten Einblick in die Zusammenhänge zwischen Wirkung und Struktur gestattet. Besonders der Abschnitt welcher sich mit fluorhaltigen Antimetaboliten befaßt, gibt einen guten Überblick über die auf diesem Gebiet gemachten Fortschritte. 172 Literaturhinweise ergänzen diesen Artikel.

Obwohl wir bereits im ersten Band zwei vorzügliche Kapitel über die Anthelmintica (Wurmmittel) von OELKERS und BALLY lesen konnten, finden wir in diesem Band ein weiteres Kapitel von CRAIG und TATE, welches sich mit den Zusammenhängen zwischen Wirkung und Struktur der gegen Würmer wirkenden Arzneimittel befaßt. Die Arbeit behandelt nur die Verbindungen vom Phenothiazin- und Piperazintyp und gibt daher keinen vollkommenen Zusammenhang des ganzen Gebietes. Die beiden erwähnten Verbindungsgruppen sind dagegen umso eingehender und in gut übersichtlicher Weise behandelt. Ein sehr wertvoller obwohl kurz verfaßter Teil dieser Arbeit ist der Abschnitt, welcher sich mit der Auswertung der wurmabtreibenden Mittel befaßt und der mit 147 Literaturhinweisen ergänzt wurde. Zu den Abschnitten über Phenothiazin- bzw. Piperazinverbindungen gehören 209 bzw. 165 Literaturhinweise.

Zweifelsohne ist der wertvollste, sozusagen hervorragendste Teil des ganzen Bandes die sich mit 5-Hydroxytryptamin und den verwandten Indolylalkylaminen befassende, 217 Seiten umfassende und 1358 Literaturhinweise enthaltende Arbeit von V. ERSPAMER, der ein ausgezeichneter Kenner und Forscher dieses Gebietes ist. Die Arbeit ist vom pharmakologischen Charakter und gibt daher vor allem den Fachleuten dieses Gebietes einen vorzüglichen, sich mit jeden Einzelheiten befassenden Bericht über dieses, in den letzten Jahren so bedeutend gewordene Gebiet der Pharmakologie. Gleichzeitig gibt aber die Arbeit eine gute Übersicht dieses Gebietes und eine interessante Lektüre auch für die Chemiker. Das Werk wurde in vorteilhafter Weise zusammengestellt und eingeteilt. Zuerst befaßt sich die Arbeit mit der Biosynthese und dem Metabolismus der Indolderivate, sodann werden das 5-Hydroxytryptamin und die Verbindungen ähnlichen Charakter eingehend beschrieben. Man kann ruhig behaupten, daß dieses Werk von alldem, was wir heute über das 5-Hydroxytryptamin wissen, eine mangelfreie Zusammenstellung ist. Diese zusammenfassende Arbeit von ERSPAMER überragt weit sämtliche zusammenfassende Werke dieses Gebietes, unabhängig davon, ob diese von ihm oder von anderen Autoren verfaßt wurden.

Sowohl im vorangehenden Band, wie auch in diesem, findet sich eine 39 Seiten umfassende Zusammenstellung neuerer Arzneistoffe. Dieses Kapitel wurde von W. KUNZ verfaßt. Zweifelsohne ist es eine schwere Aufgabe über die während einer gewissen Zeitspanne erreichte wesentliche Entwicklung — was die in den Handel geratenen neuen Arzneimittel betrifft — eine wirklichkeitsnahe Übersicht zu geben. Es ist weiterhin auch unbestreitbar, daß der Verfasser berechtigt ist, gewisse Selektion durchzuführen. Es scheint trotzdem, daß dieses Kapitel die auf dem Gebiete der neuen Arzneimittel erreichte Fortschritte nicht ganz getreu widerspiegelt, denn z. B. solche »Arzneimitteln« zu erwähnen, die bloß Laboratoriumsbezeichnungen und noch keine Fabrikmarken tragen, ist meiner Meinung nach verfrüht.

Eine 40 Seiten umfassende Arbeit von WEST folgt sodann, die sich mit den pharmakologischen Beziehungen der Allergie befaßt. Die Arbeit hat vor allem pharmakologisch-theoretischen Charakter und beschäftigt sich hauptsächlich mit der Rolle des 5-Hydroxytryptamins. 254 Literaturhinweise ergänzen die Arbeit.

Das letzte Kapitel befaßt sich mit den aus Actinomyceten herstellbaren, gegen Geschwülste wirksamen Antibiotika. Dieser Teil wurde von K. ZEPF und CH. ZEPF verfaßt, er enthält 100 Seiten und fast 400 Literaturhinweise. Wie rasch die Entwicklung auf diesem Gebiete ist, läßt sich auch durch jene Tatsache beweisen, daß zu dieser Arbeit zwei Ergänzungen gehören, um auch die nach Fertigstellung des Manuskriptes gemachten Entdeckungen mangelfrei aufzeigen zu können. Das Kapitel zählt übrigens die einzelnen Antibiotika ohne Stellungnahme, doch mit einer vorzüglichen, lexikalischen Vollkommenheit auf.

Was Druck und Ausstattung des Buches betrifft, befriedigen diese auch die größten Ansprüche. Wir können ruhig behaupten, daß E. JUCKER mit der Herausgabe des neueren Bandes den bisherigen schönen Erfolg der »Fortschritte der Arzneimittelforschung« weiter steigerte und die darin enthaltenen vorzüglichen Arbeiten für die Arzneimittelforschung von großer Bedeutung sind, da man auf Grunde der einzelnen Kapitel über die gegenwärtige Lage des betreffenden Wissenschaftsgebietes ein-gutes und genaues Bild erhalten kann. Das Erscheinen dieses Bandes ist als ein weiterer Fortschritt der Arzneimittelforschung zu erachten und herzlichst zu begrüßen.

K. NÁDOR

FRIEDRICH OEHME: Dielektrische Meßmethoden zur qualitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen. Zweite, erweiterte Auflage. Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. Monographien zu »Angewandte Chemie« und »Chemie-Ingenieur-Technik« Nummer 70. 186 Seiten, 144 Abbildungen, 33 Tafeln. 1962.

Die analytische Verwendung der Dielektrizitätskonstante (DK) nahm in den letzten Jahren an Bedeutung immer mehr und mehr zu. Der Grund hiefür ist einerseits darin zu suchen, daß die Bestimmung des Wassergehaltes in verschiedenen Lösungsmitteln oft sehr wichtig ist, anderseits, daß die Zusammensetzung von zahlreichen binären Systemen durch Messung ihrer Dielektrizitätskonstanten verfolgt werden kann. Neuerdings ist es gewissermaßen Mode geworden sowohl diese Methode, wie auch die Methodik der Hochfrequenzmessungen zu propagieren.

Da OEHME heute sogar in Weltbeziehung einer der besten Kenner der Messung von Dielektrizitätskonstanten und deren analytischen Verwendung ist, bedeutet es für den Fachmann eine besondere Freude, daß sein i. J. 1958 herausgekommenes Buch nach Umarbeitung wieder erschienen ist. Vor eingehenderer Behandlung der Einzelheiten, möchte ich als eine allgemeine Charakterisierung des Buches hervorheben, daß neben der klaren und kurzen Darlegung der Gedanken ein großes Verdienst des Werkes darin besteht, daß der Verfasser bestrebt war, die in der Praxis entstehenden Ansprüche weitgehend zu befriedigen. Weit über die einfachen Probleme der Analyse hinaus, beschäftigt sich das Buch mit der Untersuchung von festen Körpern, Filmen, Emulsionen usw. sowie mit der Verwendung der DK-Messung bei kinetischen Untersuchungen, Molekulargewichtbestimmungen usw.

Der sich mit der Beschreibung der Geräte beschäftigende Teil, sowie der den dielektrischen Verlust behandelnde Abschnitt des Buches wurden vom Verfasser in Bezug auf die frühere Auflage beträchtlich erweitert. Dies folgt daraus, daß während der seit der ersten Auflage des Buches vergangenen Zeit einerseits eine große Zahl von neuartigen Geräten erzeugt wurde, anderseits, daß zahlreiche Forscher, unter ihnen vor allem OEHME selbst, nach neuen Anwendungsmöglichkeiten der Dielektrizitätskonstante und des dielektrischen Verlustes forschten und über ihre Ergebnisse berichteten.

Das Buch umfaßt 186 Seiten, enthält 429 Literaturhinweise und berücksichtigt die Fachliteratur bis 1960. Das Werk besteht aus zwei Hauptteilen. Der erste Teil befaßt sich mit der Theorie der Messung und Beschreibung der zur Messung anwendbaren Geräte und Verfahren. Nach einer allgemeinen Einleitung, in welcher OEHME die Frage der Messung der Dielektrizitätskonstante in elektrophysikalischer und molekularphysikalischer Hinsicht gleicherweise behandelt, gibt er einen kurzen Überblick der verschiedenen Gründe der Polarisation und ein übersichtliches Bild der Frequenzabhängigkeit der Messung der Dielektrizitätskonstante innerhalb des $0—10^{13}$ c/s Gebietes. Danach folgt die Beschreibung der in den verschiedenen Frequenzbereichen arbeitenden Meßgeräte. Sodann behandelt der Verfasser kurz auch die neben der Messung der Dielektrizitätskonstante wichtige Frage der kalorimetrischen Messung des dielektrischen Verlustes.

Die Gruppe der in den Handel kommenden Geräte wird auf eine leicht übersichtliche Weise besprochen. Im Zusammenhang mit der Messung des dielektrischen Verlustes gibt Verfasser auch eine Übersicht des Gebietes der Hochfrequenztitrimeter.

Im Laufe der Beschreibung von Meßverfahren wird die Frage der Eichflüssigkeiten mit großer Sorgfalt behandelt, sodann wird der Leser mit den drei wichtigsten Methoden der Eichung bekannt gemacht, nämlich mit der Aufnahme der Eichkurven der Dielektrizitätskonstante, der Bestimmung des Eigenwertes der Meßzelle und den absoluten DK-Messungen. Letztere lassen sich entweder durch Eichung der Dekameterkapazität oder durch Gebrauch des Drehkondensators durchführen. Weitere Abschnitte behandeln in gut übersichtlicher Form die DK-Messungen an Pulvern, Platten, Folien und Filmen. Schließlich wird über die Meßmethode des dielektrischen Verlustes und über einige ihrer Vorteile gesprochen.

Die Anwendung der DK-Messung zu Strukturuntersuchungen wird an mehreren Beispielen gezeigt und die sogenannten Mischungsbeziehungen werden in Lösungsmitteln von zunehmenden Dielektrizitätskonstanten in leicht übersichtlicher Weise dargestellt. Das Kapitel, welches sich mit der Beziehung zwischen dielektrischem Inkrement und Relaxationszeit befaßt, bildet einen besonders gut gelungenen Abschnitt des Werkes.

Die Anwendung der Dielektrizitätskonstante zur Verfolgung von verschiedenen Vorgängen zeigte sich besonders nützlich bei der Untersuchung von erstarrenden Flüssigkeiten, Esterbildungen, Chlorierungen, Autoxydationen, Polimerisationsreaktionen usw. Die Dielektrizitätskonstante läßt sich auch zur Verfolgung von in Kolloidsystemen verlaufenden Umwandlungen, sowie zur Untersuchung von biologischen Systemen heranziehen. Der Abschnitt des Buches welcher sich mit der Reinheitskontrolle beschäftigt, enthält ebenfalls eine für die Praxis wichtige Problemgruppe.

OEHME bespricht im weiteren eingehend die Frage der Wasserbestimmung und versucht auf den verschiedensten Gebieten der Praxis zur Lösung dieser Aufgabe dielektrische Meßverfahren aufzuzeigen. Er führt zur Bestimmung des Wassergehaltes von Fleischwaren und Molkereiprodukten ausgehend, bis zu Offset-Farbstoffen für einen weiten Bereich dielektrische Meßmethoden an. Die von ihm zusammengestellte Tabelle gibt eine gute Übersicht über die auf verschiedene Weise gebundenen Wassermoleküle.

Im letzten Kapitel des Buches beschäftigt sich Verfasser mit der praktischen Anwendung der Messung des dielektrischen Verlustes, vor allem, bei der Untersuchung von organischen Polymeren und stellt die Möglichkeit kinetischer Untersuchungen an Beispielen dar.

Der Abschnitt, welcher sich mit der Anwendung von DK- und DV-Messungen in der Chromatographie befaßt, ist ebenfalls ein gut übersichtlicher Teil des Werkes.

Das auf vorzügliche Weise verfaßte Buch von OEHME bedeutet eine große Hilfe nicht nur für den Forscher, der die Messung von Dielektrizitätskonstanten bzw. des dielektrischen Verlustes zur Analyse oder zur Strukturuntersuchungen anwendet, sondern es ist ein wertvolles Hilfsmittel auch für jeden Fachmann, der das Anwendungsgebiet der dielektrischen Meßmethoden zu erweitern wünscht.

E. PUNGOR

CAMILLE SÁNDORFY: Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie. Übersetzt und bearbeitet von H. v. HIRSCHHAUSEN. 207 Seiten. 283 Literaturhinweise, 118 Abb.

Verlag Chemie, Weinheim, 1961. geb. DM 28.—

CAMILLE SÁNDORFY absolvierte seine Universitätsstudien in Ungarn und ist in den letzten 15 Jahren zu einer internationalen Autorität der Quantenmechanik geworden. In der Weissberger Reihe: »Physical Methods in Organic Chemistry« verfaßte er gemeinsam mit

NORMAN JONES das ansehnliche Kapitel über Molekülspektroskopie. Dieses Kapitel konnte jedoch zufolge seines Umfanges damals nur einen schematischen Querschnitt der Theorie der Molekülspektren geben. SÁNDORFY behandelt in seinem vorliegendem Werk diese theoretischen Grundlagen systematisch, jedoch mit einer vorzüglichen Maßhaltung. Er führt den Leser in die allgemeine Methodik der Quantenchemie ein, setzt aber voraus, daß dieser bereits über eine gewisse mathematische Vorbildung verfügt.

Im ersten Teil des Werkes werden einige Grundbegriffe behandelt, so u. a. die Methode der Molekülzustände und Valenzbindungen, die quantenmechanischen Begriffe der Übergangswahrscheinlichkeit und der Auswahlregel. Im zweiten Teil werden die erwähnten quantenchemischen Methoden unter Anführung von zahlreichen Beispielen eingehend behandelt u. zw. in folgender Reihenfolge: Valenzstrukturmethode, die Methode der Molekülzustände, die Methode der antimetrisierten Molekülzustände und die Methode der Theorie des freien Elektrons.

Im dritten Teil des Buches werden die Zusammenhänge zwischen Spektren und chemischen Eigenschaften der Stoffe behandelt, so u. a. die Chromophore, Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen, die auf das Spektrum ausgeübten sterischen Effekte, sowie die Wirkung der Elektronenanregung auf die Reaktionsfähigkeit der Moleküle. Im Anhang führt der Verfasser einige quantenchemische Beispiele an und gibt eine kurze Zusammenfassung der Gruppentheorie.

Das Buch von SÁNDORFY erschien zuerst 1959 in französischer Sprache. Die vorliegende Auflage ist mit einer geringfügigen Ergänzung die deutsche Übersetzung dieses Originalwerkes. Das Buch mit seinem bloß dreizehn Bogen Umfang kann keineswegs als eine Monographie betrachtet werden, umso weniger, da es nicht die ganze Literatur des Wissenschaftzweiges umfaßt. Das Buch ist jedoch sehr brauchbar und erleichtert die Arbeit des in der Quantenmechanik gewissermaßen gewandten Forschers der sich mit Elektronenspektren zu befassen wünscht. Die deutsche Auflage ist an und für sich ein Beweis für die Wichtigkeit und Popularität dieser Aufgabe.

Gy. VARSÁNYI

Searching the chemical literature. Editor: R. F. GOULD. Advances in Chemistry Series, Nr. 30. pp. 326. American Chemical Society. Washington, D. C. 1961. $ 6.50.

The first edition of this work, based on a symposium held by the American Chemical Society in 1950, became popular in a very short time, and it was reprinted four times. The increasing interest in literature search and information retrieval made it necessary to organize another symposium in 1956. The present 1961 edition comprises a selection of the papers of both symposia, some of the papers being published now in a revised and eventually in a combined form.

Research chemists, librarians, abstractors and information officers will certainly find the selection of papers in this volume a very fortunate one. The presented 22 treatises survey a wide field of abstracting, literature searching and patent searching as well. "Planning and the use of basic searching principles produce better searches in less time" state SCHALER and SMITH in their paper on the technique of literature and patent searching, and they emphasize an aspect frequently neglected, that the searcher must know not only his actual theme but also the exact purpose of his search in detail. DYSON discusses the relation of abstracts to the original papers, while CRANE, utilising his long experience in editing the Chemical Abstracts, points to the manifold uses of the abstracts published in C. A. It is of interest to understand from these papers *e.g.* how many indexing points are to be found in an average abstract, and how important it is to properly file all the possible points in the indexes, in order to help the search on various subjects. Several papers are devoted to problems of chemical nomenclature. HUNTRESS gives a survey on nomenclatural evolution and its influence on comprehensive literature searches, CAPELL, in turn, points to the effect of nomenclatural changes on the effective use of indexes. In his paper on earlier chemical literature, DYSON presents a valuable list of 93 titles of obsolete chemical journals of the 19th century (pp. 87—91) which may help searchers in this field. A concise summary of German chemical literature is given by SPITZER and SLAMECKA, while the excellent survey by HOSEH on the scientific and technical literature of the USSR furnishes information to the modes of access to Russian chemical literature.

Several papers deal with the techniques of preparing patent surveys (FLEISCHER, HOFFMAN and co-workers, DOSS and MUNAFO), while others discuss library and mechanical

techniques in searching (BROWN and SCHOENGOLD, LANE and METSCHL, KENT and GEER). The papers of DUCA, BONN, POWERS and HENKLE describe the availability of some American public libraries (Chemists' Club Library, New York Public Library, Kresge-Hooker Science Library, John Crerar Library) from the aspect of chemical searches.

Though some of the papers in this volume is of primary interest mainly for American readers, also European chemists will find the collection useful when organizing literature and patent searches.

I. FINÁLY

EDUARD FARBER: Great Chemists.
Interscience Publishers. New York, London. 1961.
XXVI + 1642 pp. Price $ 29.50.

Dr. FÄRBER, the editor of the interesting book and at the same also author and translator of a number of the excellent biographies, presents a well chosen series of the prominent persons who played particular role in the history of chemistry. The more than a hundred biographies are arranged in the sequence of the birth dates, beginning with TAPPUTI-BELATEKALLIM, the Perfumeress, a manufacturer in ancient Mesopotamia, to WALLACE HUME CAROTHERS, an American organic chemist of Scotch origin known for his outstanding results on linear polymers. The length of the biographies is not always quite proportional to the importance of the scientist. However, Dr. FÄRBER emphasizes in his preface that this was purposely done, *e.g.* VAN HELMONT was given much space "not because of his exceptional greatness, but because his biography, by J. R. PARTINGTON, reveals so much about the state of chemistry after PARACELSUS and before ROBERT BOYLE".

Of the prominent Russian chemists, M. V. LOMONOSOV, A. M. BUTLEROV, D. I. MENDELEEV and V. M. IPATIEFF were chosen as representatives of the chemical sciences of their country. European chemists are glad to gain a detailed knowledge of a number of American outstanding chemists such as RUSH and HARE who greatly contributed to the development of chemistry in their time.

The only competitor of this work, "Das Buch der grossen Chemiker" by BUGGE does not range so widely in respect to the number and volume of the single biographies, though the illustrations in the German collection of biographies are much better than those in FÄRBER's work.

The reader is rather impressed by the more than 1600 pages of the book, and by the ideas contained by the biographies which, as Dr. FÄRBER states "may be directly stimulating for actual chemical work" . . . "some of the answers to out potential problems may be derived from just a brief remark in one of the biographies." The usefulness of the book is increased to a great extent by the author and subject index which facilitates searching.

The series of biographies is here and there interrupted by very interesting "interludes" by Dr. FÄRBER. These present excellent survey of certain periods of importance in the history of chemistry, as "Philosophers and practitioners, Philosophical alchemists and practical metallurgists, The Chemists' language (this is of particular interest from the aspect of the development and history of chemical nomenclature), Scientists and Industrialists."

The reader finds that Dr. FÄRBER is right when stating "The evolution of chemistry is a drama written and enacted by the great chemists", and the reader is in fact allowed to see some scenes of this great drama.

I. FINÁLY

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1963. V. 10. — Terjedelem: 7,50 (A/5) ív, 18 ábra

63.57142 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 34.

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.

22,— Ft

INDEX

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

RAJU SAGI, S. and GOPALA RAO, G.: Ferrimetric Determination of Molybdenum(V), Using Methyleneblue and Thionine as Internal Indicators 89

LADÁNYI, L.: On Some Theoretical Problems of the Analytical Uses of Halogen Cyanides 97

KREJČÍ, E. und ŠPAČKOVÁ, A.: Spektrographische Bestimmung von Gold in verschiedenen Flüssigkeiten 103

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

SHUIKIN, N. I., KOVÁCS, Ö., BELSKII, I. F. and BARTÓK, M.: Catalytic and Thermic Conversions of Cyclic Ethers 115

EGYED, J., MEISEL-ÁGOSTON, J. and ÖTVÖS, L.: Investigation of Acylated Geminal Diamines, I. Preparation of α-Aminoacids Labelled with ^{14}C in the Carboxyl Group 123

BRUCKNER (WILHELMS), A. und RUFF, F.: Über eine neue Additionsreaktion von 1-Aryl-1-propenen 129

KASZTREINER, E. and VARGHA, L.: Methadone Analogues Containing the Xanthene Skeleton, II. Preparation of Isomeric 9-(N-morpholino)-propyl-9-propionylxanthenes 137

GERECS, Á. und FÓTI, A.: Beitrag zur Ringspaltung von zwei Monosehydrazonen. (Kurzmitteilung) 145

FÖLDI, Z., LÁNYI. D., PÁLOSI. E. and SZINNYEI, É.: On the Bromination of Benzodihydrothiadiazine Dioxides and Related Compounds, a Novel Reaction. (Preliminary Communication) 147

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL TECHNOLOGY — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

HORVÁTH, J., NOVÁK, M. and HÍRES, J.: Theoretical Studies on the Potential and Current Requirements of Cathodic Protection on the Basis of Pourbaix Diagrams 151

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 167

25. IX. 1963

Index: 26.007

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. TÜDÓS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 38. FASCICULUS 3

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1963

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ
FINÁLY ISTVÁN

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

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a szerkesztőség címére (Budapest 112, Postafiók 39) küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza. 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 képviseleteinél és bizományosainál.

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

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. 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.

CONTRIBUTIONS TO THE REDUCTION OF MOLYBDENUM TRIOXIDE, I.

A GAS FLOW EQUIPMENT FOR THE PREPARATION OF INTERMEDIATE OXIDES OF MOLYBDENUM (AND OTHER METALS) AND FOR THE INVESTIGATION OF THEIR EQUILIBRIA IN A GASEOUS MIXTURE OF HYDROGEN AND WATER VAPOUR

A. SÁRDI

(Research Institute of Telecommunication Industry, Budapest)

Received September 21, 1960, revised text received October 12, 1961

Molybdenum is known to be one of the basic materials of prominent importance in telecommunication industry. On an industrial scale, molybdenum is produced by subjecting molybdenum trioxide to reduction by hydrogen [1]. Already a number of somewhat controversial statements were published in literature on the course of this reduction. This apparent controversy is very striking because it was possible to establish in the case of tungstic trioxide, a compound resembling molybdenum trioxide in many aspects, not only the oxides formed on reduction, but also the equilibria which occur between these oxides. According to some authors, only molybdenum dioxide forms during the reduction of trioxide [2—4], while in the opinion of others, also different intermediate oxides develop [5]. Views on the reversibility of the process

$$MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O$$

[1, 4, 6] further on the equilibrium conditions of the reaction

$$MoO_2 + 2\,H_2 = Mo + 2\,H_2O$$

[2, 7, 8, 9] are similarly rather far from being uniform. In the industrial production of molybdenum, in general, brown molybdenum dioxide forms in the first step of reduction while in certain cases, differing from the usual conditions of reduction, also another substance of violet tint was present in the product.

In order to elucidate the controversial reports, investigations were carried out at first in a Duval thermobalance. However, in contrast to the findings of Funaki [5], only the molybdenum dioxide step was observed during the reduction of molybdenum trioxide with hydrogen. On using ammonium molybdate as initial substance, even a third step corresponding approximately to the composition $MoO_3 \cdot 0.1\,H_2O$ was observable in the dissociation interval of the thermobalance curve.

Since our attempts to elucidate the differences in literature data (presumably due to rapid changes of temperature and high concentrations of hydrogen)

by investigations with thermobalance failed, a gas flow equipment was developed. In this equipment, it is possible to keep the test substance for longer periods at constant temperature and at a constant ratio p_{H_2O}/p_{H_2}.

Description of the equipment

The essential feature of the apparatus is the bubbling of hydrogeneous gas through a trap to saturate the gas with water vapour. Thus, a constant ratio p_{H_2O}/p_{H_2} is maintained in the reaction area (Figs 1 and 2).

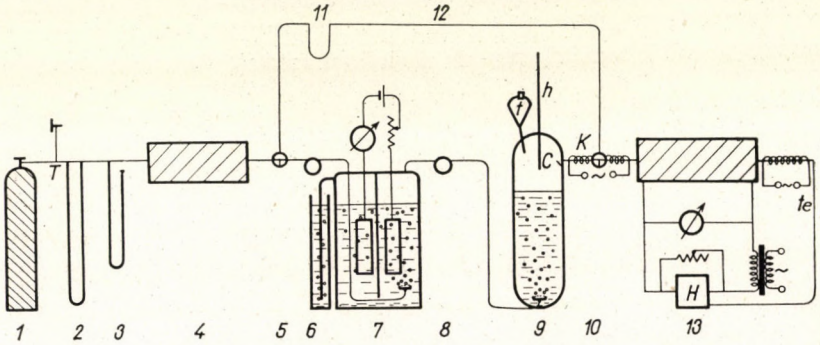


Fig. 1. Scheme of the gas flow apparatus

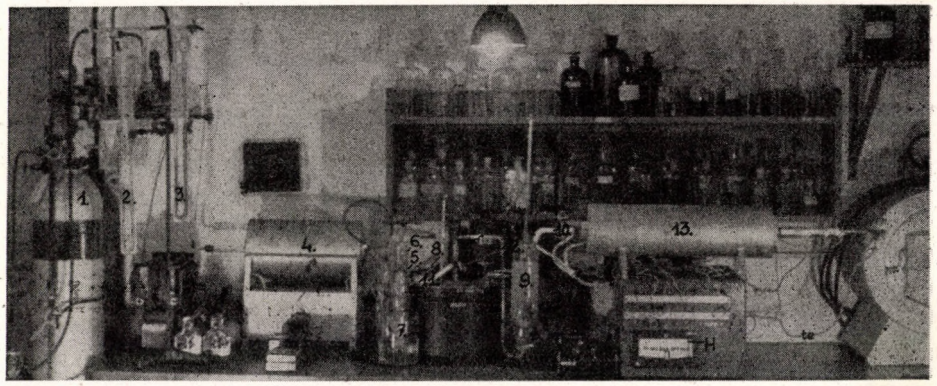


Fig. 2. Photograph of the gas flow apparatus

The components of the apparatus are:

1. *Source of carrier gas*
   A) Purified nitrogen gas,
   B) purified argon gas,
   C) hydrogen gas.
2. *Rheometer.*
3. *Mercury manometer*, for the measurement of the overpressure necessary for surmounting the resistance of the further components of the apparatus.

4. *Copper furnace, i.e.* a quartz tube packed with "cuprum in bacillis", heated to 300°C. On passing this copper furnace, the oxygen content of purified nitrogen gas decreased from 0.01 to 0.006%, while that of hydrogen gas from 0.5 to 0.001%.

5. *Three-way stopcock.*

6. *Trap for droplets* carried by the gas flow.

7. *Electrolyser* (Fig. 3), a vessel equipped with a ground attachment, filled with a 23% solution of potassium hydroxide to a constant level. Two nickel electrodes separated from each other by a glass bell are immersed into the solution. The current for electrolysis was supplied by five "Ni-Fe" accumulators and controlled by resistors to any desired value between 1.0 mA and 2.5 A. The liquid level was regulated by a manostat.

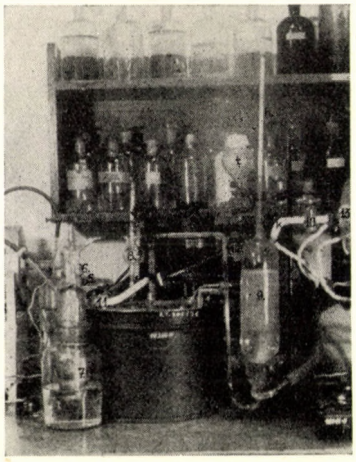


Fig. 3. Photograph of the electrolyser and water vapour saturator

8. *Trap* for liquid droplets.

9. *Vapour saturator* (Fig. 3), a jacketed glass of 8 and 10 cm diameter, and of 28 and 30 cm height, respectively. The water in the internal vessel was maintained at constant temperature (to ± 0.03°C) by circulating water from a thermostat in the jacket. The gas mixture flows through a glass filter and through a water column kept at constant height. "C" is a droplet trapping plate, "K" an outlet tube coated by a heating coil, to inhibit the condensation of water vapour. Temperature was measured by "h", a thermometer with 0.1°C scale. The water level was kept constant by periodical addition of water through funnel "t".

10. *Three-way stopcock.*

11. *Phosphoric anhydride tube.*

12. *By-pass pipe.*

13. *Reaction furnace* where the reaction actually takes place between the substance in a boat shifted to the highest temperature section of the tube and the gas mixture flowing over the boat. The temperature of the furnace was measured by a Pt/PtRh thermocouple (te) in a quartz tube over the centre of the boat. Temperature was controlled by a drop-stirrup type regulator (H) switched parallel to a 4 ohm resistor. Heating current was taken from an auto-transformer and the voltage could be varied in one-volt steps. In this way, it was possible to maintain a fairly constant temperature (to $\pm 1-2$°C, depending on the temperature), with slightly less fluctuation than the value of the temperature gradient measured in the medium section of the reaction tube where the boat is placed. In order to inhibit the condensation of water vapours, the portion of the reaction tube extruding from the furnace was covered by an electrically heated double glass jacket. The investigations were carried out in sillimannite boats. At furnace temperatures of 600 and 800°C a decrease of 3 and 4°C, respectively, was observed in the boats. Since the deviation of temperature control was $\pm 1-2$°C, in the case of measurements at about 600°C, temperature fluctuations in the 6 cm boat did not exceed 5 to 7°C during the experiments at various points of the boat.

Operation of the apparatus

On starting the nitrogen flow through the by-pass pipe, each part of the apparatus was adjusted to the values required by the experimental conditions. Then the nitrogen flow was switched over to the main branch. When hydrogen was used as a carrier gas, nitrogen was gradually switched over to hydrogen.

When the experimental conditions became stable, the boat containing the test sample was gradually introduced into the furnace section of the nearly constant maximum temperature. On completing the experiment, pure nitrogen was led through the by-pass into the reaction tube for some minutes, the boat was shifted to the tube and extruding from the furnace, allowed to cool, transferred into a desiccator, and when completely cooled, weighed. The reaction product was investigated by microscope, possibly also by X-rays or by chemical methods.

Applying hydrogen as carrier gas, also the given volume ratios of the apparatus must be taken into account at the end of measurements, when hydrogen is switched over to nitrogen, in order to avoid any essential change in the ratio p_{HO_2}/p_{H_2}. Therefore, the time of switching over must be chosen in a way that no hydrogen should enter the by-pass and still no nitrogen should enter the saturator.

Adjustment and measurement of the ratio p_{H_2O}/p_{H_2}

1. In the case of higher p_{H_2O}/p_{H_2} ratios (over unity), hydrogen produced by electrolysis was introduced into the nitrogen (sometimes argon) carrier gas of given flow rate, and then this gas mixture was saturated with the vapour of the saturator of known temperature. Adequate values of p_{H_2O}/p_{H_2} could be adjusted mainly by varying the current intensity in the electrolyzer, and partly by changing the flow rate of the nitrogen (or argon) carrier gas. The temperature of water vapour saturator was usually 50.00 or 36.68°C. In this way, the ratio p_{H_2O}/p_{H_2} could be varied from 0.4 to 10000, as required.

2. Lower p_{H_2O}/p_{H_2} (generally below unity) were usually obtained with the aid of hydrogen as carrier gas introduced directly into the saturator. On varying the temperature of saturator from 20 to 90°C at a gas flow rate of about 40 litres/hour it was possible to adjust the ratio p_{H_2O}/p_{H_2} to any desired value between 0.02 and 2.5.

In case 1, the temperature of the saturator was not varied to a greater extent, to enable the commensuration of water vapour sublimation processes observed for molybdenum trioxide which have possibly to be taken into account. In the second case, with values of $p_{H_2O}/p_{H_2} < 1$, either no molybde-

num trioxide was present at all during the experiments, only molybdenum dioxide or molybdenum existed, or the experiment was performed at such a low reaction temperature at which molybdenum trioxide is not appreciably volatile.

The use of nitrogen and argon was necessary mainly to set higher values of p_{H_2O}/p_{H_2}, since, operating with pure hydrogen, temperatures of about 97—100°C would be necessary in the saturator, in order to attain $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10—100$. However, owing to external factors (room temperature, gas flow rate), it is difficult to maintain so high temperatures of constant values and at so high values of p_{H_2O}, relatively small alterations in this value cause appreciable changes in the value of p_{H_2} and thus also in that of p_{H_2O}/p_{H_2}.

The adjustment of p_{H_2O}/p_{H_2} with hydrogen as carrier gas was necessary because at low values of p_{H_2O}/p_{H_2} nitrogen currents of so low flow rates should be applied which would produce under the given experimental conditions effects of interfering nature. Namely, at very low flow rates, air may enter into the reaction tube.

In a few instances, measurements were conducted in argon as carrier gas, in order to check the inert nature of nitrogen.

The ratio of p_{H_2O}/p_{H_2} was measured, essentially by calibration of the rheometer of the saturator and of the ampermeter, respectively, measuring the intensity of the electrolyzing current. The calculation of the ratios p_{H_2O}/p_{H_2} was carried out in a different way in the case of nitrogen and hydrogen.

Use of a nitrogen current

Calibrating the rheometer, a rotor-type gasometer filled with water was switched in series with the rheometer and the manometer. During calibration, the overpressure p_+ (Torr) readable on the manometer was also varied.

Calibrating the saturator, nitrogen current was led at constant flow rate through the saturator kept at constant temperature and constant level, and the amount of water vapour carried by the gas current was measured by freezing with liquid air ["s", grams/hour].

During the calibration procedure a Multavo type ammeter was switched in series with a calibrated ammeter and resistor in the circuit of the "Nife"-type accumulator. Deviations from the scale never exceeded 1%.

Calculation of the ratio p_{H_2O}/p_{H_2}

Knowing the value of Δp read on the manometer and of the overpressure p_+ (Torr) observed as the mercury manometer, it is possible to read the flow rate of gas v_{t_1} at room temperature t_1 in litres/hour.

In principle, also the atmospheric pressure p_k should be taken into account on calculating the value of v_{t_1}. According to the Boyle-Mariotte law,

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1}$$

Let us denote the conditions at the manometer by index 2, and those at the outlet (atmospheric pressure) by 1, at identical temperature.

In this case

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_k + p_+}{p_k}$$

where $p_k = 745-755$ Torr (external atmospheric pressure), and $p_+ = 70-150$. Torr (overpressure at the manometer).

The fluctuations in atmospheric pressure are, in general, only small, and they manifest themselves according to the above given correlation, i. e. to a negligible extent. The value of v_1/v_2 for identical values of p_+ lies between the limits

$$\frac{v_1}{v_2} = 1.0940 - 1.0925/p_+ = 150 \text{ Torr}, \; p_k = 745-755 \text{ Torr}), \text{ and}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = 1.2010 - 1.1990 \; (p_+ = 70 \text{ Torr}, \; p_k = 745-755 \text{ Torr})$$

which means a fluctuation of $\pm 0.08\%$.

In the knowledge of v_{T_1}, the flow rate of gas, v_{T_2}, at a saturation temperature of T_2 can be calculated. The contribution of the nitrogen current to this value will be

$$v_{T2N_2} = v_{T1N_2} \frac{T_2}{T_1} \tag{1}$$

Obviously, the flow rate of hydrogen obtained by electrolysis at temperature T_2 must be added to this value. Applying a amperes, $v_{T_{0H_2}} = 0.418$. A N-litres of hydrogen evolve. At the temperature and pressure of the saturator,

$$v_{T2H_2} = \frac{v_{T_{0H_2}} \cdot p_0 \cdot T_2}{p_2 T_0} = \frac{0.418 \cdot A \cdot 760 \cdot T_2}{p_2 \cdot 273.16} = 1.164 \frac{A \cdot T_2}{p_2} \tag{2}$$

and

$$v_{T_2} = v_{T2N_2} + v_{T2H_2} = v_{T1N_2} \frac{T_2}{T_1} + 1.164 \frac{A \cdot T_2}{p_2} \tag{3}$$

In the knowledge of v_{T_2}, the value of "s" (the amount of water vapou carried by the flowing gas per hour) can be established with the aid of the calibration curves $s - v_{T_2}$ obtained at the calibration of the saturator.

According to the Dalton law, $P = \Sigma p_i$. In the case just discussed, ther rules valid for ideal gases can be applied, because the compressibility factor $\frac{PV}{RT} = z = \Sigma x_i z_i^0$ is practically equal to unit.

Consequently,

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} \tag{4}$$

i. e., the ratio of partial pressures can also be expressed by the ratio of the corresponding mole numbers. Further, since, on taking into account the molecular weight of water and its $F = 26.8$ amp/hour value,

$$n_{H_2O} = \frac{s}{18.016} \text{ moles/hour, and } n_{H_2} = \frac{A}{53.6} \text{ moles/hour consequently,}$$

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 2.976 \frac{s}{A} \tag{5}$$

Thus, the ratio p_{H_2O}/p_{H_2} will unambiguously be determined at a given saturation temperature by the flow rate of water vapour and by the intensity of the electrolysing current.

Hydrogen current

Calibration of rheometer. This is carried out essentially in the same way as described in the case of nitrogen, with the only difference that the calibration is done at various overpressures, but only at one arbitrary level of rheometer (90 mm of water).

Calibration of saturator. Carried out in the way described for nitrogen, with the difference that it is done only at an arbitrary level of rheometer at various temperatures of saturation.

Calculation of the ratio p_{H_2O}/p_{H_2}

a) at $p_k = 750$ Torr

Atmospheric pressure was generally about 750 Torr. Thus, the ratios p_{H_2O}/p_{H_2} were first calculated for this pressure, as a function of the saturator temperature T_2. In the cases when the value of p_k differed from 750 Torr, only the difference was calculated separately.

As "s" changes proportionally to v_{T_2}, slight variations in the gas flow rate of hydrogen do not affect the value of the ratio p_{H_2O}/p_{H_2}. When $v_{T_{2H_2}} = 50$ litres per hour, the volume of hydrogen gas passing in an hour will be under *normal* conditions

$$v_{0_{H_2}} = \frac{v_{T_2H_2} p_{T_2} T_0}{T_2 p_0} = \frac{50 \cdot 750 \cdot 273.16}{T_2 \cdot 760} = \frac{13171.4}{T_2} \text{ litres}$$

The mole number is then

$$n_{H_2} = \frac{v_{0H_2}}{22430} = \frac{587.2}{T_2} \text{ while}$$

the number of moles in the water vapour passed through the system is

$$n_{H_2O} = \frac{s_{50}}{18016}$$

where s_{50} is the flow rate of water vapour (in grams per hour) measured at $v_{T_{2H_2}} = 50$ litres per hour.

According to eq. (4), it is also possible to express the ratio of partial pressures by the ratio of the corresponding mole numbers, thus

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} = \frac{s_{50} T_2}{10579.4} \tag{6}$$

Since at a given saturation temperature T_2 there is a given flow rate s_{50} of water vapour, the variation in $(p_{H_2O}/p_{H_2})_{750\,\text{Torr}}$ vs T_2 can be plotted with the aid of eq. (6) and the curve s_{50} vs T_2.

b) at $p_k \neq 750$ Torr.

The value of p_{H_2} changes, due to the change in external atmospheric pressure. This change of p_{H_2} can be calculated as follows.

For a given saturation temperature T_2, there is a given ratio

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}_{750\,\text{Torr}} = A \tag{7}$$

The total pressure is then

$$p_k = p_{H_2O} + p_{H_2} = 750 \text{ Torr} \tag{8}$$

Now, from equations (7) and (8) it follows that

$$p_{H_2O,\,750\,\text{Torr}} = \frac{850\,A}{A+1} \text{ Torr} \tag{9}$$

is the value of the effective water tension ($p_{H_2O\,(ff.)}$), *i. e.* the same value as calculated on calibration.

With the aid of eq. (9), Fig. 4 was plotted, giving the variation in $p_{H_2O\,(ff.}$ vs. T_2. From the obtained curves, it is possible to determine the water tension $p_{H_2O\,eff.}$ for the applied saturation temperature T_2, and thus, to calculate the values $p_{H_2} = p_k - p_{H_2O\,(ff.}$ and p_{H_2O}/p_{H_2} even in the case when $p_k \neq 750$ Torr.

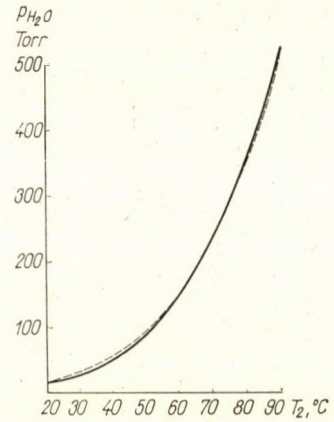


Fig. 4. Effective water tension plotted against the temperature of water vapour saturation, in a hydrogen current
———— p_{H_2O}, eff.; - - - - - - p_{H_2O}, lit.

On comparing the mentioned curve with the data of the literature on water tension [10], it can be seen (Fig. 4) that the two curves are in agreement within the limits of experimental errors.

SUMMARY

For the preparation of higher oxides of metals, particularly of molybdenum, and for the investigation of their equilibria, a gas flow apparatus was developed on this apparatus. It is possible to adjust the ratio p_{H_2O}/p_{H_2} of the gas exactly and durably to any desired value between 0.02 and 10 000. At higher ratios, nitrogen carrier gas and controlled amounts of hydrogen, while at lower ratios hydrogen carrier gas were passed through a water saturator whose temperature was controlled by a thermostat. The amount of hydrogen mixed to nitrogen was regulated by adjusting the current intensity of an electrolysing apparatus. The ratio p_{H_2O}/p_{H_2} was calculated by calibration of the gas flow rate and of saturation efficiency.

LITERATURE

1. Agte, C., Vacek, J.: Wolfram a molybden, Státni nakladatelstvi technické literatury (Praha) 1954.
2. Guichard, M.: Ann. Chim. Phys. (7) **23,** 498 (1901).
3. Glemser, O.: Lutz, G., Z. anorg. allg. Ch. **263,** 2 (1950).
4. Dunoyer, J. M.: J. Chim. phys. **47,** 290 (1950).
5. Funaki, K., Ogawa, T.: J. Electrochem. Soc. Japan **18,** 198 (1950).

6. KILLEFFER, D. H., LINZ, A.: Molybdenum Compounds. (Interscience Publishers, New-York—London) 1952.
7. CHAUDRON, G.: Chim. Ind. **8**, 959 (1922).
8. TONOSAKI, K.: Sc. Pap. I. P. C. R. **37**, 126 (1940).
9. WARD, J. J., RAY, J. P., HERRES, S. A.: Calculations for Reactions of Chromium, Molybdenum, Titanium and Tungsten with Oxygen, Nitrogen, Hydrogen, Carbon and Sulfur. (The Rand Corporation, Santa Monica, California) 1948.
10. PERRY, J. H.: Chemical Engineerings Handbook. (McGraw Hill, New York) 1950.

Beiträge zur Reduktion des Molybdäntrioxids mittels Wasserstoffes, I.

Gasströmungsapparat zur Herstellung der Übergangsoxide von Molybdän (und von anderen Metallen), sowie zur Untersuchung ihrer Gleichgewichte in einem Gasgemisch Wasserstoff-Wasserdampf

A. SÁRDI

Zusammenfassung. Es wurde ein Gasströmungsapparat zur Herstellung der höheren Oxide von Metallen, hauptsächlich von Molybdän, und zur Untersuchung ihrer Gleichgewichte entwickelt, in dem man das Verhältnis p_{H_2O}/p_{H_2} des Gases genau und dauerhaft auf jedweden gewünschten Wert zwischen 0.02 und 10 000 einstellen kann. Bei höheren Verhältniszahlen wurde Stickstoff und eine durch das Einstellen der Stromstärke einer Elektrolysiereinrichtung regelbare Menge Wasserstoffs während bei niedrigeren Verhältniszahlen nur Wasserstoff als Trägergas durch einen Wasserdampfsättiger geleitet wurde, dessen Temperatur ein Ultrathermostat regelte. Das Verhältnis p_{H_2O}/p_{H_2} wurde mittels Eichung der Gasgeschwindigkeit und des Sättigungswirkungsgrades berechnet.

Данные к водородному восстановлению MoO_3, I.

Поточно-газовая установка для получения промежуточных окислов молибдена (и других металлов) и определение их равновесий в газовой смеси водорода и водяного пара

А. ШАРДИ

Резюме. Для получения высших окислов металлов, в первую очередь молибдена, и определения их равновесий, автором сконструирована поточно-газовая установка, в которой отношение газов p_{H_2O}/p_{H_2} можно точно и стабильно установить в пределах от 0,02 до 10 000. При более высоких отношениях несущий газ-азот и водород, количество которых устанавливается регулировкой силы тока, проходящего через электролизёр; при более низких отношениях несущий газ-водород пропускается через водонасыщающее устройство, температура которого регулируется ультратермостатом. Вычисление отношения p_{H_2O}/p_{H_2} проводится калибрацией скорости газа и степени насыщения.

Dr. András SÁRDI; Budapest XIII. Váci út 34.

POLAROGRAPHIC STUDY OF SOME XANTHENE-TYPE PHTHALEINS, I.

CORRELATION BETWEEN STRUCTURE AND HALF-WAVE POTENTIALS*

F. PÉTER and GY. PÁLYI

(Research Institute of Textile Industry, Budapest, and United Chemical Works, Budapest)

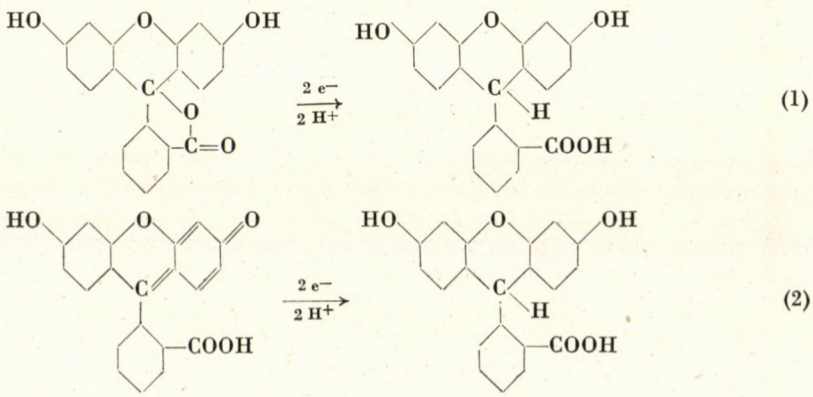
Received March 3, 1962

In our earlier studies, correlations observed between the half-wave potentials and the structures of some azo [1] and triphenylmethane [2] derivatives during their reduction on the dropping mercury electrode were described. This paper presents the results of similar investigations on certain phthaleins of the xanthene group.

The polarographic activity of triphenylmethane derivatives is already known since the earliest polarographic studies, but of phthaleins [3—8] only two compounds have thoroughly been studied up to now: KOLTHOFF and LEHMICKE [3], just as NACHSTEIN [4] investigated the triphenylmethane-type phenolphthalein and DELAHAY [5] the xanthene-type fluoresceine.

Phenolphthalein, in a solvent containing 25% of ethanol and 75% of water can be reduced at p_H 0—9 in one step, while at higher p_H values in two steps. According to the investigations of KOLTHOFF and LEHMICKE, the reduction of phenolphthaleine is accompanied by an exchange of two electrons.

Fluorescein was studied by DELAHAY in a p_H range 2.0—10.8 using partly a 33% solution of acetic acid in water and partly a Clark-Lubs buffer as supporting electrolyte. It was found that at p_H values below 6 reduction takes place according to equ. (1), while at p_H values over 9.5 according to equ. (2).



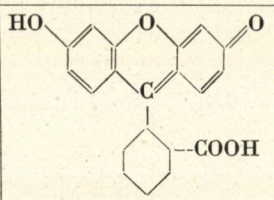
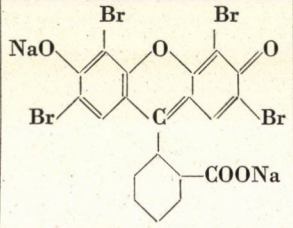
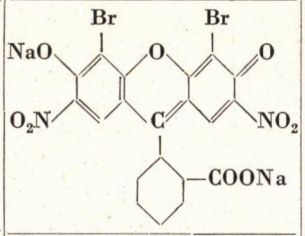
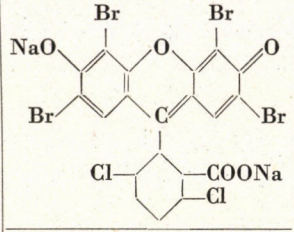
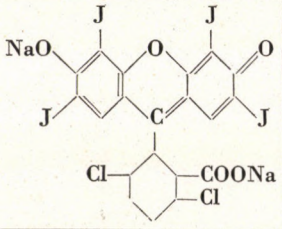
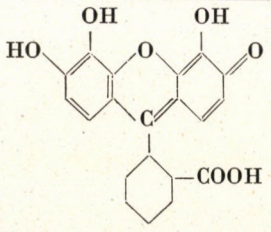
(1)

(2)

* In Hungarian: Magyar Kém. Folyóirat **67**, 420 (1961).

Table I

Structure of the compounds investigated

No.	Compound	Structure	Formula	M. W.	C. I. No
I.	Acid Yellow 73 Fluorescein (BASF)		$C_{20}H_{12}O_5$	331	45350
II.	Acid Red 87 Pigment Red 90 Eosine G (BASF)		$C_{20}H_6O_5Br_4Na_2$	692	45380
III.	Acid Red 91 Eosin BNX (BASF)		$C_{20}H_6N_2O_9Br_2Na_2$	624	45400
IV.	Acid Red 92 Solvent Red 48 Phloxine n (BASF)		$C_{20}H_6O_5Cl_2Br_4Na_2$	738	45410
V.	Acid Red 93 Solvent Red 48 Rose Bengale GTO (BASF)		$C_{20}H_6O_5Cl_2J_4Na_2$	922	45435
VI.	Mordant Violet 25 Gallein (BASF)		$C_{20}H_{12}O_7$	374	45445

In the pH range 6.0—9.5 DELAHAY presumed a parallel reduction of the quinoidal and the lacto forms.

Experimental technique

Six phthalein derivatives were studied. Their structure is presented in Table I.

Owing to the p_H-dependence of the electrode reaction, it was necessary to carry out the experiments at different p_H values. The p_H-dependence was studied in Britton—Robinson buffer solutions. Because of the poor solubility of the compounds — particularly in acidic media — the buffer solutions contained 22% of isopropanol. The measurements were carried out at the p_H values 2.27; 4.72; 6.92; 8.92; 10.02; 10.60. The concentration of depolarizer was $1 \cdot 10^{-4}$ M, and the temperature 22 ± 0.5°C.

A Radiometer PO3 g Type polarograph was used.

Experimental results

In most cases well-defined polarograms were obtained. The half-wave potentials which proved to be in dependence of the concentration, are given in Table II.

Table II

Half wave potentials at different p_H values

	Half wave potential (V, S. C. E.)					
p_H	2.27	4.72	6.92	8.92	10.02	10.60
	Compound					
I.	−0.510	−0.605	0.765	−1.085	−1.245	−1.260
II.	−0.390	−0.520	−0.705	−1.035	*	−1.080
III.	−0.138	−0.240	−0.360	−0.460	−0.510	−0.605
IV.	−0.395	−0.535	−0.725	*	−0.920	−1.115
V.	—	−0.605**	−0.785	−0.895	−1.035	−1.115
VI.	−0.495	−0.600	−0.715	−0.875	−1.210	—

— No wave had been observed.
* The wave was not well defined.
** Another wave was observed at a more negative potential.

In order to obtain some knowledge about the mechanism of reaction at the extreme values of the examined p_H range, the E *vs.* $\log I/(I_d - I)$ diagrams of the waves were studied at p_H 2.27 and 10.60. It is known [9] that in the case of a reversible electrode process the E *vs.* $\log I/(I_d - I)$ diagram yields a straight line, the slope of which gives the number of the electrons. From these diagrams the one obtained at p_H 10.60 by compound **IV** is given in Fig. 2 and the corresponding wave in Fig. 1.

On examining these diagrams it can be stated that in all the compounds the change in the number of electrons due to the examined wave, ranged $n = 0.40—0.57$.

This points to the irreversibility of the electrode reaction — as far as it is possible to draw conclusions from the slope of the diagrams $E - \log (I/(I_d - I)]$ — and the measure of irreversibility appears to be nearly equal. However, the irreversibility of electrode processes cannot interfere

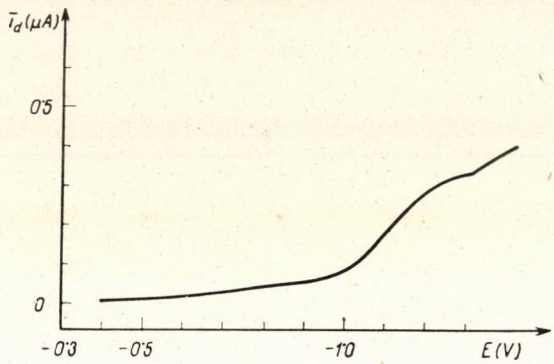


Fig. 1. Polarogram of compound **IV**
$p_H = 10.60$; $t = 22°$ C

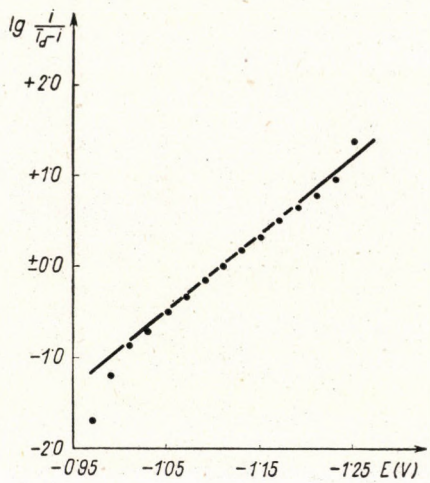


Fig. 2. The $E - \log I/(I_d - I)$ diagram of compound **IV**
$p_H = 10.60$; $t = 22°$ C

with the comparison of half-wave potentials on the basis of the structures, as the half-wave potentials were found to be independent of the concentration, within the experimental errors. Otherwise, the interpretation of half-wave potentials of irreversible electrode processes — for example in the case of nitro-compounds [11, 12, 13] was found to be possible many times and in the case of simpler structures the results even satisfied the Hammett-equation [14, 15].

Discussion

It is known that the half-wave potential of the reduction is shifted by electron attracting substituents towards more positive, and by electron repulsive substituents towards more negative potentials. However, in case of the compounds studied, the substituents in the various phenyl rings are not equally efficient. This is due to the fact that, of the three phenyl rings, only those two are capable of undergoing the quinoidal conversion, which carry in a *p*-position to the central carbon atom (C_9 of the xanthene skeleton) substituents permitting such conversions *(e. g.* oxy group). Consequently the substituents of these two rings are more efficient than those of the third ring. Namely, the rings capable of undergoing a quinoidal conversion are linked, besides to the central carbon atom, also through the oxygen atom, by π-electron bonds and so the tautomer effects are stronger in these rings.

On comparing the structural elements and the half-wave potentials measured at various p_H values, the following can be stated.

1. If both rings which may form para-quinone, carry two bromine substituents **(II)**, the half-wave potentials will be shifted towards more positive values, than those of the fundamental molecule **(I)**. This phenomenon is due to the fact that in this particular case, the —I effect of Br is greater than its +T effect.

2. If the bromine substituents are exchanged with nitro groups **(III)**, these latter increase the previously mentioned phenomenon, due to their stronger —I and —T effects, therefore the half-wave potential will be here more positive than that of compound **II.**

3. If the ring which is not able to form a quinoidal structure carries Cl-substituents **(IV)**, the half-wave potentials are shifted towards more negative values. This points to the fact that the +T effect of chlorine prevails to a greater extent than its inductive effect, due to the large distance between the polarographically active group and the C—Cl bond.

4. If the bromine substituents of compound **IV** are replaced by iodine (as in compound **V**), the half-wave potentials shift towards more negative values than those of the bromine compound. This is due to the fact that the +T/—I ratio of iodine is greater than that of bromine.

5. Compound **VI** carries an oxy-group in all the quinoidal rings. The effect of the +T oxy-group is greater than its —I effect. When, however, the oxy-group is in ortho-position to the quinoidal oxygen, the formation of a hydrogen bond becomes possible, which has an electron-attracting electrostatic effect, and thus, the combined sum of electron attracting effects may be greater than the electron repulsive effects. Consequently, the half-wave potentials will be more positive than those of compound **I.**

SUMMARY

The polarographic reduction of six differently substituted xanthene-phthaleine derivatives was investigated in a Britton—Robinson buffer solution containing 22% of isopropanol and 78% of water. Generally, one wave was obtained and, on the basis of the $E - \log I/(I_d - I)$ diagrams, this wave was found to be irreversible. An attempt was made to explain the half-wave potentials and the differences between them with the structural (electronic) effects of substituents in the xanthene-phthaleine fundamental skeleton.

LITERATURE

1. Rusznák, I., Péter, F., Pályi, Gy.: Magyar Kém. Folyóirat **66,** 81 (1960).
2. Rusznák, I., Péter, F., Pályi, Gy.: Analitikai Közlemények **7,** 287 (1961).
3. Kolthoff, I. M., Lehmicke, D. J.: J. Amer. Chem. Soc. **70,** 1879 (1948).
4. Kolthoff, I. M., Lingane, J. J.: Polarography. (Interscience Publishers, New York) 1952. Vol. II. p. 725.
5. Delahay, P.: Bull. Soc. Chim. France **1948,** 348.
6. Berg, H.: Chem. Techn. (Berlin) **6,** 585 (1954).
7. Ramette, R. W., Sandell, E. B.: J. Amer. Chem. Soc. **78,** 4872 (1956).
8. Ramette, R. W., Blackburn, T. R.: J. Phys. Chem. **62,** 1601 (1958).
9. Heyrovsky, J., Ilkovic, D.: Coll. Czechoslov. Chem. Communs. **7,** 198 (1935).
10. Colour Index, Soc. of Dyers and Colourists, A. A. T. T. C. Bradford, Lowell, 1956. 2nd issue.
11. Zuman, P., D. Sc. Thesis, Czechoslovak Academy of Science. Prague, 1959.
12. Tirouflet, J.: Bull. Soc. Chim. France **1956,** 274.
13. Zuman, P.: Coll. Czechoslov. Chem. Communs. **25,** 3225 (1960).
14. Hammett, L. P.: Physical Organic Chemistry. (McGraw-Hill, New York) 1940. p. 186.
15. Iijima, T., Sekido, M.: J. Soc. Dyers and Col. **76,** 354 (1960).

Über die polarographische Untersuchung einiger Phthaleine, I.

Zusammenhang zwischen Struktur und Halbstufenpotentialen

F. PÉTER und GY. PÁLYI

Zusammenfassung. Die polarographische Reduktion von sechs verschiedenartig substituierten Xanthen-Phthaleinderivaten wurde in Britton-Robinsonscher Pufferlösung untersucht, die 22% Isopropanol und 78% Wasser enthielt. Im allgemeinen wurde nur eine Stufe beobachtet, die sich auf Grund des $E - \log I/(I_d - I)$-Diagrammes als irreversibel erwies. Es wurde versucht, die Halbstufenpotentiale und die Wirkung verschiedener, von der Xanthen-Phthalein-Grundstruktur abweichender Substituenten auf diese Potentiale (die Elektronenwirkungen) befriedigend zu erklären.

Полярографическое изучение отдельных фталеинов, I.

Взаимозависимость между строением и потенциалами полуступени

Ф. ПЕТЕР и ДЬ. ПАЛИ

Резюме. Авторы изучали полярографическое восстановление шести различно замещенных ксантен-фталеиновых производных в ослабляющем растворе Бриттон—Робинсона, содержащего 22% изопропанола и 78% воды. Вообще наблюдали только одну ступень, которая на основании диаграммы E-log $I/(I_d - I)$ оказывалась необратимой. Показана попытка соответствующего объяснения потенциалов полуступени и влияния (электронного влияния), оказанного отличающимися от основного строения ксантен-фталеина заместителями на эти потенциалы.

Dr. Ferenc Péter; Budapest VIII. Rákóczi út 27/b.
Gyula Pályi; Budapest XII. Meredek út 23.

ON THE POLAROGRAPHIC STUDY OF THE SYSTEM HYDROGEN PEROXIDE—OSMIUM TETROXIDE

K. FÜLÖP and L. J. CSÁNYI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, A. József University, Szeged)

Received July 2, 1962

It is well-known that osmium tetroxide is an excellent catalyst of several oxidation and reduction reactions. It can successfully be applied to accelerate the oxidation reaction of hydrogen peroxide and its derivatives. The mechanism of osmium tetroxide catalysis, however, in spite of its widespread application, is far from being clarified, therefore, it was attempted to obtain some informations on it by the polarographic study of the system H_2O_2—OsO_4.

Experimental

Substances: 0.01 *M* OsO_4 stock-solution was prepared by dissolving c. p. Schuchardt reagent in water, which was further diluted for the particular experiments. Hydrogen peroxide solutions were prepared from stabilisator-free Merck Perhydrol. Substances used as supporting electrode and buffers were all c. p. products.

Polarograms were recorded with Radiometer PO3 Type polarograph. A saturated calomel electrode served as reference electrode. The electrolytic connection was performed by agar-agar bridge prepared with 2% sodium nitrate solution. Measurements were taken at 25 ± 0.05°C, except as otherwise noted.

Experimental results

Measurements in non-buffered solutions

Preliminary experiments were made in 0.25 *M* potassium sulphate supporting electrolyte. Under these conditions, as shown us Fig. 1, at about —0.8 V the hydrogen peroxide wave on adding osmic acid to the solution was shifted forward and if the concentration is sufficient ($1.7 \cdot 10^{-4}$ *M*) only one step can be observed (at about —0.1 *V* further on referred to as wave II), the height of which is equal to the original hydrogen peroxide wave. It appears that this wave is less extended, *i. e.* irreversible, as the original one. On adding acid to the solution, besides wave II, at +0.23 V also another step (wave I) appears which is 6—8 times higher than the osmic acid wave found in the absence of hydrogen peroxide. Continuing the addition of acid, at the place of wave II, first a maximum develops which under p_H 3.5 disappears and the original hydrogen peroxide wave (wave III) reappears (Fig. 2). Increasing the

hydrogen ion concentration the height of wave I at first increases, then decreases (Table I).

According to the data of Table II, the height of wave II, at constant hydrogen peroxide concentration, changes according to a curve of saturation value.

In order to clear up the nature of wave I and II, the dependence was examined on mercury pressure (Table III). Accordingly, the height of wave

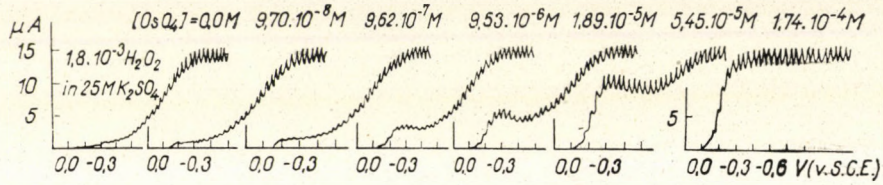


Fig. 1. Alterations of the H_2O_2-step as a function of the OsO_4 concentration in a supporting electrolyte of 0.25 *M* K_2SO_4

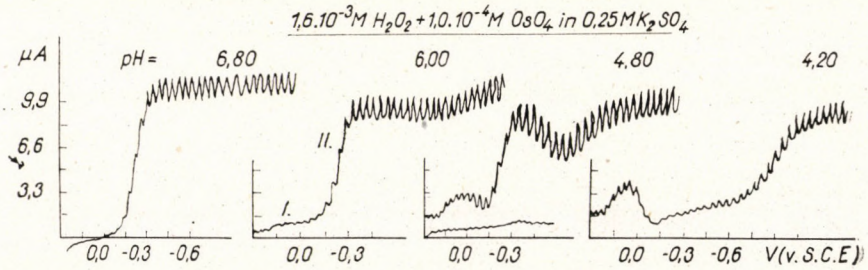


Fig. 2. Effect of p_H on the kinetic wave of OsO_4

Table I

Dependence of the first step on p_H

Supporting eletrolyte: 0.25 *M* K_2SO_4; $H_2O_2 = 1.55 \cdot 10^{-3}$ *M* ; $OsO_4 = 9.7 \cdot 10^{-5}$ *M*

p_H	i(mm)*	i(μA)*
3.50	17.0	2.64
3.83	19 0	2.94
4.20	21.0	3.26
4.80	17.5	2.72
6.00	6.5	1.01

* Current values measured at +0.075 V (against saturated calomel electrode).

Table II

Dependence of the height of step II on the concentration of osmic acid

Supporting electrolyte: 0.25 M K_2SO_4, $H_2O_2 = 1.96 \cdot 10^{-3}$ M

$OsO_4 \cdot 10^6$	i(mm)*	i(μA)*
0.00	50.50	13.12
0.097	3.50	0.91
0.96	5.50	1.43
9.53	12.5	3.25
18.90	20.5	5.33
28.0	29.0	7.54
37.0	34.5	8.84
54.5	40.5	10.52
87.5	45.0	11.70
174.0	51.0	13.26

* Current values measured at -0.2 V (against saturated calomel electrode).

I is practically independent of the height of the mercury reservoir, within the experimental error* while wave II proved to be typically of diffusion character.

Table III

Dependence of steps I and II on the height of the mercury reservoir

Supporting electrolyte: 0.25 M K_2SO_4, $H_2O_2 = 1.94 \cdot 10^{-3}$ M, $OsO_4 = 8.74 \cdot 10^{-5}$ M

h	h_{corr}	$h_{corr}^{1/2}$	i_I(mm)	i_{II}(mm)	$i_I/h_{corr}^{1/2} \times 10$	$i_{II}/h_{corr}^{1/2}$
68.7	66.7	8.18	7.0	50.0	8.56	6.11
55.0	53.0	7.30	5.5	44.5	7.54	6.10
42.8	40.8	6.41	5.0	40.0	7.80	6.22
34.5	32.5	5.72	5.0	36.5	8.70	6.38
29.0	27.0	5.21	4.5	33.5	8.60	6.42
68.7	66.7	8.18	6.2	51.0	7.58	6.24

If the supporting electrolyte is saturated with oxygen on the effect of osmium tetroxide we get a single wave at -0.10 V instead of the well-known two waves, which proved also in this case more reversible than the waves obtained in absence of osmium tetroxide.

* EDITOR'S NOTE. Our referees are of the opinion that this statement is not clearly supported by the given experimental data.

It must be emphasized that the break of the wave observed in neutral medium on the effect of an acid is a reversible process, neutralizing the acidic solution, the original wave II reappears. In the presence of alkali, however, the height of wave II rapidly decreases, since hydrogen peroxide decomposes in the presence of osmium tetroxide. The height of waves I and II increases, increasing the hydrogen peroxide concentration, while the raising of osmium tetroxide concentration only slightly influences the height of wave I.

Investigations in buffered solutions

Within 7.0—3.5 pH range two waves (waves I and III) can be observed. The height of wave II can sensitively be influenced by changing the hydrogen ion concentration. Since it can be assumed that the electrode reaction itself depends on the pH, the experiments were repeated in buffered solutions. To this end, 0.2 *M* acetate and phosphate buffer solutions were used. In accordance with the results of KOLTHOFF and PARRY [2] in acetate and phosphate buffers a maximum was observed at +0.25 V, the height of which increases with the increasing of hydrogen peroxide and osmic acid concentration, resp. (Table IV). The height of the maximum in the 10^{-7}—10^{-6} range is proportional to osmium tetroxide concentration (Table V).

Table IV

Dependence of the current maxima on the concentration of hydrogen peroxide and osmium tetroxide, respectively

Supporting electrolyte: 0.2 *M* acetate buffer, $p_H = 3.8$

P_{OsO_4}	pH_2O_2: 5	4	2.97	1.90	0.90
7	no maxima	no maxima	0.218 μA	2.18 μA	33.8 μA
6			0.655 ,,	5.45 ,,	28.9 ,,
5			1.75 ,,	20.7 ,,	38.2 ,,
4			5.55 ,,	34.9 ,,	77.3 ,,
3			cannot be estimated		

Supporting electrolyte: 0.2 *M* acetate buffer, $p_H = 4.4$; $OsO_4 = 9 \cdot 10^{-7}$ *M*.

pH_2O_2	*i*(mm)	*i*(μA)
2.162	7.58	4.58
1.575	22.9	13.85
1.346	37.5	22.62
1.133	61.5	37.2
0.906	87.8	53.1

Table V

Dependence of the kinetic current on the concentration of osmic acid

Supporting electrolyte: 0.2 M acetate buffer, $p_H = 4.00$, $H_2O_2 = 8.2 \cdot 10^{-2}$ M

OsO_4 $M \cdot 10^7$	$i(\mu A)$
1.00	0.55
1.96	1.12
3.84	2.20
5.67	3.10
7.42	4.25

The dependence of the height of maxima (at +0.25 V) on p_H is rather complicated. The p_H effect markedly depends on hydrogen peroxide and osmium tetroxide concentrations. From data of Table VI it can be established that the height of the maximum first increases, then decreases on the effect of increasing p_H. The case is even more complicated with phosphate buffer, since hydrogen peroxide itself yields a maximum at the mentioned voltage. Experiments showed that the current measured in the maximum in inversely proportional to the mercury pressure (Table VII).

Table VI

Dependence of the kinetic current on p_H

Supporting electrolyte: 0.2 M acetate buffer, $H_2O_2 = 2.19 \cdot 10^{-2}$ M, $OsO_4 = 2.27 \cdot 10^{-6}$ M

pH	$i(\mu A)$
3.92	12.1
4.44	20.5
5.01	16.4
5.59	19.1
5.8	16.6

$H_2O_2 = 3.71 \cdot 10^{-2}$

$OsO_4 = 7.70 \cdot 10^{-6}$ M

3.92	20.82
4.44	28.80
5.59	31.58
5.80	24.30

$H_2O_2 = 9.4 \cdot 10^{-3}$ M

$OsO_4 = 9.0 \cdot 10^{-7}$ M

p_H	$i(\mu A)$
4.00	2.06
4.58	2.20
4.80	1.84
5.18	1.34
5.50	0.97

Supporting electrolyte: 0.2 M phosphate buffer, $H_2O_2 = 3.71 \cdot 10^{-2}$ M, $OsO_4 = 7.70 \cdot 10^{-6}$ M

pH	$i_{corr}(\mu A)$	$i_{phosphate}(\mu A)$
5.80	26.8	14.4
6.15	25.8	8.43
7.32	0.0	7.94
8.12	0.0	7.15

Table VII

Dependence of the current maxima on the height of the mercury reservoir,

Supporting electrolyte: 0.2 M acetate buffer, $p_H = 4.40$, $H_2O_2 = 7.82 \cdot 10^{-3}$ M, $OsO_4 = 9.0 \cdot 10^{-7}$ M

h	$h_{corr.}$	$h^{1/2}_{corr.}$	t(sec)	$i(\mu A)$	$i/h^{1/2}_{corr.}$
66.9	64.9	8.05	2.86	1.58	3.98
56.9	54.9	7.42	3.58	1.85	5.05
57.0	55.0	7,42	3.52	1.87	5.11
47.0	45.0	6.73	4.35	1.97	5.95
37.1	35.1	5.89	5.55	2.17	7.47
30.0	28.0	5.25	6.83	2.34	9.05

The current maximum considerably increases raising the temperature. According to measurements (Table VIII) the energy of activation of the electrode reaction is 6.1 Kcal.

The polarographic behaviour of osmium tetroxide in slightly acidic and neutral media was also investigated. In neutral potassium sulphate supporting electrolyte two waves of almost identical height are obtained at +0.045 and +0.36 volts, resp. The first wave after adding a little acid to the solution is shifted to +0.3 V, while the second one remains unchanged (Fig. 3., curves *a* and *b)*.

In acetate buffer within pH 3.8 and 5 three waves can be observed at +0.23, −0.05 and −0.4 V. The first two waves are of the same height, while

Table VIII

Dependence of the kinetic current on temperature

Supporting electrolyte: 0.2 *M* acetate buffer, $p_H = 4.44$, $H_2O_2 = 1.3 \cdot 10^{-3}$ *M*, $OsO_4 = 9.52 \cdot 10^{-7}$ *M*.

T(°K)	$1/T \cdot 10^3$	$i(\mu A)$	log i
279.5	3.58	1.82	0.259
283.24	3.539	2.17	0.336
288.23	3.47	2.64	0.421
293.0	3.418	3.13	0.494
298.0	3.359	3.63	0.559
302.90	3.302	4.45	0.648

the third is only the half of the previous ones (Fig. 4). According to MEITES [3] the single waves can be ordered to the 8—6, 6—4 and 4—3 electron transfers of osmic acid.

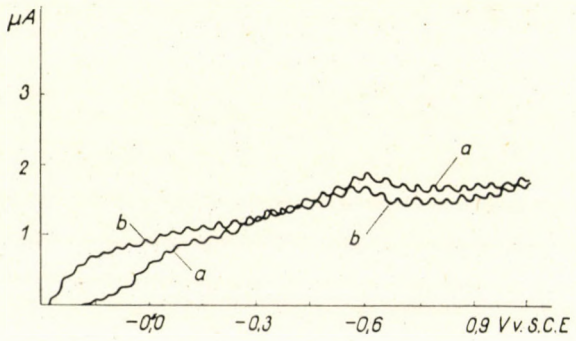


Fig. 3. Polarogram of $1.96 \cdot 10^{-4}$ *M* OsO_4 in a 0.25 *M* K_2SO_4 solution (curve *a* in a neutral medium, curve *b* in a medium acidified to p_H 3.5)

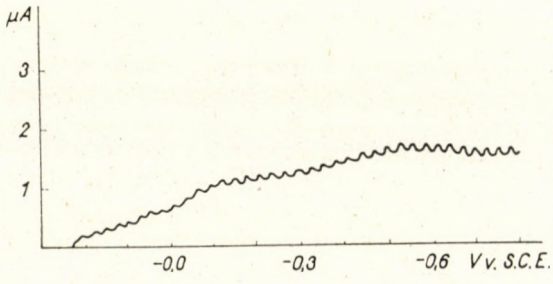


Fig. 4. Polarogram of $1.93 \cdot 10^{-4}$ *M* OSO_4 in a 0.2 *M* acetate buffer (p_H 5.4)

Discussion

In acidic medium both in buffered and unbuffered solutions on the effect of hydrogen peroxide the first wave of osmium tetroxide changes. This wave (the maximum in the presence of buffers) is of kinetic nature, the current is inversely proportional to the mercury pressure. Taking into consideration that the first wave of the osmic acid can be ordered with great probability to the Os(VIII)-Os(VI) electron transfers, the appearance of a kinetic current can be qualitatively interpreted as follows. On the surface of the electrode, Os(VIII) is reduced to Os(VI)-ions which are reoxidized by the present hydrogen peroxide instantaneously to Os(VIII). As osmium tetroxide, similarly to most of the transition metals, inclines to form polyacids, we can write:

$$OsO_4 + \text{acid} \longrightarrow [Os(VIII)]_n \quad (1)$$

$$[Os(VIII)]_n + 2n\,e \longrightarrow [Os(VI)]_n \quad (2)$$

$$[Os(VI)]_n + nH_2O_2 + 2nH^+ \longrightarrow [Os(VIII)]_n + 2n\,H_2O \quad (3)$$

The kinetic character of the current is supported by the experienced temperature dependence (4 per cent per deg.). The rate of reaction (4) is assumed to be instantaneous. This is in good agreement with the 6.10 kcal energy of activation found. It is impossible to draw an unequivocally clear conclusion from the complicated p_H dependence found. In any case, the fact that within 4—6 p_H range the decrease in the pH results in a current increase, supports the correctness of the assumption of a reaction (3). With a further decrease of the p_H the current drops greatly. The decrease perhaps can be so interpreted that in these acidic solutions osmium tetroxide is reduced in one step to Os(III) (See MEITES [3]), the reoxidation of which does not take place at all or only by a considerable lower rate. To further clearing up the p_H effect additional experiments are required.

The behaviour found in neutral and unbuffered media can be interpreted according to the results shown in Fig. 3. In neutral medium the first wave of osmium tetroxide occurs at —0.045 V. In the presence of hydrogen peroxide an enhanced wave is to be found at about the same potential (—0.10 V), but the well-known hydrogen peroxide wave disappears. The height of this wave depends equally on the concentrations of hydrogen peroxide and osmium tetroxide. It is characteristic, that this wave is less extended, *i.e.* less irreversible than the original hydrogen peroxide wave. The increase in the height of the osmium tetroxide wave on the effect of hydrogen peroxide may be ascribed to the reoxidation of Os(VI), formed on the surface of the electrode during the reduction of Os(VIII) by hydrogen peroxide. In other words the process outlined in equations (2) and (3) takes place in this case, too, with the difference

that in neutral solution osmium tetroxide must be taken in a depolymerized form. But, considering the slight displacement of the half-wave potential, it is more probable that osmium tetroxide forms peroxyosmic acid with hydrogen peroxide. In that case the current supply process may be written:

$$OsO_4 + H_2O_2 \rightleftharpoons OsO_4 \cdot H_2O_2 \qquad \text{very fast} \qquad (3)$$

$$OsO_4\,H_2O_2 + 2e \longrightarrow OsO_4 + 2OH^- \qquad (4)$$

This assumption is supported by the fact that, the wave-height is proportional to $h^{1/2}$, *i.e.* the diffusion of hydrogen peroxide to the electrode surface is the current determining factor. On adding a little acid, the almost reversible wave disappears, and instead of it a maximum forms at +0.25 V and the well-known hydrogen peroxide wave reappears. The place of maximum coincides with the first wave of osmium tetroxide in acidic solution. The fact that in neutral solution the wave is of diffusion character while that found in acidic medium is of kinetic character, points to the fact that the current supply processes change on the effect of the altering of the medium.

SUMMARY

The H_2O_2—OsO_4 system was studied by polarography. It was found that in neutral, unbuffered solution the reduction wave of hydrogen peroxide is shifted to —0.1 V on the effect of osmium tetroxide, which points to the formation of a peroxyosmic acid. In acidic and buffered solutions a maximum of kinetic character appears at +0.25 V due to the repeated oxidation of the product of electro-reduction of osmium tetroxide on the surface of the electrode.

LITERATURE

1. Csányi, L. J.: Acta Chim. Hung. **21,** 35 (1959).
2. Kolthoff, I. M., Parry, E. P.: Anal. Chem. **25,** 188 (1953).
3. Meites, J.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 4631 (1957).

Polarographische Studien über das H_2O_2 — OsO_4 System

K. FÜLÖP und L. J. CSÁNYI

Zusammenfassung. Bei der polarographischen Untersuchung des H_2O_2—OsO_4 Systems wurde festgestellt, daß sich die Reduktionswelle des Wasserstoffperoxids in einem neutrale-[4] ungepufferten System auf Einwirkung von Osmiumtetroxid nach —0,1 V verschiebt. An nehmbar hängt dies mit der Bildung von Peroxyosmiumsäure zusammen. In einem sauren Medium meldet sich bei +0,25 V ein Maximum kinetischer Natur. Dies ist jenem Vorgang zuzuschreiben, nach welchem das Produkt der Elektroreduktion des Osmiumtetroxids [Os(VI)] auf der Oberfläche der Elektrode auf Einwirkung des anwesenden Wasserstoffperoxids wiederholt zu Osmiumsäure oxydiert wird.

О полярографическом изучении системы $H_2O_2 — OsO_4$

К. ФЮЛЕП и Л. ЧАНИ

Резюме. Авторы изучали систему $H_2O_2 — O_sO_4$ при помощи полярографа и установили, что в нейтральной незабуферированной системе под влиянием четырехокиси осмия восстановительная волна перекиси водорода сдвигается к —0,1 V, что вероятно связано с образованием перекисной осмиевой кислоты. В кислотной среде при +0,25 V появляется максимум кинетического характера вследствие того, что продукт (OsVI) электровосстановления четырехокиси осмия на поверхности электрода снова окисляется в осмиевую кислоту под действием присутствующей перекиси водорода.

Miss Klára FÜLÖP
Dr. László J. CSÁNYI
Szeged, Beloiannisz tér 7.

WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF ELEKTRODENVORGÄNGE, XIV.*

BERECHNUNG DER ELEKTRODENPOTENTIALÄNDERUNG, DIE DURCH WECHSELSTROM, INFOLGE ÄNDERUNG DER DOPPELSCHICHTKAPAZITÄT VERURSACHT WIRD

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY und Frau E. MÉSZÁROS

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Forschungsgruppe für Elektrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 19. September 1962

In früheren Untersuchungen [1—5] wurde festgestellt, daß, dem elektrolysierenden Gleichstrom überlagerter Wechselstrom das Elektrodenpotential verändert, wenn die Polarisierbarkeit der Elektrode asymmetrisch ist, d.h. wenn die Polarisierbarkeit von gegebenem Elektrodenpotential ausgehend in Richtung positiver und negativer Potentiale verschieden ist. Diese Potentialänderung ist eine Folge dessen, daß die, durch den Wechselstrom verursachten, periodischen Potentialschwankungen in positiver und negativer Richtung ungleich sind, so daß sich das Zeitmittel des Elektrodenpotentials verschiebt. Die, durch den Wechselstrom verursachte Potentialänderung wurde für den Fall, in dem die Polarisationskurve mittels der Tafelschen Gleichung beschrieben werden kann (d. h. daß sich das Potential linear mit dem Logarithmus der Stromstärke ändert) und die Kapazität der Elektrodendoppelschicht konstant (unabhängig vom Potential) ist, berechnet [6—7]. Der abgeleitete Zusammenhang beschreibt die, an Hg- und Pt-Elektroden auftretenden Überspannungsänderungen befriedigend [4].

Vom bisherigen ausgehend erscheint es angebracht, die, durch den Wechselstrom verursachten Potentialänderungen auch für den Fall zu berechnen, in dem sich das Potential mit der Stromintensität linear ändert und die Kapazität der Doppelschicht, die sich an der Oberfläche der Elektrode ausbildet, konstant ist, bzw. daß die Polarisationskurve linear ist und sich die Kapazität der Doppelschicht linear mit dem Potential ändert.

1. Potentialänderung bei linearer Polarisationskurve und konstanter Kapazität

Das Verhalten der Elektrode läßt sich durch die Ersatzschaltung der Abb. 1 wiedergeben: C stellt die (nach Voraussetzung vom Elektrodenpotential und von der Frequenz des Wechselstromes unabhängige) Kapazität der Elektrodendoppelschicht, R den, dem Elektrodenvorgang entsprechenden

* Mitteilung XIII: Acta Chim. Hung. **37**, 405 (1963).

(voraussetzungsgemäß ebenfalls vom Elektrodenpotential und von der Frequenz des Wechselstromes unabhängigen) Widerstand dar.

Dieser Ersatzschaltung gemäß zerfällt die Gesamtstromstärke (i) in zwei Teile: der eine Teil verändert die Ladung des Doppelschichtkondensators C, der andere verursacht den, durch den Widerstand R veranschaulichten Elektrodenvorgang.

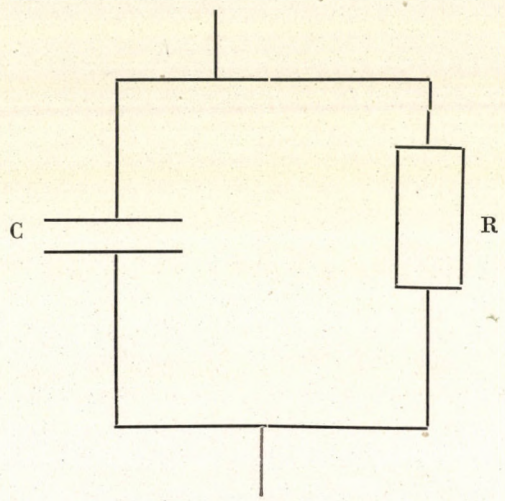


Abb. 1

Am Widerstand R tritt ein, der Überspannung (η) entsprechender Spannungsabfall auf, der linear von der durchfließenden Stromstärke i_β abhängt; wir erhalten also einen Zusammenhang der Art

$$\eta = a + bi_R \tag{1}$$

wo a und b Konstanten sind.

Zugleich ist der Momentanwert des Kondensatorstromes (i_C)

$$i_C = C\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

wo t die Zeit ist.

Die gesamte Stärke des Stromes, der durch die Elektrode fließt, ist die Summe aus der Stärke des Gleich- ($i_=$) und Wechselstromes

$$i = i_= + i_m \sin \omega t \tag{3}$$

wo i_m der Spitzenwert und ω die Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$, wo f die Frequenz) des Wechselstromes ist. Außerdem gilt zu jedem Zeitpunkt folgender Zusammenhang:

$$i = i_C + i_R \tag{4}$$

i_R aus (1) ausgedrückt gibt

$$i_R = \frac{\eta - a}{b} \tag{5}$$

Indem wir dies, sowie (2) und (3) in (4) einsetzen, erhalten wir

$$i_{=} + i_m \sin \omega t = C \frac{d\eta}{dt} + \frac{\eta - a}{b}, \tag{6}$$

bzw. umgeordnet

$$\frac{d\eta}{dt} + \frac{\eta}{Cb} = \frac{1}{C}\left[i_{=} + \frac{a}{b} + i_m \sin \omega t\right] \tag{7}$$

Zur Lösung dieser inhomogenen, linearen Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten suchen wir vorerst die Lösung der homogenen Differenzialgleichung

$$\frac{d\eta}{dt} + \frac{\eta}{Cb} = 0. \tag{8}$$

Durch Umformung erhalten wir

$$\frac{\frac{d\eta}{dt}}{\eta} = -\frac{1}{Cb} \tag{9}$$

mit der Lösung

$$\ln \eta = -\frac{1}{Cb} t + K \tag{10}$$

d. h.

$$\eta = e^{-\frac{1}{Cb}t + K} = K_1 e^{-\frac{1}{Cb}t} \tag{11}$$

wo K und K_1 Konstanten sind.

Hiernach suchen wir eine partikuläre Lösung von Gleichung (7) mit Hilfe des Ansatzes

$$\eta = A + B_1 \sin \omega t + B_2 \cos \omega t \tag{12}$$

wo A, B_1 und B_2 Konstanten sind. Durch Differenzieren von (12) erhalten wir

$$\frac{d\eta}{dt} = B_1 \omega \cos \omega t - B_2 \omega \sin \omega t. \tag{13}$$

Gleichungen (12) und (13) müssen Gleichung (7) befriedigen:

$$\frac{1}{Cb} A + \left(\frac{B_1}{Cb} - B_2 \omega\right) \sin \omega t + \left(\frac{B_2}{Cb} + B_1 \omega\right) \cos \omega t =$$

$$= \frac{1}{C}\left[i_{=} + \frac{a}{b} + i_m \sin \omega t\right] \tag{14}$$

Aus dieser Gleichung lassen sich die Konstanten durch Vergleich der Koeffizienten bestimmen:

$$\frac{1}{Cb} A = \frac{1}{C}\left(i_{=} + \frac{a}{b}\right) \tag{15}$$

woraus

$$A = b i_{=} + a \tag{16}$$

und

$$\frac{B_1}{Cb} - B_2 \omega = \frac{1}{C} i_m \tag{17}$$

$$\frac{B_2}{Cb} + B_1 \omega = 0 \tag{18}$$

Aus (18) ist

$$B_1 = -\frac{B_2}{Cb\,\omega} \tag{19}$$

und durch Einsetzen in (17) erhalten wir

$$-B_2 = \left(\frac{1}{C^2 b^2 \omega} + \omega\right) = \frac{1}{C} i_m \tag{20}$$

woraus

$$B_2 = -\frac{\frac{i_m}{C}}{\frac{1}{C^2 b^2 \omega} + \omega} = \frac{Cb^2 \omega\, i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \tag{21}$$

Dies gibt in (19) eingesetzt:

$$B_1 = \frac{b\, i_m}{\omega^2 C^2 b^2 + 1} \tag{22}$$

Hiermit sind also die Konstanten A, B_1 und B_2 bestimmt.

Die Lösung von Gleichungen des Typs der Gleichung (7) ist die Summe aus der allgemeinen Lösung der homogenen Gleichung und einer partikulären Lösung der inhomogenen Gleichung. Hiernach wird unter Verwendung

von (11), (12), (16), (21) und (22):

$$\eta = K_1 e^{-\frac{1}{Co}t} + b\, i_{=} + a + \frac{b\, i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \sin \omega t - \frac{Cb^2\, \omega i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \cos \omega t \qquad (23)$$

Die Bestimmung der Konstante K_1 erübrigt sich, da das erste Glied der rechten Seite mit den sehr kurz andauernden transienten Erscheinungen zusammenhängt, die beim Einschalten der (Gleich- und Wechsel-)Ströme auftreten. Bei der Untersuchung des eingeschwungenen Zustandes vernachlässigen wir dies, da $\frac{1}{Cb} > 0$, so daß für $t \to \infty$ $K_1 e^{-\frac{1}{Cb}t} \to 0$ wird.

Demnach ist die Gleichung des Dauerzustandes

$$\eta = b\, i_{=} + a + \frac{b\, i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \sin \omega t - \frac{Cb^2\, \omega i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \cos \omega t \qquad (24)$$

Diese Gleichung beschreibt die periodische, zeitliche Schwankung der Überspannung. Hieraus erhalten wir das Zeitmittel ($\bar{\eta}_{\sim}$) der Überspannung, indem wir η über die Periodendauer T integrieren und mit der Periodendauer dividieren:

$$\bar{\eta}_{\sim} = \frac{1}{T} \int_0^T \eta\, dt \qquad (25)$$

Das zweite und dritte Glied der rechten Seite der Gleichung (24) verschwindet bei der Integration, so daß

$$\bar{\eta}_{\sim} = bi_{=} + a = \eta \qquad (26)$$

d. h. der Wechselstrom verursacht im Zeitmittel keine Überspannungsänderung an der Elektrode.

2. Potentialänderung bei linearer Polarisationskurve und mit dem Potential linear veränderlicher Kapazität

Das Verhalten der Elektrode kann auch in diesem Fall durch die Ersatzschaltung der Abb. 1 beschrieben werden: R ist der Widerstand, der den (vom Elektrodenpotential und von der Frequenz des Wechselstromes unabhängigen) Elektrodenvorgang darstellt, C die potentialabhängige, aber frequenzunabhängige Kapazität der Doppelschicht der Elektrode.

Wenn die Kapazität linear vom Elektrodenpotential (von der Überspannung) abhängt, kann sie durch eine Gleichung der Form

$$C = C_0 (1 + a\eta) \qquad (27)$$

beschrieben werden, wo C_0 und a Konstanten sind.

Die augenblickliche Intensität des Ladestromes ist

$$i_C = \frac{dQ}{dt} \tag{28}$$

wo dQ die Änderung der Ladung des Kondensators bedeutet. In unserem Fall hängt die Ladung des Kondensators von zwei Faktoren, der Überspannung und der — auch selbst von der Überspannung abhängigen — Kapazität des Kondensators ab:

$$Q = f\{\eta(t)\, C[\eta(t)]\} \tag{29}$$

Stellen wir hieraus unter Verwendung von (28) den vollständigen Differentialquotienten her

$$i_C = \frac{dQ}{dt} = \frac{\partial f}{\partial \eta}\frac{d\eta}{dt} + \frac{\partial f}{\partial C}\frac{\partial C}{\partial \eta}\frac{d\eta}{dt} \tag{30}$$

Hieraus wird, unter Verwendung von (29) und (27)

$$\begin{aligned} i_C &= C\frac{d\eta}{dt} + \eta C_0\, \alpha \frac{d\eta}{dt} = (C + \eta\, C_0\, \alpha)\frac{d\eta}{dt} = \\ &= [C_0(1 + \alpha\eta) + \eta C_0\, \alpha]\frac{d\eta}{dt} = \\ &= C_0(1 + 2\alpha\eta)\frac{d\eta}{dt} \end{aligned} \tag{31}$$

Unter Verwendung der, auch hier gültigen Gleichungen (1), (3) und (4) sowie Gleichung (31):

$$i_= + i_m \sin \omega t = \frac{\eta - a}{b} + C_0(1 + 2\alpha\eta)\frac{d\eta}{dt} \tag{32}$$

Durch Einführung der Bezeichnungen

$$A\frac{d\eta}{dt} = \eta' \text{ und } \frac{a}{b} + i_= + i_m \sin \omega t = A_1$$

wird (32) zu

$$A_1 = C_0(1 + 2\alpha\eta)\,\eta' + \frac{\eta}{b} = C_0\,\eta' + 2\alpha\eta\,\eta' + \frac{\eta}{b} \tag{33}$$

Hieraus ist

$$\eta = \frac{A_1 - C_0\eta'}{2C_0\,a\eta' + \dfrac{1}{b}} \tag{34}$$

Die Überspannung ändert sich nach dem Abklingen des Einschaltvorganges periodisch, kann also durch eine Fourier-Reihe der Art

$$\eta = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \{-a_n \cos n\,\omega t + b_n \sin n\,\omega t\} \tag{35}$$

beschrieben werden. Hieraus wird

$$\eta' = \sum_{n=1}^{\infty} \{a_n\, n\,\omega \sin n\,\omega t + b_n\, n\omega \cos n\,\omega t\} \tag{36}$$

Indem wir dies in (34) einsetzen, erhalten wir

$$\eta = \frac{A_1 - C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \{-a_n\, n\omega \sin n\,\omega t + b_n\, n\omega \cos n\,\omega t\}}{\dfrac{1}{b} + 2\,C_0\,a \sum_{n=1}^{\infty} \{-a_n\, n\omega \sin n\,\omega t + b_n\, n\omega \cos n\,\omega t\}} \tag{37}$$

Nach Einsetzen des Wertes von A_1 und unter Verwendung des Zeichens $\sum\{\ldots\}$ für die Summation formen wir um

$$n = -\frac{1}{2\,a} \frac{-\left(\dfrac{a}{b} + i_{=} + i_m \sin \omega t\right) + C_0 \sum\{\ldots\} + \dfrac{1}{2\,a\,b} - \dfrac{1}{2\,a\,b}}{\dfrac{1}{2\,a\,b} + C_0 \sum\{\ldots\}} =$$

$$= -\frac{1}{2\,a}\left[1 - \frac{\dfrac{a}{b} + i_{=} + \dfrac{1}{2\,a\,b} + i_m \sin \omega t}{\dfrac{1}{2\,a\,b} + C_0 \sum\{\ldots\}}\right] =$$

$$= -\frac{1}{2\,a} + \frac{a + b\,i_{=} + \dfrac{1}{2\,a} + b\,i_m \sin \omega t}{1 + 2\,a\,b\,C_0 \sum\{\ldots\}} =$$

$$= -\frac{1}{2\,a} + \frac{a + b(i_{=} + i_m \sin \omega t) + \dfrac{1}{2\,a}}{1 + 2\,a\,b\,C_0 \sum\{\ldots\}}$$

$$= -\frac{1}{2a} + \left[a + b(i_{=} + i_m \sin \omega t) + \frac{1}{2\,a}\right] \frac{1}{1 + 2\,ab\,C_0 \sum\{\ldots\}} \tag{38}$$

Da die Kapazität der Metalle je Flächeneinheit von der Größenordnung 10^{-5} F ist, kann man für nicht allzu große Werte von ω

$$|\, 2ab\, C_0 \sum \{\ldots\} \,| < 1$$

annehmen. Daher kann am Bruch auf der rechten Seite der Gleichung (38) die für den Ausdruck $\frac{1}{1+x}$ im Falle von $|\, x \,| < 1$ gültige Reihenentwicklung

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 \pm \ldots$$

ausgeführt werden:

$$\eta = -\frac{1}{2a} + \left[a + b(i_= + i_m \sin \omega t) + \frac{1}{2a}\right] \cdot$$

$$\cdot [1 - 2ab\, C_0 \sum \{\ldots\} + (2ab\, C_0 \sum \{\ldots\})^2 - \ldots] =$$

$$= a + b(i_= + i_m \sin \omega t) + \left[a + b(i_= + i_m \sin \omega t) + \frac{1}{2a}\right] \cdot$$

$$\cdot [-2ab\, C_0 \sum \{\ldots\} + (2ab\, C_0 \sum \{\ldots\})^2 - \ldots] \qquad (39)$$

Das Zeitmittel der Überspannung erhalten wir ähnlich, wie bei (25):

$$\bar{\eta}_\sim = \frac{1}{T}\int_0^T \eta\, dt = a + b\, i_= + \frac{1}{T}\int_0^T b\, i_m \sin \omega t + \left[a + b(i_= + i_m \sin \omega t) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2a}\right] \cdot [-2ab\, C_0 \sum \{\ldots\} + (2ab\, C_0 \sum \{\ldots\})^2 - \ldots]\, dt \qquad (40)$$

Aus diesem Ausdruck geht hervor, daß $\bar{\eta}_\sim$ von der, bei reiner Gleichstromelektrolyse beobachteten Überspannung $\eta = a + bi_=$ abweicht, da bei der Integration der Wert der Glieder, die paarige Potenzen von $\sin n\omega t$ und $\cos n\omega t$ enthalten, von 0 verschieden wird. Demzufolge ändert sich das Zeitmittel der Überspannung an der Elektrode mit potentialabhängiger Kapazität auch im Falle einer linearen Polarisationskurve, wenn dem polarisierenden Gleichstrom Wechselstrom überlagert wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde auf Grund einer mathematischen Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Polarisationspotential und Stromstärke festgestellt, daß, dem elektrolysierenden Gleichstrom überlagerter Wechselstrom im Falle einer linearen Polarisationskurve und konstanten (potentialunabhängigen) Kapazität keine Potentialänderung verursacht, während im Falle einer linearen Polarisationskurve und einer, vom Potential linear abhängigen Kapazität eine Überspannungsänderung auftritt.

LITERATUR

1. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 244 (1961); Acta Chim. Hung. **30,** 29 (1962).
2. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 384 (1961); Acta Chim. Hung. **31,** 407 (1962).
3. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R., VAJASDY, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 512 (1961); Acta Chim. Hung. **34,** 301 (1962).
4. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **68,** 185 (1962); Acta Chim. Hung. **37,** 53 (1963).
5. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **68,** 373 (1962); Acta Chim. Hung. **37,** 251 (1963).
6. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., HORÁNYI, GY., VAJASDY, I., MÉSZÁROS, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 378 (1961); Acta Chim. Hung. **30,** 431 (1962).
7. ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., VAJASDY, I., HORÁNYI, GY., MÉSZÁROS, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **67,** 446 (1961); Acta Chim. Hung. **32,** 363 (1962).

Effect of Sinusoidal Current on Electrode Processes, XIV.

Calculation of Changes of Electrode Potential Due to Capacitance Changes of the Double Layer on the Effect of a Superposed Alternating Current

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY and Mrs. E. MÉSZÁROS

Summary. It was proved by the mathematical investigation of the correlation between polarisation potential and current intensity that on superposing an alternating current on the electrolysing direct current, no potential changes occur when the polarisation curve is linear and the capacitance is constant (independent of the potential), while changes are observed in the overpotential value when the polarisation curve is linear and the capacitance alters linearly with the potential.

Действие синусоидального тока на электродные процессы, XIV.

Расчет изменения электродного потенциала вследствие изменения емкости двойного слоя, вызванного переменным током

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, Й. ДЕВАИ и Л. МЕСАРОШ

Резюме. На основе математического анализа зависимости между поляризационным потенциалом и силой тока было показано, что наложенный, на постоянный электролизующий ток переменный ток, в случае линейной кривой поляризации и постоянной (независимой от потенциала) емкости, не вызывает изменения потенциала. В случае же линейной кривой поляризации и линейной зависимости емкости от потенциала возникает изменение перенапряжения.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Dr. József DÉVAY
Frau E. MÉSZÁROS
Budapest VIII. Puskin u. 11—13

HOMOGENEOUS LIQUID PHASE ACTIVATORS OF THE H_2 MOLECULE, I.

LIQUID PHASE REDUCTION OF SILVER IONS BY GASEOUS HYDROGEN

F. NAGY and L. SIMÁNDI

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received October 18, 1962

Analogy between the mechanism of homogeneous and heterogeneous activation of hydrogen

A certain likeness appears between the homogeneous (Ag^+, Cu^+, Cu^{2+} Pd^{2+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}) and heterogeneous (Co, Ni, Ru, Pd, Pt) activators of hydrogen as already pointed out by HALPERN [1]. Knowledge of the kinetics and mechanism of homogeneous catalytic hydrogenation, therefore, can furnish valuable information concerning the mode of action of hydrogenating contact catalysts.

HALPERN and coworkers have investigated the catalytic activity of several ions with respect to homogeneous, liquid-phase hydrogenation. They found activity with the ions Cu^+, Cu^{2+}, Ag^+ and Hg_2^{2+}. No activity was noticed with Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Tl^{3+} and Ce^{4+} ions. The MnO_4^- ion showed no catalytic activity but could be reduced by H_2 in the liquid phase. The analogy between catalytically active ions and hydrogenating contact catalysts has already been demonstrated by HALPERN. The resemblance lies in the first place in electronic structure and electron affinity. The identity of electronic structure is demonstrated by HALPERN in the following scheme:

Table I

Metal ion	Cu^{2+}	Cu^+	Pd^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}
Configuration of the outer electron shell	$3d^9$	$3d^{10}$	$4d^8$	$4d^{10}$	$5d^{10}$
Isoelectronic metal	Co	Ni	Ru	Pd	Pt

Besides the analogy of electronic structure, the following resemblance between homogeneous and heterogeneous activators of hydrogen can be established. In the case of metal catalysts, the metal is known to act as an electron acceptor in the course of the adsorption of the hydrogen molecule. The criteria of such adsorption are according to DOWDEN [2], *a)* a large work function, *b)* a great density of electron terms at the Fermi level, *c)* a large,

positive gradient of the density of electron terms. These conditions are above all fulfilled by the transition metals, that show a parallelism between the per cent *d* character and hydrogenating activity [3, 4]. In the case of ions, criteria similar to those of DOWDEN can be established for complex formation. As a matter of fact, the ions which readily form complexes are positively charged (criterion *a)* of DOWDEN), are able to form new electron orbitals through hybridization (of *d*, *s* and *p* orbitals) with little change in energy (criterion *b)* of DOWDEN). It is therefore to be expected that ions showing hydrogenating activity, should also be inclined towards complex formation. This is born out by the findings of HALPERN, as all the ions showing catalytic activity readily form complexes. This, however, does not mean that all complex-forming ions are catalytically active as well. Among the ions found by HALPERN to be catalytically inactive, Al^{3+} and Cr^{3+} for example, are able to form complexes.

A further interesting regularity can be observed on comparing the normal oxidation potentials of the ions found to be catalytically active or inactive. All catalytically active ions have positive oxidation potentials with respect to hydrogen (by the European Sign Convention). This regularity appears self-evident, if we assume that the catalytically active ions exert their activity by first being reduced by hydrogen to a lower valency state which thereon reduces the substrate. In this case the first step is

$$2\,Me^{k+} + H_2 \rightarrow 2\,Me^{(k-1)+} + 2\,H^+ \qquad (1)$$

which is possible thermodynamically only if the free energy change is negative. This requirement, however, is equivalent to the above statement about the oxidation potential. In this connection the behaviour of the MnO_4^- ion too is comprehensible, which can be itself reduced but — according to HALPERN — does not catalyze the reduction of other oxidation—reduction couples. On reduction of permanganate MnO_2 is formed, which only reduces systems of a higher oxidation potential, than its own. The normal potential of the process $Cr^{3+} \rightarrow$ $\rightarrow Cr_2O_7^{2-}$ is $+1.195$ V whereas that of $MnO_2 \rightarrow MnO_4^-$ is $+1.680$ V, so that no catalytic activity of MnO_4^- on the reduction of $Cr_2O_7^{2-}$ is to be expected. This mechanism is also supported by our observation that silver, freshly precipitated by hydrogen, quickly reduces dichromate solution. The assumption that catalysis goes via the reduced state of the catalyst is also born out by the kinetic experience that the rate of reduction does not depend on substrate concentration. The relation between standard oxidation potential and catalytic activity is shown by table II, which contains the rate constant of the reactions catalyzed by particular ions and the standard oxidation potentials of these ions.

As it may be seen from table II, the rate constant of the catalytic reaction increases with the rise of oxidation potential.

Table II

$t = 25.0°$ C

Ion	Rate equation	k	Oxidation potential	Half cell reaction determining potential
MnO_4^-	$k[MnO_4^-]\,[H_2]$	$8.5 \cdot 10^{-2}$	1.680	$MnO_2 + 2\,H_2O = MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e$
Hg^{2+}	$k[Hg^{2+}]\,[H_2]$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.852	$Hg = Hg^{2+} + 2\,e$
Ag^+	$k[Ag^+]^2\,[H_2]$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.800	$Ag = Ag^+ + e$
Hg_2^{2+}	$k[Hg_2^{2+}]\,[H_2]$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.798	$2\,Hg = Hg_2^{2+} + 2\,e$
Cu^{2+}	$k[Cu^{2+}]\,[H_2]$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.346	$Cu = Cu^{2+} + 2\,e$

On the basis of these relations it can be stated therefore, that only those ions are catalytically active with respect to hydrogenation, which have standard oxidation potentials more positive than that of hydrogen and that catalytic activity increases with oxidation potential. The positive oxidation potential too, however, is only a necessary but not a sufficient condition for catalytic activity and it cannot be said that the inactive ions are all negative; inactive ions like Fe^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$ etc. show an oxidation potential far more positive, than that of hydrogen.

Thus, a number of analogies between homogeneous and heterogeneous activators of hydrogen can be demonstrated. It is to be expected therefore that the catalytic process $^1/_2\,H_2 \rightarrow H^+$ undergoes the same steps both on homogeneous and on heterogeneous catalysts. The catalytic hydrogenation activity of the Ag^+ ion has been most thoroughly investigated so we shall try to demonstrate the analogous hydrogenation mechanism for this example.

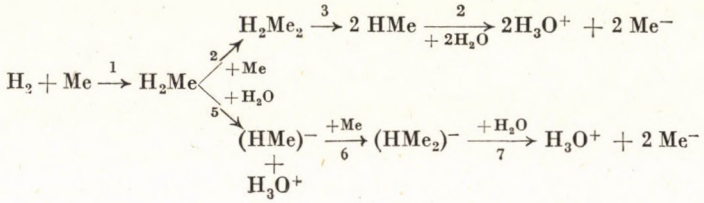
In electrochemistry the reaction steps occurring on different hydrogen electrodes have been studied in great detail. It has been ascertained that the process $H_2 \rightleftarrows 2\,H^+$ on Pt-, Pd- and Ni-electrodes involves the following steps:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad 2\,(H)_a \xrightarrow{C} 2\,H^+ + 2e \\ H_2 \xrightarrow{A} (H_2)_a \begin{array}{l} \xrightarrow{B} \\ \xrightarrow{-e} \\ \xrightarrow{D} \end{array} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad (H_2^+)_a \xrightarrow[E]{-H^+} (H)_a \xrightarrow{F} H^+ + e \end{array} \qquad (2)$$

where process A is the diffusion to and adsorption on the electrode of dissolved hydrogen, B the dissociation of adsorbed molecules, C the electrochemical oxidation of atomic hydrogen and dissociation of H^+ ions from the electrode surface, D the electrochemical oxidation or polarization of the hydrogen molecules, E the dissociation of H_2^+ ions formed on the electrode surface into H^+ ions and adsorbed atomic hydrogen and F the electrochemical oxidation

of adsorbed hydrogen atoms and dissociation of H^+ ions from the electrode (the individual steps are of course reversible). The different theories of hydrogen overvoltage essentially differ only in which of the above steps is taken as rate determining. Thus adsorption and diffusion theory regards step *A*, recombination theory step *B*, the Erdey-Grúz—Volmer theory step *C* and the Horiuti—Polányi theory step *E* as rate determining. This electrochemical scheme does not look upon the electrode as a catalyst although from the experience gained from overvoltage measurements, catalytic activity must be reckoned with, and this usually is done by stating the dependence of overvoltage on the composition and the state of the electrode.

Regarding the oxidation of hydrogen (or reduction of H^+) in aqueous solutions on the surface of an electrode as a catalytic process, the following scheme can be constructed:



(3)

where Me designs an active site on the catalyst (electrode) surface.

The individual steps are as follows:

1. As already mentioned, on adsorption (chemisorption) the catalyst attracts the electrons of the molecule which results in the adsorptive force. In this step, which corresponds to single point adsorption of the hydrogen molecule, the pair of electrons of the hydrogen molecule for the reasons mentioned reacts with an active site of the catalyst.

2. Because of the electron attracting activity of the catalyst the adsorbed hydrogen molecule reacts with another active site and two-point adsorption of hydrogen results.

3. The common electron orbital of the hydrogen molecule adsorbed on two sites, disintegrates and adsorbed hydrogen atoms are formed.

4. The adsorbed hydrogen atom is polarized by the electron attracting activity of the catalyst in such a way that there appears a surplus positive charge on the hydrogen atom. The solvent acting as a base (proton acceptor) detaches an H^+ from the polarized $\overset{(+)}{H}—\overset{(-)}{Me}$, *i.e.* because of the electron affinity of the catalyst and the basic porperties of water, the adsorbed hydrogen atom, the complex H—Me, dissociates as an acid.

5. As a consequence of the electron affinity of the catalyst, the hydrogen molecule adsorbed on a single site is also polarized, $\overset{(+)}{H}—H—\overset{(-)}{Me}$, and the water as a base extracts from this complex a proton, *i.e.* the adsorbed hydrogen

molecule too is capable of dissociation as an acid because of the electron affinity of the catalyst and the basicity of the solvent.

6. The resulting $(H-Me)^-$ because of its negative charge cannot, through the electron-affinity of the catalyst, undergo further polarisation resulting in a positive charge on the hydrogen atom. But the electron density of the complex is great enough to react with another active site of the catalyst of suitable electron affinity to give the complex $(HMe_2)^-$.

7. In the complex $(HMe_2)^-$ there appears only $^1/_2$ surplus negative charge per catalyst atom, which is not sufficient to prevent the action of the electron affinity of the catalyst and the basic properties of the solvent (in the polarization of the complex H—Me too there is $^1/_2$ surplus electron on the catalyst atom) and consequently the complex $(HMe_2)^-$ dissociates as an acid.

The schemes (2) and (3) are virtually identical, with the only difference that the latter details the individual steps of the electrolytic oxidation of H_2 (reduction of H^+) from a catalytic viewpoint.

If the mechanism of action of homogeneous and heterogeneous hydrogenating catalysts is similar, the reduction in aqueous phase of e.g. Ag^+ ions involves steps analogous with those of scheme (3):

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad (H_2Ag_2)^{2+} \xrightarrow{3'} 2(HAg)^+ \xrightarrow[+2H_2O]{4'} 2\,H_3O^+ + 2\,Ag^\circ \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \nearrow^{2'}_{+Ag^+} \\ H_2 + Ag^+ \xrightarrow{1'} (H_2Ag)^+ \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \searrow^{+H_2O}_{;\,'} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad (HAg) + H_3O^+ \xrightarrow[6']{+Ag^+} (HAg_2)^+ \xrightarrow[7']{H_2O} H_3O^+ + 2\,Ag^\circ \end{array} \tag{4}$$

The individual steps are identical with those of scheme (3) the only difference being that the role of active sites Me of the catalyst is taken over by Ag^+.

Reduction of Ag^+ ions

Of the ions which can be used as hydrogenating catalysts in aqueous solutions the catalytic activity of silver ions has been most thoroughly investigated (WEBSTER and HALPERN [5]). It has been stated that the rate of reduction (w) of $Cr_2O_7^{2-}$ and Ce^{4+} ions in acid aqueous solutions by hydrogen gas in the presence of Ag^+ ions as catalyst can be described by the following equation

$$w = k[Ag^+]^2\,[H_2] + \frac{k_1\,[Ag^+]^2\,[H_2]}{\dfrac{k_{-1}}{k_2}\,[H^+] + [Ag^+]} \tag{5}$$

Measurements were carried out in aqueous perchloric acid solution with various pressures of hydrogen, concentrations of silver ions and temperatures. The rate of reduction was determined by taking samples of the solution at intervals and measuring the concentration of dichromate or Ce^{4+} ions, respectively. For the calculation of the constants k, k_1 and k_{-1}/k_2 of equ. (5) a method by iteration was worked out. The method is founded on the fact that at lower temperatures and higher silver ion concentrations the second term of equation (5) is negligible compared with the first, so that an approximate value and its dependence on temperature can be determined. At higher temperatures and

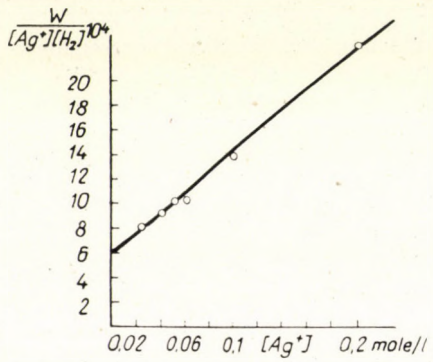


Fig. 1

lower silver ion concentrations on the other hand the rate is largely determined by the second term of equ. (5). From measurements carried out at different temperatures, silver and hydrogen ion concentrations approximate values of k_1 and k_{-1}/k_2 and their temperature dependence can be obtained. Substituting these values in equ. (5) and comparing calculated rates with those measured at intermediate temperatures and silver ion concentrations the exact values of the individual constants and energies of activation can be found by the usual iteration procedure:

$$k = 6.8 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{14\,700}{RT}\right) \frac{l^2}{\text{mole}^2 \cdot \text{s}}$$

$$k_1 = 1.2 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{24\,000}{RT}\right) \frac{1}{\text{mole} \cdot \text{s}} \qquad (6)$$

$$k_{-1}/k_2 = 2.3 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{14\,000}{RT}\right)$$

We have adopted a different method for the evaluation of the rate constants: at a constant ratio of $[H^+] : [Ag^+]$ equ. (5) can be linearized by the following transformation:

$$\frac{w}{[H_2]\,[Ag^+]} = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2}\frac{[H^+]}{[Ag^+]}} + k[Ag^+] \qquad (7)$$

Experimental results transformed according to equ. (7) are taken from Table III and represented in Fig. 1. From the slope of the straight line the constant

Table III

$v = 80$ ml, $t = 60.5°$ C, $[H^+]/[Ag^+] = 2.5$

$[Ag^+]$ mole/l	$[H_2] \cdot 10^4$ mole/l	I_g mA	$w \cdot 10^8$ mole/l.s
0.200	5.46	3.88	25.15
0.100	5.66	1.23	7.96
0.060	5.71	0.55	3.56
0.050	5.76	0.46	2.98
0.040	5.76	0.33	2.14
0.025	5.81	0.18	1.17

k can be determined:

$$k = 8.5 \cdot 10^{-3} \frac{1^2}{\text{mole}^2 \cdot \text{s}} \tag{8}$$

Knowing k equ. (5) can be linearized for constant $[H^+]$ as follows:

$$\frac{1}{\frac{w}{[H_2]\,[Ag^+]} - k[Ag^+]} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}\,[H^+]}{k_1\,k_2} \cdot \frac{1}{[Ag^+]} \tag{9}$$

Experimental results transformed according to equ. (9) are shown in Table IV and in Fig. 2. k_1 and k_{-1}/k_2 can be calculated from the slope and intercept of the straight line.

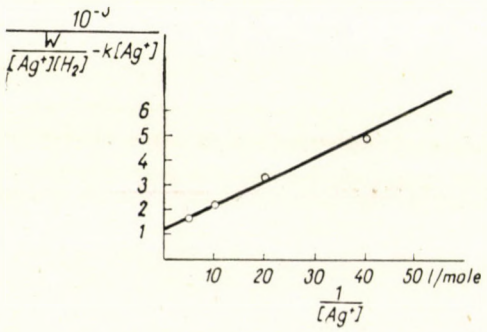


Fig. 2

Table IV

$v = 80$ ml, $t = 60.5°$ C, $[H^+] = 0.5$ mole/l

$[Ag^+]$ mole/l	$[H_s]$ 10^4 mole/l	I_s mA	w 10^8 mole/l. s
0.200	5.46	3.88	25.15
0.100	5.51	1.11	7.20
0.050	5.56	0.31	2.01
0.025	5.56	0.09	0.58

$$k_1 = 8.2 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{mole} \cdot \text{s}}$$

$$\frac{k_{-1}}{k_2} = 1.6 \cdot 10^{-1} \qquad (10)$$

The values calculated for the temperature used in our experiments from equations (6) of HALPERN are:

$$k = 1.56 \cdot 10^{-3} \frac{1^2}{\text{mole}^2 \cdot \text{s}}$$

$$k_1 = 2.2 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{mole} \cdot \text{s}} \qquad (11)$$

$$\frac{k_{-1}}{k_2} = 0.16 \cdot 10^{-1}$$

As it may be seen on comparing the rate constants [(8), (10) and (11)] differences up to 100% occur. The reason for this lies in our opinion in the inexactness of the iteration method used by HALPERN and in the fact that the hydrogen concentration of the solution was calculated by HALPERN from solubility data of hydrogen in pure water.

In our experiments we did not use any substrate so that the Ag^+ ions themselves were reduced. From the experimental results quoted it may be ascertained therefore that equation (5) suggested by HALPERN for the reduction of dichromate ions catalysed by silver ions is applicable also to the liquid phase reduction of silver ions by hydrogen gas.

As an explanation of equ. (5) HALPERN assumes the following reaction mechanism:

$$\begin{aligned} 2\,Ag^+ + H_2 &\xrightarrow{k} (Ag_2H_2)^{2+} && \text{slow} \\ (A_2H_2)^{2+} + \text{substrate} &\longrightarrow \text{product} + 2\,Ag^+ && \text{fast} \end{aligned} \qquad (I)$$

$$Ag^+ + H_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AgH + H^+ \qquad \text{slow}$$

$$\begin{aligned} AgH + Ag^+ &\xrightarrow{k_2} (Ag_2H)^+ && \text{slow} \\ (Ag_2H)^+ + \text{substrate} &\longrightarrow \text{product} \rightarrow + 2\,Ag^+ && \text{fast} \end{aligned} \qquad (II)$$

Step I is called the homolytic, step II the heterolytic activation of hydrogen.

Scheme (4) of the activation of the hydrogen molecule by Ag^+ ions includes steps (I) and (II) assumed by HALPERN with the difference, that it also reckons with formation of the intermediate $(H_2Ag)^+$. From scheme (4) the same kinetic equation can be derived that has been found valid for the reduction of silver ions by HALPERN and also by us.

The rate of homolytic activation of hydrogen is by mechanism (I) and equation (5):

$$w_I = k[Ag^+]^2\,[H_2] \tag{12}$$

This relation can be derived from scheme (4) with the assumption, that step 1. leads to a fast equilibrium (with equilibrium constant K_1), step 2 being rate determining or with assumption, that step 3 is rate determining, while steps 1 and 2 lead to a fast equilibrium. (This corresponds to the case in hydrogen overvoltage, when the dissociation or recombination, respectively, of hydrogen is rate determining).

Thus the rate of homolytic activation of hydrogen is

$$w_I = k_2' K_1\,[Ag^+]^2\,[H_2] \tag{13}$$

or

$$w_I = k_3' K_1 K_2\,[Ag^+]^2\,[H_2] \tag{14}$$

where

$$K_1 = \frac{[(H_2Ag)^+]}{[Ag^+]\,[H_2]} \quad \text{and} \quad K_2 = \frac{[(H_2Ag_2)^{2+}}{[Ag^+]\,[(H_2Ag)^+]} \tag{15}$$

On comparing the equation used by HALPERN with expressions (13) and (14)

$$k = k_2' K_1 \quad \text{or} \quad k = k_3' K_1 K_2, \text{ respectively} \tag{16}$$

The rate of heterolytic activation of hydrogen according to mechanism (II) assumed by HALPERN is from equation (5):

$$w_{II} = \frac{k_1\,[Ag^+]^2\,[H_2]}{\frac{k_{-1}}{k_2}\,[H^+] + [Ag^+]} \tag{17}$$

This relation too can be obtained from scheme (4) if we assume with HALPERN that step 5 is slow and reversible and step 6 is also slow.

$$w_{II} = \frac{k_5' K_1\,[Ag^+]^2\,[H_2]}{\frac{k_{-5}'}{k_6'}\,[H^+] + [Ag^+]} \tag{18}$$

Comparing expressions (17) and (18)

$$k_1 = k_5' K_1 ; \quad \frac{k_{-1}}{k_2} = \frac{k'_{-5}}{k_6'} \tag{19}$$

As it follows from the above, rate equation (5) found valid by both HALPERN and us, can be derived from scheme (4). The difference between the mechanism proposed by HALPERN and ours is that we assume equilibrium between $Ag^+ + H_2$ and $(AgH_2)^+$. The mechanism assumed by us is sustained by the analogy between heterogeneous and homogeneous activation of hydrogen and by the circumstance that it does not assume, in the course of homolytic activation of hydrogen, a triple collision of partners, two of which are identically charged.

Experimental

The reaction vessel of the apparatus sketched in Fig. 3. was a flat-bottomed flask (A) of about 150 ml, into which a stirrer (B) of polyethylene coated iron was placed. Stirring was effected by this propeller through a rotating permanent magnet on the outside.

To stopcock C on the neck of flask A joined a vessel D, from which a concentrated solution of silver could be added to the reaction vessel after attainment of thermal equilibrium. Constant pressure and replenishing of hydrogen used in the reaction were maintained by the differential manometer F and the electrolytic cell E. The manometer F, one limb of which communicated with the ambient atmosphere was furnished with a fixed (F_1) and a movable (F_2) contact. One limb of the electrolysis cell E also communicated with the atmosphere, and platinum electrodes (E_1 and E_2) were placed in both limbs. The manometer and the cell were filled with 0.5 *M* perchloric acid. To maintain constant temperature, the entire apparatus was enclosed in a glass jacket through which water from an ultrathermostat or vapour could be circulated. Measurements were performed in the following way. A known amount (about 80 ml) of aqueous perchloric acid solution of desired concentration was filled into vessel A and the thermostat started. By turning stopcock C and the stopper of vessel D into the appropriate position, the apparatus was flushed with hydrogen from tube G, the stirrer running, After about $^1/_2$ hour of flushing, the connection of vessels A and D was interrupted by stopcock C. The amount of silver perchlorate stock solution required for the desired silver ion concentration, was filled into vessel D. The contact manometer F was filled with 0.5 *M* perchloric acid, and contact F_2 set to the surface of the manometer liquid. After attaining thermal equilibrium, the silver solution was run from vessel D into vessel A by turning stopcock C. The regulator and the constant current source [6] furnishing the electrolyzing current were switched on. The electrolyzing current was switched on by the regulator, when the current between contacts F_1 and F_2 was cut. In the given arrangement, a constant electrolysing current (I_0) was switched on whenever the hydrogen pressure diminished because of the reaction, and hydrogen developed on electrode E_1 as long as the original pressure was restored. Thus, determination of the volume of hydrogen consumed in the reaction was reduced to the determination of charge. In our case of a constant electrolyzing current the quantity of hydrogen was determined by the product of the current and the time of its flow. This time could be measured by a stopwatch by determining the time (τ) during which current was on in a given time interval (τ_0), or by a recording ammeter, in which case a step-curve was obtained. The time of electrolysis equalled the sum of lengths of the current steps (l), the time of the reaction the entire length (l_0) of the diagram. The rate of hydrogen uptake therefore was

$$w = \alpha I_s \tag{20}$$

where

$$I_s = I_0 \frac{\tau}{\tau_0} = I_0 \frac{l}{l_0} \tag{21}$$

The value of a was, if I_0 is measured in mA and w to be expressed in mole/$l \cdot$ s

$$a = \frac{5.18 \cdot 10^{-6}}{v} \frac{\text{mole}}{l \cdot \text{s} \cdot \text{mA}}$$

where v is the volume of the reacting solution in ml.

To ensure the independence of the rate of reaction on the rate of solution of hydrogen [7, 8] measurements were carried out at a rate of stirring such that I_s was independent of this rate.

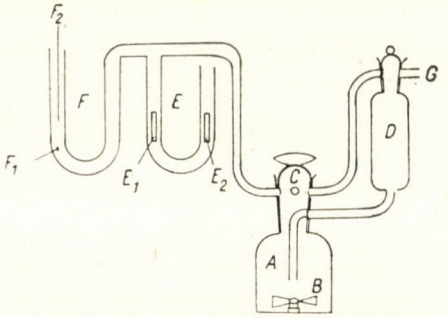


Fig. 3

Hydrogen concentration in the solution was calculated from solubility data determined at identical ionic strength and hydrogen pressure. The solubility of hydrogen was determined by preparing a solution of sodium perchlorate of the same concentration and the same pH as the silver perchlorate solution to be investigated. This solution was saturated with hydrogen at the temperature and pressure of the reaction. A measured part of the saturated solution was run into an evacuated flask and the hydrogen contents determined volumetrically after repeated freezing of the solution and collecting the gas by a Toepler pump.

Mean values of the measurements are given in tables III and IV.

SUMMARY

An apparatus was constructed for the kinetic investigation of the reduction of Ag^+ ions in aqueous solution by molecular hydrogen, which automatically measures the amount of hydrogen taken up in the reaction at constant pressure and temperature.

A method was developed for the calculation of the constants of the rate equation from a series of measurements at a single temperature.

Based on an inspection of the analogy between the action of homogeneous and heterogeneous catalysts of hydrogen, a reaction scheme was suggested, which builds up both the homogeneous and the heterogeneous activation process from identical steps. This scheme permits an interpretation of the rate equation of the reduction of silver ions in aqueous solution by molecular hydrogen and at the same time contains all the steps of the electrolytic oxidation of hydrogen on metal electrodes known in electrochemistry.

It was shown that the standard oxidation potential of the ions used in homogeneous activation of hydrogen is more positive, than that of hydrogen and that the catalytic activity of the ions increases with increasing positive electrode potential.

LITERATURE

1. HALPERN, J.: J. Phys. Chem. **63,** 398 (1959).
2. DOWDEN, D. A.: J. Chem. Soc. **1950,** 242.
3. BEECK, O.: Discuss. Faraday Soc. **8,** 118 (1950).
4. SCHUIT, G. C. A.: Discuss. Faraday Soc. **8,** 126 (1950).

5. WEBSTER, A. H., HALPERN, J.: J. Phys. Chem. **60**, 280 (1956); **61**, 1239, 1245 (1957).
6. TELCS, I., NAGY, F.: Magyar Kém. Folyóirat **67**, 496 (1961).
7. NAGY, F., MÓGER, D.: Magyar Kém. Folyóirat **64**, 484 (1958).
8. MÓGER, D., NAGY, F.: KKKI Közleményei **2**, 67 (1959).

Über die homogenen Aktivatoren des Wasserstoffmoleküls in flüssiger Phase, I.

Reduktion von Silberionen mit gasförmigem Wasserstoff in flüssiger Phase

F. NAGY und L. SIMÁNDI

Zusammenfassung. Zur kinetischen Untersuchung der Reduktion von Ag^+-Ionen in einer wässerigen Lösung mittels gasförmigen Wasserstoffes wurde eine Einrichtung entwickelt, die die Menge des zur Reaktion verbrauchten Wasserstoffes während der Reaktion automatisch bei konstanter Temperatur und unter konstantem Druck mißt.

Ein Verfahren wurde zur Berechnung der Konstanten der Geschwindigkeitsgleichung aus einer bei konstanter Temperatur durchgeführten Meßreihe entwickelt.

Auf Grund der Untersuchung der zwischen den Wirkungsmechanismen der homogenen und heterogenen Katalysatoren des Wasserstoffes bestehenden Analogie wurde ein Fließschema abgeleitet, das sowohl den Vorgang der homogenen Aktivierung wie auch den der heterogenen Aktivierung in identische Teilvorgänge zerlegt. Auf Grund dieses Fließschemas kann man die Geschwindigkeitsgleichung der Reduktion von Silberionen mittels gasförmigen Wasserstoffes in wässeriger Lösung erklären. Dieses Schema enthält zugleich die aus der Elektrochemie bekannten Teilvorgänge der elektrolytischen Wasserstoffoxydation auf der Oberfläche von Metallelektroden.

Es wurde festgestellt, daß das normale Redoxpotential solcher Ionen, die fähig sind, den Wasserstoff in einer homogenen Lösung zu aktivieren, positiver ist als das Normalpotential des Wasserstoffes, und daß die Katalysierfähigkeit um so stärker ist, je positiver das Redoxpotential ist.

Гомогенные активаторы молекулы H_2 в жидкой фазе, I.

Восстановление ионов серебра газообразным водородом в жидкой фазе

Ф. НАДЬ и Л. ШИМАНДИ

Резюме. Для изучения кинетики восстановления ионов Ag^+ газообразным водородом была сконструирована установка, которая автоматически измеряет количество поглощенного водорода при постоянных давлении и температуре.

Был разработан метод для вычисления констант, входящих в уравнение скорости, из одной серии измерений, проведенной при одной заданной температуре.

На основании аналогии между механизмами действия гомогенных и гетерогенных катализаторов водорода дается схема, в которой как гомогенный, так и гетерогенный процесс активации состоят из однаковых стадий. На основе этой схемы интерпретируется уравнение скорости восстановления ионов серебра газообразным водородом в водном растворе. В данную схему также входят известные из электрохимии стадии процесса электролитического окисления водорода на поверхности металлических электродов.

Показано, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал ионов, способных активировать водород в гомогенном растворе, более положителен, чем стандартный потенциал водорода, и катализирующая способность тем сильнее, чем более положителен окислительно-восстановительный потенциал.

Dr. Ferenc NAGY
László SIMÁNDI
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

DIFFUSION OF $H_2{}^{18}O$ MOLECULES IN CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS OF LITHIUM CHLORIDE AND CESIUM CHLORIDE AT 25° C

J. TAMÁS, S. LENGYEL and J. GIBER

(Department of Physical Chemistry and Radiology, L. Eötvös University, Budapest)

Received October 22, 1962

The self diffusion* of water was investigated by many authors [1—9]. The studies of WANG [5, 5a, 6] seem to be the most systematic. WANG determined the self diffusion coefficient of water at several temperatures in the range 0 to 55°C, using as tracers the particles $HD^{16}O$, $HT^{16}O$ and $H_2{}^{18}O$. His results should be considered as serious contributions to the understanding of the structure of water and of the transport processes in it (see *e.g.* [10]).

The diffusion of water in ionic solutions is a phenomenon less studied as compared with both self diffusion of water or diffusion of ions in electrolytes. ORR and BUTLER [1] tried to measure the diffusion coefficient of D_2O in normal sulfuric acid and sodium sulfate solutions at 13.5° C. More than fifteen years later WANG investigated the diffusion of $H_2{}^{18}O$ in sodium chloride and potassium iodide solutions at 10° C and 25° C and in potassium chloride solutions at 25° [12].

As has already been pointed out by WANG, ionic solutions are very complicated systems for investigating the relations between different transport phenomena. Comparison of the concentration dependence of viscosity and diffusion of the water molecules may, for instance, considerably contribute to the understanding of transport phenomena, since both the processes of diffusion and of viscous flow are composed of certain movements of the different particles.

However, the at present available data are not sufficient for such investigations. In order to contribute to the creation of an empirical basis for such investigations, the authors measured the viscosity of aqueous solutions of several alkali halides and the diffusion coefficient of water molecules in the same solutions, in the whole concentration range.

In the present paper the results of diffusion studies on aqueous lithium i hloride and cesium chloride solutions at 25°C, some methodical questions cncluded, will be discussed.

* The expression self diffusion often occurs in literature instead of diffusion of the isotope in cases where the isotope itself is used in low concentrations and the isotope effect is neglected.

Experimental

Questions on the selection of the most suitable method

1. Selection of tracer

As was already mentioned in the introductory point, in measurements described in the literature each of the three practically possible isotopes have been used for tracing water molecules. Moreover, the nuclear-magnetic-spin-resonance method was applied in measurement of the diffusion coefficient of the protons of water [9]. The use of the three tracers $DH^{16}O$, $TH^{16}O$, $H_2{}^{18}O$ leads to divergent results (see e.g. Wang's data). Diffusion coefficient values obtained by using $TH^{16}O$ and $DH^{16}O$ do not differ considerably, but deviate from those obtained with the use of $H_2{}^{18}O$. The deviations are the results of isotope effects and there is no difference in the mechanism of diffusion, since the activation energies do not differ [10]. The data of ADAMSON and IRANI [8] and those of DOUGLAS and MCCALL [9] are also proofs for this statement. These authors determined the diffusion coefficient on mixtures of D_2O and H_2O, using ^{18}O, D and protons as tracers. Taking these data as basis, DOUGLAS and MCCALL came to the conclusion that the diffusion role of the whole molecule is essential, *i.e.* that of the proton jumps between neighbouring molecules is negligible. There is no agreement on the question as to which tracer should yield the best value for the diffusion coefficient, that is the value with the least deviation from the diffusion coefficient of the $H_2{}^{16}O$ molecules, According to SAMOILOV's view, an isotope effect should be assumed only in the case of ^{18}O, since the data obtained by using $DH^{16}O$ and $TH^{16}O$ coincide, and those determined with ^{18}O do not [10]. SAMOILOV also points out that the functions expressing the temperature dependence of the diffusion coefficients only differ in the pre-exponential factor. And even this factor has the same value in the cases of HDO and HTO, deviations being found in the case of ^{18}O only. Since this factor is proportional to the frequency of the vibrations of the molecule around its equilibrium position, SAMOILOV came to the conclusion, that this frequency essentially depends on the mass of the oxygen atom which is near to the center of the molecule and is independent of the nature of the atom (H or D or T) in the hydrogen bond. That is why the values of the pre-exponential factor coincide in the cases of D and T. However, a more exact study shows that substitution of ^{16}O by ^{18}O decreases the frequency of vibration. In contrast to that, the diffusion coefficient values obtained by using ^{18}O are greater than those obtained with the other two tracers.

OTTAR's [15] view contradicts that of SAMOILOV. Former calculated the diffusion coefficient of several liquids from their viscosities, using the equation of ANDRADE [16], and EYRING [17], respectively. Comparing these diffusion coefficients with the directly measured ones, OTTAR came to the conclusion,

that D and T were not suitable tracers in the case of diffusion coefficients in those liquids where hydrogen bonds play a considerable role. On the other hand, diffusion coefficient values obtained by the use of ^{18}O coincide with the values calculated from the viscosity of H_2O and D_2O. Thus, the isotope effect can be considered as negligible in the case of ^{18}O.

Although this question cannot be taken as settled, OTTAR's conclusion seems to be rather more justified. Thus, the present authors preferred to use $H_2{}^{18}O$ as tracer, all the more, because this made the comparison with WANG's data [12] possible.

The use of ^{18}O has in its favour that, according to TAUBE [14] the isotope effect in the distribution of $H_2{}^{18}O$ between the inner and outer hydration layers is known, and turned out to be a small one.

2. Selection of the method of diffusion coefficient measurements

The use of isotopes as tracers made the introduction of some new methods of diffusion measurements possible and necessary. Among these the micro-capillary method seems above all to be the most current due to its advantages since it needs a small quantity of tracer. The method was first published by ANDERSON and SADDINGTON [18] for radioactive isotopes. The main features of the method in the case of self diffusion are the following.

A capillary tube of length l and uniform cross section (diameter about 0.05 to 0.08 cm) is filled with the liquid. One of the ends of the capillary is open the other is closed (soldered) by a plane perpendicular to the axis of the tube. The liquid in the capillary contains the isotope in the known concentration c_0. The capillary is then dipped into the same liquid containing no tracer. For a fairly long time t a proportion of the isotope leaves the capillary by diffusion. The capillary is then removed from the surrounding liquid and the average concentration $\bar{c}$ of the isotope in the liquid, inside the capillary, measured. The diffusion coefficient of the isotope is given by the equation

$$\frac{c}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{4l^2}\right] \tag{1}$$

which is derived from the equation of Fick's law in the case of linear diffusion, given the boundary condition that at the open end of the capillary the concentration of the tracer is at every moment equal to zero. However, this condition is not satisfied. The error due to this circumstance was neglected by some authors, others found it to be negligible [18, 19, 20]. It was WANG [5] who first used the method by stirring the liquid which surrounds the capillary in order to provide the realized boundary condition mentioned above. This method was used by other authors too, who studied the influence of stirring [21]. It has been found that the realized boundary condition depends on the velocity of stirring. In the case of a slow stirring a finite concentration of the isotope occurs at the open end of the capillary tube, on the other hand,

in case of a quick or turbulent stirring, the isotope is scooped out by the movement of the liquid. The optimum stirring velocity also depends on the viscosity of the liquid. To determine the optimum velocity a lot of experimental work is needed. A comparison of diffusion coefficient data of different authors (see *e.g.* [22]) shows that great attention must be paid to the circumstances of stirring and that stirring may be the cause of a considerable amount of errors.

Thus, a detailed study of the errors due to the lack of realizing the boundary condition in question, seemed to be of some interest, with a view to the use of the method without stirring, if a suitable correction could be determined. Moreover, this method has the additional advantage of needing less liquid than the variation with stirring, thus being more economic, for instance, in solutions of the expensive cesium compounds.

In order to study the influence of stirring the self diffusion coefficient of water was determined in solutions of quite different viscosities with and without stirring. The results (see Table I) show a coincidence of the values obtained by both methods within the limits of experimental errors, *i.e.* ± 2 per cents. This is in accordance with the results of another series of measurements [23], in which the diffusion coefficient of iodide ions was determined in potassium iodide and lithium chloride solutions, using ^{131}I as tracer and without stirring. In this case the obtained values are lower by 1.7% than those of literature, independent of the duration of diffusion, value of diffusion coefficient and viscosity of the liquid.

In the present case, *i.e.* determination of self diffusion coefficient of water molecules, the experimental errors exceeded 1.7%. Thus a correction is not necessary.

Also BERNE and WEILL [20] decided not to stir the liquid, but provided for a termal convection which, while assumed not to lead to convections inside the capillary, maintained zero concentration at the end of the tube.

Experimental procedure

Preparation of the solutions

In the study of self diffusion it is essential not to use high concentrations of the tracer, otherwise mutual diffusion is observed. On the other hand, the accuracy of concentration determinations increases with an increasing concentration of the isotope. Considering these contradictory viewpoints a concentration of 1.5% $H_2{}^{18}O$ was chosen.

In order to obtain such a composition about 2 milliliters of the solution of the electrolyte in water of natural isotope content was partly evaporated and, water of higher $H_2{}^{18}O$ concentration was added until the original concentration of the electrolyte and 1.5% $H_2{}^{18}O$ was arrived at.

Materials used for preparation of the solutions

Pro analysi lithium chloride of Hungarian production after recrystallisation, and pro analysi cesium chloride of Merck was directly dissolved in water, which had been twice destilled. A water containing 5% $H_2{}^{18}O$ (USSR M33) served as tracer.

The diffusion capillaries were prepared from capillary tubes, the constancy of the inner diameter was controlled by the mercury drop method under a microscope. The capillaries used in the measurements were of 0.05 to 0.08 cm in diameter and 3 to 4.5 cm in length. One end was closed by a plane perpendicular to the axis. This was arrived at by a special technique in soldering. The inner length of the capillary tube was determined by a microscope with an accuracy of 0.2%.

The solution was filled into the capillaries by a glass capillary applied to a syringe.

The measurements with stirring were carried out in an equipment similar to that described by WANG [5]. A one liter flask with four tubes was used, with a turbostirring device having a mercury valve. Three vertical holders containing two capillaries each were dipped into the solution. The flask itself was dipped into a thermostate, the temperature of which was maintained with an accuracy of 0.01 degrees. Velocity of the stirrer was 60 to 70 rotations per minute, as this was found to yield values for the self diffusion coefficient of water at 25° C, which coincided with those published by Wang.

Diffusion coefficient measurements without stirring were carried out in glass cylinders of 150 cm^3 volume, closed by glass stoppers and provided with containers for the capillary tubes. The cylinders were positioned in glass beakers (several cylinders in each) swimming in liquid paraffin poured into a desiccator. This latter was immersed under water of a thermostate. In this device the variation of temperature of the paraffin oil did not exceed ± 0.002 degrees.

Table I

LiCl		CsCl	
m	$D.10^5 \frac{cm^2}{sec}$	m	$D.10^5 \frac{cm^2}{sec}$
0	2.58 ± 0.02* 2.54 ± 0.01	0	2.54 ± 0.01
0.423	2.49 ± 0.03	0.396	2.64 ± 0.01
0.80	(2.30)	0.802	2.69 ± 0.01
1.50	2.21 ± 0.04	2.397	2.71 ± 0.026
1.81	2.11 ± 0.02	3.625	2.70 ± 0.04
2.61	1.96 ± 0.03 1.86 ± 0.01*	5.40	2.58 ± 0.02
3.82	1.75 ± 0.05	7.612	2.53 ± 0.025
5.90	1.23 ± 0.01 1.25 ± 0.02*	8.621	2.40 ± 0.01
8.99	0.851 ± 0.006	10.61	2.27 ± 0.02
11.55	0.625 ± 0.007		
16.02	0.422 ± 0.005		
19	0.326 ± 0.006		

* Data obtained with stirring.

The capillaries were dipped under the surface of the bulk liquid only after arriving at a constant temperature. This needed twenty minutes in the case of stirring and two hours without stirring. Much care was taken in order to avoid the formation of a drop at the open end of the capillaries.

Duration of diffusion was forty to two hundred and fifty hours, depending on the value of the diffusion coefficient. The necessary duration of each diffusion experiment was calculated on the basis of viscosity against the concentration curves of the solution.

Analysis of traced solutions

At the end of diffusion the capillaries were removed from the solution, carefully dried from without and kept in glass tubes with glass stoppers. The water was evaporated in vacuo and mixed with a certain quantity of carbon dioxide of known isotope composition. After isotope equilibrium was established, the isotope composition of carbon dioxide was determined by a mass spectrometer and the original $H_2{}^{18}O$ content of the water was evaluated from the mass spectrogramm, the carbon dioxide to water ratio and the value of the equilibrium constant (see e.g. [16], [24]). Concerning details on isotope exchange and problems corresponding to same the reader is referred to [25]. The measurements were carried out on an МИ—1305 mass spectrometer in the Central Physical Research Institute of the Hungarian Academy of Science. Although the absolute error of the mass spectrometer measurements was less than $\pm 5\%$, measurements made on the same day did not show deviations over 1%. Thus, concentrations before and after diffusion of the same experiment were measured in one series.

Evaluation of the diffusion coefficient

As has already been mentioned, equation (1) is valid when the concentration of the isotope at the open end of the capillary is equal to zero. This condition is not realized since water of natural composition contains $a = 0.00204$ mole fractions $H_2{}^{18}O$ [24]. Taking this as a boundary condition, instead of equation (1) one obtains [26]

$$\frac{\bar{c} - a}{c_0 - a} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{4l^2}\right] \tag{2}$$

All terms but the first one are negligible, if $\frac{Dt}{l^2} > 0.2$. In this case we have

$$D = \frac{4l^2}{\pi^2 t} \ln\left(\frac{\pi^2}{8} \frac{c_0 - a}{\bar{c} - a}\right) \tag{3}$$

Since in the majority of cases this condition was fulfilled, equation (3) served for evaluating the measurements. In other cases a graphic method based on equation (2) was used.

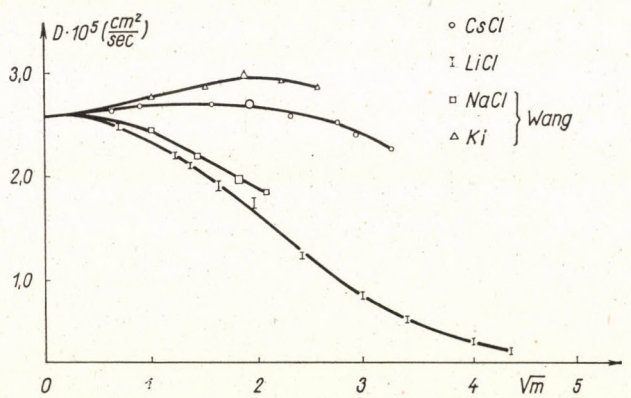


Fig. 1

The values of the experimentally determined diffusion coefficients are shown in Table I (p. 229). Every value is the average of at least three measurements (the only exception is in parenthesis). The average error of an average value is also given. Values with an asterisk (*) were determined with stirring. As has already been mentioned, the deviations of the results obtained by the two variations of the method do not exceed $\pm 2\%$. Fig. 1 is a comparison of the authors' data and that of Wang' at 25° C.

Both Table I and Fig. 1 show that the diffusion coefficient of water molecules in cesium chloride solutions of medium concentrations is greater than in pure water, similarly as in potassium iodide. On the other hand, the presence of lithium chloride as well as of sodium chloride decreases the diffusion coefficient of water in comparison to pure water, the influence of lithium salt exceeding that of sodium salt.

SUMMARY

A short critical review of literature of self diffusion of water in pure water and ionic solutions is given.

A systematic and critical study of the microcapillary method of diffusion coefficient determination is reported. Error sources, accuracy, advantages and disadvantages of the method were investigated.

The variations of the method with and without stirring were compared in experimental studies. The lack of stirring turned out not to form new error sources but to increase reproducibility of the results.

Using the microcapillary method without stirring the diffusion coefficient values of water molecules were measured in aqueous lithium and cesium chloride solutions, in almost the whole concentration range at 25° C. ^{18}O was used as tracer, because the use of D and T is charged with considerable isotope effects, accorded mainly to H-bonds.

LITERATURE

1. Orr, W. J. C., Butler, J. A. V.: J. Chem. Soc. **1935,** 1273.
2. Temkim, M.: Nature **136,** 552 (1935).
3. Rögener—Leipzig, H.: Z. Elektrochem. **47,** 164 (1941).
4. Graupner, K., Winter, E. R. S.: J. Chem. Soc. **1952,** 1145.
5. Wang, J. H.: J. Amer. Chem. Soc. **73,** 510 (1951).
5a. Wang, J. H.: J. Amer. Chem. Soc. **73,** 4181 (1951).
6. Wang, J. H., Robinson, C. V., Edelman, I. S.: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 466 (1953).
7. Cuddeback, R. B., Koeller, R. C., Drickamer, H. G.: J. Chem. Phys. **21,** 589 (1953).
8. Adamson, A. W., Irani, R. R.: J. Amer. Chem. Soc. **79,** 2968 (1957).
9. Douglas, D. C., McCall, D. W.: J. Chem. Phys., **31,** 569 (1959).
10. Samoilov, O. Ya.: Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidrataschiya ionov. (Isdat. Akad. Nauk SSSR, Moskva) 1957. p. 62—75.
11. As under 10, pp. 101—102.
12. Wang, J. H.: J. Phys. Chem. **58,** 686 (1954).
13. Samoilov, O. Ya.: Zhurn. Fiz. Khim. **29,** 1582 (1955).
14. Taube, H.: J. Phys. Chem. **58,** 523 (1954).
15. Ottar, B.: Self diffusion and fluidity in liquids. (Oslo Univ. Press.) 1958. pp. 95—98, 124.
16. Andrade, E. N. da C.: Phil. Mag. **17,** 497, 698 (1934).
17. Eyring, H.: J. Chem. Phys. **4,** 283 (1936).
18. Anderson, J. S., Saddington, K.: J. Chem. Soc. **1949,** 381.
19. Burkell, J. E., Spinks, J. W. T.: Canadian J. Chem. **30,** 311 (1952);
Krauss, C. J., Spinks, J. W. T.: Canadian J. Chem., **32,** 71 (1954);
Haycock, W., Alder, B. J., Hildebrand, J. H.: J. Chem. Phys. **21,** 1601 (1953).
20. Berne, E., Weill, M. J.: J. Phys. Chem. **64,** 258, 272 (1960).

21. E.g. JOHNSON, P. A., BABB, A. L.: J. Phys. Chem. **60,** 14 (1956);
FRIEDMAN, A. M., KENNEDY, J. W.: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 4499 (1955);
MILLS, R., KENNEDY, J. W.: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 5696 (1953).
22. E.g. MILLS, R., ADAMSON, A. W.: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 3454 (1955);
MILLS, R.: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 6116 (1955);
MILLS, R.: J. Phys. Chem. **61,** 1258 (1957);
MEYER, R. E.: J. Phys. Chem. **65,** 567 (1961).
23. LENGYEL, S., TAMÁS, J., VÉRTES, A.: Magyar Kém. F. **69,** 1 (1963).
24. BRODSKII, A. I.: Khimiya isotopov. (Isdat. Akad. Nauk SSSR, Moskva) 1957.
25. TAMÁS, J., OPAUSZKI, I. in press.
26. DÜNWALD, H., WAGNER, C.: Z. Phys. Chem., **B. 24,** 53 (1934).

Über die Diffusion von $H_2{}^{18}O$ in konzentrierten wässerigen Lithiumchlorid- und Cäsiumchloridlösungen bei 25° C

J. TAMÁS, S. LENGYEL und J. GIBER

Zusammenfassung. Eine zusammenfassende und kritische Übersicht der Literatur bezüglich der Selbstdiffusion der Wassermoleküle (in Wasser und in wässerigen Elektrolytlösungen) wird dargelegt.

Die Mikrokapillarmethode zur Bestimmung der Selbstdiffusionskonstante wurde einer systematischen und kritischen Untersuchung unterzogen. Die Fehlerquellen, die Genauigkeit, sowie die Vor- und Nachteile der Methode wurden studiert.

Die mit Rühren und ohne Rühren durchgeführten Modifikationen der Mikrokapillarmethode wurde experimentell miteinander verglichen. Durch Beseitigung des Rührens entstehen keine neuere Fehlerquellen, und erhöht sich die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Die Diffusionskonstante der Wassermoleküle wurde mittels der Mikrokapillarmethode ohne Rühren in wässerigen Lithiumchlorid- und Cäsiumchloridlösungen verschiedener Konzentration (beinahe bis zur Sättigungsgrenze) bei 25° bestimmt, wobei ^{18}O als Markiersubstanz diente. Die Anwendung von D oder T führt nämlich zu bedeutenden Isotopeffekten infolge Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen und anderer Ursachen.

Диффузия $H_2{}^{18}O$ в концентрированных водных растворах хлористого лития и хлористого цезия при 25° С

И. ТАМАШ, Ш. ЛЕНДЕЛЬ, И. ГИБЕР

Резюме. Дается критический обзор литературы, относящейся к самодиффузии молекул воды (в воде и в водных растворах электролитов).

Проводились систематические и критические исследования относительно микрокапиллярного метода определения коэффициента самодиффузии. Были изучены источники погрешности, точность, а также преимущества и недостатки данного метода.

Экспериментально сравнивались два видоизменения микрокапиллярного метода (с перемешиванием и без перемешивания). Отсутствие перемешивания не вводит новых источников ошибок и повышает воспроизводимость.

Микрокапиллярным методом без перемешивания были определены коэффициенты диффузии молекул воды в водных растворах хлористого лития и хлористого цезия различных концентраций при 25° С, доходя почти до насыщенных растворов. В качестве меченого атома применялся O^{18}, так как D и T вследствие водородных мостиков между молекулами воды вызывают значительный изотопный эффект.

József TAMÁS
Prof. Dr. Sándor LENGYEL
Dr. János GIBER
Budapest VIII. Puskin u. 11—13

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

MONOMOLEKULARE ADSORPTION VON GASGEMISCHEN

J. TÓTH

(Wissenschaftliches Laboratorium für Erdölförderung, Nagykanizsa)

Eingegangen am 30. Dezember 1962

Im ersten Teil unserer Mitteilungsserie [1—4] befaßten wir uns mit der Theorie der monomolekularen individuellen Gasadsorption. Im Sinne dieser Theorie kann die durch Isothermen vom Typ I und III beschreibbare und an energetisch inhomogenen Oberflächen stattfindende Adsorption durch die Abhängigkeit der netto Adsorptionswärme von der Belegung, d. h. durch die Charakteristik $\Delta\lambda$ gekennzeichnet werden, die mathematisch durch die folgende Gleichung formuliert werden kann:

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

Der in der Gl. (1) vorkommende Ausdruck a_d/a_a enthält die empirische Differentialgleichung der Isotherme, da — wie es von uns nachgewiesen worden ist — die folgende Gleichung gilt:

$$\frac{a_d}{a_a} \equiv \frac{a}{p_r} \frac{dp_r}{da} - 1 , \tag{2}$$

das heißt,

$$\frac{da}{dp_r} = \frac{a}{p_r} \frac{1}{1 + \psi(a)} , \tag{3}$$

wo die Funktion a_d/a_a vs. a — die mit ψ (a) bezeichnet wurde — empirisch bestimmt werden kann, und so konnten aus (3) neue Isothermengleichungen abgeleitet werden, die sich durch ihre hohe Genauigkeit und Leistungsfähigkeit auszeichnen [3]. Darüber hinaus konnte über die monomolekulare Adsorption eine einheitliche physikalische und mathematische Vorstellung ausgebildet werden. Die mathematische Einheit ist in der Differentialgleichung(3) enthalten, woraus sich nicht nur neue, sondern auch alle bekannten Isother-

* Mitteilung IV: Acta Chim. Hung. **33**, 153 (1962).

mengleichungen vom Typ I ableiten ließen [2]. Der physikalischen Einheit kommt der gleiche Sinn zu: der Verlauf aller Isothermen beruht auf der Änderung der durch die Gl. (1) formulierten netto Adsorptionswärme.

Es erschien als zweckmäßig, diese Methode, die die Vereinheitlichung der physikalischen Interpretation der Adsorption und eine hohe Genauigkeit ihrer Beschreibung anstrebt, auch auf die Erscheinung der Gemischadsorption auszudehnen, schon aus dem Grunde, weil — wie es aus der im nachstehenden kurz skizzierten literarischen Zusammenfassung deutlich hervorgehen dürfte — das Bild über die Gemischadsorption zur Zeit bei weitem nicht vollständig und einheitlich ist. Es ist nicht einheitlich, da seit den Untersuchungen von MARKHAM und BENTON [5] über die Gemischadsorption in ihren Grundzügen drei Richtungen beobachtet werden können. Die eine Richtung bedient sich der thermodynamischen Methode [6] die zweite Richtung nähert das Problem der Gemischadsorption durch statistische Methoden an [7, 8], während die dritte Richtung darauf hinausgeht, die Mängel der Markham—Bentonschen Gleichung auf irgendeine Weise zu korrigieren oder zu eliminieren [8]. Einen interessanten Versuch in der letzten Richtung stellt die Arbeit von SZEPESY [9, 10] dar, worüber wir einige kritische Bemerkungen in unserer nächsten Mitteilung darlegen wollen. Indes läßt es sich bereits jetzt feststellen, daß außer der Arbeit von LEWIS [11] in der Fachliteratur keine Meßergebnisse über die Gemischisothermen vorliegen, die sich in Bezug auf die Vielfältigkeit und Genauigkeit mit der Arbeit von SZEPESY vergleichen ließen. Aus diesem Grunde wollen wir in dieser und auch in unseren weiteren Mitteilungen die Meßergebnisse von SZEPESY zur Kontrolle unserer Theorie heranziehen.

Ein anderer, bereits erwähnter charakteristischer Zug der Literatur über die Gemischadsorption besteht in ihrer Unvollständigkeit, u. zw. aus dem Grunde, weil keine physikalisch-mathematische Überlegung oder auf der Erfahrung beruhender expliziter Ausdruck bekannt ist, mit deren Hilfe aus den Daten der individuellen Isothermen die aus dem Gemisch adsorbierte Gesamtmenge zuverlässig berechnet werden könnte. Diesbezüglich sind allein Annäherungsmethoden [9, 10] bekannt. Unsere Bestrebungen nach Vollständigkeit und Einheitlichkeit wurden somit in unseren beiden Mitteilungen in der folgenden Reihenfolge zusammengefaßt: In dieser Arbeit wurde von den Daten der individuellen Isothermen und von der im vorangehenden skizzierten Anschauung über die individuelle Adsorption ausgegangen, wobei die aus dem Gemisch adsorbierte Gesamtmenge in Form von expliziten Beziehungen berechnet wird. In unserer Mitteilung VI wird des weiteren die Berechnungsweise der partialen Isothermen dargelegt, wobei nachgewiesen werden soll, daß auf Grund der sogenannten partialen Charakteristiken auch die partialen Isothermen einheitlich interpretiert werden können.

Wir wollen unsere Untersuchungen auf Gemische aus zwei Komponenten beschränken, und in erster Annäherung voraussetzen, daß die Gleichungen

von Markham—Benton angewendet werden dürfen. In diesem Sinne können wir die Gleichungen der beiden partialen Isothermen in der folgenden Form anschreiben:

$$a_1 = \frac{a_{u1}\pi_1}{b_1 + \pi_1 + \pi_2 \cdot b_1/b_2}, \tag{4}$$

$$a_2 = \frac{a_{u2}\pi_2}{b_2 + \pi_2 + \pi_1 \cdot b_2/b_1}, \tag{5}$$

wo a_{u1}, a_{u2}, b_1 und b_2 die Konstanten der individuellen Langmuirschen Isothermen der Komponenten darstellen, während π_1 und π_2 die Partialdrücke bedeuten, deren Summe konstant und gleich dem Gesamtdruck des Gemisches ist:

$$\pi_1 + \pi_2 = P. \tag{6}$$

Die aus dem Gemisch adsorbierte Gesamtmenge wird als die Summe aus (4) und (5) erhalten, wobei diese Beziehung unter Berücksichtigung von (6) auch in der Form angeschrieben werden kann, daß a_δ (Gesamtmenge der Adsorption) allein in Abhängigkeit von dem Partialdruck (π_2) der besser adsorbierten zweiten Komponente dargestellt wird:

$$a_\delta = \frac{a_{u1}(P - \pi_2)}{b_1 + P - \pi_2 + \frac{b_1}{b_2}\pi_2} + \frac{a_{u2}\pi_2}{b_2 + \pi_2 + \frac{b_2}{b_1}(P - \pi_2)}. \tag{7}$$

Wird die Beziehung (7) nach π_2 differenziert, so erhalten wir:

$$\frac{da_\delta}{d\pi_2} = \frac{K_1}{(K_2 + K_3\pi_2)^2}, \tag{8}$$

wo

$$K_1 = (a_{u2} - a_{u1})b_1 b_2 P + b_1 b_2 (a_{u2} b_1 - a_{u1} b_2),$$

$$K_2 = b_1 b_2 + b_2 P$$

und

$$K_3 = b_1 - b_2 .$$

Da nach unserer Voraussetzung die zweite Komponente besser adsorbiert wird, so muß für den Fall, daß der Platzbedarf der beiderlei Moleküle mindestens der gleiche ist, gelten:

$$a_{u1} \leq a_{u2} \tag{9}$$

und

$$b_1 > b_2 . \tag{10}$$

Der Wert von $da_{\ddot{o}}/d\pi_2$ ist somit positiv, und wie aus (8) ersichtlich, stellt dieser Ausdruck eine monoton absteigende Funktion dar. Diese Aussage gilt auch für den Fall, daß infolge der energetischen Inhomogenität der realen Oberflächen b_1, b_2, a_{u1} und a_{u2} keine konstanten Werte, vielmehr Funktionen der Belegung darstellen. Diese Funktionen müssen nämlich ebenfalls die Bedingungen (9) und (10), befriedigen und so wird auf Grund von (8) auch die an den realen Oberflächen beobachtete Funktion $da_{\ddot{o}}/d\pi_2$ vs. π_2 eine positive und monoton abnehmende Funktion darstellen. Der positive Charakter und die monotone Abnahme der Funktion $da_{\ddot{o}}/d\pi_2$ ist aber eine notwendige und hin-

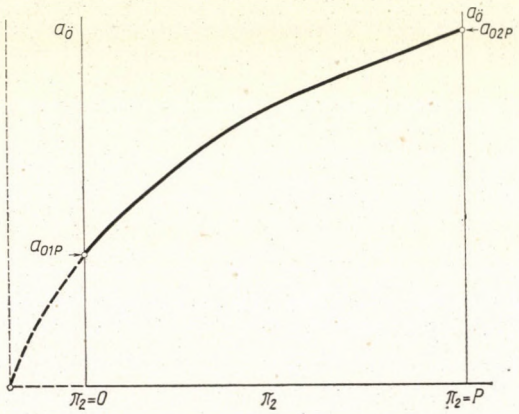


Abb. 1. Die aus dem Gemisch adsorbierte Gesamtmenge in Abhängigkeit von dem Partialdruck der besser adsorbierten Komponente

reichende Bedingung dafür, daß die Isotherme $a_{\ddot{o}}$ vs. π_2 eine *von unten konkave* und monoton ansteigende Funktion sei. In jedem Fall, in dem die individuellen Isothermen vom Typ I sind und die Bedingungen (9)—(10) befriedigt werden, kann somit die Isotherme $a_{\ddot{o}}$ vs. π_2 in der Weise erhalten werden, daß eine geeignete Isotherme vom Typ I, d. h. eine von unten konkave und monoton ansteigende Isotherme entlang der Druckachse in entsprechendem Maße verschoben (transformiert) wird (siehe Abb. 1).

Die beiden extremen Punkte dieser transformierten Isotherme stellen einerseits den zu $\pi_2 = 0$ gehörigen Wert a_{01P}, andererseits den zu $\pi_2 = P$ gehörigen Wert a_{02P} dar. Mit dieser Bezeichnung stellen die Werte a_{01P} und a_{02P} die zu dem Gleichgewichtsdruck P der individuellen Isothermen gehörigen adsorbierten Mengen dar.

Die zu transformierende Isotherme vom Typ I kann auf Grund der sogenannten Additivitätsregel der Funktionen a_d/a_a vs. p bestimmt werden. Diese Additivität ist eine empirisch festgestellte und mathematisch ausdrückbare Gesetzmäßigkeit, nach welcher die Isotherme $a_{\ddot{o}}$ vs. π_2 durch die Verschiebung einer Isotherme I. Typs erhalten werden kann, deren Funktion a_d/a_a vs. p

sich aus der Summe der Funktionen a_d/a_a vs. p der individuellen Isothermen der Komponenten berechnen läßt:

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{a_{\ddot{o}}} = \left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{01} + \left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{02}, \tag{11}$$

In den Mitteilungen II und III wurde nachgewiesen, daß zu den individuellen Isothermen am häufigsten die folgenden drei Funktionentypen von a_d/a_a gehören:

zu der Freundlichschen Isotherme gehört die Beziehung

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_0 = \text{konst.}, \tag{12}$$

zu der Langmuirschen Isotherme die Gleichung

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_0 = \frac{1}{b} p = \text{konst} \cdot p, \tag{13}$$

schließlich zu der neuen Adsorptionsisotherme III/13 die Beziehung

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_0 = \frac{1}{b'} p^m = \text{konst} \cdot p^m \tag{14}$$

$$(0 < m < 1).$$

Bei Anwendung der Additivitätsregel wird somit die Addition irgendwelcher zweier Funktionen von den drei Funktionentypen ausgeführt. Diese nach (11) vorgenommene Addition muß sich auf den Druckbereich $0—P$ der Funktionen $(a_d/a_a)_{01}$ und $(a_d/a_a)_{02}$ erstrecken. In Kenntnis der Funktion $(a_d/a_a)a_{\ddot{o}}$ vs. p kann bereits die Differentialgleichung der zu transformierenden Isotherme angeschrieben werden, wobei die bei der Integration der Differentialgleichung auftretende Konstante sowie das Maß der Koordinatenverschiebung aus den Anfangsbedingungen (bei $\pi_2 = 0$ ist $a_{\ddot{o}} = a_{01P}$ und bei $\pi_2 = P$ ist $a_{\ddot{o}} = a_{02P}$) berechnet werden können. Die derart erhaltene Isotherme $a_{\ddot{o}}$ vs. π_2 folgt mit hoher Genauigkeit den Meßergebnissen (siehe Tab. I). In Abhängigkeit vom Charakter, den die Änderungen der Funktionen a_d/a_a vs. p der individuellen Isothermen in dem Druckbereich $0—P$ aufweisen (Beziehung 12, 13 oder 14), führen die Additionen nach (11) zu verschiedenen Differentialgleichungen. Die einzelnen Typen sollen im nachstehenden unter besonderen Punkten behandelt werden.

1. Können die beiden individuellen Isothermen in dem Druckbereich $0—P$ durch die Freundlichsche Gleichung beschrieben werden, so sind die

Beziehungen nach (12) zu addieren, wodurch selbstredend wiederum die Differentialgleichung einer Freundlichschen Isotherme erhalten wird:

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{a_\delta} = \left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{01} + \left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{02} = k_1 + k_2 = K \tag{15}$$

oder

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{a\delta} = \frac{a}{p}\frac{dp}{da} - 1 = K$$

$$(0 \leq p \leq P).$$

Hieraus ergibt sich die Differentialgleichung der zu transformierenden Freundlichschen Isotherme zu:

$$\frac{da}{a} = \frac{1}{K+1}\frac{dp}{p}, \tag{16}$$

woraus die Isotherme

$$a = Cp^N \tag{17}$$

$$(0 \leq p \leq P)$$

wird, wo $N = \frac{1}{K+1}$ ist, und C eine Integrationskonstante bedeutet.

Auf Grund des Gesetzes der Additivität stellt somit die Beziehung (17) diejenige Freundlichsche Isotherme dar, die entlang der Druckachse verschoben die Isotherme a_δ vs. π_2 ergibt:

$$a_\delta = C(\pi_2 + A)^N. \tag{18}$$

$$(0 \leq \pi_2 \leq P),$$

wo A das Maß der Koordinatenverschiebung bedeutet. Die Konstanten C und A können aus den Anfangsbedingungen bestimmt werden:

$$a_{01P} = CA^N \tag{19}$$

und

$$a_{02P} = C(P + A)^N \tag{20}$$

Aus (19) und (20) erhalten wir:

$$A = \frac{P}{\left(\frac{a_{02P}}{a_{01P}}\right)^{\frac{1}{N}} - 1} \tag{21}$$

und

$$C = \frac{a_{01P}}{A^N}. \tag{22}$$

Somit stehen uns alle Daten zur Verfügung, um den Wert $a_{\ddot{o}}$ für einen beliebig gegebenen Partialdruck nach (18) berechnen zu können.

2. Im Wesen handelt es sich um eine ähnliche Lage, wenn in dem Druckbereich $0-P$ die beiden individuellen Isothermen nach Langmuir beschrieben werden können. Im Sinne der Additivitätsregel wird dabei die zu transformierende Isotherme eine Langmuirsche Gleichung sein, deren reziproke b-Konstante gleich der Summe aus den reziproken Konstanten der individuellen Isothermen ist:

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{a_{\ddot{o}}} = \left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{01} + \left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{02} = \left(\frac{1}{b_1} + \frac{1}{b_2}\right) p = \frac{1}{b_{\ddot{o}}} p. \tag{23}$$

Die Differentialgleichung der zu transformierenden Isotherme ergibt sich somit zu

$$\frac{a}{p}\frac{dp}{da} - 1 = \frac{1}{b_{\ddot{o}}} p. \tag{24}$$

Die Lösung von (24) führt zu der folgenden Langmuirschen Isotherme:

$$a = \frac{Cp}{b_{\ddot{o}} + p} \tag{25}$$

$$(0 \leq p \leq P),$$

wo C eine Integrationskonstante darstellt.

Wird die Gleichung (25) bereits in der transformierten Form angeschrieben, so erhalten wir die Isotherme $a_{\ddot{o}}$ vs. π_2:

$$a_{\ddot{o}} = \frac{C(\pi_2 + A)}{b_{\ddot{o}} + (\pi_2 + A)}, \tag{26}$$

$$(0 \leq \pi_2 \leq P),$$

wo die Integrationskonstante C und die Koordinatenverschiebung A aus den Anfangsbedingungen berechnet wird:

$$a_{01P} = \frac{CA}{b_{\ddot{o}} + A} \tag{27}$$

und

$$a_{02P} = \frac{C(P+A)}{b_{\ddot{o}} + (P+A)}. \tag{28}$$

Aus den Gleichungen (27) und (28) wird für A eine Gleichung zweiten Grades erhalten:

$$(a_{02P} - a_{01P})\,A^2 + [(b_{\ddot{o}} + P)\,(a_{02P} - a_{01P})]\,A - a_{01P}\,b_{\ddot{o}}\,P = 0. \tag{29}$$

Die positive Wurzel der Gleichung (29) ist gleich dem gesuchten Koordinatenwert A, in dessen Kenntnis auf Grund von (27) auch C berechnet werden kann, und so sind bereits alle Konstanten in der Isothermengleichung (26) bekannt.

3. Wir erhalten ein etwas komplizierteres Ergebnis, wenn es sich um die Addition nach (11) einer Langmuirschen und einer Freundlichschen Gleichung handelt. In diesem Fall wird die Funktion $(a_d/a_a)a_{\ddot{o}}$ einen linearen Ausdruck ergeben, dessen Konstanten sich aus den Konstanten der individuellen Isothermen zusammensetzen. Nehmen wir an, daß die individuelle Isotherme der Komponente 1, d. h. der schwächer adsorbierten Komponente, nach Langmuir (mit der Konstante b_1), während die individuelle Isotherme der Komponente 2, d. h. der stärker adsorbierten Komponente, nach Freundlich (mit der Konstante k_2) beschrieben werden können. Auf Grund der Additivität lautet für diesen Fall die Differentialgleichung der zu transformierenden Isotherme wie folgt:

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{a_{\ddot{o}}} = \left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{01} + \left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{02} = \frac{1}{b_1}\,p + k_2 \tag{30}$$

oder

$$\frac{a}{p}\frac{dp}{da} - 1 = \frac{1}{b_1}\,p + k_2.$$

Nach Umordnung erhalten wir:

$$\frac{da}{a} = \frac{dp}{p\left(\frac{1}{b_1}\,p + k_2 + 1\right)}. \tag{31}$$

Die Integration von (31) führt zu der folgenden Gleichung:

$$\ln a = \frac{1}{k_2 + 1} \ln \left[\frac{Cp}{\frac{1}{b_1}\,p + k_2 + 1}\right]. \tag{32}$$

Da bei der individuellen Freundlichschen Isotherme der zweiten Komponente $N = \frac{1}{k_2 + 1}$, so wird (32) nach Umordnung die folgende Form haben:

$$a = \left[\frac{Cp}{\frac{1}{b_1} p + \frac{1}{N}} \right]^N , \tag{33}$$

Gl. (33) stellt somit wieder eine neue Isotherme vom Typ I dar, die als eine Vereinigung der Freundlichschen und Langmuirschen Gleichungen aufgefaßt werden kann. Wenn $\frac{1}{b_1} p \ll \frac{1}{N}$ ist, so geht (33) in die Freundlichsche Gleichung über, während für $\frac{1}{b_1} p \gg \frac{1}{N}$ die Gl. (33) — ähnlich der Langmuirschen Gleichung — gegen einen Grenzwert konvergiert.

Die Isotherme $a_{\ddot{o}}$ vs. π_2 wird durch die Transformation von (33) erhalten:

$$a_{\ddot{o}} = \left[\frac{C(\pi_2 + A)}{\frac{1}{b_1} (\pi_2 + A) + \frac{1}{N}} \right]^N . \tag{34}$$

$$(0 \leq \pi_2 \leq P)$$

Die Berechnung der in der Gl. (34) vorkommenden Integrationskonstante C und des Transformationswertes A erfolgt wiederum aus den Anfangsbedingungen:

$$a_{01P}^{\frac{1}{N}} = \frac{CA}{\frac{A}{b_1} + \frac{1}{N}} \tag{35}$$

$$a_{02P}^{\frac{1}{N}} = \frac{C(P + A)}{\frac{1}{b_1} (P + A) + \frac{1}{N}} . \tag{36}$$

Aus (35) und (36) wird wiederum eine Gleichung zweiten Grades erhalten:

$$\frac{1}{b_1} \left(a_{02P}^{\frac{1}{N}} - a_{01P}^{\frac{1}{N}} \right) A^2 + \left[\left(a_{02P}^{\frac{1}{N}} - a_{01P}^{\frac{1}{N}} \right) \left(\frac{P}{b_1} + \frac{1}{N} \right) \right] A - a_{01P}^{\frac{1}{N}} \frac{P}{N} = 0 . \tag{37}$$

Nach Berechnung von A aus (37) und von C aus (35) kann mit Hilfe der Isothermengleichung (34) in dem Intervall $0 \leq \pi_2 \leq P$ der zu dem beliebigen Wert π_2 gehörige Wert von $a_{\ddot{o}}$ berechnet werden.

4. Wie in unseren früheren Mitteilungen erwähnt wurde, kann an realen Oberflächen am häufigsten die Beziehung (14) beobachtet werden, und so

wird am häufigsten die Addition dieser Funktionen durchgeführt, wenn aus den individuellen Isothermen die aus dem Gemisch adsorbierte Gesamtmenge berechnet werden soll. Aus der Addition der Funktionen (14) wird mit guter Annäherung abermals eine Gleichung der Form $a_d/a_a = kp^m$ erhalten, aber selbstredend mit Konstanten und m-Werten, die sich von den in den individuellen Gleichungen vorkommenden entsprechenden Werten unterscheiden.

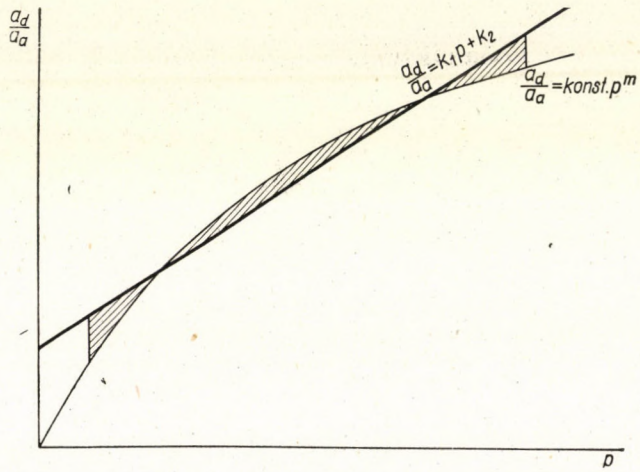


Abb. 2. Die Funktion $a_d/a_a = \text{konst.}\ p^m$ kann auch durch eine einfache lineare Beziehung ersetzt werden

So wird die Gleichung der zu transformierenden Isotherme durch die in unserer Mitteilung III [3] ausführlich behandelte Beziehung

$$a = \frac{Cp}{(b' + p^m)^{\frac{1}{m}}} \tag{38}$$

dargestellt werden. In der transformierten Form der Isotherme (38) kann jedoch der Transformationswert A aus den Anfangsbedingungen nicht mehr auf elementare Weise berechnet werden, da die Lösung nicht zu einer Gleichung zweiten Grades, sondern zu einer transzendenten Gleichung führt. Aus diesem Grunde wurde als Vereinfachung vorausgesetzt, daß in dem Druckbereich $0-P$ jeder Ausdruck vom Typ

$$\frac{a_d}{a_a} = k \cdot p^m$$

— von ganz geringen Drücken abgesehen — durch einen, unter dem früheren Punkt behandelten linearen Ausdruck vom Typ (30) ersetzt werden kann (Abb. 2).

Diese Ersatzmöglichkeit wurde von der Erfahrung bestätigt, da die Meßergebnisse, die die individuellen Isothermen bestimmen, durch die Isothermengleichung (33) mit einer ähnlichen Genauigkeit wie durch die bereits erörterte Gleichung (38) verfolgt werden können. Abweichungen sind erst bei äußerst geringen Gleichgewichtsdrücken zu beobachten. Werden die Beziehungen vom Typ (14) durch lineare Gleichungen ersetzt, so wird auch die Addition dieser Beziehungen zu linearen Beziehungen führen, und so können wir in den meisten Fällen die aus dem Gemisch adsorbierte Gesamtmenge mit einer Gleichung berechnen, die nach der Form mit der Gleichung (34) identisch ist. Es sei z. B. die Funktion a_d/a_a vs. p der Komponente 1 durch die nachstehende lineare Beziehung gegeben:

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{01} = k_1 p + k_2, \tag{39}$$

die der zweiten Komponente durch

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{02} = k_3 p + k_4. \tag{40}$$

Die Differentialgleichung der zu transformierenden Isotherme ergibt sich als die Summe von (39) und (40):

$$\frac{a}{p}\frac{dp}{da} - 1 = (k_1 + k_3)\, p + k_2 + k_4 = K_1 p + K_2. \tag{41}$$

41) führt selbstredend zu einer Differentialgleichung, die mit (31) identisch (st, und so erhalten wir auch hier eine Isothermengleichung (33) bzw. (34)

$$a_\delta = \left[\frac{C(\pi_2 + A)}{K_1(\pi_2 + A) + K_2 + 1}\right]^{\frac{1}{K_2+1}}. \tag{42}$$

Die Berechnung der Konstanten erfolgt auch in diesem Falle mit Hilfe der Gleichung (37), nur ist jetzt

$$\frac{1}{b_1} = K_1 \text{ und } \frac{1}{N} = K_2 + 1.$$

Als eine allgemeine und durch die Erfahrung bestätigte Regel kann festgestellt werden, daß für den Fall einer, an einer inhomogenen Oberfläche stattfindenden Zweikomponenten-Gemischadsorption die aus dem Gemisch adsorbierte Gesamtmenge am ehesten mit Gleichungen berechnet wird, die

dem Typ (34) bzw. (42) entsprechen. Sollte der Druck P verhältnismäßig niedrig sein, so kann selbstredend auch die Addition der unter den Punkten 1 und 2 behandelten Langmuirschen und Freundlichschen Gleichungen zu einem guten Ergebnis führen, da es doch möglich ist, daß in dem Druckintervall $0-P$ eine der beiden Gleichungen eine dominierende Rolle spielt. Diese Erscheinung kann darauf zurückgeführt werden, daß den Funktionen a_d/a_a vs. p der individuellen Isothermen nicht immer ein streng monoton ansteigender Charakter zukommt. Auf Abb. 3 wurde durch die kontinuierliche Linie die Funktion a_d/a_a vs p des Äthans — gemessen an Nuxit AL bei 20° C — dargestellt.

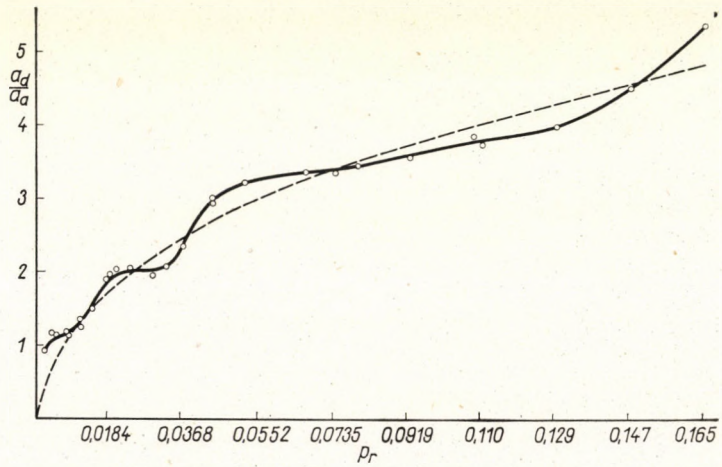


Abb. 3. Deib Funktion a_1/a_a vs. pr der Isotherme von Äthan, gemessen an Aktivkohle Nuxit Al

Der stufenartige Verlauf der Funktion weist mathematisch darauf hin, daß über die Abschnitte $a_d/a_a \approx$ konst. die Freundlichsche, über die Abschnitte $a_d/a_a \approx$ konst. p die Langmuirsche Gleichung angewendet werden kann. In dem früheren Fall kann somit die Änderung von $\Delta\lambda$ mit der Gleichung II/15, in dem letzteren Fall mit der Gleichung II/20 verfolgt werden. Die physikalische Erklärung für dieses empirische Ergebnis ist in der Struktur der adsorbierenden Oberfläche zu suchen. Die Oberfläche des Adsorbens ist energetisch inhomogen, doch können innerhalb dieser Inhomogenität längere oder kürzere Druckbereiche vorhanden sein, in denen die nahezu äquipotentialen Zentren der Oberfläche gesättigt werden. An diesen fast homogenen Oberflächenteilen ist $\Delta\lambda \approx$ konst, und so kann hier die Langmuirsche Gleichung angewendet werden. In den inhomogenen Abschnitten kann jedoch die in Abhängigkeit von der Belegung oder von p in Erscheinung tretende hohe Veränderlichkeit von $\Delta\lambda$ nur durch die der Freundlichschen Gleichung entsprechende Gleichung II/14 oder II/15 beschrieben werden. Dieses wechselnde

Verhalten der Oberfläche läßt sich jedoch durch die monoton ansteigende Funktion $a_d/a_a = k \cdot p^m$ ziemlich gut verfolgen und so kann die ganze Isotherme durch die Gleichung III/13 beschrieben werden.

Bei dieser komplizierten Wirkung der adsorbierenden Oberfläche dürfte es unumgänglich notwendig sein, bei der Berechnung der aus dem Gemisch adsorbierten Gesamtmenge als ersten Schritt die Analyse der individuellen Isothermen vorzunehmen, wodurch der Charakter und die Konstanten der Funktionen a_d/a_a vs. p genau ermittelt werden. So kann z. B. auf Grund der Analyse der individuellen Isothermen von Äthylen und Kohlendioxid, gemessen bei 20° C an Aktivkohle Nuxit AL [10], festgestellt werden, daß die Funktion a_d/a_a vs. p der beiden Isothermen in dem Druckbereich $0-P$ (0—759,8 Torr) mit recht guter Näherung mit den folgenden Gleichungen zu beschreiben ist:

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{CO_2} = 0{,}0006136\, p + 0{,}295 \tag{43}$$

und

$$\left(\frac{a_d}{a_a}\right)_{C_2} = 0{,}001202\, p + 0{,}930. \tag{44}$$

Auf Grund der Additivität ergibt sich die Differentialgleichung der zu transformierenden Isotherme

$$\frac{a}{p}\frac{dp}{da} - 1 = 0{,}001816\, p + 1{,}225, \tag{45}$$

und hieraus die Isotherme zu

$$a = \left[\frac{C\, p}{0{,}001816\, p + 2{,}225}\right]^{\frac{1}{2{,}225}}. \tag{46}$$

Diese Isotherme muß entlang der Druckachse verschoben werden, um die Isotherme a_δ vs. π_2 zu erhalten. Das Ausmaß A der Verschiebung läßt sich auf Grund der Gleichung (37) berechnen, in welcher jetzt $a_{01P} = 48{,}4$ n ml/g CO_2 und $a_{02P} = 64{,}6$ n ml/g $C_2^=$ ist. Zahlenmäßig erhalten wir somit die folgende Gleichung:

$$0{,}001816(64{,}6^{2{,}225} - 48{,}4^{2{,}225})A^2 + [(64{,}6^{2{,}225} - 48{,}4^{2\,225})(759{,}8 \cdot 0{,}001816 + \\ + 2{,}225)]A - 48{,}4^{2{,}225} \cdot 759{,}8 \cdot 2{,}225 = 0\,. \tag{47}$$

Tabelle I

Methan-Äthylen bei 20° C				Äthylen-Äthan bei 20° C			
Torr	a_{δ}, gemessen n ml/g	a_{δ}, berechnet durch Gl. (42) $P = 744$ Torr; $a_{01p} = 18{,}1\ n$ ml/g $a_{02p} = 64{,}0\ n$ ml/g; $C = 13{,}29$ $A = 40{,}37$; $K_1 = 0{,}001882$; $K_2 = 1{,}93$	Abweichung, %	Torr	a_{δ}, gemessen, n ml/g	a_{δ}, berechnet durch Gl. (18) $P = 759{,}5$ Torr; $a_{01p} = 64{,}5\ n$ ml/g $a_{02p} = 72{,}2\ n$ ml/g $C = 10{,}114$ $A = 1374$; $N = 0{,}2564$	Abweichung, %
0	18,1	18,1	0,0	0	64,5	64,5	0,0
100	32,0	32,9	+2,8	100	65,6	65,7	+0,15
200	40,5	41,7	+3,0	200	66,7	66,8	+0,14
300	47,2	48,0	+1,7	300	67,8	67,8	0,0
400	52,6	52,9	+0,6	400	68,8	68,9	+0,15
500	56,9	57,0	−0,2	500	69,9	69,8	−0,15
600	60,1	60,4	−0,5	600	70,9	70,8	−0,14
744	64,0	64,0	0,0	759,5	72,2	72,2	0,0

Äthan-Propan bei 60° C				Kohlendioxyd-Äthylen bei 20° C			
Torr	a_{δ}, gemessen, n ml/g	a_{δ}, berechnet durch Gl. (42) $P = 764{,}7$ Torr; $a_{01p} = 43{,}5\ n$ ml/g $a_{02p} = 72{,}4\ n$ ml/g; $C = 2572{,}8$ $A = 100{,}1$; $K_1 = 0{,}00394$; $K_2 = 2{,}98$	Abweichung, %	Torr	a_{δ} gemessen, n ml/g	a_{δ}, berechnet durch Gl. (42) $P = 759{,}8$ Torr; $a_{01p} = 48{,}4\ n$ ml/g $a_{02p} = 64{,}6\ n$ ml/g; $C = 39{,}33$ $A = 428{,}2$; $K_1 = 0{,}001816$; $K_2 = 2{,}22$	Abweichung, %
0	43,5	43,5	0,0	0	48,4	48,4	0,0
108,6	54,3	54,3	−1,5	166,4	52,8	53,7	+1,7
215,6	59,9	59,3	−1,0	297,1	56,5	56,9	+0,7
367,1	65,1	64,7	−0,6	390,5	59,1	58,9	−0,3
503,9	68,3	68,1	−0,3	488,6	60,9	60,7	−0,3
613,3	70,5	70,2	−0,4	563	62,7	61,9	−1,3
764,7	72,4	72,4	0,0	759,8	64,6	64,6	0,0

Aus dieser Gleichung zweiten Grades wird $A = 428{,}2$. Die Integrationskonstante C wird auf Grund der Gleichung (36) berechnet:

$$48{,}4^{2{,}225} = \frac{C\,428{,}2}{0{,}001816 \cdot 428{,}2 + 2{,}225}, \tag{48}$$

woraus $C = 39{,}33$ wird. Somit gestaltet sich die Isothermengleichung a_{δ} vs. π_2 wie folgt:

$$a_{\delta} = \left[\frac{39{,}33\,(\pi_2 + 428{,}2)}{0{,}001816\,(\pi_2 + 428{,}2) + 2{,}225}\right]^{\frac{1}{2{,}225}}. \tag{49}$$

Es ist die Gleichung (49), woraus die Ergebnisse in bezug auf die Gemischadsorption von Kohlendioxyd-Äthylen berechnet wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.

Auf die gleiche Weise wurden auch die in der Tabelle angeführten übrigen Ergebnisse bestimmt.

Außer den in der Tabelle angeführten Angaben wurde auch noch durch die in der Literatur vorliegenden übrigen Meßergebnisse eindeutig bewiesen, daß die maximale Abweichung zwischen den auf Grund des Prinzipes der Additivität berechneten und den gemessenen a_{δ}-Werten die Versuchsfehler nie überschreitet. Auch bewiesen wir, daß jede andere, mathematisch und physikalisch mögliche Interpolation zwischen den Werten a_{01P} und a_{02P} ein ungenaueres Resultat ergibt, als es durch die Berechnung auf Grund des Additivitätsprinzipes erhalten wird. Praktisch war es eben diese Erfahrungstatsache, die uns zu der Erkennung der Additivitätsregel führte.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird nachgewiesen, daß die aus einem Zweikomponenten-Gasgemisch adsorbiert. Gesamtmenge auch aus den an den energetisch inhomogenen Oberflächen gemessenen Daten der individuellen Isothermen genau berechnet werden kann. Die Berechnung beruht auf der empirisch festgestellten Tatsache, daß die Lösung und anschließende Transformation der Differentialgleichung, die durch die Addition der Funktionen a_d/a_{δ} vs. p der individuellen Isothermen erhalten wird, die Adsorptionsisotherme der aus dem Gemisch adsorbierten Gesamtmenge ergibt. Diese Isotherme wird in dem allgemeinsten Fall durch folgende Gleichung dargestellt:

$$a_{\delta} = \left[\frac{C(\pi_2 + A)}{K_1\,(\pi_2 + A) + K_2 + 1}\right]^{\frac{1}{K_2+1}},$$

wo π_2 den Partialdruck der besser adsorbierten Komponente und C, A, K_1 und K_2 Konstanten bedeuten, die aus den individuellen Isothermen bestimmt werden können.

LITERATUR

1. Tóth, J.: Acta Chim. Hung. **30,** 415 (1962).
2. Tóth, J.: Acta Chim. Hung. **31,** 393 (1962).
3. Tóth, J.: Acta Chim. Hung. **32,** 39 (1962).
4. Tóth, J.: Acta Chim. Hung. **33,** 153 (1962).

5. MARKHAM, E. C., BENTON, A. F.: J. Amer. Chem. Soc. **53,** 497 (1931).
6. BROUGHTON, D. B.: Ind. Eng. Chem. **40,** 1506 (1948).
7. BERING, B. P., SERPINSKIJ, V. V.: Isv. Ak. Nauk. UdSSR, Otd. Khim. Nr. 6.997 (1952); Nr. 1.37 (1953).
8. SCHAY, G., FEJES, P., SZATHMÁRY, I.: Acta Chim. Hung. **12,** 299 (1957).
9. SZEPESY, L.: Kandidatsdissertation, 1959.
10. SZEPESY, L.: Acta Chim. Hung. **35,** 245 (1963).
11. LEWIS, W. K., GILLILAND, E. R., CHERTOV, B., CADOGAN, W. P.: Ind. Eng. Chem. **42,** 1319 (1950).

Gas (Vapour) Adsorption on Solid Surfaces of Inhomogeneous Activity, V

Monomolecular Adsorption of Gas Mixtures

J. TÓTH

Summary. It was proved that it is possible to calculate exactly the total quantity of a binary gas mixture adsorbed by an energetically inhomogeneous surface, with the aid of the data of individual isotherms plotted on the basis of the measured values. The calculation is based on the empirical fact that the solution, and later on, the transformation of the differential equation obtained by the summation of the functions $\frac{a_d}{a_a}$ vs. p of the individual isotherms leads to the actual adsorption isotherm of the total quantity of gas mixture adsorbed. In the most generalised case, this isotherm reads:

$$a_{\text{total}} = \left[\frac{C(\pi_2 + A)}{K_1(\pi_2 + A) + K_2 + 1}\right]^{\frac{1}{K_2+1}}$$

where π_2 is the partial pressure of the component which is adsorbed to a greater extent, while C, A, K_1 and K_2 are constants whose value can be established on the basis of the individual isotherms.

Адсорпция газа (пара) на твердых поверхностях негомогенной активности, V.

Мономолекулярная адсорпция газовых смесей

Й. ТОТ

Резюме. Автор показал, что из двухкомпонентной газовой смеси общее количество адсорбированного газа точно вычислимо из данных индивидуальных изотерм, измеренных на энергетически негомогенной поверхности. Основой расчета является тот эмпирически установленный факт, что в результате решения и последующей трансформацией дифференциального уравнения, полученного суммированием функции $\frac{a_d}{a_a}$ vs $\cdot$ p индивидуальных изотерм, получается адсорпционная изотерма адсорбированного из смеси общего количества газа. Эта изотерма в самом общем виде следующая:

$$a_{\delta} = \left[\frac{C(\pi_2 + A)}{K_1(\pi_2 + A) + K_2 + 1}\right]^{\frac{1}{K_2+1}}$$

где π_2 = парциальное давление лучше адсорбирующегося компонента, а C, A, K_1 и K_2 — постоянные, которые определимы из индивидуальных изотерм.

József TÓTH; Nagykanizsa, Vár u. 8.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДЫ, С ПОМОЩЬЮ СТАБИЛЬНОГО СВОБОДНОГО РАДИКАЛА

Г. В. ПУТЫРСКАЯ и И. МАТУШ

(Центральный Исследовательский Институт Химии Венгерской Академии Наук, Будапешт)

Поступило 31. мая 1962 г.

Под действием ионизирующих излучений на воду и водные растворы происходит радиолитическое разложение воды на свободные радикалы. Большинство исследователей придерживается предположения о том, что образование свободных радикалов происходит из ионизированных молекул воды [1—4]. Квант излучения высокой энергии, соударяясь с молекулой воды, выбивает из нее электрон, превращая ее в положительно заряженный ион, который затем распадается по схеме:

$$H_2O^- \xrightarrow{\nu\nu} H_2O^+ + e$$
$$H_2O^+ \longrightarrow H^+ + HO\cdot \qquad (1)$$

Выбитый δ-электрон путем соударений с молекулами воды постепенно теряет энергию и превращается в тепловой электрон, который захватывается молекулой воды с образованием отрицательно заряженного иона:

$$H_2O + e \rightarrow H_2O^-$$
$$H_2O^- \rightarrow H + HO^- \qquad (2)$$

По этой схеме два радикала образуются из молекул воды на довольно большом расстоянии друг от друга (Дейл, Грей и Мередит [4] полагают, что расстояние между радикалами составляет 70 молекулярных диаметров воды).

Существование свободных радикалов доказывается или косвенным путем исследованием химических изменений, происходящих с растворенными в воде веществами, или непосредственным путем — методом электронного парамагнитного резонанса. Наибольшее распространение получили химические методы, основанные на восстанавливающем или окисляющем действии продуктов радиолиза воды. В качестве акцепторов свободных радикалов широко используются неорганические и органические добавки. Для связывания атомов водорода широко применяют его реакции с нитратами [5, 6], ионами трехвалентного железа [7, 8], четырехвалентного церия [9, 10] и т. д. Хорошими акцепторами гидроксильных радикалов считается глюкоза

[11], ионы двухвалентного железа [12, 13], трехвалентного церия [14], иодиды [15, 16] и др.

Радиационно-химический выход реакций сильно зависит от условий проведения опыта, от энергии активации акцепторов в их реакциях со свободными радикалами, от pH среды, концентрации акцепторов, скорости дозы, продолжительности облучения и т. д. В ряде опытов с применением акцепторов удалось достичь постоянного значения радиационно-химического выхода растворенных веществ в области умеренных концентраций (10^{-1} — — 10^{-4} м/л), что может означать полное израсходование продуктов радиолиза воды. Выход превращения этих акцепторов колеблется в пределах 3—5 экв/100 эв.

В своей работе для определения количества свободных радикалов мы использовали «идеальный» акцептор свободных радикалов — стабильный свободный радикал п,п'-дисульфо α, α-дифенил β-пикрилгидразил (СДФПГ), который является сульфированным аналогом широко известного α, α-дифенил β-пикрилгидразила. «Идеальным» этот радикал можно считать из-за минимальной энергии активации реакций со свободными радикалами, хорошей растворимости в воде, легкой определяемости даже в минимальной концентрации, из-за стабильности продуктов превращения. СДФПГ представляет собой мелко-кристаллический порошек почти черного цвета, в растворе окрашен в интенсивно фиолетовый цвет, при растворении в воде и в других полярных растворителях не димеризуется. Продукты превращения СДФПГ окрашены в желто-оранжевый цвет и практически не мешают определению концентрации СДФПГ в видимой части спектра даже при значительной степени превращения последнего (см. рис. № 1 и № 3).

В своих исследованиях мы исходили из предположения, что СДФПГ неизбирательно реагирует со свободными радикалами, возникающими в воде под действием радиации, в стехиометрическом отношении:

$$(NaO_3S \cdot C_6H_4)_2 — N — \dot{N} — C_6H_2(NO_2)_3 + H \rightarrow$$
$$(NaO_3S \cdot C_6H_4)_2 — N — NH — C_6H_2(NO_2)_3 \qquad (3)$$

$$(NaO_3S \cdot C_6H_4)_2 — N — \dot{N} — C_6H_2(NO_2)_3 + HO\cdot \rightarrow$$
$$\begin{matrix}(NaO_3S \cdot C_6H_4) & — & N — NH — C_6H_2(NO_2)_3 \\ (NaO_3S \cdot C_6H_3OH) & / & \end{matrix} \qquad (4)$$

Более подробно о продуктах превращения СДФПГ см. [17].

Целью настоящего исследования было определение количества свободных радикалов, возникающих при облучении воды γ- и рентгеновскими лучами, и изучение влияния различных факторов (концентрации, среды, скорости дозы) на этот процесс.

Экспериментальная часть

Все опыты проводились со свежеприготовленными растворами СДФПГ на трижды перегнанной воде. Стабильный радикал готовился по разработанной в лаборатории методике [18]. Его концентрация определялась колориметрическим путем на спектро-фотоколориметре СФ—4 при длине волны 5200 A° в стеклянных кюветах толщиною в 1 мм. При определении концентрации учитывалось, что СДФПГ кристаллизуется с двумя молекулами этилового спирта. Коэффициент молекулярной экстинкции при 5200 A° $\varepsilon = 11\,500$ л/мол.$^{-1}$ см.$^{-1}$

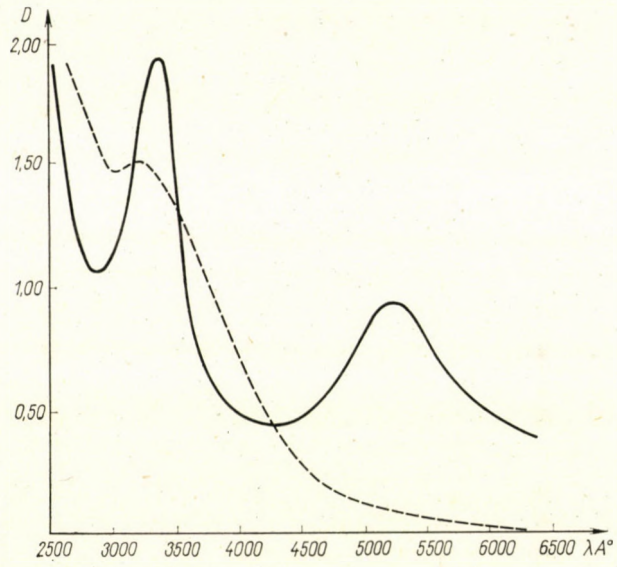


Рис. № 1. Спектры поглощения п,п'-дисульфо α, α-дифенил β-пикрилгидразила (————) и продуктов его превращения под действием облучений (- - - - -) в ультрафиолетовой и видимой частях спектра

Источники облучения. В основном все опыты проводились на рентгеновском аппарате венгерского производства «Стабиль—250» с масляным охлаждением трубки, работающем в режиме 15 ма. и 200 Кв. Скорость дозы варьировалась удалением или приближением объекта облучения к выходному окну трубки. Таким образом удавалось изменять скорость дозы от 40 000 до 3000 рад/час. Одна серия опытов проводилась с γ — излучением на источнике Co^{60} (60 кюри) с максимальной скоростью дозы в 40 000 рад/час.

Дозиметрия осуществлялась с помощью дозиметрического раствора Фрике, концентрация Fe^{3+} измерялась на СФ—4 при длине волны 3040 A°. Значение $G_{(Fe^{3+})}$ принималось равным 15,6 мол./100 эв.

Температура оказывает значительное влияние на скорость саморазложения СДФПГ, поэтому все опыты проводились при температуре 25 $\pm$ 0,1° С.

Опыты проводились в стеклянных ампулах. Продолжительность облучения составляла 30 или 60 минут в зависимости от скорости дозы. Подавляющая часть опытов проводилась в присутствии воздуха. Для выяснения влияния кислорода на процесс радиолиза одна серия измерений проведена в ампулах, запаянных под глубоким вакуумом (10^{-4} — 10^{-5} мм. Hg) после 3—4х кратного вымораживания раствора.

Принимая во внимание имеющее место саморазложение СДФПГ (см. рис. № 2), параллельно с облучением всегда ставились слепые опыты в аналогичных условиях. Во все приведенные в работе данные вносились поправки на саморазложение СДФПГ.

На рис. № 3 даны результаты облучения раствора стабильного радикала с концентрацией $2{,}60 \cdot 10^{-4}$ мол/л во времени. Из приведенных данных видно, что концентрация СДФПГ линейно падает, и, лишь спустя 60 минут, на кривой появляется загиб, соответствующий накоплению гидразинов. Через 125—130 минут после начала облучения СДФПГ полностью израсходуется. Образовавшиеся гидразины, по всей вероятности, представляют собой стабильные продукты, которые не изменяются под действием излучений, на что указывает постоянство оптической плотности раствора после 130-ти минутного облучения.

Наши измерения проводились на линейном участке кривой задолго до появления загиба. Поправка на гидразины не вносилась.

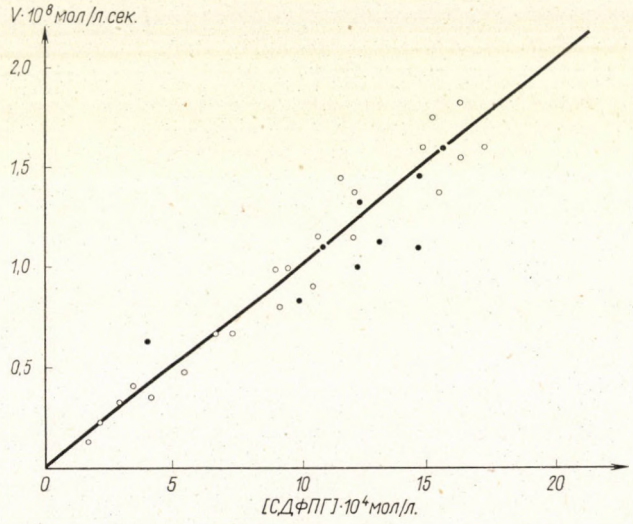


Рис. № 2. Зависимость скорости саморазложения СДФПГ от исходной концентрации при 25° Ц
○ — в присутствии воздуха, ● — в вакууме

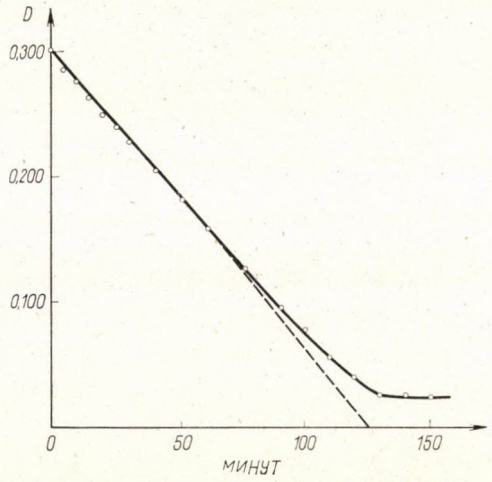


Рис. № 3. Изменение оптической плотности раствора СДФПГ ($2{,}6 \cdot 10^{-4}$ мол/л.) во времени при скорости рентгеновых лучей 14 000 рад/час

Зависимость скорости израсходования СДФПГ от его исходной концентрации при различных скоростях дозы (от 6000 до 40 000 рад/час) приведена на графике № 4.

Опыты проводились под действием рентгеновых лучей. Из графика видно, что с увеличением исходной концентрации СДФПГ скорость его израсходования при данной скорости дозы растет вначале почти линейно, затем при более высоких концентрациях становится независимой от концентрации. Чем выше скорость дозы, тем при более высокой концентрации СДФПГ наблюдается появление параллельного участка на кривых. Физический смысл этих плато состоит в том, что расход СДФПГ становится постоянным и независимым от возрастающей концентрации, т. е. наступает момент, когда все образующиеся при радиолизе радикалы «захватываются» стабильным свободным радикалом. С увеличением скорости дозы увеличивается количество H и OH· радикалов и поэтому, естественно, полный «захват» их происходит при более высокой концентрации СДФПГ. Перелом на кривых скорость-концентрация соответствует т. наз. «критической» концентрации. Этот термин ввел в радиационную химию А. Шапиро, изучая радиолиз хлороформа в присутствии α,α-дифенил β-пикрилгидразила — ДФПГ [19].

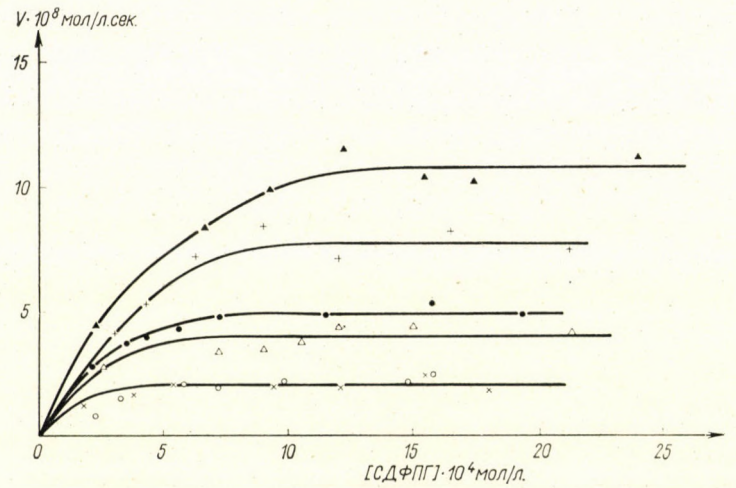


Рис. № 4. Зависимость скорости израсходования СДФПГ от исходной концентрации при различных скоростях дозы рентгеновых лучей
× — при 6500 рад/час в вакууме, ○ — при 6500 рад/час в воздухе, △ — при 14 000 рад/час в воздухе, ● — при 17 700 рад/час в воздухе, + — при 27 000 рад/час в воздухе, ▲ — при 38 200 рад/час в воздухе

Из графика № 4 также видно, что расход СДФПГ не зависит от наличия в системе кислорода. Точки, полученные при скорости дозы в 6500 рад/час в присутствии воздуха и без него, в пределах ошибки опыта лежат на одной кривой. Из приведенных данных следует что СДФПГ не имеет сенсибилизирующего действия на радиолиз воды, т. к. в противном случае скорость израсходования СДФПГ возрастала бы с ростом концентрации.

В таблице № I приведены значения G(—СДФПГ), вычисленные для различных скоростей доз при сверхкритических концентрациях. Как видно из таблицы, среднее значение G(—СДФПГ) = 9,88 молекул/100 эв. Отсюда можно рассчитать величину $G(-H_2O)$, исходя из того, что СДФПГ неизбирательно реагирует с H и OH· радикалами по уравнению:

$$G(-\text{СДФПГ}) = G(\text{H})\cdot + G(\text{OH}\cdot) = 2\ G(-H_2O) \qquad (5)$$

Рассчитанное $G(-H_2O)$ = 4,94 молекул/100 эв.

Таблица № I

Значения $G_{(-СДФПГ)}$ при различных скоростях доз в сверхкритических областях концентраций СДФПГ

Скорость дозы рад/час	$G_{(-СДФПГ)}$ молекул/100 эв.
6 500	10,07
14 000	9,96
17 700	9,60
27 000	10,02
38 200	9,74
среднее	—9,88

Оценка результатов

Для объяснения полученных результатов мы исходили из того предположения, что СДФПГ неизбирательно в стехиометрическом отношении реагирует со всеми радикалами, возникающими под действием облучения, что позже было подтвержено и опытным путем [20].

При истолковании опытных данных мы использовали кинетическую схему, предложенную Ф. С. Дейтоном и Н. Миллером для радиолиза водных растворов [21] и А. Шапиро с соавторами — для разбавленных растворов хлороформа [19].

Под действием излучений со скоростью дозы D молекула воды распадается на два свободных радикала $—R^{\cdot}$:

$$H_2O \text{—}\!\!\sim\!\!\rightarrow H^{\cdot} + OH^{\cdot} \qquad (6)$$

Для упрощения расчетов реакционную способность обоих радикалов принимали одинаковой. Количество свободных радикалов, образующихся в единицу времени в единице объема, равно $2GD$, где G — радиационно-химический выход воды $G_{(-H_2O)}$, т. е. число распавшихся молекул воды на 100 эв. поглощенной энергии.

Если в облучаемый раствор внесен акцептор радикалов (например, стабильный свободный радикал X, концентрация которого c), то образующиеся свободные радикалы исчезают по следующим реакциям ($R^{\cdot}$ = H или HO·)*:

$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \overset{k_1}{=} M \qquad -\frac{d(R^{\cdot})}{dt} = k_1 [R^{\cdot}]^2 \qquad (7)$$

$$R^{\cdot} + X \overset{k_2}{=} M_1 \qquad -\frac{dc}{dt} = k_2 [R^{\cdot}] \cdot c \qquad (8)$$

* Из кинетических рассчетов для упрощения исключалось имеющее место так называемое «саморазложение» СДФПГ вычитанием из скорости израсходования СДФПГ при облучении скорости разложения стабильного свободного радикала в холостой пробе.

В стационарном состоянии

$$2GD = k_1[R^\cdot]^2 + k_2[R^\cdot]\,c \tag{9}$$

Решая это уравнение относительно $[R^\cdot]$, получим:

$$[R^\cdot] = -\frac{1}{2}\frac{k_2}{k_1}c\left[1 - \sqrt{1 + \frac{8GDk_1}{k_2^2}\cdot\frac{1}{c^2}}\right] \tag{10}$$

Скорость израсходования СДФПГ:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2[R^\cdot]\,c = -\frac{1}{2}\frac{k_2^2c^2}{k_1}\left[1 - \sqrt{1 + \frac{8GDk_1}{k_2^2}\cdot\frac{1}{c^2}}\right] \tag{11}$$

Обозначим

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_1}} = K \tag{12}$$

тогда уравнение (11) примет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = -\frac{1}{2}K^2c^2\left[1 - \sqrt{1 + \frac{8GD}{K^2c^2}}\right] \tag{13}$$

В случае разбавленных растворов СДФПГ уравнение (13) можно упростить следующим образом:

$$\sqrt{1 + \frac{8GD}{K^2c^2}} \cong \sqrt{\frac{8GD}{K^2c^2}} \tag{14}$$

и тогда

$$-\frac{dc}{dt} = Kc\sqrt{2GD} \tag{15}$$

т. е. в разбавленных растворах скорость израсходования стабильного свободного радикала пропорциональна его концентрации.

Для концентрированных растворов подкоренное выражение (13) может быть упрощено:

$$\sqrt{1 + \frac{8GD}{K^2c^2}} \cong 1 + \frac{4GD}{K^2c^2} \tag{16}$$

и скорость израсходования СДФПГ будет равна

$$-\frac{dc}{dt} = 2GD \tag{17}$$

т. е. независимой от концентрации свободного стабильного радикала и равна скорости образования свободных радикалов из воды (параллельные участки на кривых рис. № 4).

Из уравнения (17) может быть рассчитано значение $G_{(-H_2O)}$ при известной скорости дозы. Кроме того, из этого уравнения видно, что для определения радиационно-химического выхода условия реакции следует выбирать такими, чтобы скорость израсходования СДФПГ была бы независимой от его концентрации. Из уравнений (15) и (17), решенных вместе, может быть рассчитана величина K. Интегрируя (15), получим

$$\ln \frac{c_0}{c} = Kt\sqrt{2GD}, \tag{18}$$

из которого

$$K = \frac{2.303}{t\sqrt{2GD}} \log \frac{c_0}{c} \tag{19}$$

Более просто значение K может быть определено графическим путем из тангенса наклона касательной к начальному участку кривой на графике зависимости скорости израсходования СДФПГ от концентрации. Результаты определения константы K приведены в таблице № II величина $G_{(-H_2O)}$ округленно принята равной 5 мол/100 эв.

Таблица № II

Значение величин константы K при различных скоростях доз в докритической области концентраций СДФПГ

№	Скорость израсх. СДФПГ · 10^8 мол/л. сек.	Конц. СДФПГ · 10^4 мол/л.	Скорость дозы рад/мл час.	$\sqrt{2GD} \cdot 10^4$ мол$^{\frac{1}{2}}$/л$^{\frac{1}{2}}$ сек$^{\frac{1}{2}}$	$K = \frac{k}{\sqrt{k_1}}$ л$^{\frac{1}{2}}$/мол$^{\frac{1}{2}}$ сек$^{\frac{1}{2}}$
1	5	2,30	38 200	3,27	0,58
2	4	2,60	27 000	2,79	0,55
3	3,5	2,70	17 700	2,21	0,59
4	3,0	2,50	14 000	2,00	0,60
5	2,0	2,40	6 500	1,415	0,59

Среднее K = 0,58.

По мнению К. Феррадини [22], константы рекомбинации свободных радикалов друг с другом в нижеприведенных реакциях соответственно равны:

$$H + H \xrightarrow{k_1^{20}} H_2 \qquad k_1^{20} = 2 \cdot 10^8 \text{ л/мол}^{-1} \text{ сек}^{-1} \tag{20}$$

$$H + OH\cdot \xrightarrow{k_1^{21}} H_2O \qquad k_1^{21} = 5 \cdot 10^8 \text{ л/мол}^{-1} \text{ сек}^{-1} \tag{21}$$

$$HO\cdot + HO\cdot \xrightarrow{k_1^{22}} H_2O_2 \qquad k_1^{22} = 1{,}5 \cdot 10^8 \text{ л/мол}^{-1} \text{ сек}^{-1} \tag{22}$$

В своих расчетах для упрощения мы принимали, реакционную способность обоих радикалов одинаковой. Поэтому, не внося серьезной погрешности в расчеты, примем среднее значение $k_1 = 2{,}8 \cdot 10^8$ л/мол$^{-1}$ сек$^{-1}$. Из зависимости (12) может быть рассчитана k_2, т. е. константа реакции СДФПГ со свободными радикалами, величина которой будет:

$$k_2 = K\sqrt{k_1} = 0{,}58\sqrt{2{,}8 \cdot 10^8} = 9{,}7 \cdot 10^3 \text{ л/мол}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

Из уравнения (17) вытекает, что при достижении критической концентрации СДФПГ скорость его израсходования пропорциональна скорости



Рис. № 5. Скорость израсходования СДФПГ в зависимости от скорости дозы излучения при сверхкритических концентрациях СДФПГ

дозы и не зависит от исходной концентрации. На графике № 5 приведены экспериментальные данные, подтверждающие эту зависимость.

Найденный радиационно-химический выход для СДФПГ соответствует разложению 5-ти молекул воды на 100 эв. поглощенной энергии. Если принять, что для образования одной пары ионов под действием легких излучений затрачивается 32,5 эв., то на 100 эв. поглощенной энергии распадается немногим более 3-х молекул H_2O. В изученном нами случае количество радикалов, принимающих участие в реакциях с СДФПГ превышает 6, что может свидетельствовать о вовлечении в реакцию радикалов, образующихся не только из ионизированных молекул воды, но и из возбужденных молекул H_2O.

Опыты показали, что расход СДФПГ не зависит от присутствия кислорода. Вероятной причиной тому служит образование радикала $HO_2^{\cdot}$, кото-

рый реагирует с СДФПГ «вместо» атома H, не изменяя общего баланса радикалов.

Ранее [17] нами было показано, что скорость израсходования СДФПГ при облучении γ-лучами и рентгеновыми лучами с энергией в 200 Кв. не зависит от типа излучения и одинакова при равной скорости дозы.

О точном механизме образования радикалов можно будет судить после тщательного изучения влияния специальных акцепторов радикалов в присутствии СДФПГ, образования молекулярных продуктов и т. п. Как видно из графика № 4, если справедливо наше предположение о полном «захвате» радикалов в послекритической области концентраций, то в этой области не должно происходить образования молекулярных продуктов H_2, H_2O_2 и O_2, если они действительно являются продуктами взаимной комбинации радикалов H и $OH^{\cdot}$.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность проф. А. Шапиро за предоставленную возможность провести часть работы в его лаборатории в Бельвю и за полезные дискуссии, доктору химических наук Надь Ференцу за помощь в обработке кинетических данных и Добо Яношу за любезную помощь при обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weiss, J.: Nature **153,** 748 (1944); Trans. Faraday Soc. **43,** 314 (1947).
2. Lea, D. E.: Brit. J. Radiology Suppl. No. 1. **59,** (1947).
3. Laidler, K.: J. Chem. Phys. **22,** 1740 (1954).
4. Dall, W. M., Gray, L. H., Meredith, W. J.: Phil. Trans. Roy. Soc., London **A/242,** 33 (1949).
5. *Шарпатый, В. А., Орехов, В. Д., Проскурнин, М. А.:* Докл. Акад. Наук СССР **122,** 852 (1958).
6. *Бах, Н. А., Медведовский, В. И., Ревина, А. А., Битюков, В. Д.:* Труды 1-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, Москва, 1958, 45.
7. Rigg, T., Stein, G., Weiss, J.: Proc. Roy. Soc. **A/211,** 375 (1952).
8. *Шубин, В. Н., Долин, П. И.:* Докл. Акад. Наук СССР **125,** 1298 (1959).
9. Barr, N. F., Schuller, R. H.: Rad. Research **5,** 468 (1956).
10. Lefort, M.: J. chim. phys. **54,** 782 (1957).
11. *Орехов, В. Д., Чернова, А. И., Проскурнин, М. А.:* Сборник работ по радиационной химии, (Изд. АН СССР) 1955, 91.
12. Fricke, H., Hart, E.: J. Chem. Phys. **3,** 60 (1953).
13. Bail, H. Le., Sutton, J.: J. chim. phys. **53,** 430 (1956).
14. Haissinsky, M., Lefort, M., J. Chem. Phys., **48,** 369 (1951).
15. Lefort, M.: J. chim. phis., **47,** 776 (1950).
16. Botár, L., Safarik, I.: Acta Chim. Hung. **34,** 377 (1962).
17. *Путырская, Г. В., Чернова, А. И., Матуш, И.:* Acta Chim. Hung. **21,** 289 (1959).
18. Putirskaja, G. V.: MTA K. K. K. I. Közleményei **3,** 143 (1959).
19. Chapiro, A., Boag, J. W., Ebert, M., Gray, L. H.: J. chim. phys. **50,** 468 (1953).
20. *Путырская, Г. В., Матуш, И.:* Acta Chim. Hung., в печати.
21. Dainton, F. S., Miller, N.: Proc. Int. Congr. Pure and Applied Chem., London (1947), **I,** 77.
22. Ferradini, Ch.: Kinetic Behavior of the Radiolysis Products of Water in Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, (Academic Press Inc., New York) 1961, Vol. 3. 199.

Bestimmung der Quantität der bei der Radiolyse des Wassers entstehenden freien Radikale mittels eines stabilen freien Radikals

G. V. PUTIRSKAJA und I. MATUS

Zusammenfassung. Die Quantität der bei der Radiolyse des Wasser entstandenen freien Radikale wurde mittels eines stabilen freien Radikals, des p,p'-Disulfo-α,α-diphenyl-β-picrylhydrazils (SDPPH) bestimmt.

Die Geschwindigkeit des SDPPH-Verbrauchs wurde in Funktion der Dosierungsgeschwindigkeit, der Ausgangskonzentration usw. untersucht.

Bei der kritischen Konzentration des SDPPH wurde für G der Wert von 9,88 Mol/100 eV erhalten, daraus ergibt sich für $G_{(-H_2O)}$ der Wert: 5 Mol/100 eV.

Es wurde ferner auch die Kinetik der Radiolyse dargestellt.

Determination of the Quantity of Free Radicals Formed on the Radiolysis of Water, with the Aid of a Stable Free Radical

G. V. PUTIRSKAYA and I. MATUS

Summary. The direct quantitative determination of the radicals formed by the radiolysis of water is described, using stable free radical p,p'-disulpho-α,α-diphenyl-β-picrylhydrazyl(SDPPH) as a scavenger.

The velocity of disappearance of SDPPH was examined depending on the dose rate, initial concentration etc.

The G-value was found to be 9.88 mol/100 eV in the case of critical concentration of SDPPH from which $G_{(-H_2O)}$ was calculated 5 mol/100 eV. The kinetics of the radiolysis is described, too.

Mrs. G. V. PUTIRSKAYA
Mrs. I. MATUS
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

ÜBER DIE METALLKOMPLEXE VON AMINOSÄUREN, VI.*

DIE ROLLE DER LAUGENKONZENTRATION BEIM ZERFALL DER KUPFERKOMPLEXE VON MONOAMINO-MONOCARBONSÄUREN, -DICARBONSÄUREN UND OXYAMINOSÄUREN

J. NYILASI

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

Eingegangen am 22. Januar 1963

Im folgenden werden die Untersuchungen der Geschwindigkeit bzw. Stabilität der von der Laugenkonzentration abhängenden oxydativen Desaminationder Kupferkomplexe von Monoamino-Monocarbonsäuren (Glykokoll, α-Alanin, β-Alanin, γ-Aminobuttersäure, Valin, Leucin), der Monoamino-Dicarbonsäuren (Asparaginsäure, Glutaminsäure) und der Oxyaminosäuren (Serin, Threonin) erörtert.

Die benützten Aminosäuren waren Präparate der Firma Hoffmann-La Roche bzw. Th. Schuchardt, das Kupfersulfat war ein Merckscher Produkt, das Natriumhydroxid aber ein p. a. Präparat der Firme Chemapol. Die untersuchten 30 ml der Gemenge, bei deren Herstellung zuerst Cu(II)-Sulfat, danach NaOH zu der Aminosäurelösung gegeben wurden, waren auf Aminosäure 0,04 molar, auf NaOH aber 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 und 4,0 normal. Die Konzentration der Aminosäurelösungen wurde mit der Mikromethode nach Kjeldahl kontrolliert. Die Prüfungen der Desaminationsgeschwindigkeit wurden, wie schon früher beschrieben [1], ausgeführt.

Die aus den eine α-Aminogruppe enthaltenden Monocarbonsäurekomplexen bei 100° C durch Einwirkung des Luftsauerstoffes freigesetzten Ammoniakstickstoffmengen sind — in Prozenten des Stickstoffgehaltes der Aminosäure angegeben — in den Tabellen I—IV zusammengestellt. Aus diesen geht hervor, daß sich — im Falle aller, 0,002 Grammatomgewicht Kupfer enthaltender Gemenge — ein Oxydationsgeschwindigkeitshöchstwert in 1 n alkalischem Medium bei jedem Monoamino-Monocarbonkomplexen zeigt. Bei den Kupferkomplexen des Glykokolls und α-Alanins, welche im allgemeinen in größerem Masse desaminiert werden, als eine größere Alkylgruppe enthaltenden Valin- und Leucinkomplexe, kann man einen Höchstwert auch bei den 0,10 bzw. 0,075 n NaOH-Konzentrationen beobachten.

Die 0,008 Grammatomgewicht Kupfer enthaltenden Gemenge werden in beträchtlichem Maße bei einer 2,50 n NaOH-Konzentration desaminiert.

* Mitteilung V: Acta Chim. Hung. **35**, 465 (1963).

Tabelle I

0,04 Mol Glykokoll — 0,002 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% NH_3 – N							
0,025 n	1,9	3,6	5,4	9,7	12,1	14,3	16,7	19,5
0,050 „	3,0	5,9	9,1	11,8	11,2	18,8	21,0	23,7
0,075 „	7,2	14,5	21,1	26,4	32,3	37,1	42,0	46,5
0,10 „	14,1	28,3	40,2	52,3	59,7	65,0	70,8	75,7
0,25 „	5,7	10,8	17,1	22,3	27,4	32,0	37,8	42,9
0,50 „	5,0	10,1	14,8	20,2	25,6	30,1	36,3	41,7
0,75 „	3,9	8,7	14,9	24,0	34,3	45,0	60,2	75,6
1,00 „	3,0	9,2	22,4	50,0	74,1	90,6	96,0	98,7
1,50 „	3,3	9,4	16,5	24,1	35,7	50,2	65,3	77,5
2,00 „	3,0	7,0	10,8	16,2	22,7	29,0	34,8	40,6
2,50 „	3,8	6,9	11,4	15,5	20,8	25,2	28,6	31,5
3,00 „	3,7	7,2	11,0	14,9	17,2	20,3	23,1	26,0
4,00 „	3,5	7,0	10,1	13,0	18,2	19,1	21,3	23,8
	0,04 Mol Glykokoll — 0,008 g-Atom Kupfer							
0,025 n	1,1	3,6	5,9	8,1	11,0	14,5	18,6	21,4
0,05 „	9,7	19,8	30,1	40,3	49,7	59,5	65,4	70,2
0,075 „	7,9	14,0	21,4	28,3	36,0	44,9	51,5	59,4
0,10 „	5,4	10,6	14,0	17,5	20,4	23,0	25,5	28,1
0,25 „	12,0	28,4	75,2	87,7	90,9	92,1	94,0	95,3
0,50 „	5,5	10,2	15,0	20,7	25,3	30,2	34,7	39,6
0,75 „	2,5	4,7	9,0	13,8	17,4	21,9	24,0	27,1
1,00 „	2,6	4,5	8,6	12,1	16,9	21,0	23,7	26,0
1,50 „	4,7	9,3	15,0	20,2	26,6	31,8	37,4	42,5
2,00 „	6,0	10,2	19,1	25,7	30,3	44,9	50,6	55,1
2,50 „	10,0	19,3	30,2	39,4	46,0	52,5	58,1	62,6
3,00 „	11,3	17,4	28,7	35,5	42,1	46,7	49,6	52,4
4,00 „	12,0	17,8	25,6	29,2	32,9	37,0	39,2	41,7

Tabelle II

0,04 Mol α-Alanin — 0,002 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% NH_3 – N							
0,025 n	—	—	0,2	0,2	0,4	0,5	0,6	1,0
0,05 „	9,1	18,4	28,5	34,0	39,3	43,9	48,1	52,4
0,075 „	21,5	41,7	52,6	60,5	68,2	73,0	76,4	78,7
0,10 „	16,7	33,8	48,4	57,1	64,3	69,0	73,1	75,9
0,25 „	2,0	4,1	7,2	10,5	13,9	18,8	24,0	29,0
0,50 „	0,6	1,1	2,2	4,0	6,9	9,1	12,5	14,0
0,75 „	0,4	0,7	1,0	1,6	2,2	4,3	6,6	8,1
1,00 „	0,5	1,6	2,7	5,0	7,5	11,7	15,0	19,1
1,50 „	0,6	1,0	2,3	3,7	5,0	7,1	9,9	13,1
2,00 „	0,3	1,1	2,4	3,1	4,0	5,4	8,3	12,0
2,50 „	0,4	0,8	1,7	2,2	8,1	4,6	6,5	8,9
3,00 „	0,4	0,6	1,2	1,7	2,5	4,0	5,9	7,3
4,00 „	0,1	0,2	0,2	0,4	1,3	3,1	3,5	4,9
0,04 Mol α-Alanin — 0,008 g-Atom Kupfer								
0,025 n	—	—	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8	1,0
0,05 „	19,1	35,2	47,5	56,7	62,0	65,3	67,9	71,0
0,075 „	16,3	29,8	45,0	48,3	54,9	59,6	64,5	68,1
0,10 „	9,2	17,1	23,9	28,7	32,4	35,6	38,2	40,6
0,25 „	7,0	13,1	18,8	22,0	25,4	28,2	30,1	32,6
0,50 „	0,5	1,0	1,9	2,4	2,8	3,3	4,0	4,7
0,75 „	0,6	0,8	1,0	1,3	1,6	1,9	2,1	2,4
1,00 „	0,5	0,7	0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,7
1,50 „	0,2	0,4	0,7	1,1	1,3	1,5	1,6	1,9
2,00 „	0,9	1,6	2,7	4,4	5,8	7,1	9,0	10,5
2,50 „	1,3	2,6	4,	10,9	18,7	28,5	37,7	47,0
3,00 „	0,9	1,6	2,7	7,7	15,1	25,6	35,6	46,6
4,00 „	0,9	1,4	2,6	7,6	13,5	21,2	28,4	36,0

Tabelle III

0,04 Mol Valin — 0,02 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	%NH_3 – N							
0,025 n	—	—	—	—	—	0,1	0,1	0,2
0,05 „	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,9
0,075 „	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8	1,0
0,10 „	0,1	0,2	0,5	0,6	0,6	0,8	0,9	1,0
0,25 „	0,1	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,7	0,9
0,50 „	0,3	0,7	1,0	1,7	2,3	2,7	2,9	3,1
0,75 „	0,6	1,5	1,8	2,0	2,6	2,8	3,1	4,0
1,00 „	1,2	1,8	2,6	4,2	4,9	5,3	6,0	6,6
1,50 „	0,9	1,2	1,8	2,7	3,0	3,6	4,1	4,3
2,00 „	0,2	0,4	0,7	0,9	1,1	1,5	1,8	2,3
2,50 „	0,2	0,3	0,6	0,8	1,2	1,4	1,6	2,4
3,00 „	0,3	0,5	0,8	0,9	1,0	1,5	1,9	2,2
4,00 „	0,2	0,4	0,7	0,8	0,9	1,3	2,0	2,3
	0,04 Mol Valin — 0,008 g-Atom Kupfer							
0,025 n	—	—	—	—	—	—	0,1	0,2
0,05 „	—	—	—	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3
0,075 „	—	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,4	0,6
0,10 „	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7
0,25 „	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6
0,50 „	0,2	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0,75 „	0,2	0,3	0,6	0,7	1,0	1,6	2,1	2,5
1,00 „	0,5	0,5	0,7	0,8	1,2	1,9	2,3	2,8
1,50 „	0,9	1,1	1,9	2,8	3,7	4,5	5,3	5,9
2,00 „	1,9	4,5	6,2	7,5	8,0	8,7	9,0	9,6
2,50 „	4,4	6,9	9,9	11,6	12,5	13,8	14,9	15,5
3,00 „	2,7	5,8	9,3	11,2	12,5	13,7	14,1	14,9
4,00 „	2,1	3,7	5,2	7,1	7,8	8,3	8,7	9,5

Tabelle IV

0,04 Mol Leucin — 0,02 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% $NH_3 - N$							
0,025 n	—	—	—	—	—	0,1	0,2	0,2
0,05 „	—	—	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4
0,075 „	0,1	0,2	0,2	0,4	0,5	0,5	0,7	0,9
0,10 „	0,2	0,2	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2
0,25 „	0,3	0,5	0,6	0,8	1,2	1,4	1,6	1,7
0,50 „	0,5	0,7	0,8	1,0	1,5	1,9	2,1	2,2
0,75 „	0,5	0,9	1,3	1,9	2,7	3,1	3,6	3,7
1,00 „	0,6	1,0	1,6	2,3	2,9	3,4	4,0	4,8
1,50 „	0,6	0,9	1,4	2,0	3,7	3,1	3,8	4,6
2,00 „	0,5	0,7	1,5	1,8	2,2	2,9	3,0	3,3
2,50 „	0,5	0,6	1,4	1,6	1,9	2,7	2,9	3,3
3,00 „	0,4	0,5	1,2	1,6	1,8	2,6	3,0	3,1
4,00 „	0,3	0,4	1,0	1,3	1,5	2,1	2,8	3,0
0,04 Mol Leucin — 0,008 g-Atom Kupfer								
0,025 n	—	—	—	—	—	—	0,1	0,1
0,05 „	—	—	—	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4
0,075 „	—	—	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5
0,10 „	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5
0,25 „	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,6
0,50 „	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
0,75 „	0,2	0,5	0,6	0,8	0,9	1,1	1,3	1,6
1,00 „	0,3	0,8	1,4	1,9	2,0	2,4	3,1	3,6
1,50 „	0,9	1,1	1,9	2,2	3,1	3,8	4,0	4,7
2,00 „	1,0	1,5	2,4	3,8	4,3	4,6	5,5	6,4
2,50 „	1,2	2,6	4,7	6,3	8,1	9,9	11,2	12,7
3,00 „	1,1	2,3	3,8	5,9	7,4	8,2	9,5	10,6
4,00 „	0,9	1,6	2,7	3,6	5,8	7,3	8,3	9,9

Im Fall des Kupferkomplexes des Glykokolls und α-Alanins kann ein Höchstwert auch hier bei geringerer (0,05 n) Laugenkonzentration — im Falle von Glykokoll sogar auch bei 0,25 n Konzentration — beobachtet werden. Die Entwicklung des Geschwindigkeitsmaximums des letzteren hängt mit dem Zustand (Dispersitätsgrad) des sich ausscheidenden Kupfer(II)-Hydroxids später -Oxids zusammen.

Obwohl gewisse hierauf bezügliche Daten schon in einer früheren Mitteilung angegeben wurden, schien es uns nötig, neuere Untersuchungen durchzuführen. Das Wesentliche derselben war, daß 0,04 Mol Glykokoll und 0,008 Grammatom Kupfer enthaltende Gemenge verschiedener Alkalität, nach ihrer Zusammenstellung, bei 100° C 8 Stunden stehen gelassen wurden und erst nachher begann die Oxydation der Komplexe durch Luftdurchleitung (20 l/St.) bei 100° C.

Die unter diesen Umständen beobachteten Geschwindigkeitsdaten der Desamination sind in Tab. V angegeben. Aus dem Vergleich dieser Angaben und jener der Tab. I ist ersichtlich, daß sich die Geschwindigkeitsumstände der Ammoniakfreisetzung infolge Wirkung des vorangehenden 8-stündigen Stehens — während dessen sich Kupfer(II)-Oxid in entsprechender Menge und in geeignetem Zustand ausscheiden konnte — verändern und sich ein

Tabelle V

0,04 Mol Glykokoll — 0,008 g-Atom Kupfer

(nach vorangehendem Stehenlassen 8 Stunden lang bei 100° C)

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% NH_3 — N							
0,025 n	8,7	10,3	11,8	12,9	14,1	15,2	15,7	16,6
0,05 „	17,7	25,1	32,0	38,4	45,0	49,9	53,6	56,4
0,075 „	12,9	15,2	17,9	21,1	24,6	27,0	32,2	37,0
0,10 „	13,1	16,7	18,8	22,4	25,0	29,3	31,9	35,4
0,25 „	12,0	15,1	19,2	22,0	25,9	28,1	30,8	33,2
0,50 „	11,8	14,7	19,6	23,1	26,8	30,4	33,5	36,4
0,75 „	12,3	16,3	20,1	23,6	27,6	30,9	34,7	38,1
1,00 „	15,4	18,0	22,2	26,5	31,7	39,2	42,1	47,6
1,50 „	17,3	25,1	32,0	39,8	45,4	50,8	55,2	58,6
2,00 „	19,5	28,4	36,6	44,0	50,1	55,2	60,0	63,9
2,50 „	22,0	32,1	39,9	47,2	53,0	58,9	63,2	67,0
3,00 „	23,5	34,6	42,1	49,3	55,9	60,0	66,5	71,5
4,00 „	22,3	32,5	40,4	47,6	54,7	59,3	64,8	68,3

Geschwindigkeitshöchstwert allein bei zwei Laugenkonzentrationen zeigt, bei 0,25 n NaOH-Konzentration jedoch schon nicht mehr.

Wird die Desaminationsgeschwindigkeit des β-Alanins und der γ-Aminobuttersäure (Tab. VI, VII) mit der des Kupferkomplexes von Glykokoll bzw. α-Alanin verglichen, so ist es auffallend, daß sich eine Ammoniakfreisetzung

Tabelle VI

0,04 Mol β-Alanin — 0,002 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% NH_3 – N							
0,025 n	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
0,05 „	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,7	0,8
0,075 „	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,6	0,6	0,7
0,10 „	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8	1,0	1,2
0,25 „	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9	1,2	1,4
0,50 „	0,1	0,3	0,4	0,7	0,9	1,3	1,9	2,6
0,75 „	0,4	0,5	0,6	1,1	1,5	1,9	2,7	3,8
1,00 „	0,6	0,8	1,3	2,4	3,5	4,8	5,9	7,1
1,50 „	0,8	1,4	2,2	3,6	4,7	5,9	7,7	8,5
2,00 „	1,9	2,9	4,3	6,5	8,0	10,2	12,0	14,0
2,50 „	2,5	4,8	7,0	9,9	12,5	15,0	17,4	19,9
3,00 „	4,9	9,6	13,7	18,1	22,0	25,6	29,4	32,5
4,00 „	5,6	11,2	16,6	22,0	27,6	33,1	37,0	41,1
	0,04 Mol β-Alanin — 0,008 g-Atom Kupfer							
0,025 n	0,1	0,1	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0
0,05 „	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5	0,7	1,0	1,2
0,075 „	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,6	0,8	0,9
0,10 „	0,9	1,1	1,4	1,5	1,7	1,7	1,9	1,9
0,25 „	1,1	1,2	1,7	1,9	2,4	2,8	3,3	4,0
0,50 „	1,3	1,4	1,9	2,5	3,8	4,3	5,7	6,8
0,75 „	1,1	1,6	2,2	3,0	3,9	5,5	6,2	7,6
1,00 „	1,0	1,8	3,1	4,0	4,9	6,6	7,4	8,7
1,50 „	1,4	2,7	4,0	5,4	5,4	7,1	8,3	9,9
2,00 „	2,7	4,5	7,2	9,0	11,0	13,3	5,5	18,1
2,50 „	3,1	6,6	9,0	12,0	15,5	18,4	21,0	23,9
3,00 „	7,0	13,2	19,9	25,7	31,3	37,7	42,6	47,5
4,00 „	9,5	19,3	29,0	36,8	45,0	52,4	58,5	64,1

bei den früher erwähnten in verdünnter alkalischer Lösung kaum zeigt, in konzentriertem alkalischem Medium aber wird sie immer bedeutender. Mittels gesonderter Versuche wurde bestätigt, dass die β- und γ-Aminosäuren in metallfreiem Medium nicht einmal auf Wirkung von 3 n bzw. 4 n NaOH desaminiert werden.

Tabelle VII

0,04 Mol γ-Aminobuttersäure — 0,002 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% NH_2 – N							
0,025 n	0,1	0,3	0,4	0,4	0,6	0,8	1,2	1,5
0,050 „	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,4
0,075 „	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,1	1,4	1,7
0,10 „	0,3	0,7	0,8	0,9	1,3	1,4	1,6	1,9
0,25 „	0,3	0,5	0,9	1,1	1,4	1,7	1,9	2,1
0,50 „	0,5	0,9	1,5	1,8	2,2	2,6	2,8	3,3
0,75 „	0,4	0,8	1,4	1,7	2,0	2,8	3,1	3,7
1,00 „	0,7	1,1	1,8	2,3	2,7	3,4	3,9	4,2
1,50 „	1,3	2,4	3,0	4,1	4,6	5,7	6,2	7,0
2,00 „	2,4	3,6	6,5	7,0	8,8	10,3	10,8	11,4
2,50 „	3,3	5,9	7,8	9,9	11,4	12,7	13,6	14,5
3,00 „	5,4	10,0	12,7	14,3	17,5	19,2	20,4	21,6
4,00 „	2,5	5,1	7,4	9,6	12,0	13,8	15,6	18,2
	0,04 Mol γ-Aminobuttersäure — 0,008 g-Atom Kupfer							
0,025 n	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,2	1,4	1,7
0,050 „	0,1	0,2	0,2	0,4	0,7	1,0	1,2	1,5
0,075 „	0,3	0,5	0,7	0,8	1,0	1,4	1,7	1,9
0,10 „	0,5	0,6	0,9	1,0	1,1	1,5	1,9	2,0
0,25 „	0,3	0,7	0,9	1,1	1,3	1,7	2,1	2,3
0,50 „	0,4	0,9	1,3	1,7	2,2	2,8	3,2	3,7
0,75 „	0,5	1,1	2,0	3,4	4,5	5,9	6,1	6,8
1,00 „	0,6	1,0	2,3	3,6	4,7	6,1	6,9	7,4
1,50 „	0,5	1,3	2,5	3,9	6,0	7,4	9,7	11,9
2,00 „	2,6	6,8	9,1	12,5	16,2	18,9	23,1	26,5
2,50 „	4,4	9,0	13,8	18,7	23,3	27,7	32,0	37,1
3,00 „	6,0	12,4	17,9	22,4	27,9	32,6	37,4	43,0
4,00 „	7,3	13,9	19,0	23,7	28,8	34,1	38,5	44,5

Tabelle VIII

Niederschlagbildung bei 20° C

(0,04 Mol Aminosäure — 0,008 g-Atom Kupfer)

Std.	0,025	0,05	0,075	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00 n
	NaOH												
Glykokoll													
1	−	−	−	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−
8	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
24	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
48	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
96	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
α-Alanin													
1	−	−	−	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
8	−	−	−	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
24	−	−	−	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
48	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
96	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
β-Alanin													
1	−	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
8	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
24	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−
48	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−
96	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−
γ-Aminobuttersäure													
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−
24	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−
48	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−
96	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−
Valin													
1	−	−	−	+	+	+	+	−	−	−	−	−	−
8	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
24	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
48	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
96	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−

Tabelle VIII

Std.	0,025	0,05	0,075	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00 n
	NaOH												
	Leucin												
1	×	×	×	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−
8	×	×	×	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−
24	×	×	×	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
48	×	×	×	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
96	×	×	×	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
	Asparaginsäure												
1	−	−	−	−	+	+	+	+	−	−	−	−	−
8	−	−	−	−	+	+	+	+	+	−	−	−	−
24	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
48	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
96	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
	Glutaminsäure												
1	−	−	−	+	+	+	+	+	−	−	−	−	−
8	−	−	−	+	+	+	+	+	+	−	−	−	−
24	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
48	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−
96	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−

— keine Niederschlagbildung wahrnehmbar
\+ Niederschlagbildung
0 Ausscheidung einer Valin-Kupferverbindung
× Ausscheidung einer Leucin-Kupferverbindung

Die Abhängigkeit der oxydativen Desaminationsgeschwindigkeit der Aminosäure-Kupferkomplexe kann vor allem mit der Veränderung der Zusammensetzung und Stabilität des Komplexes erklärt werden. In gewissen Intervallen der Laugenkonzentration, unter gegebenen Umständen, bilden sich stabile und auch bezüglich der Oxydation günstig aufgebaute Komplexe. Um dies zu bestätigen, wurden einerseits die Gemenge verschiedener Zusammensetzung bei 20° C stehen gelassen, und es wurde beobachtet, bei welchen Proben sich eine Trübung und hienach das Ausscheiden eines Niederschlages zeigt. Die diesbezüglichen Erfahrungen sind in Tab. VIII zusammengestellt. Andererseits wurden Gemenge gleicher Zusammensetzung bei 100° C 4 Stunden unter Ausschluss des Luftsauerstoffes stehen gelassen, darauf

folgend wurde die Extinktion der Lösungen, nach Filtration durch einen Jenaer Glasfilter G 4, an einem mit lichtelektrischen Objektivablesegerät (Typ Zeiss Opton) versehenen Pulfrich'schen Photometer — unter Verwendung einer 1 cm Küvette und J 61,8-Filter — gemessen. Die abgelesenen Werte zeigt Tab. IX. Zum Vergleich wurden auch die, auf die nur Kupfer und NaOH enthaltenden, also aminosäurefreien Gemenge bezüglichen Daten angegeben (die mit Cu bezeichnete Rubrik in der Tabelle).

Tabelle IX

Extinktionswerte nach Stehenlassen für 4 Stunden bei 100° C
0,04 Mol Aminosäure — 0,008 g-Atom Kupfer (1 cm Küvette, Filter J 61,8)

NaOH	Glykokoll	α-Alanin	β-Alanin	γ-Amino-butter-säure	Valin	Leucin	Asparagin-säure	Glutamin-säure	Cu
0,025 *n*	0,428	0,472	0,460	0,004	0,464	0,008	0,429	0,532	0,003
0,050 „	0,379	0,379	0,055	0,006	0,428	0,009	0,456	0,476	0,006
0,075 „	0,068	0,047	0,020	0,008	0,048	0,008	0,096	0,045	0,002
0,10 „	0,030	0,014	0,018	0,007	0,017	0,010	0,037	0,015	0,005
0,25 „	0,021	0,011	0,020	0,009	0,015	0,007	0,028	0,011	0,001
0,50 „	0,033	0,009	0,017	0,007	0,018	0,009	0,010	0,013	0,004
0,75 „	0,027	0,010	0,020	0,005	0,012	0,011	0,022	0,017	0,002
1,00 „	0,024	0,008	0,019	0,009	0,010	0,008	0,032	0,020	0,003
1,50 „	0,062	0,017	0,027	0,013	0,009	0,012	0,040	0,030	0,004
2,00 „	0,077	0,065	0,095	0,062	0,018	0,118	0,068	0,089	0,079
2,50 „	0,134	0,120	0,148	0,118	0,163	0,210	0,136	0,215	0,098
3,00 „	0,268	0,245	0,240	0,232	0,253	0,229	0,291	0,244	0,120
4,00 „	0,300	0,279	0,291	0,259	0,274	0,244	0,304	0,290	0,286

Die Kupferkomplexe der α-Aminosäuren sind bei geringeren Laugenkonzentrationen (0,025; 0,05; 0,075 n) noch stabil, aus diesen scheidet bei 20°, auch nach längerer Zeit kein Kupfer(II)-Oxidniederschlag aus, die 0,025 und 10,05 n alkalischen Lösungen sind noch nach 4stündigem Stehen bei 100° C blaufarbig. Eine Ausnahme bildet die sehr schwer lösliche Leucin-Kupferverbindung, deren Ausscheidung bei 20° C auch bei der geringsten Laugenkonzentration zu beobachten ist. — Nach einem längeren Stehen bei 20° C erscheinen einige Kristalle auch des Valin-Kupferkomplexes. — Im Fall dieser Laugenkonzentrationen soll man auf Chelatbildung [2] bzw. — bei verhältnismässig grossen Überschüssen an Aminosäuren — auch auf Entstehung der Komplexe vom Tetramminotyp [3] rechnen. Das Maß der Freisetzung des Ammoniaks zeigt hier einen Höchstwert.

Tabelle X

0,04 Mo Asparaginsäure — 0,002 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% NH_3 – N							
0,025 n	0,1	0,2	0,5	0,8	1,3	1,6	2,0	2,7
0,05 „	0,9	1,2	2,6	3,5	4,1	5,8	7,1	8,9
0,075 „	1,7	3,4	5,5	7,6	10,1	12,0	14,5	16,7
0,10 „	1,2	2,7	4,0	5,5	7,2	8,9	10,6	12,5
0,25 „	1,1	2,5	3,8	5,0	6,9	8,1	9,9	10,4
0,50 „	0,6	0,9	1,2	1,8	2,6	3,4	4,2	5,3
0,75 „	0,4	0,7	1,0	1,5	2,2	2,9	4,0	4,9
1,00 „	0,4	0,7	0,9	1,2	2,3	2,6	3,5	4,0
1,50 „	0,3	0,6	0,7	0,9	1,5	1,9	2,3	3,5
2,00 „	0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,3	1,8	2,2
2,50 „	0,2	0,5	0,6	0,8	0,9	1,1	1,7	2,0
3,00 „	0,1	0,3	0,5	0,6	0,7	0,9	1,0	1,3
4,00 „	0,1	0,2	0,3	0,5	0,5	0,6	0,8	1,1
0,04 Mol Asparaginsäure — 0,008 g-Atom Kupfer								
0,025 n	1,1	3,0	5,9	8,1	10,4	11,7	12,9	14,8
0,05 „	4,8	9,1	13,0	17,5	21,0	25,5	30,1	34,5
0,075 „	3,9	7,0	10,4	14,3	17,1	20,2	23,4	26,2
0,10 „	1,4	2,6	3,9	5,5	7,2	8,9	10,3	11,8
0,25 „	0,8	1,3	2,2	3,1	4,0	5,0	6,1	7,0
0,50 „	0,2	0,5	0,7	0,9	1,1	1,4	1,9	2,6
0,75 „	0,1	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5	1,9
1,00 „	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,2	1,5	1,7
1,50 „	0,2	0,5	0,7	1,1	1,2	1,4	1,8	2,0
2,00 „	0,5	0,8	1,2	1,5	1,8	2,2	2,6	3,4
2,50 „	0,6	0,9	1,3	1,7	2,0	2,3	3,0	3,8
3,00 „	0,5	0,7	1,1	1,6	1,9	2,0	3,1	3,5
4,00 „	0,5	0,8	1,0	1,4	1,7	1,9	2,7	3,3

Mit Erhöhung der NaOH-Konzentration vermindern sich die Extinktionswerte in beträchtlichem Maße, die Lösungen sind praktisch farblos. In solchen Fällen bildet sich ein weniger stabiler Hydroxokomplex [4], aus dem der Kupfer(II)Hydroxydniederschlag ausscheidet, und das Maß der Desamination ist minimal.

$$\left[\mathrm{Cu}\begin{pmatrix}\mathrm{H_2N-CHR}\\ \mathrm{O-CO}\end{pmatrix}2\right] + 2\,\mathrm{OH^-} \rightleftharpoons [(\mathrm{HO})_2\,\mathrm{Cu(H_2N-CHR-COO)_2}]^{2-} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \mathrm{Cu(OH)_2} + 2\,\mathrm{H_2N-CHR-COO^-}$$

Wird die NaOH-Konzentration weiter gesteigert, so entsteht ein stabiler Hydroxokomplex [5]:

$$\mathrm{H_2N-CHR-COO^-} + \mathrm{OH^-} + \mathrm{Cu(OH)_2} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons [\mathrm{Cu(OH)_3(H_2N-CHR-COO)}]^{2-}$$

Die Farbe der Filtrate wird immer blauer, auch das Maß der Desamination steigt wesentlich an.

Wird aber die Laugenkonzentration noch weiter erhöht, so kann wieder eine Verminderung bezüglich der Ammoniakfreisetzung beobachtet werden, da die Aminosäure — infolge Bildung des Hydroxokuprats — an der Komplexbildung schon immer weniger teilnehmen kann.

$$[(\mathrm{HO})_3\,\mathrm{Cu(H_2N-CHR-COO)}]^{2-} + \mathrm{OH^-} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons [\mathrm{Cu(OH)_4}]^{2-} + \mathrm{H_2N-CHR-COO^-}$$

Dies kann auch an dem Vergleich mit den Extinktionswerten der aminosäurefreien Gemenge beobachtet werden.

Im Fall von β-Alanin und γ-Aminobuttersäure ist die Desamination nur in konzentrierteren alkalischen Lösung beträchtlich. Da diese im Vergleich mit den α-Aminosäuren zur Chelatbildung gar nicht oder kaum geneigt sind, können sie unter gegebenen Umständen nur durch Bildung eines Hydroxo-Amino-mischkomplexes oxydiert werden [7].

Die Monoamino-Dicarbonsäuren verhalten sich von vielen Standpunkten aus ähnlich, wie die Monoamino-Monocarbonsäuren. Der Kupferkomplex der Asparaginsäure (Tab. X) zeigt nur in einer schwach alkalischen Lösung eine bedeutende Neigung zur Oxydation, in konzentrierterem alkalischem Medium — innerhalb der Versuchszeit — nicht mehr. Der Kupferkomplex der Glutaminsäure aber (Tab. XI) kann — dem Glykokoll und α-Alanin ähnlich — auch bei niedrigeren (von dem Kupfergehalt abhängend 0,10 bzw. 0,75 n) und höheren (1,0 bzw. 2,5 n) NaOH-Konzentrationen oxydiert werden. Auf Grund der Untersuchungen hinsichtlich Niederschlagbildung (Tab. VIII) und der Extinktionsmessungen (Tab. IX) sind die Stabilitäts-

verhältnisse der Kupferkomplexe von Asparaginsäure und Glutaminsäure ähnlich jenen der Komplexe des Glykokolls und α-Alanins. Daß Ammoniak aus dem Kupferkomplex der Asparaginsäure in konzentrierter alkalischer Lösung bei 100° C auf Wirkung des Luftsauerstoffes in größerer Menge doch nicht freigesetzt wird, kann auf Grund früherer, bloß auf das 1 n alkalische

Tabelle XI

0,04 Mol Glutaminsäure — 0,002 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% NH_3 – N							
0,025 n	—	0,2	0,5	1,0	1,3	1,5	1,7	1,9
0,05 „	0,2	0,5	0,7	1,2	1,5	1,8	2,1	2,3
0,075 „	4,8	8,3	10,9	13,0	15,9	17,5	18,8	19,7
0,10 „	2,6	5,1	8,2	13,7	17,2	19,2	20,3	21,8
0,25 „	1,2	1,4	1,5	1,9	2,3	2,8	3,4	5,2
0,50 „	0,4	0,8	1,3	2,0	2,2	2,6	3,1	4,0
0,75 „	1,1	2,3	4,1	7,2	10,6	14,5	19,0	23,6
1,00 „	2,0	5,5	12,6	20,0	27,3	34,8	42,1	50,0
1,50 „	1,9	5,8	10,1	17,2	24,0	29,9	35,2	41,6
2,00 „	1,7	5,3	9,9	14,8	20,1	25,8	30,4	35,7
2,50 „	1,4	4,0	7,6	12,4	16,7	21,4	26,2	29,9
3,00 „	1,3	3,9	7,0	10,9	14,3	18,7	21,8	23,5
4,00 „	1,2	3,0	6,7	10,1	13,8	17,3	20,6	22,4
	0,04 Mol Glutaminsäure — 0,008 g-Atom Kupfer							
0,025 n	1,1	3,2	6,0	7,7	10,3	13,1	14,0	15,1
0,05 „	0,9	2,9	4,4	7,6	9,8	12,3	13,5	15,6
0,075 „	4,7	8,1	11,6	13,9	16,1	18,4	19,9	21,9
0,10 „	3,0	5,2	7,0	8,5	10,2	11,8	13,5	15,6
0,25 „	2,2	4,0	5,6	6,6	9,0	10,3	12,0	13,4
0,50 „	1,9	3,8	5,1	6,4	7,6	8,2	9,4	10,1
0,75 „	1,6	3,2	4,4	5,3	6,9	7,4	8,7	9,8
1,00 „	1,7	4,5	5,2	6,4	7,8	9,1	10,4	12,0
1,50 „	2,0	3,1	7,0	11,7	18,7	25,0	31,1	36,9
2,00 „	4,6	9,4	16,5	23,4	30,9	38,2	44,9	52,2
2,50 „	7,4	16,0	24,1	34,2	43,8	50,9	58,0	65,8
3,00 „	7,0	14,7	22,6	31,6	40,1	47,0	53,5	60,7
4,00 „	5,1	9,9	16,4	23,2	30,0	36,9	47,6	48,4

Medium bezüglicher Angaben [1] auf die verschiedene Zeitdauer der Induktionsperiode zurückgeführt werden. Diese ist nämlich beim Kupferkomplex der Asparaginsäure bedeutend länger (bei 0,002 Grammatomgewicht Kupfre etwa 12 St), als im Fall der Glutaminsäure (etwa 2 St).

Auf Grund der Extinktionswerte und der Oxydationsgeschwindigkeitsangaben kann festgestellt werden, dass die in den Monoamino-Dicarbon-

Tabelle XII

0,04 Mol Serin — 0,002 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% NH_3 – N							
0,025 n	7,3	13,0	18,1	22,4	26,0	28,9	31,5	34,9
0,05 „	8,0	14,6	20,5	25,2	30,1	34,6	39,0	44,1
0,075 „	15,3	29,8	36,7	44,0	50,6	57,5	64,4	71,9
0,10 „	15,7	31,0	44,8	55,9	66,0	75,1	83,0	89,7
0,25 „	7,9	17,2	28,0	40,0	51,6	62,7	74,2	84,3
0,50 „	4,6	9,1	15,5	22,6	33,0	46,9	60,3	73,2
0,75 „	3,2	7,0	12,6	18,7	27,9	39,5	57,4	70,0
1,00 „	4,5	9,3	17,0	23,9	40,2	57,6	75,2	93,1
1,50 „	4,0	8,5	15,3	22,7	35,6	47,3	58,9	71,4
2,00 „	3,9	10,9	16,1	25,2	32,1	41,2	55,0	68,3
2,50 „	4,7	10,8	17,5	24,0	31,4	39,1	47,6	59,4
3,00 „	5,1	11,2	16,2	23,3	30,2	38,5	46,2	54,7
4,00 „	4,2	9,6	14,0	20 2	25,6	31,7	37,2	43,0
	0,04 Mol Serin — 0,008 g-Atom Kupfer							
0,025 n	7,0	11,2	14,6	17,4	18,9	21,2	23,0	24,4
0,05 „	22,5	35,1	45,1	50,2	54,0	55,6	57,5	58,9
0,075 „	30,1	54,0	68,2	73,9	77,2	79,5	82,4	85,3
0,10 „	54,3	73,2	77,5	80,8	83,6	85,0	86,8	88,1
0,25 „	59,0	84,1	87,7	90,0	91,3	92,7	93,1	93,9
0,50 „	34,7	39,4	85,6	91,3	94,2	95,3	96,0	97,8
0,75 „	37,1	84,3	86,4	87,8	89,9	90,2	91,3	92,5
1,00 „	42,5	85,6	91,5	95,6	96,1	96,8	97,2	98,9
1,50 „	30,6	79,0	85,4	88,0	89,1	91,2	92,9	93,7
2,00 „	22,5	70,3	87,0	90,1	91,5	92,5	93,3	94,6
2,50 „	23,7	59,6	82,3	91,4	94,0	95,3	96,2	97,8
3,00 „	23,0	60,4	86,7	94,2	95,3	96,5	97,3	98,1
4,00 „	19,6	41,7	68,5	83,8	88,1	91,7	93,9	96,4

säuren befindliche zweite Carboxylgruppe unter den untersuchten Umständen bezüglich der Erhöhung der Stabilität des Komplexes und — im Zusammenhang damit — betreffs Förderung der Desamination keine wesentliche Rolle spielt.

Ganz anders steht es bei den Kupferkomplexen der Oxyaminosäuren. Die alkoholische OH-Gruppe in β-Lage spielt hinsichtlich der Oxydation sowohl beim Kupferkomplex des Serins, wie auch bei dem des Threonins (Tabellen XII u. XIII), auch bezüglich der Stabilität eine bedeutende Rolle.

Unter den 0,002 Grammatomgewicht Kupfer enthaltenden Gemengen wird der Kupferkomplex des Serins in viel größerem Maße desaminiert als der des Threonins. In einer 0,1 n alkalischen Lösung kann bei beiden Oxyaminosäurekomplexen ein Höchstwert beobachtet werden. Beim Kupferkomplex des Serins zeigt sich ein Maximum auch in 1 n NaOH-Lösung, ähnlich wie bei den Kupferkomplexen der eine α-gelagerte NH_2-Gruppe enthaltenden Monoamino-Monocarbonsäuren. Bei den Kupferkomplexen des Threonins kann ein bestimmtes Maximum nicht in Frage kommen, was — der Asparaginsäure ähnlich — mit dem Auftreten einer längeren Induktionsperiode im Zusammenhang stehen kann [1].

Die Ammoniakfreisetzung ist bei den 0,04 Mol Oxyaminosäure und 0,008 Grammatomgewicht Kupfer enthaltenden Gemengen im allgemeinen von großem Ausmaß, mit Ausnahme der 0,025 n Laugenkonzentrationen. Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Komplexen können hier betreffs der Oxydation hervorragende Laugenkonzentrationen nicht beachtet werden. Das stimmt auch mit den Ergebnissen der Untersuchungen über Niederschlagsbildung überein, — da sich ein Kupfer(II)hydroxidniederschlag aus den bei 20° stehengelassenen Gemengen in keinem Fall ausschied.

Werden die Extinktionswerte des bei 100° C 4 St gestandenen Serin-Kupferkomplexes mit den entsprechenden Angaben anderer Aminosäuren verglichen, so kann die große Stabilität gleichfalls festgestellt werden (Tabelle XIV). Dabei ist es interessant, daß sich die Stelle des Absorptionshöchstwertes der Serin-Kupferkomplexe mit der Laugenkonzentration ändert, weiterhin daß sich die mit der Kupratbildung verknüpfte Extinktionserhöhung in diesem Fall nicht zeigt. Die Änderung des Absorptionshöchstwertes mit der Änderung der NaOH-Konzentration ist beim Kupferkomplex des Threonins noch auffallender. Nach 4stündigem Stehen ist die Farbe des Gemenges bei 0,05 n Konzentration grün, bei höheren Laugenkonzentrationen gelb bzw. braun. Bei 0,2 n NaOH-Konzentration ist wieder eine grüne und bei noch höheren Laugenkonzentrationen nochmals eine blaue Farbe zu sehen. Diese Erscheinungen werden noch untersucht.

Zum Schluß — an die Oxyaminosäuren anschließend — wurde auch die Oxydationsgeschwindigkeit des d-Glucoseaminosäure-Kupferkomplexes untersucht. Die d-Glucoseaminosäure wurde vom Anorganischen und Analytischen

Tabelle XIII

0,04 Mol Threonin — 0,002 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% NH_3 – N							
0,025 n	0,2	0,4	0,5	0,6	0,9	1,3	1,8	2,2
0,05 „	1,1	1,9	2,8	4,5	6,3	8,8	11,0	13,9
0,075 „	2,5	4,0	6,1	8,0	11,7	16,0	21,2	27,8
0,10 „	2,5	4,2	6,5	8,3	12,0	17,5	24,0	32,6
0,25 „	0,6	0,9	1,4	2,2	2,4	2,9	3,8	5,7
0,50 „	0,1	0,3	0,4	0,6	0,9	1,2	1,5	1,9
0,75 „	0,3	0,7	1,2	1,9	2,1	2,6	3,0	3,4
1,00 „	0,5	1,2	1,8	2,1	2,5	2,9	3,7	5,2
1,50 „	0,6	1,3	2,0	2,2	2,9	3,8	5,2	6,3
2,00 „	0,5	1,4	1,7	2,4	3,0	4,3	5,3	6,8
2,50 „	0,7	1,1	1,9	2,1	3,2	4,1	5,1	6,3
3,00 „	0,6	1,4	2,2	3,2	4,1	5,0	6,3	7,0
4,00 „	0,5	1,4	2,0	3,1	4,0	4,9	6,0	6,7
	0,04 Mol Threonin — 0,008 g-Atom Kupfer							
0,025 n	0,9	1,1	1,2	1,4	2,0	3,1	5,4	7,4
0,05 „	6,7	17,4	28,1	37,0	44,3	50,9	58,0	63,7
0,075 „	7,4	17,9	30,2	45,8	56,0	63,8	69,1	73,2
0,10 „	7,5	25,8	50,3	64,9	72,5	77,4	82,0	85,0
0,25 „	5,8	26,1	57,0	67,6	79,9	82,3	93,6	94,3
0,50 „	5,4	15,2	30,8	74,2	81,3	86,5	90,2	93,9
0,75 „	5,7	14,7	28,6	73,1	82,7	83,9	88,1	92,6
1,00 „	7,1	15,9	27,3	40,4	59,5	74,4	86,6	96,5
1,50 „	4,9	11,0	25,1	54,8	73,2	84,0	90,3	95,9
2,00 „	6,3	14,5	25,4	48,3	58,5	67,9	75,7	84,6
2,50 „	7,0	19,1	30,3	41,5	46,7	50,4	55,8	59,5
3,00 „	6,5	18,0	28,4	34,7	37,8	41,1	45,0	48,3
4,00 „	6,4	17,3	27,9	31,2	35,1	38,0	41,3	44,0

Chemischen Institut der Universität Debrecen überlassen, wofür unser bester Dank auch hier ausgesprochen sei. Die auf die Herstellung und Reinheitsprüfung dieses Präparates bezüglichen Angaben sind in der Mitteilung von GERGELY, SZARVAS und KORONDÁN [8] zu finden. Die Werte der Desaminationsgeschwindigkeit, welche die große Neigung zur oxydativen Desamination

Tabelle XIV

Extinktionswerte nach Stehenlassen für 4 Stunden bei 100° C
0,04 Mol Serin — 0,008 g-Atom Kupfer

Filter	S55E	S57E	S59E	J61,8	J66,5A	S72E
NaOH						
0,025 n	0,263	0,354	0,391	0,438	0,386	0,282
0,050 „	0,259	0,288	0,290	0,300	0,270	0,230
0,075 „	0,113	0,138	0,146	0,148	0,128	0,130
0,10 „	0,130	0,148	0,150	0,141	0,121	0,116
0,25 „	0,124	0,144	0,145	0,134	0,115	0,112
0,50 „	0,130	0,149	0,149	0,138	0,119	0,110
0,75 „	0,097	0,111	0,122	0,117	0,103	0,101
1,00 „	0,105	0,116	0,118	0,104	0,094	0,090
1,50 „	0,108	0,120	0,120	0,110	0,100	0,095
2,00 „	0,095	0,108	0,108	0,097	0,089	0,110
2,50 „	0,080	0,091	0,097	0,094	0,084	0,100
3,00 „	0,080	0,089	0,095	0,091	0,083	0,110
4,00 „	0,067	0,079	0,084	0,082	0,082	0,109

0,04 Mol Threonin — 0,008 g-Atom Kupfer

Filter	S47E	S49E	S53E	S55E	S57E	S59E	J61,8	J66,5
NaOH								
0,025 n	0,010	0,013	0,216	0,300	0,392	0,420	0,451	0,400
0,050 „	0,918	0,578	0,502	0,470	0,469	0,460	0,435	0,359
0,075 „	1,330	0,747	0,469	0,387	0,312	0,271	0,212	0,153
0,10 „	1,750	0,960	0,511	0,405	0,307	0,264	0,178	0,120
0,25 „	2,040	1,550	0,880	0,680	0,508	0,435	0,299	0,190
0,50 „	2,500	2,090	1,105	0,856	0,648	0,550	0,376	0,242
0,75 „	2,120	1,864	1,120	0,871	0,670	0,571	0,403	0,260
1,00 „	2,120	1,940	1,150	0,900	0,695	0,596	0,420	0,273
1,50 „	1,475	1,208	1,035	0,800	0,610	0,537	0,410	0,308
2,00 „	0,882	0,599	0,470	0,431	0,400	0,384	0,348	0,302
2,50 „	0,161	0,155	0,309	0,331	0,370	0,381	0,385	0,354
3,00 „	0,102	0,110	0,282	0,310	0,338	0,345	0,350	0,315
4,00 „	0,093	0,126	0,305	0,340	0,365	0,379	0,380	0,341

und eine gewisse Ähnlichkeit mit den Kupferkomplexen des Serins bzw. des Threonins zeigen, sind in Tab. XV dargestellt. Wurden die 0,008 Grammatomgewicht enthaltenden Gemenge verschiedener Alkalität bei 20° C stehen gelassen, so schied ein Teil des Kupferkomplexes der Glucosaminsäure bei 0,025 n und 0,05 n NaOH-Konzentration nach 24 bzw. 48 Stunden in Form

Tabelle XV

0,04 Mol d-Glucosaminsäure — 0,002 g-Atom Kupfer

NaOH	1	2	3	4	5	6	7	8 Stunden
	% NH_3 – H							
0,025 n	4,0	7,5	11,1	14,8	18,7	22,3	26,0	29,9
0,050 „	39,8	43,4	46,0	47,5	48,9	50,1	50,6	51,2
0,075 „	45,3	53,2	59,1	61,0	63,2	64,5	65,3	65,8
0,10 „	48,9	61,0	68,2	69,7	71,1	72,6	73,8	74,5
0,25 „	60,6	72,8	78,3	81,0	82,6	83,5	84,6	85,0
0,50 „	66,3	82,1	87,0	88,2	90,1	90,9	91,4	92,3
0,75 „	54,4	64,7	71,3	76,2	80,1	83,6	85,2	87,1
1,00 „	42,5	54,6	62,1	67,5	71,3	74,8	76,5	78,0
1,50 „	39,0	50,7	57,6	62,3	67,0	70,1	72,6	74,3
2,00 „	35,2	49,8	56,0	60,7	63,2	65,9	67,5	69,4
2,50 „	34,0	47,6	53,7	58,0	62,9	64,6	66,8	67,0
3,00 „	33,5	46,1	52,5	56,9	61,7	64,3	65,7	67,2
4,00 „	30,3	45,0	53,2	57,1	60,3	63,2	65,0	67,3
	0,04 Mol d-Glucosaminsäure — 0,008 g-Atom Kupfer							
0,025 n	2,0	3,1	6,4	8,2	10,7	13,0	15,1	17,4
0,050 „	29,4	32,5	34,0	35,5	36,9	37,8	38,6	39,3
0,075 „	41,6	49,4	51,3	53,0	55,1	56,4	58,3	59,0
0,10 „	40,7	51,6	55,4	58,9	61,5	63,2	65,1	67,3
0,25 „	63,0	73,4	76,0	78,1	79,6	80,7	81,4	82,5
0,50 „	65,1	81,7	84,6	86,9	87,5	88,2	89,0	89,8
0,75 „	60,7	77,1	83,5	85,8	88,0	89,3	89,9	90,2
1,00 „	51,4	71,6	80,0	84,2	86,3	87,5	88,3	90,0
1,50 „	47,6	68,9	81,7	86,3	88,5	89,4	90,2	90,8
2,00 „	35,8	70,0	83,1	85,4	87,6	88,5	89,7	90,3
2,50 „	40,7	63,9	74,8	80,3	83,4	85,7	87,5	89,6
3,00 „	36,8	56,0	67,1	72,6	77,5	81,4	84,2	86,3
4,00 „	23,0	48,2	57,6	66,0	71,7	75,3	79,6	82,0

von blaufarbigen Kristallen aus. Im Laugenkonzentrationsintervall 0,5—2,0 n war die Entstehung eines rotfarbigen Niederschlages (vermutlich Kupfer(I)-Oxid) nach 48 stündigem Stehen zu beobachten. Ein gleichfarbiger Niederschlag bildete sich auch bei einer 0,025—1,00 n NaOH-Konzentrationen, wenn die Gemenge 4 St. bei 100° C gehalten wurden. — Die diesbezüglichen Extinktionswerte sind in Tab. XVI zu finden.

Tabelle XVI

Extinktionswerte nach Stehenlassen für 4 Stunden bei 100° C
0,04 Mol d-Glucosaminsäure — 0,008 g-Atom Kupfer

Filter	S47E	S49E	S53E	S55E	S57E
NaOH					
0,025 n	1,170	0,890	0,738	0,663	0,590
0,050 „	0,585	0,369	0,310	0,266	0,220
0,075 „	0,480	0,317	0,258	0,230	0,191
0,100 „	0,476	0,292	0,246	0,220	0,187
0,25 „	0,380	0,200	0,190	0,167	0,138
0,50 „	0,060	0,050	0,080	0,080	0,070
0,75 „	0,071	0,067	0,081	0,082	0,084
1,00 „	0,065	0,070	0,078	0,078	0,072
1,50 „	0,076	0,075	0,083	0,085	0,087
2,00 „	0,080	0,079	0,088	0,091	0,093
2,50 „	0,055	0,080	0,076	0,082	0,084
3,00 „	0,057	0,071	0,079	0,084	0,093
4,00 „	0,055	0,064	0,081	0,090	0,098

Für die wertvolle Hilfeleistung bei den Versuchsarbeiten spreche ich Frau *B. Komlós* meinen besten Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Geschwindigkeit und die Stabilität der oxydativen Desamination der Kupferkomplexe von Monoamino-Monocarbonsäuren (Glykokoll, α- u. β-Alanin, γ-Aminobuttersäure, Valin, Leucin) Monoamino-Dicarbonsäuren (Asparaginsäure, Glutaminsäure) und Oxy-Aminosäuren (Serin, Threonin, d-Glucosaminsäure) bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen untersucht. Es wurde festgestellt, daß sich die Stabilität und die damit zusammenhängende Oxydierbarkeit der Kupferkomplexe der eine α-Aminogruppe enthaltenden Monoamino-Monocarbonsäure und Dicarbonsäure mit der Laugenkonzentration in bedeutendem Maße ändert; bei bestimmten NaOH-Konzentrationen zeigt sich im allgemeinen ein Höchstwert der Desaminationsgeschwindigkeit. Diese Umstände können mit komplexstrukturellen Veränderungen erklärt werden.

Bei den eine β- bzw. γ-Aminogruppe enthaltenden Aminosäuren kann eine bedeutende Ammoniakfreisetzung in Anwesenheit von Kupfer nur in konzentrierter alkalischer Lösung beobachtet werden. Die Oxyaminosäuren bilden — bei entsprechendem Verhältnis Kupfer/Aminosäure — unabhängig von der Laugenkonzentration im allgemeinen stabile Komplexe, bei denen die betreffs der oxydativen Desamination hervorragenden Laugenkonzentrationen nicht mehr festgestellt werden können.

LITERATUR

1. NYILASI, J.: Magyar Kém. Foly. **64,** 474 (1958); Acta Chim. Hung. **21,** 235 (1959).
2. LEY, H.: Electrochemie **10,** 954 (1904);
   HAZEL DOBBIE, KERMACK, W. O., LEES, H.: Biochem. J. **59,** 240 (1955);
   GOULD, R. K., VOSBURGH, W. C.: J. Am. Chem. Soc. **64,** 1630 (1942);
   CURCHOD, J.: J. Chim. Phys. **53,** 125, 182, 241 (1956);
   KIRSON, B., BARSILY, J.: Bull. Soc. Chim. France. **1957,** 1336.
3. KÜNTZEL, A., DRÖSCHER, TH.: Biochem. Z. **306,** 177 (1940);
   RILEY, H. L., GALLAFENT, V.: J. Chem. Soc. **1931,** 2029;
   KEEFER, R. M.: J. Am. Chem. Soc. **68,** 2329 (1946).
4. BORSOOK, H., THIMANN, K. V.: J. Biol. Chem. **98,** 671 (1932).
5. NYILASI, J.: Magyar Kém. Foly. **68,** 249 (1962); Acta Chim. Hung. **35,** 465 (1963).
6. MÜLLER, E.: Z. Phys. Chem. **105,** 73 (1923);
   CIGTON, H. J. M.: J. Am. Chem. Soc. **45,** 1234 (1923);
   SCHOLDER, R., FELSENSTEIN, R., APEL, A.: Z. Anorg. allg. Chem. **216,** 138 (1933);
   SCHOLDER, R.: Z. anorg. allg. Chem. **220,** 209 (1934);
   CHARLOT, G.: Theorie et methode nouvelles d'analyse qualitative. (Paris) 1949, 200 o.
7. TSCHUGAEFF, L.: Ber. **39,** 3190 (1906); J. Prakt. Chem. **75,** 159 (1907);
   WERNER, A.: Ber. **40,** 15 (1907);
   PFEIFFER, P., LÜBBE, E.: J. Prakt. Chem. **136,** 321 (1933);
   PFEIFFER, P.: Naturwiss. **35,** 190 (1948);
   PFEIFFER, P., SCHMITZ, E., BÖHM, A.: Z. anorg. allg. Chem. **270,** 287 (1952);
   IRVING, H., WILLIAMS, R. J. P., FERRETT, D. J., WILLIAMS, A. E.: J. Chem. Soc. **1954,** 3494, 4385;
   NAKAHARA, A., HIDAKA, J., TSCHUCHIDA, R.: Bull. Chem. Soc. Japan **29,** 925 (1956).
8. GERGELY, A., SZARVAS, P., KORONDÁN, I.: Acta Chim. Hung. **26,** 313 (1961).

On the Metal Complexes of Amino Acids, VI.

Role of Alkali Concentration in the Decomposition of the Copper Complexes of Monoamino Monocarboxylic Acids, Dicarboxylic Acids and Oxyamino Acids

J. NYILASI

Summary. The stability and the rates of the oxidative deamination of the copper complexes of monoamino monocarboxylic acids (glycine, α-alanine, β-alanine, γ-aminobutyric acid, valine, leucine), of monoamino dicarboxylic acids (aspartic acid, glutamic acid) and of oxyaminoacids (serine, threonine, d-glycosamic acid) were studied in various concentrations ofsodium hydroxide. It was found that the stability, and together with it also the oxidability of the copper complexes of monoamino monocarboxylic and dicarboxylic acids with an α-positioned amino group disclose appreciable changes with the change of alkali concentration. In general, maximum values of the rate of deamination appear at certain defined alkali hydroxide concentrations. This may be interpreted by changes in the structure of the complex.

In the case of aminoacids carrying β-positioned or γ-positioned amino groups, in the presence of copper, liberation of ammonia to an appreciable extent was observable only in an alkaline medium of higher concentration. Oxyaminoacids, in turn, at sufficient ratios of copper to aminoacid, proved to form generally stable complexes independently of the alkali concentration. In the case of these complexes it was not possible to establish certain preferred alkali concentrations which would promote oxidative deamination.

О металлических комплексах аминокислот, VI.

Роль концентрации щелочи при разложении медных комплексов моноамино-монокарбоновых, моноамино-дикарбоновых и окси-аминокислот

Я. НИЛАШИ

Резюме. Автор изучал скорость окислительного дезаминирования и стабильность медных комплексов моноамино-монокарбоновых кислот (гликокола, α-аланина, β-аланина, γ-аминомасляной кислоты, валина, лейцина), моноамино-дикарбоновых кислот (аспарагиновой и глютаминовой кислот) и окси-аминокислот (серина, треонина, d-глюкозаминовой кислоты) при различных концентрациях гидрата окиси натрия. Установил, что стабильность, и в связи с этим окисляемость медных комплексов моноамино-монокарбоновых и моноамино-дикарбоновых кислот, содержащих амино-группировку в положении α-, в значительной степени изменяется в зависимости от концентрации щелочи. Вообще при определенной концентрации гидрата окиси натрия появляется максимум скорости дезаминирования. Это объясняется изменениями в структуре комплекса.

У аминокислот, содержащих амино-группировку в положении β- или γ-, более значительное выделение аммония наблюдается только в более крепкой щелочной среде. Окси-аминокислоты — при соответствующем отношении медь: аминокислота, независимо от концентрации щелочи обычно образуют стабильные комплексы, у которых нельзя установить отличные с точки зрения окислительного дезаминирования концентрации щелочи.

Doz. Dr. János Nyilasi; Budapest VIII. Múzeum körút 6—8.

ÜBER DIE RINGISOMERISIERUNG VON ISOFLAVONEN, VIII.*

SYNTHESE DES 5.7.2'-TRIMETHYL-PODOSPICATINS

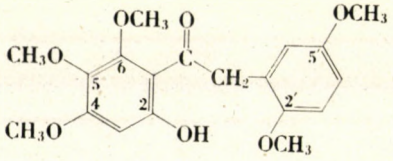
L. FARKAS und J. VÁRADY

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

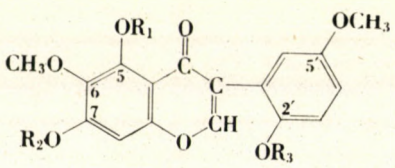
Eingegangen am 19. Februar 1963

Aus dem Petrolätherextrakt des Kernholzes von *Podocarpus spicatus* wurde durch BRIGGS und CAIN [1] außer dem bekannten Genistein und Quercetin noch ein neues Isoflavon isoliert, das den Namen Podospicatin erhielt. Aus den Abbauprodukten und Analysenergebnissen des isolierten Isoflavons ging hervor, daß das Podospicatin den Dimethyläther eines Pentahydroxyisoflavons darstellt.

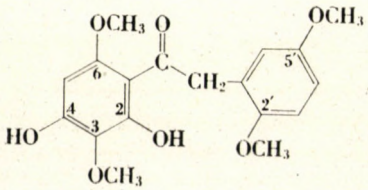
Die erwähnten Verfasser bereiteten den Trimethyläther des Podospicatins, der dann auf bekannte Weise mit Lauge zerlegt wurde. Außer Ameisensäure wurde ein Phenylbenzylketonderivat isoliert, dem die Struktur 2-Hydroxy-4.5.6-trimethoxy-phenyl-2'.5'-dimethoxybenzylketon **(I)** zugeschrieben wurde, weil der weitere alkalische Abbau des Ketons zu 3.4.5-Trimethoxyphenol und zu 2.5-Dimethoxyphenylessigsäure führte.

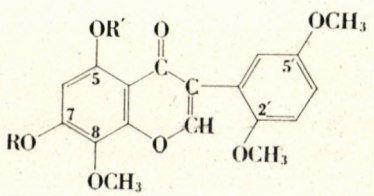


I



II





a: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

b: $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = CH_3$

c: $R_1 = R_2 = R_3 = H$

* Mitteilung VII: Acta Chim. Hung. **33,** 449 (1962).

Auf Grund der oben erwähnten Darlegungen wurde angenommen, daß der Podospicatin-trimethyläther strukturell dem 5.6.7.2'.5'-Pentamethoxy-isoflavon **(IIa)** entspricht.

Diese Annahme wurde durch unsere eindeutige strukturbeweisende Synthese der Verbindung **IIa** unterstützt.

Die alkalische Hydrolyse des 2-Phenyl-4-(2.5-dimethoxy-benzal)-oxazolon-(5) [2] lieferte das Kaliumsalz der 2.5-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure, welches nach Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat das Brenztraubensäureoxim ergab. Sodann wurde auf die im Versuchsteil beschriebenen Weise durch Wasserabspaltung das gewünschte 2.5-Dimethoxy-benzylcyanid erhalten. Wir ließen diese Verbindung in einer Hoesch-Reaktion mit 2.5-Dimethoxyresorcin [5] reagieren, wobei sich das 2.4-Dihydroxy-3.6-dimethoxy-phenyl-2'.5'-dimethoxy-benzylketon **(III)** bildete. Nach der Synthese von VENKATARAMAN [4] erhielten wir aus **III** das 7-Hydroxy-5.8.2'.5'-tetramethoxy-isoflavon **(IVa)**, dessen Methylierung zum 5.7.8.2'.5'-Pentamethoxyisoflavon **(IVb)** führte. Die partielle Entmethylierung von **IVb** ergab das 5-Hydroxy-7.8.2'.5'-Tetramethoxy-isoflavon **(IVc)**, das — nach Behandlung mit Kaliumäthylat und Ansäuern der erhaltenen Lösung — die eindeutige Isolierung des 5-Hydroxy-6.7.2'.5'-tetramethoxy-isoflavons **(IIb)** ermöglichte. Diese Verbindung wies einen Schmp. von 152—153° auf, während durch BRIGGS und CEBALO [5] ein Schmp. von 120—121,5° angegeben wurde. Die Methylierung von **IIb** ergab das gewünschte 5.6.7.2'.5'-Pentamethoxy-isoflavon **(IIa)**, das — in bezug auf seine alle Eigenschaften — mit dem von den erwähnten Verfassern aus natürlichem Podospicatin* erhaltenen Trimethyläther vollkommen identisch war.

Aus Erfahrungen bei der Herstellung und bei dem Abbau des Podospicatin-triäthyläthers zogen später BRIGGS und CEBALO [5] die Folgerung, daß das Podospicatin strukturell das 5.7.2'-Trihydroxy-6,5'-dimethoxy-isoflavon **(IIc)** darstellt. Folglich ist der von uns hergestellte Trimethyläther als das 5.7.2'-Trimethyl-podospicatin **(IIa)** zu betrachten.

Zur endgültigen Feststellung der Stellungen der Methylgruppen ist noch die synthetische Herstellung des 5.7.2'-Triäthoxy-6.5'-dimethoxy-isoflavons erforderlich. In dieser Richtung sind unsere Versuche im Gang.

Beschreibung der Versuche

2.5-Dimethoxy-benzylcyanid

50 g 2-Phenyl-4-(2.5-dimethoxy-benzal)-oxazolon-(5) [2] wurden mit der Lösung von 60 g Kaliumhydroxid in 220 ml Wasser 6 Stunden (bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung) gekocht. Die dunkle Lösung des entstandenen Kalisalzes der 2.5-Dimethoxyphenylbrenztraubensäure wurde abgekühlt, und mit einer bei Zimmertemperatur bereiteten Lösung

* Dank gebührt Herrn Prof. L. H. BRIGGS (New Zealand) für das natürliche Padospicatin.

von 25 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 ml Wasser bei 40° versetzt. Nach einer Wartezeit von einer Stunde wurde das Gemisch mit 10%iger Salzsäure auf Kongo angesäuert, das Präzipitat nach zwei Stunden im Saugetrichter abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 55 g eines Gemisches von 2,5-Dimethoxy-phenyl-brenztraubensäureoxim und Benzoesäure erhalten. Das trockene Produkt wurde in Anteilen von 10 g zu 100 ml 50°igem Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Nach jeder Zugabe wartete man bis zum Aufhören der heftigen Reaktion. Dann wurde das Gemisch 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, gekühlt, und auf 500 ml Wasser gegossen. Nach Reagieren des Essigsäureanhydrids wurde das Gemisch mit 20%iger Natriumhydroxidlösung auf alkalische Reaktion eingestellt. Die ausgeschiedene Substanz wurde nach einer Stunde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (42 g). Aus Äthanol umkristallisiert, schieden farblose rhombische Kristalle (27 g) aus, Schmp. 55—57°. $C_{10}H_{11}NO_2$ (177,2). Ber. C 67,78; H 6,26; N 7,91. Gef. C 67,5$_{64}$; H 6,18; N 8,08%.

2.4-Dihydroxy-3.6-dimethoxy-phenyl-2′.5′-dimethoxy-benzylketon (I)

Die Lösung von 40 g 2.5-Dimethoxyresorcin [3] in 500 ml abs. Äther wurde mit 45 g 2.5-Dimethoxybenzylcyanid und 40 g wasserfreiem, fein pulverisiertem Zinkchlorid versetzt. Unter Eiskühlung wurde dann trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung in die ätherische Lösung geleitet. Über Nacht ließ man das Gemisch im Eisschrank stehen, dann wurde der Äther vom umkristallisierten Produkt abgegossen, die Substanz zweimal mit Äther gewaschen und mit 300 ml Eiswasser versetzt. Nach Verjagen des Äthers wurde die Lösung 10 Minuten gekocht. Das während des Kochens ausgeschiedene Öl erstarrte sich beim Abkühlen. Nach Abgießen des Wassers, und Umkristallisieren aus Methanol ergaben sich 30 g des Ketons (kurze Stäbchen, Schmp. 154°). $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: violett.
$C_{18}H_{20}O_7$ (348,3). Ber. C 62,06; H 5,78; $(OCH_3)_7$ 35,64. Gef. C 62,21; H 5,63; $(OCH_3)_4$ 35,26%.

7-Hydroxy-5.8-2′.5′-Tetramethoxy-isoflavon (IVa)

Das Gemisch von 10 g 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxyphenyl-2,5-dimethoxybenzylketon **(II)**, 100 ml abs. Pyridin, 30 ml o-Ameisensäure-äthylester und 10 ml abs. Piperidin wurde 10 Stunden gekocht, nach Abkühlen auf 100 ml Wasser gegossen, und mit Salzsäure uf Kongo angesäuert. Das ausgeschiedene Öl erstarrte sich in einigen Stunden. Nach Abl iltrieren wurde die Substanz mit Wasser gewaschen und getrocknet (7 g). Aus Butanoumkristallisiert, farblose, kurze quadratische Prismen (4,5 g, Schmp. 244—245°). $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: negativ.
$C_{19}H_{18}O_7$ (358,3). Ber. C 63,68; H 5,06. Gef. C 63,22; H 5,14%.

7-Acetoxi-5.8.2′.5′-tetramethoxy-isoflavon

Das Gemisch von 0,1 g 7-Hydroxy-5.8.2′.5′-tetramethoxy-isoflavon, 2 ml Essigsäureanhydrid und 0,1 g wasserfreiem Natriumacetat wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, sodann 10 Minuten gekocht, auf Wasser gegossen, die ausgeschiedene feste Substanz wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und getrocknet (0,1 g). Nach Umkristallisieren aus wässerigem Methanol wurde ein watteartiges Konglomerat von farblosen dünnen Kristallen erhalten, Schmp. 111—112°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: negativ.
$C_{21}H_{20}O_8$. 1,5 H_2O (427,4). Ber. C 59,00; H 5,07. Gef. C 59,05; H 5,48%.

5.7.8.2′.5′-Pentamethoxy-isoflavon (IVb)

Das Gemisch von 0,5 g 7-Hydroxy-5.8.2′.5′-tetramethoxy-isoflavon **(IVa)**, 1 ml Dimethylsulfat, 15 ml trockenem Aceton und 1,5 g wasserfreiem, fein pulverisierten Kaliumcarbonat wurde eine Stunde gekocht, dann mit 50 ml Wasser versetzt, und das Aceton verjagt. Eine watteartige Substanz (0,5 g) schied aus, die aus wässerigem Methanol umkristallisiert al s farblose dünne Kristalle erschien, Schmp. 126—127°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: negativ.
$C_{20}H_{20}O_4$ (372,4). Ber. C 64,50; H 5,41. Gef. C 64,43; H 5,52%.

-Hydroxy-7.8.2′.5′-tetramethoxy-isoflavon (IVc)

0,45 g 5.7.8.2′.5′-Pentamethoxy-isoflavon **(IVb)** wurde in 15 ml frisch destilliertem trockenem Nitrobenzol unter Erwärmen gelöst, bei 50—60° mit einer Lösung von 0,2 g Aluminiumchlorid in 2 ml Nitrobenzol versetzt, 75 Minuten bei 110° gehalten, sodann abgekühlt,

auf Wasser gegossen, und nach Ansäuern mit 10%iger Salzsäure das Nitrobenzol mittels Wasserdampfdestillation entfernt. Nach Abkühlen wurde die feste Substanz abfiltriert, mi-Wasser gewaschen, und getrocknet (0,4 g). Nach Umkristallisieren aus Athanol wurden lichtgelbe Nadelkristalle vom Schmp. 174° erhalten. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: grün.
$C_{19}H_{18}O_7$ (358,3). Ber. C 63,68; H 5,06. Gef. C 63,16; H 5,27%.

5-Acetoxy-7.8.2'.5'-tetramethoxy-isoflavon

0,05 g 5-Hydroxy-7.8.2'.5'-tetramethoxy-isoflavon wurden mit 1 ml Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 0,05 g wasserfreiem Natriumacetat auf die übliche Weise acetyliert. Das Rohprodukt (0,045 g) wurde aus wässerigem Metanol umkristallisiert, wobei farblose Nadelkristalle vom Schmp. 164—165° ausschieden. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: negativ.
$C_{21}H_{20}O_8$ (400,4). Ber. C 62,99; H 5,04. Gef. C 63,00; H 5,13%.

5-Hydroxy-6.7.2'.5'-tetramethoxy-isoflavon (IIb)

0,2 g 5-Hydroxy-7.8.2'.5'-tetramethoxy-isoflavon **(IVc)** wurden in 20 ml 2%igem Kaliumäthylat 14 Minuten gekocht, dann das Reaktionsgemisch im Salz-Eisgemisch abgekühlt, mit 10%iger Salzsäure angesäuert und etwas Wasser zum Auflösen der Salze zugefügt. Nach einer Stunde wurde das Präzipitat abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und getrocknet (0,2 g). Aus Äthanol umkristallisiert, wurden farblose gekrümmte Nadelkristalle vom Schmp. 152—153° erhalten. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: grün.
$C_{19}H_{18}O_7$ (358,3). Ber. C 63,68; H 5,06. Gef. C 63,51; H 5,30%.

5-Acetoxy-6.7.2'.5'-tetramethoxy-isoflavon

0,05 g 5-Hydroxy-6.7.2'.5'-tetramethoxy-isoflavon wurden mit 1 ml Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 0,05 g wasserfreiem Natriumacetat auf die übliche Weise acetyliert. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes (0,04 g) aus abs. Äthanol ergaben sich farblose Nadelkristalle vom Schmp. 164—165°. $FeCl_3$-Reaktion in Methanol: negativ.
$C_{21}H_{20}O_8$ (400,4). Ber. C 62,98; H 5,03. Ber. C 62,80; H 5,12%.

5.6.7.2'.5'-Pentamethoxy-isoflavon (IIa)

Das Gemisch von 0,05 g 5-Hydroxy-6.7.2'.5'-tetramethoxy-isoflavon, 0,1 ml Dimethylsulfat, 1,5 ml trockenem Aceton und 0,15 g wasserfreiem Kaliumcarbonat wurden 4 Stunden gekocht. Auf Zugabe von Wasser schied die Substanz in kristalliner Form aus. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen wurde das Rohprodukt (0,05 g) aus Methanol umkristallisiert: farblose Prismen vom Schmp. 161—162° (Schmp. in Literatur [1]: 160—162°). $FeCl_3$- Reaktion in Methanol: negativ.
$C_{20}H_{20}O_7$ (372,4). Ber. C 64,50; H 5,41; Gef. C 63,95; H 5,30.

Verfasser sprechen der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die Unterstützung dieser Arbeit, und der Chemikerin I. Batta für die Durchführung der Mikroanalysen ihren Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Ringisomerisierung des 5-Hydroxy-7.8.2'.5'-tetramethoxy-isoflavons führte zum 5-Hydroxy-6.7.2'.5'-tetramethoxy-isoflavon, aus dem das 5.6.7.2'.5'-Pentamethoxy-isoflavon durch Methylieren erhalten wurde. Dieses letztere Produkt war mit dem Trimethyläther des natürlichen Podospicatins in jeder Hinsicht identisch.

LITERATUR

1. Briggs, L. H., Cain, B. F.: Tetrahedron **6**, 143 (1959).
2. Gulland, J. M., Virden, C. J.: J. Chem. Soc. **1928**, 1478.
3. Geisman, T. A., Halsall, T. G.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1280 (1951).
4. Sathe, V. R., Venkataraman, K.: Curr. Sci. (India) **18**, 373 (1949).
5. Briggs, L. H., Cebalo, T. P.: Tetrahedron **6**, 145 (1959).

On Ring Conversions of Isoflavones, VIII.

Synthesis of 5,7,2′-Trimethyl-podospicatin

L. FARKAS and J. VÁRADY

Summary. The ring isomerisation of 5-hydroxy-7,8,2',5'-tetramethoxy isoflavone afforded 5-hydroxy-6,7,2',5'-tetramethoxy isoflavone. On subjecting this latter to methylation, 5,6,7,2',5'-pentamethoxy isoflavone was obtained. This product of synthesis proved to be identical in every respect with the trimethylether of podospicatin isolated from the kernel of *Podocarpus spicatus*.

О поворотах кольца в изофлавонах, VIII.

синтез 5,7,2'-Триметил подоспикатина

Л. ФАРКАШ и Й. ВАРАДИ

Резюме. Изомеризация кольца в 5-гидрокси-7,8,2′,5′-тетраметокси-изофлавона привела к 5-гидрокси-6,7,2′,5′-тетраметокси-изофлавону, из которого путем метилирования получен 5,6,7,2′,5′-пентаметокси-изофлавон.

Этот синтетический продукт оказался во всех отношениях идентичным с триметилэфиром Подоспикатина выделенным из геста *Podocarpus spicatus*.

Dr. Loránd FARKAS
Dr. József VÁRADY
Budapest XI. Gellért tér 4.

EDWARD J. BAIR: Introduction to Chemical Instrumentation. Electronic signals and operations. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, Toronto, London 1962.

The extraordinary development of testing of materials could hardly be imagined without the instruments which are now at our disposal. In the last 15 years fundamental changes have been experienced first of all in this field, not only as regards material testing organisations, but also as to the requirements made for material testing. An analyst to today cannot do without the use and knowledge of instruments. The researchers developing analyses are often also obliged to deal with the further developing of instruments.

It is a real pleasure for those interested in instrumental analysis that BAIR's book has come out. The style of the book is excellent, its reading is enjoyable, and it gives a short and clear survey of the fundamental notions concerning the principles of operations of instruments but instead treating the general principles, by means of which a vast area of instruments used in modern analytical laboratories. The author is right not to give full details of any instruments may be understood in the first place by chemists utilizing these instruments.

In the opinion of the author of this review, the best part of the book is the second one, in which in about a hundred pages the laws governing optical, radioactive and electrochemical methods for testing material are dealt with, and the principles disclosed by which energies of various origin may be transformed into electric signals. This part contains, without giving full details, the most important fundamental principles of signalling, beginning with absorption spectroscopy, flame photometry, and nuclear resonance measurements, as well as from the possibilities of radioactive measurement methods, through the measurements (of dielectric constants and conductivity up to polarographic measurements. The principles of instrumental analysis to be used for various qualitative and quantitative determinations are shown as being clearly realized in practice.

The subsequent chapters of the book contain electric and electronic fundamentals. The arrangement of these chapters is as good as that of the foregoing ones. A good example for this is Figure 3.2 on page 122, in which the route of the electric signal through a given electronic system is shown clearly and popularly. All the information on the fundamentals of instrumentation is given in such a way that the reader has an easy task in acquiring the imparted knowledge with little mathematics, since the mathematical tool is applied only in the most important parts. The reader is lead through the field of electron valves, the possibilities of signalling, transistors, zenerdiodes, oscilloscopes, then various frequency generators, the thyratron and synchronising are also treated. A concise and clear survey of non-linear signal forwarding, univibrator, multivibrator, triggers and their applications is given, and also the concept of modulation is treated. The few examples mentioned at the end of the chapter in connection with the practical application of non-linear cycles are very useful.

The methods for the measurement of very small signals have become rather important in modern techniques, and a separate chapter is allocated for them. Naturally, the questions of noise, and of noise/signal relations arise by very small signals. The origin of noise, the methods for noise elimination, and the possibilities of its diminution are described in chapter 7. The last part of the book contains practical problems. In the first place, the instrumentation in the laboratory is taken up, then short descriptions of some automatic instruments are given including automatic potentiometers, spectrophotometers, mass spectrophotometer, a derivative polarograph, etc.

BAIR's book represents an excellent introduction into the fundamentals of chemical instrumentation and so should be greatly appreciated. Its style is clear and concise, the most important contexts of the subject are disclosed without the reader losing his interest by detouring to too many details on subordinate questions. This outstanding work represents considerable assistance to instrumental analysts and students, enabling them to acquire the necessary knowledge in this field.

E. PUNGOR

The Chemistry of Natural Products. A series of texts on the constitution of natural products. K. W. BENTLEY, editor. Volume IV. The Natural Pigments, by K. W. BENTLEY.

Interscience Publishers, New York, London. Bound, pp. 306

The book is written for students, as mentioned by the author in the preface. It is divided into twelve chapters.

Among the pigments with pyrane rings, the following pigments are dealt with:

I. Flavones and flavonoles;
II. Antocyanins and antocyanidines,
III. Xanthones,
IV. Rottlerin,
V. Brasilin and Hematoxylin,

among pigments containing pyrrole rings:

I. Porphyrine,
II. Chlorophyll,
III. Bile acids,
IV. Prodigyiosin,

and among pyrimidine pigments, the pterines.

Apart from the above, two long chapters cover chinoid and polyene pigments.

The division of the book is rather original. The structural decompositions and syntheses of the most outstanding natural pigments are given by the author in the individual chapters on the pages marked by even numbers. The text however is not interrupted by structural formulae, but the understanding of the chemical relations is rendered easier by writing and grouping the corresponding structural formulae suitably on the pages of uneven numbers.

The plan outlined in the preface by the author has been successfully fulfilled. The book is suitable to draw the attention of interested young students ot this field.

L. FARKAS

ERLING BERNATEK: Ozonolyses in the Naphthoquinone and Benzofurane Series.

Oslo University Press, 1960.

The core of this 144 pages book is the experimental work made by the author and coworkers on the ozonolyses of naphthoquinones and benzofuranes. The arrangement of the material and the structure of the book is essentially similar to that of scientific papers, viz. general and theoretical part, experimental part, summary, literature. This form is justified by the author's statement in the preface, that in the experimental part his own and his coworkers experiments are described.

The general and theoretical part (100 pages) is divided into chapters. Chapter I is a brief summary on ozone and on the interpretations developed concerning the process of ozonolysis. The latter as well as the related theoretical problems revert in the subsequent chapters in connection with the discussion of the ozonolysis reactions. Chapter 2 is a short description of the naphthoquinones and their occurrence. Chapter 3 a short summary of the earlier work carried out on the ozonolysis of naphthoquinones.

The ozonolyses of 1,4-naphthoquinone, 2-methylnaphthoquinone, and 2,3-dimethylnaphthoquinone are taken up by the author in Chapter 4 (19 pages), Chapter 5 (18 pages), and in Chapter 6 (5 pages), respectively. The conditions and process of the reactions, intermediate products, their formation, the related theoretical problems, as well as the possible ways leading to various end products, are described in detail.

Chapter 7 dealing with the ozonolysis of the benzofuranes (18 pages) is similar to the above mentioned chapters, only containing fewer details.

Full details are given of the experiments carried out by the author, in the experimental part (Chapter 8, 36 pages), as is usual in scientific publications.

This book is a good guide both for theoretical and practical problems. Beside going thoroughly into the questions arising in connection with reaction mechanisms, the experimental material also represents a valuable assistance in this kind of work. It can be recommended especially to those interested in ozonolysis, since from the whole text it is clear that the statements of the author are based on his personal experiences arrived at by long and thorough work in the laboratory.

Á. GERECS

Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Compounds. Proceeding in the Plant Phenolics Group Symposium. Edited by W. D. OLLIS, Department of Organic Chemistry, University of Bristol.

Pergamon Press, Ltd., Headington Hill Hall, Oxford, England. 1961 Viii + 237 pp 16×23,5 cm. Price $ 12,00

As is also shown by its title, this book contains the papers submitted to the Plant Phenolics Group Symposium held in Great Britain in April, 1960. The papers deal with natural compounds. The selection was made to enable the lecturers to disclose their latest experiments in progress. The value of the book is also enhanced by the fact that a considerable part of the specialists working in this area gave lectures and the trend of research in this field can therefore easily be evaluated.

This collection of papers contains structural investigations and biosyntheses. The chapter by H. GRIESBACH on the biosynthesis of izoflavones, as well as the research work made by C. H. HASSAL and A. I. SCOTT on the bonding capacities of the intramolecular free radicals pf phenols are rather convincing.

R. W. RICHARDS, belonging to the Manchester school, recommends building up natural substances containing phenolic groups from activated acetic acid molecules. This, as well as the chapter written by W. B. WALLEY on the correlations between the biogenesis and structure of plant phenolic derivatives, ought still be completed under many restpects to convince the reader.

The short chapter by R. H. HAWORTH and E. HASLAM on gallotannine and gallic acid, respectively, does not give the reader a very clear notion. The questions arising will be taken up in all probability in detailed papers to be published later.

Further chapters deal with a new classification of natural phenolic compounds. A very interesting survey is given by W. BAKER and W. D. OLLIS on biflavonyls, and by the latter author and by I. O. SUTHERLAND on a new gorup of antibiotica compounds. The authors made a point of clearing the priority questions in both chapters.

A clearly arranged review of a new group of glycosides is given by L. HÖRHAMMER and H. WAGNER. The occurrence of C-glycosides in plants is disclosed as in a monography. Results of latest structural investigations in this interesting new field are summarized. A new group of red pigments is taken up by A. DREIDING, describing the betacyanin.

When all is said, this book is free of misprints, its formulae are clear and easy to read. Apart from some slight shortcomings, chemists interested in natural substances will readily welcome this book.

L. FARKAS

Advances in Organic Chemistry: Methods and Results. Ed. R. A. RAPHAEL, E. C. TAYLOR, and H. WYNBERG.

Interscience Publ., New York, 1960

Owing to the rapid development in recent years of organic chemical methods it has often been experienced that the application of new methods becomes widespreatd only after the elapse of a comparatively long time after their publication. This induced hoe editors of the book to start a series evaluating the recent physicochemical methods employed in preparative and organic chemical research. The new series is somewhat similar to the well known series "Organic Reactions". The arrangement in the individual chapters is also similar, only the tabulated references are lacking in some cases, which however cannot be objected to, taking the different aims of the two series into consideration.

Successful realisation of this useful aim is warranted by the fact that the authors of the individual chapters are at the same time the inventors or developers of the method in question, or have carried out considerable amount of work in a certain given field.

Volume I contains the following chapters: Kolbe synthesis,x (34 pages), by B. C. L. WEEDON; Application of polyphosphoric acid in organic chemistry (48 pages), by F. UHLIG and H. R. SNYDER; The Wittig reaction (20 pages), by S. TRIPPETT; Hydroxidizing methods (46 pages), by F. D. GUNSTONE; Selective decomposition of proteins (90 pages), by E. O. P. THOMPSON; The dispersion of optical rotation and the investigation of the structure of organic compounds (100 pages), by W. KLYNE. Volume II has eight chapters, i.e. Alkyl magnesium halides (66 pages), by H. NORMANT; Dialkoxydihydrofuranes and diacyloxydihydrofuranes as synthetic intermediaries (50 pages), by N. ELMING; Ethynyl ethers and thioethers as synthetic intermediaries (96 pages) by J. F. ARENS; Cetene in organic syntheses (52 pages), by R. N. LACEY; Nuclear magnetic resonance for the detection of the structure of organic compounds (64 pages), by L. M. JACKMAN; The ultraviolet photochemistry of simple unsaturated compounds (60 pages), by P. DEMAYO; The chemistry of Muscarine (30 pages), by C. H. EUGSTER.

This series will be of great assistance to organic chemists in their experimental work, and are looking forward to the publication of further volumes.

Z. CSŰRÖS

R. I. REED: Ion Production by Electron Impact.
Academic Press London and New York, 1962. Linen bound, pp. XII + 242. Price 45 s.

At the end of the last century the ionisation by electron impact was established among the important fundamentals of physics in the course of gas discharge investigations, and gave rise to a number of experiments, experimental equipments, and instruments which found extensive application in practice. Typical examples are furnished by the Franck-Hertz experiment, the Wilson chamber equipment, mass spectrometers, gas chromatographs with ionisation detectors, or the Geiger-Müller counter.

In the last decade, especially in the last few years, research work in this area has developed rapidly. Modern mass sectrometry covers the analysis of more and more intricate organic compounds. The improvement of this method requires the investigation of such phenomena as the rearrangements of molecular structures taking place during ionisation, the excitation of the molecules, the reactions of the excited molecules and ions, respectively, with neutral molecules, and the formation of new secondary ions by means of same. The detailed investigation of ionmolecule reactions is also required by radiation chemistry, since these reactions are considered to represent the elemental stages of radiation chemical processes. A similar important role is played here, and in some other areas, by the investigation of the properties of free radicals formed by the fragmentation of the molecules during ionisation. Accurate knowledge of ionisation processes and of the properties of various ions is absolutely necessary for the development of the physics of atmosphere.

It can be seen from this short enumeration that the recent interest in ion production by electron impact has first of all been raised and sustained by chemical problems. If the benefit gained by the chemistry from a theoretical viewpoint in these investigations is added (e.g. the multitude of informations, and energetic as well as structural data concerning molecules), it will easily be understood, why this field has become one of the most important parts of modern chemical physics. The rate of development is clearly reflected by the fact that only five years after the appearance of the first modern monography covering this range, the same editor considered it necessary to publish the work of Reed.

The subject in this book dealt with has a good sense of proportion, and not only the present state of the development, but also future trends are taken into account. This follows from the fact that the author has carried out important research work covering this field in the chemical department of the University of Glasgow.

The problems of ion production by electron impact are not only utilised by mass spectrometry, but mass spectrometers represent the outstanding experimental tools, without which nothing could have been undertaken in this area. It is, therefore, necessary to deal with mass spectrometers and mass spectrometric techniques in the first chapter of the book, especially with the methods to be used for the determinations of molecules and free radicals.

In Chapters 2 and 3, the determination of bonding and dissociation energies of molecules are described, the obtained data evaluated, and relating theoretical considerations

given. One chapter contains information on negative ions, and another on thermochemical investigations, closely related to the subject.

In the remaining greater part of the book, the results furnished by electron impact ionisation experiments by theoretical chemistry are separately evaluated for inorganic and organic compounds. As regarding inorganic chemistry, mention should be made of the treatment of possible molecular states of the elements, of various possible atomic combinations, of bonding-dissociation energies between inorganic molecules, and of thermodynamic data relating to inorganic compounds. Still more results can be enumerated in organic chemistry. Besides similar data on organic molecules and the structural and energetic characteristics of more intricate systems, the possibilities for their rearrangements are emphasised. These problems are separately disclosed for all the eight groups of organic compounds in the last chapter, whereas examples for the reconstruction of the molecules on the basis of experimentally obtained cracking patterns are given in the appendix.

It has perhaps been shown in this short review how the research chemist, who wants to approach the solutions of questions arising in both inorganic and organic chemistry from the very core of the problems, is enabled by this book to obtain a good knowledge of modern and successful chemical methods.

B. LENGYEL

W. SCHRAMM: Physikalische und technologische Laboratorien. Verlag Chemie, 1962. 312 Seiten Text + 107 Seiten Ankündigungs- und Katalogmaterial, 691 Abbildungen.

WERNER SCHRAMM arbeitete beim Verfassen dieses Werkes ein großes Material auf, welches die in den letzten 10 Jahren in den verschiedensten Ländern erbauten Betriebs- und Forschungslaboratorien umfaßt. Die einführenden Kapitel des Buches befassen sich mit den für die allgemeine Ausbildung der Laboratorien maßgebenden Faktoren. Nach Erörterung der Faktoren welche die Abmessungen der Laboratoriumsräume beeinflussen bespricht Verfasser die primären Elemente der bauseitigen Ausbildung (Baukonstruktion, Fenster und Türe, Bodenbelag). Er gibt eine ausführliche Beschreibung der Installationsbedürfnisse der Laboratorien und deren in der Praxis gut bewährte Lösungsweisen. Schließlich werden die verschiedenen Typen von Laboratoriumseinrichtungen und Möbeln beschrieben.

Nach diesen allgemeinen Kapiteln arbeitet der Verfasser die speziellen Bedürfnisse der Laboratorien verschiedenster Bestimmung und deren Lösungsmethoden systematisch auf. Unter diesen beschäftigt er sich mit klimatisierten, erschütterungs- und staubfreien chemischen Laboratorien, mit Versuchsanlagen, Vortragsräumen, sowie Laboratorien für Forschung und Betriebsanalyse auf den verschiedensten Fachgebieten, u. a. mit physikalischen, elektrotechnischen, wasserbautechnischen, bergmännischen und schweißungstechnischen Laboratorien. Die charakteristischen Lösungsformen und speziellen Einrichtungen der für die verschiedensten Zwecke erbauten Laboratorien werden an klaren, gut übersichtlichen Abbildungen dargestellt. Der mit besonderer Sorgfalt gesammtelte Stoff wird mit ausführlichen Literaturhinweisen sowie mit Propaganda- und Katalogmaterial der Laboratoriumseinrichtungen erzeugenden Betriebe ergänzt. Das Buch leistet jedem Fachmann große Hilfe, der sich mit der Projektierun und Einrichtung von Laboratorien befaßt.

Im Zusammenhang mit der Projektierung von Laboratorien kann schwerlich ein solches Problem auftauchen, für dessen Lösung dieses Buch nicht wenigstens eine Möglichkeit bietet; in der Mehrzahl der Fälle findet aber der Leser sogar alternative Lösungen für seine Probleme. Der Verfasser nimmt meist bezüglich Auswahl der Alternativen keine Stellung, da dies sowieso die Aufgabe des Fachmannes ist, der die lokalen Gegebenheiten und Möglichkeiten kennt und sich mit der Lösung des konkreten Problems beschäftigt.

M. PREISICH

Instruments and measurements.

(Proceedings of the fifth international instruments and measurements conference. September 13 — 16, 1960. Stockholm).

I. Automatic process control. Physical methods of chemical analysis. pp. 1—507.

II. Nuclear instrumentation. Measurement of electric and magnetic quantities. Reactor control. pp. 507–1227.

Academic Press Publ., New York–London, 1961.

The metrology and process control techniques have become increasingly important in modern research and technology, and now represent individual branches of science. The literature covering the design, construction, and utilisation of instruments and control equipments is expanding yearly, and the number of scientific journals in this field almost equals that of the journals of chemical engineering. It is obvious that the general survey of the field becomes necessary from time to time, thus giving good knowledge to those working on the lines of classical natural sciences, such as chemistry.

This was the purpose of the international conference held in Stockholm, in September, 1960. The comprehensive work edited by H. KOCH and G. LJUNGBERG is an encyclopedy of the present state of this field, since the text of all the lectures held at the conference are given. The published papers were carefully compiled, by the editor and the book is beautifully set up.

The texts of 117 lectures are published in two volumes as listed below:

Automatic process control	23	lectures
Physical methods of chemical analysis ..	26	,,
Nuclear instrumentation	27	,,
Measurement of electric and magnetic quantities	25	,,
Reactor control.....	16	,,

Organisation viewpoints are reflected in the arrangement of the papers and, therefore, many overlaps of subjects occur.

The analysis of the contents of the papers gives exceedingly interesting results from a chemical point of view. As against similar conferences held up to now, the relatively high number of papers dealing with chemical subjects is striking. Even apart from the chapter under the heading "Physical methods of chemical analysis", many papers on chemical subjects can be found. Thus e.g. 9 among the 23 papers in the Chapter "Automatic process control" and 6 among 27 papers under the heading of "Nuclear instrumentation" relate to application possibilities which are of decidedly chemical character.

Within the frame of a short review, there is, of course, no possibility to go into all the papers of interest from a chemical point of view and it has been thought more advisable to disclose only the chief features and tendencies.

Nowadays the automatic process control in the chemical industry has spread all over the world. The papers dealing with this subject disclose the elements which may be applied in modern process control, the applicability of gas chromatography for continuous detection, the solutions of complex control of chemical plants by analogue and digital computers.

Since the physical methods of chemical analysis had already gained ground earlier, in the first place the papers contain only the most modern equipments and developments. Almost all the important questions arising in mass spectrography, gas chromatography, spectroscopy and X-ray spectrography are included in the papers, however only in a few papers fundamentally new tendencies occur. This is the paper recommending ultraviolet spectroscopy for detection in gas chromatography, which is worth mentioning (I. pp. 455–464), and the paper in which the advantages of the measurement of diffusion rates in various gravitational fields are emphasised (pp. 447–453).

Among other subjects the application of isotopes is taken up in the chapter "Nuclear instrumentation". An interesting paper (pp. 727–732) contains the application of radiating isotopes in the chemical industry in recent years, together with conclusions drawn concerning future trends in development. Further remarkable papers deal with the spectrographic analysis of radioactive solutions (pp. 663–667), the application of β-radiation isotopes in paper industry (pp. 757–762), as well as the application of β-radiation isotopes for humidity measurements (pp. 763–766).

The book is made even more advantageous by an alphabetical author index, but unfortunately no similar index is available covering the papers or the subjects treated.

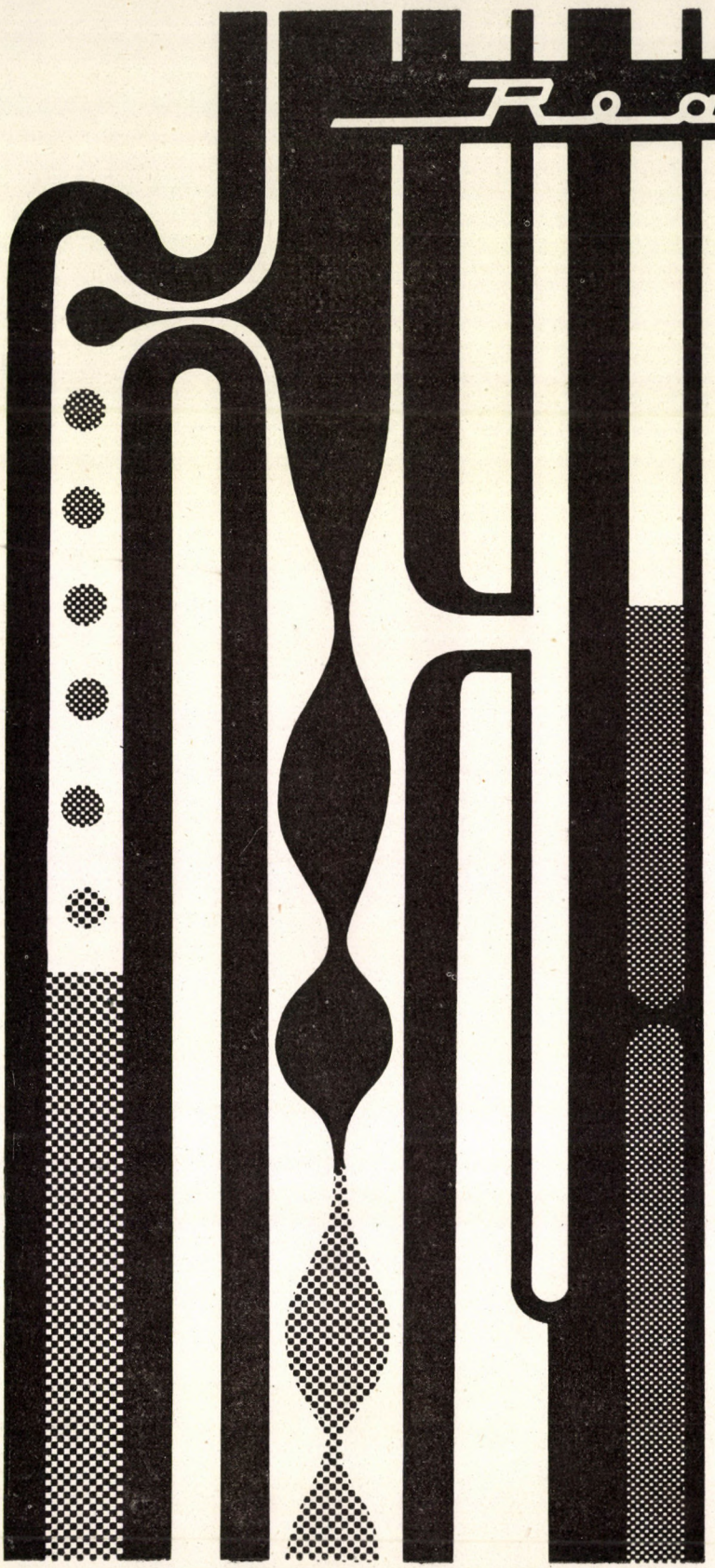
A lot of valuable information on measurements, instrumental and control techniques is given in the book, enabling chemists to increase their knowledge in this field.

GY. KORÁNYI

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1963. VII. 8. — Terjedelem: 10,50 (A/5) ív, 25 ábra

63.57415 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Berzát György



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

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.

30,— Ft

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE. POLAROGRAPHIE – INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY. POLAROGRAPHY – НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ

SÁRDI, A.: Contributions to the Reduction of Molybdenum Trioxide, I. A Gas Flow Equipment for the Preparation of Intermediate Oxides of Molybdenum (and Other Metals) and for the Investigation of Their Equilibria in a Gaseous Mixture of Hydrogen and Water Vapour 177

PÉTER, F. and PÁLYI, GY.: Polarographic Study of Some Xanthene-type Phthaleins, I. Correlation between Structure and Half-wave Potentials 187

FÜLÖP, K. and CSÁNYI, L. J.: On the Polarographic Study of the System Hydrogen Peroxide—Osmium Tetroxide 193

PHYSIKALISCHE CHEMIE – PHYSICAL CHEMISTRY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J. und MÉSZÁROS, E.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XIV. Berechnung der Elektrodenpotentialänderung, die durch Wechselstrom, infolge Änderung der Doppelschichtkapazität verursacht wird 203

NAGY, F. and SIMÁNDI, L.: Homogeneous Liquid Phase Activators of the H_2 Molecule, I. Liquid Phase Reduction of Silver Ions by Gaseous Hydrogen 213

TAMÁS, J., LENGYEL, S. and GIBER, J.: Diffusion of $H_2{}^{18}O$ Molecules in Concentrated Aqueous Solutions of Lithium Chloride and Cesium Chloride at 25°C 225

TÓTH, J.: Gas-(Dampf-)adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivität, V. Monomolekulare Adsorption von Gasgemischen 233

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Путырская, Г. В. и *Матуш, И.:* Количественное определение свободных радикалов, образующихся при радиолизе воды, с помощью стабильного свободного радикала. — (PUTIRSKAYA, G. V. and MATUS, I.: Determination of the Quantity of the Free Radicals Formed on the Radiolysis of Water, with the Aid of a Stable Free Radical) 249

NYILASI, J.: Über die Metallkomplexe von Aminosäuren, VI. Die Rolle der Laugenkonzentration beim Zerfall der Kupferkomplexe von Monoamino-Monocarbonsäuren, -Dicarbonsäuren und Oxyaminosäuren 261

FARKAS, L. und VÁRADY, J.: Über die Ringisomerisierung von Isoflavonen, VIII. Synthese des 5,7,2'-Trimethylpodospicatins 283

Buchbesprechungen — Book Reviews — Рецензии книг 289

30. IX. 1963

Index: 26.007

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. TÜDŐS, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 38. FASCICULUS 4.

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1963

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK IDEGEN NYELVŰ KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

FINÁLY ISTVÁN

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

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a szerkesztőség címére (Budapest 112. Postafiók 39) küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

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

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

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. 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.

POLAROGRAPHIC STUDY OF COMPLEX FORMATION BETWEEN IRON AND THIOMALIC ACID

R. C. KAPOOR, U. KAPOOR and H. L. NIGAM

(Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad)

Received August 16, 1962

It has been reported that Fe(II) — Fe(III) form a reversible oxidation — reduction system in the presence of thiol acid [1]. Reaction of iron and thioglycolic acid follows an interesting pattern in air [2]; during this reaction both Fe(II) and Fe(III) catalyse the air oxidation of thiol acid. Investigations in the system iron-thioglycolate [3] and iron-cysteine [4, 5, 6] yielded interesting results on the rather restricted donor properties of sulphur as a donor. The present work was carried out to obtain more information on the nature of metal-sulphur binding. Complex formation between iron and thiomalic acid (TMA) was studied polarographically. Recently TMA was much used [7, 8, 9] as a ligand due to its potential mono-, di-, or tridentate nature.

Fe(II) forms a 1 : 1 complex with TMA as is shown by polarographic measurements between p_H 5—9. Fe(III) oxidises the acid to dithiodimalic acid. In the course of the reaction a transient blue colour is produced which cannot be restored, indicating a mixed valence compound of iron. At p_H 9 a deep brown colour is obtained on adding Fe(III) to TMA.

Experimental apparatus and substances

Polarographic measurements

Polarograms were recorded with a Leed and Northrup visible ink recording Electrochemograph type E. The observations were taken at Damping (1) position. The diffusion current values recorded at this position were identical to those obtained manually. A manual circuit was also used for polarographic and amperometric measurements as recommended by KOLTHOFF and LINGANE [10].

The characteristics of the dropping mercury electrode (D. M. E.) used were as follows: $m = 1.6$ mg/sec., $t = 4.68$ secs., $m^{2/3} t^{1/6} = 1.769$ $mg^{2/3} t^{-1/2}$, height of mercury column $h = 60$ cms.

All measurements were carried out in air-free media. Pure nitrogen was bubbled through the polarographic cell to remove oxygen and an atmosphere of nitrogen was maintained during measurements. Nitrogen was purified by bubbling through a vanadous sulphate solution.

Preparation of Fe(II) solution

Fe(II) is susceptible to air oxidation. Therefore, a solution of ferrous chloride was prepared by dissolving pure iron in a calculated amount of hydrochloric acid (air free) solution. The reaction was allowed to be completed in an atmosphere of nitrogen, and the solution was kept in a bottle sealed with a gasket. Stock solutions of 0.5 *M* and 0.05 *M* $FeCl_2$

were prepared by appropriate dilutions of required volumes of solution withdrawn under nitrogen atmosphere with a hypodermic syringe. Fe(II) solution was added to the polarographic cell through a calibrated hypodermic syringe under nitrogen atmosphere.

Preparation of Fe(III) solution

Stock solution of $FeCl_3$ was prepared by dissolving pure iron wire in concentrated HCl and was finally made up to required volume. The iron content was subsequently estimated.

Thiomalic acid

Stock solutions of thiomalic acid were freshly prepared whenever needed. TMA was an Evans Chemetics Inc., New York USA product and was 99.7% pure.

p_H measurements

p_H measurements were made with a Leeds and Northrup p_H meter using a general purposes glass electrode.

Results and discussion

(Fe(II) — TMA system)

Iron(II) does not give Fe(II) → Fe(III) anodic wave at the D. M. E. in absence of complexing medium. Fe(II) → Fe reduction wave is given at negative potential values which, however, is preceded by hydrogen evolution at p_H 5. TMA gives an anodic wave whose $E^1/_2$ is dependent on p_H.

Borax buffer (p_H 9.1): A 10^{-3} *M* Fe(II) in borax buffer produces immediate turbidity. However, when $2 \cdot 10^{-3}$ *M* Fe(II) was added to a $2 \cdot 10^{-3}$ *M* TMA solution in borax buffer, no turbidity was observed. The anodic wave of TMA became distorted and the cathodic Fe(II) → Fe wave was preceded by a maximum. However, the limiting current could be measured at —1.7 V versus S. C. E. (See Figure 1). A turbidity appeared on adding $4 \cdot 10^{-3}$ *M* Fe(II) to a $2 \cdot 10^{-3}$ *M* TMA solution indicating that excess of Fe(II) is unable to complex with TMA. The results are shown in Table I.

In experiment 3 the diffusion current at —1.7 V corresponds to $2.4 \cdot 10^{-3}$ *M* Fe(II) after correcting for its solubility in borax buffer from experi-

Table I

Fe(II)—TMA reaction in borax buffer (p_H 9.1)

Concn. of TMA $(M) \cdot 10^3$	Concn. of Fe(II) $(M) \cdot 10^3$	Cathodic current at −1.7 V, in μA
2.00	1.0	4.80
2.00	2.0	8.80
2.00	4.0	11.70 (turbidity appears)
0.00	1.0	0.855 (precipitate appears)

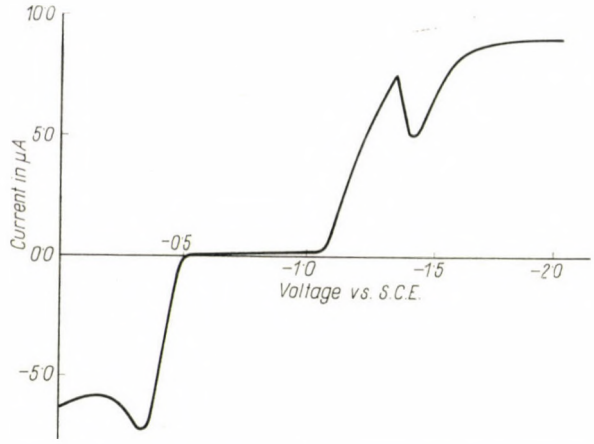


Fig. 1. Polarogram of $2 \cdot 10^{-3}$ *M* TMA + $2 \cdot 10^{-3}$ *M* Fe(II) in a borax buffer, p_H 9

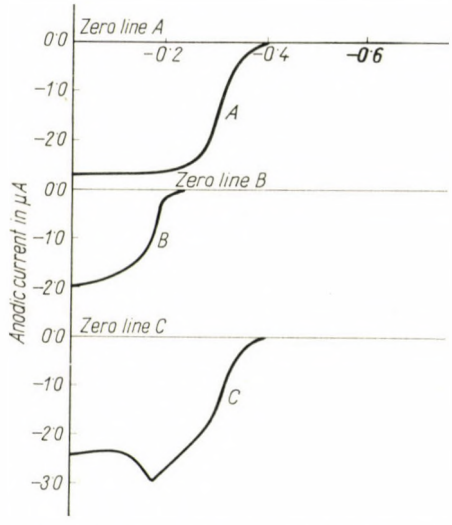


Fig. 2. Polarograms in a phosphate buffer of p_H 7
Voltage vs. S. C. E.
Curve A: 10^{-3} *M* TMA, B: 10^{-3} *M* Fe(II), C: 10^{-3} *M* TMA + 10^{-3} *M* Fe(II)

ment 4. Thus, $2 \cdot 10^{-3}$ *M* TMA is combining with $2.4 \cdot 10^{-3}$ *M* Fe(II) in a ratio of 1 : 1.2 between TMA and Fe(II).

Phosphate buffer (p_H 7)

Both TMA and Fe(II) give anodic waves in this buffer. A mixture of TMA and Fe(II) gives an anodic wave having a maximum in the region of 0.2 volts (Figure 2) and a limiting current region at 0.0 volt.

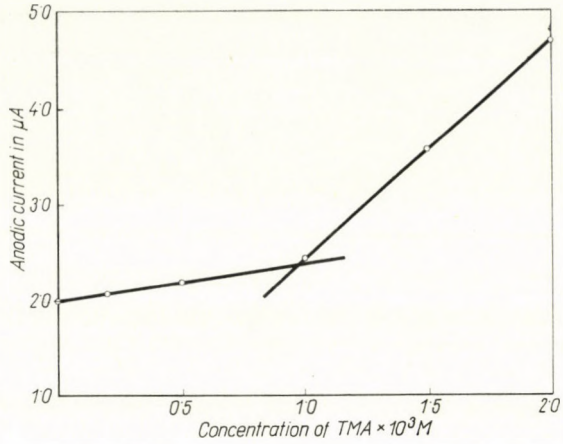


Fig. 3. Reaction of Fe(II) and TMA in a phosphate buffer of pH 7
Anodic current at 0.0 V, concentration of Fe(II) : 10^{-3} *M*

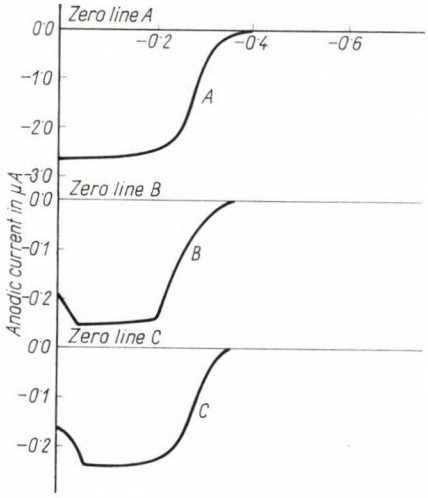


Fig. 4. Polarograms in an acetate buffer of pH 5.0
Voltage vs. S. C. E.
Curve A: 10^{-3} *M* TMA, B: 10^{-3} *M* TMA + $5 \cdot 10^{-4}$ *M* Fe(II), C: 10^{-3} *M* TMA + 10^{-3} *M* Fe(II)

It was found expedient to add TMA to a solution of Fe(II) and observe the anodic current at 0.0 volt. A slight steady increase in the anodic current took place till the ratio of TMA to Fe(II) exceeded 1 after which a sharp increase in current could be detected.

Acetate buffer (pH 5)

Polarograms of mixtures of TMA and Fe(II) are given in Figure 4. The characteristics are tabulated in Table II.

Table II

Concn. of TMA $(M) \cdot 10^3$	Concn. of Fe(II) $(M) \cdot 10^3$	i_d at -0.1 V in μA	$E_{1/2}$	Remarks
1.0	0.0	-2.0630	-0.282	irreversible
1.0	0.5	-2.0560	-0.250	wave
1.0	1.0	-2.0454	-0.284	

Fe(II) does not give any anodic wave in reaction medium. It is notable that the $E^1/_2$ of a 1 : 1 TMA — Fe(II) mixture becomes more negative on increasing concentration.

Table III

Concn. of 1 : 1 Fe(II) — TMA complex $(M) \cdot 10^3$	$E^1/_2$
0.38	-0.268 V
0.50	-0.272 V
1.0	-0.284 V

The $E^1/_2$ of pure thiomalic acid is independent of concentration [11]. The shift in $E^1/_2$ value indicates that the concentration of the ligand changes around the mercury drop, since it is likely to be liberated from the complex on anodic depolarization. Observations at p_H 9.7 give strong indication of a 1 : 1 complex of Fe(II) and TMA.

System Fe(III) — TMA

The standard potential of the Fe(III) — Fe(II) couple is $+0.51$ V versus S. C. E. which is more positive than the anodic dissolution of mercury. The uncomplexed Fe(III) wave, therefore, starts at the mercury dissolution potential and Fe(III) gives cathodic current which starts at zero applied E. M. F. against S. C. E. Perchloric acid medium, p_H 1:

When $FeCl_3$ was added to a 10^{-3} M TMA solution in 0.1 M $HClO_4$ medium, a decrease in anodic current of TMA took place. There was no indication of Fe(III) wave even when the solution contained equimolar concentration of TMA and $FeCl_3$. On the other hand, a new cathodic wave developed having a diffusion region at -0.5 volts.

It is noteworthy that the anodic current of TMA disappeared on adding an equimolar $FeCl_3$ solution. The cathodic current reached a maximum at this stage, which remained practically constant on further addition of TMA. These

Table IV

Fe(III) — TMA reaction in perchloric acid medium

Concn. of TMA	Concn. of Fe(III)	Anodic current at +0.1 V in μA	Cathodic current at −0.6 V in μA
1.0	0.00	2.69	0.00
1.0	0.50	1.25	1.32
1.0	1.00	0.00	2.62
2.25	1.00	3.60	2.67

observations can be explained on the oxidizing action of Fe(III) which could oxidise TMA in the following manner:

$$2\ Fe^{3+} + 2\ TMA(SH) = 2\ Fe^{2+} + TMA{-}(SS){-}TMA + 2\ H^{+}$$

The new cathodic wave appearing at a more negative potential is due to the formation of the disulphide dithiodimalic acid [12] which gives an irreversible reduction wave in strongly acidic medium.

A transient deep blue colour appeared just on the addition of Fe(III) to TMA. The colour disappeared in a short time and eluded proper investigations.

Acetate buffer, p_H 5

As in perchloric acid, the anodic current of TMA decreased on addition of Fe(III) solution and became zero on adding equimolar Fe(III) solution. The dithiodimalic acid does not give any appreciable cathodic current [12] at p_H values higher than 3, and so no cathodic wave was observed in this medium.

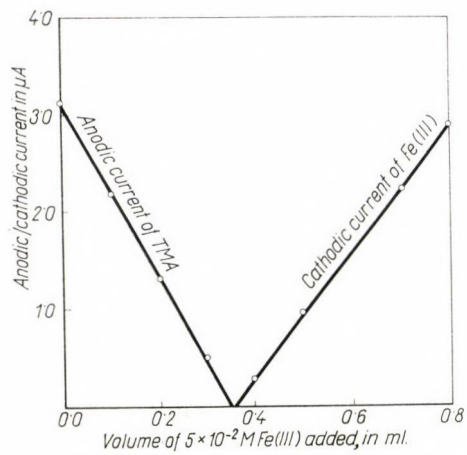


Fig. 5. Reaction of TMA and Fe(II) in a 0.1 *M* solution of acetic acid
Concentration of TMA: 10^{-3} *M*, total volume: 18 ml, current measu red at 0.0 V vs. S. C.

A deep blue colour was observed when Fe(III) was added to TMA which was short-lived and disappeared within a minute. The polarograms, however, gave no indication of complex formation between Fe(III) and TMA. An amperometric titration between Fe(III) and TMA was carried out at 0.0 V whose values are plotted in Fig. 5.

It is probable that an unstable Fe(III)—TMA or Fe(II)—Fe(III)—TMA complex is formed which decomposes due to the oxidizing action of Fe(III).

Borax buffer, pH 9.1

Normally ferric iron is insoluble in borax medium and produces an immediate precipitation. However, when Fe(III) was added to a borax solution (0.05 *M*) containing TMA, the solution turned brown and no precipitate was observed. Polarogram of the solution showed anodic wave of TMA whose height remained unchanged, but no Fe(III) or Fe(II) wave was present. Normally Fe(III) gives 2 waves and even if it were reduced to Fe(II) it should have given the Fe(II)—Fe(O) wave.

The total absence of any iron in the solution indicated that Fe(III) goes into the colloidal state in borax medium in the presence of TMA.

Thanks are due to Messrs. Evans. Chemetics Inc., New York, USA for supplying a sample of thiomalic acid free of charge. One of the authors (U.K.) is indebted to C. S. I. R. for a research fellowship.

SUMMARY

The reaction between Fe(II) and thiomalic acid (TMA) has been studied between pH 5—9. It was shown by polarography that Fe(II) and TMA form a 1 : 1 complex under these conditions. Fe(III) oxidises TMA to its disulphide dimer and is reduced to Fe(II) between pH 1—7. At higher pH values, Fe(III) goes into colloidal form and has no effect on TMA.

LITERATURE

1. Cannan, Richardson: Biochem. J. **23,** 1242 (1929).
2. Hildgard, Nielson: J. Am. Chem. Soc. **79,** 1966 (1957).
3. Leussing, D. L., Kolthoff, I. M.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 3904 (1953).
4. Tanaka, N., Kolthoff, I. M.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 2004 (1955).
5. Tanaka, N., Kolthoff, I. M., Stricks, W.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 2007 (1955).
6. Neville, W.: J. Am. Chem. Soc. **79,** 2456 (1957).
7. Cheney, Fernando, Freiser: J. Phys. Chem. **63,** 2055 (1959).
8. Klotz, Czerlinski, Feiss: J. Am. Chem. Soc. **80,** 2920 (1958).
9. Wagner, Yoe: Talanta **2,** 223, 239 (1959).
10. Kolthoff, I. M., Lingane, J. J.: Polarography. (Inter Science Publishers Inc., New York) 1952, p. 300.
11. Kapoor, R. C., Tiwari, S. K.: Proc. Natl. Acad. Sci. (India) **28***A*, 52 (1959).
12. Tiwari, S. K.: D. Phil. thesis submitted to the University of Allahabad (1960).

Polarographische Studien über die Komplexbildung zwischen Eisen und Thioapfelsäure

R. C. KAPOOR, U. KAPOOR und H. L. NIGAM

Zusammenfassung. Die Reaktion zwischen Eisen(II) und Thioapfelsäure wurde im p_H-Intervall 5—9 studiert. Es wurde durch polarographische Untersuchungen festgestellt, daß Eisen(II) und Thioapfelsäure unter solchen Umständen einen 1 : 1 Komplex bilden. Thioapfelsäure wird durch Eisen(III) zu seinem Disulfid-Dimer oxydiert, wobei es selbst zu Eisen(II) reduziert wird, bei p_H-Werten zwischen 1 und 7. Bei höheren p_H-Werten setzt sich das Eisen(III) zu kolloides Eisen um, und reagiert nicht mehr mit Thioapfelsäure.

Полярографическое изучение образования комплекса между железом и тиояблочной кислотой

Р. Ц. КАПУР, У. КАПУР и Х. Л. НИГАМ

Резюме. Реакцию, происходящую между железом(II) и тиояблочной кислотой, авторы изучали в диапазоне p_H 5—9. При помощи полярографических исследований установили, что при указанных условиях железо(II) и тиояблочная кислота образуют комплекс в отношении 1:1. Железо(III) при величине p_H 1—7 окисляет тиояблочную кислоту в ее дисульфидный димер, при чем само восстанавливается в железо(II). При более высоких значениях p_H железо(III) превращается в коллоидное состояние и не вступает в реакцию с тиояблочной кислотой.

R. C. KAPOOR
U. KAPOOR
H. L. NIGAM
University of Allahabad, Allahabad, India

BESTIMMUNG VON ALKALICYANIDEN UND SELEN MIT SCHWEFELMASSLÖSUNG IN NICHTWÄSSRIGEM MEDIUM

O. GIMESI, GY. RÁDY und L. ERDEY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 25. April 1963

In einer unserer vorangehenden Mitteilungen [1] berichteten wir über die Bestimmung von elementarem Schwefel in nichtwäßriger Lösung. Laut unserer Methode wurde der elementare Schwefel in dem in einem Verhältnis von 4 : 1 vermischten Gemenge von Benzol und Aceton gelöst und mit isopropylalkoholischer Kaliumcyanidmaßlösung potentiometrisch bzw. in Anwesenheit von Bromthymolblau mit visueller Endpunktindikation titriert.

Laut unserer Erfahrungen löst sich der Schwefel im Gemisch Benzol—Aceton glatt auf. Es läßt sich daher mit Hilfe dieses Lösungsmittelgemisches eine 0,1 m Schwefellösung leicht bereiten. Wir fanden, daß sich die Schwefelmaßlösung zur direkten Bestimmung von Alkalicyaniden und indirekter Titration von elementarem Selen gut eignet. Über unsere diesbezüglichen Ergebnisse wollen wir in vorliegender Arbeit berichten.

Angewandte Lösungen und Reagenzien

Benzol p. a. von höchstens 0,01% Wassergehalt. Ein höherer Wassergehalt hemmt die Auflösung des Schwefels.

Aceton p. a.

i-Propylalkohol p. a.

Elementarer Schwefel aus Kohlendisulfid durch Umkristallisieren gereinigt, im Mörser fein pulverisiert und in einem Vakuumtrockenschrank bei 25—30° C 8—10 Stunden getrocknet.

Elementares Selen (graue Modifikation). Es wird in der wäßrigen Lösung von seleniger Säure mit Ascorbinsäure reduziert, mit Wasser gewaschen und in einem Vakuumtrockenschrank bei 30° C getrocknet. Das gewonnene graue Selen wird sodann in einem Achatmörser fein pulverisiert.

Zur Bereitung der **0,1 m Schwefelmaßlösung** verden 3,2066 g des gereinigten und fein pulverisierten elementaren Schwefels eingewogen und mit 800 ml Benzol in einen trockenen 1000 ml Meßkolben gespült. Unter Umschütteln löst sich der Schwefel rasch auf, wonach der Meßkolben mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt wird. Die auf diese Art bereitete Lösung — in einer dunklen Flasche aufbewahrt — ist lange Zeit hindurch titerbeständig. Falls notwendig, läßt sich der Titer der Maßlösung auf eine isopropylalkoholische Kaliumcyanidlösung von bekanntem Titer einstellen [1].

0,1%ige Bromthymolblau-Indikatorlösung in 20%igem Äthanol. Zu 20 ml der zu titrierenden Lösung werden 3—4 Tropfen Indikatorlösung angewandt.

0,1 m isopropanolische Kaliumcyanidmaßlösung: 6,51 g analysenreines Kaliumcyanid (Merck) werden in 200 ml destilliertem Wasser gelöst und in einem Meßkolben mit Isopropanol auf 1000 ml ergänzt. Wird die Lösung trüb, so gibt man tropfenweise bis zum völligen Klarwerden Wasser hinzu.

0,2%ige Titangelb-Indikatorlösung. Der Indikator wird fein gepulvert, in 1—2 ml Wasser gelöst und mit Aceton verdünnt. Zu einer Titration von etwa 30 ml Endvolumen werden 3—4 Tropfen der Indikatorlösung angewandt.

Unsere potentiometrischen Titrationen wurden mit Hilfe eines Metrohm p_H-Meters Typ A. G. 196 und einer kombinierten Glas-Kalomelelektrode (Metrohm Typ EA 120) durchgeführt. Das doppelwandige Titriergefäß (Abb. 1) stand mit einem Thermostat in Verbindung. Die störende Wirkung des Kohlendioxids der Luft wurde durch Einleiten von Stickstoffgas beseitigt.

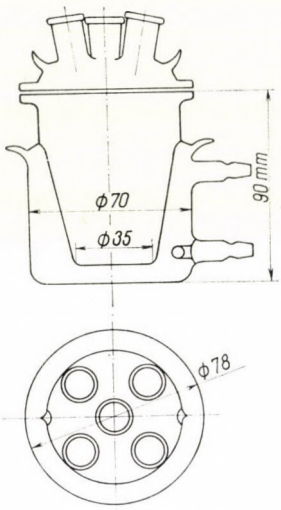


Abb. 1

Experimenteller Teil

I. Bestimmung von Cyanidionen

Wir versuchten das zur Ausarbeitung der Schwefelbestimmung dienende Prinzip auch zur Bestimmung von Cyanidionen anzuwenden. Dementsprechend titrierten wir den Alkalicyanidgehalt in isopropylalkoholischer oder benzolacetonhaltiger Lösung mit 0,1 m Schwefelmaßlösung potentiometrisch oder mit visueller Endpunktsanzeige.

Verschiedene Mengen aus einer isopropylalkoholischen Kaliumcyanidlösung von bekannter Konzentration wurden in das doppelwandige 100 ml Titriergefäß eingewogen, welches mit einem Thermostat in Verbindung stand. Die eingewogene Kaliumcyanidlösung wurde mit Aceton auf 30 ml verdünnt. Die kombinierte Glas- und gesättigte Kalomelelektrode wurde in der Lösung untergebracht, wonach mit festem Kaliumhydroxid gereinigtes Stickstoffgas in die Lösung geleitet wurde. Diese wurde sodann mit Hilfe des durch die Doppelwand des Titriergefäßes geleiteten Thermostatwassers auf etwa 50—60° C erwärmt und mit 0,1 m Schwefelmaßlösung titriert. Die potentiometrische Titration wurde in Anwesenheit von Bromthymolblau und Titangelb als Indikatoren wiederholt, wobei deren Farbumschlag als Funktion der Potential-

änderung beobachtet wurde. Eine unserer derart ermittelten Titrationskurven ist auf Abb. 2 zu sehen.

Im weiteren wurden in Anwesenheit von Titangelb als Indikator Reihenanalysen nach folgender Arbeitsvorschrift durchgeführt: Verschiedene Mengen von isopropanolischer Kaliumcyanidlösung wurden in 100 ml Titrierkolben ein-

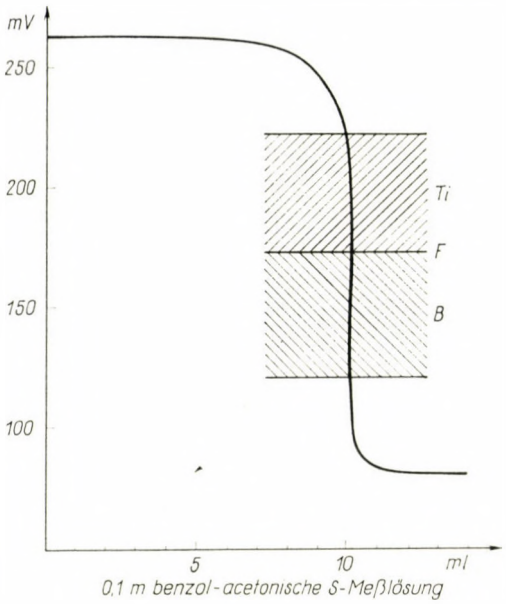


Abb. 2

Ti: Titangelb Indikator; F: Umschlaggebiet; B: Bromthymolblau Indikator

gewogen, mit 10 ml Aceton und 3—4 Tropfen Titangelb-Indikatorlösung versetzt und an einer elektrischen Gußkochplatte auf 50—60° C erwärmt. Die Lösung, durch welche man mit festem Kaliumhydroxid gereinigtes Stickstoffgas leitete, wurde mit 0,1 m Schwefellösung titriert. Die gewonnenen Titrationsergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt. Um die Reproduzierbarkeit der Methode zu prüfen, wurden weitere Titrationen durchgeführt. Die auf Grund dieser Ergebnisse berechnete Standarddeviation ergab sich zu $\pm 0{,}014$ ml.

Die Methode wurde zur Cyanidbestimmung von den in der Galvanotechnik angewandten cyanidhaltigen Salzgemischen mit gutem Erfolg herangezogen. Die Abweichung vom Sollwert betrug bei den einzelnen Bestimmungen etwa 0,1%.

II. Indirekte Bestimmung von elementarem Selen

Das elementare Selen löst sich in nichtwäßriger Kaliumcyanidlösung unter Bildung von Kaliumselenocyanid vollkommen auf und das im Über-

Tabelle I

Titration von 0,1 m isopropanolischer Kaliumcyanidlösung mit 0,1 m benzol-acetonhaltiger Schwefelmaßlösung in Anwesenheit von Titangelb als Indikator

Einwaage KCN		Verbrauch an 0,1 m Schwefelmaßlsg	KCN gefunden	Abweichung vom Sollwert	
ml	mg	ml	mg	mg	%
5	32,56	4,98	32,42	−0,14	−0,42
5	32,56	4,96	32,29	−0,27	−0,82
5	32,56	4,97	32,36	−0,20	−0,61
10	15,12	9,97	64,92	−0,20	−0,30
10	65,12	9,95	64,79	−0,33	−0,50
10	65,12	9,94	64,72	−0,40	−0,61
10	65,12	9,98	64,98	−0,14	−0,21
10	65,12	9,95	64,79	−0,33	−0,50

Genauigkeit der Bestimmung: 99,5 ± 0,15%

schuß angewandte Kaliumcyanid läßt sich mit 0,1 m Schwefelmaßlösung entweder potentiometrisch oder in Anwesenheit von Titangelb als Indikator rücktitrieren.

Arbeitsvorschrift: Etwa 30—50 mg elementares Selen werden in einem 150 ml Erlenmeyerkolben auf einer analytischen Waage genau abgewogen und mit 10,00 ml 0,1 m isopropanolischer Kaliumcyanidlösung versetzt. Der Erlenmeyerkolben wird sodann mit seinem Glasstopfen verschlossen und sein Inhalt mittels eines magnetischen Rührwerkes bis zum völligen Auflösen des Selens (etwa 10 Minuten) gerührt. Danach wird die Lösung mit 10 ml Aceton und 3—4 Tropfen Titangelb-Indikatorlösung versetzt und an einer elektrischen Gußkochplatte auf etwa 50—60° C erwärmt, während dessen man mit festem Kaliumhydroxid gereignigtes Stickstoffgas durch die Lösung leitet. Die Lösung wird mit 0,1 n Schwefelmaßlösung bis zum Erscheinen der gelben Farbe titriert. Es empfiehlt sich in der Nähe des Endpunktes langsam zu titrieren, da sonst die Lösung leicht übertitriert werden kann.

Die Titrationen mit potentiometrischer Endpunktsanzeige wurden in dem doppelwandigen, mit Thermostatwasser erwärmten Titriergefäß, der obigen Arbeitsvorschrift gemäß, mit dem Unterschied durchgeführt, daß die Endpunktsindikation mittels des kombinierten Glas-Kalomelelektrodenpaars und eines Metrohm p_H-Meters erfolgte.

Der Titer der isopropylalkoholischen Kaliumcyanidlösung wurde laut Liebig-Deniges auf 0,1 n Silbernitratlösung eingestellt. Die Titerstellung der Schwefelmaßlösung erfolgte wie im Abschnitt I bereits beschrieben wurde, auf 0,1 n Kaliumcyanidlösung in Anwesenheit von Titangelb als Indikator.

Tabelle II

Bestimmung von Selen in nichtwäßrigem Medium

Einwaage Se mg	Gefunden Se mg	Abweichung vom Sollwert	
		mg	%
35,60	35,82	+0,22	+0,62
33,10	33,24	+0,14	+0,45
28,30	28,58	+0,28	+0,99
30,65	30,34	+0,31	+1,01
30,45	35,60	+0,15	+0,59

Genauigkeit der Bestimmung: $100{,}7 \pm 0{,}2\%$.

Die Ergebnisse unserer auf die beschriebene Weise durchgeführten Titrationen von elementarem Selen wurden in Tabelle II zusammengefaßt. Wie aus den Daten ersichtlich, bewegt sich die Abweichung vom Sollwert bei Einwaagen von etwa 30 mg zwischen +0,4 und +1%. Wir führten die Selenbestimmung auch in Anwesenheit von Tellur aus und fanden, daß dieses die Titration nicht stört.

III. Bestimmung von Selen und Schwefel nebeneinander

Die Bestimmung von elementarem Schwefel und Selen nebeninander beruht darauf, daß sich der Schwefel in Benzol oder im Gemisch von Benzol und Aceton löst, während das Selen ungelöst im System verbleibt. Folglich reagiert zuerst der Schwefel mit der isopropylalkoholischen Kaliumcyanidmaßlösung.

Nachdem sich die ganze Menge des Schwefels zu Rhodanid umgesetzt hat und dies durch Farbumschlag des Indikators oder einen Potentialsprung angezeigt wird, versetzt man die Lösung mit isopropanolischer Kaliumcyanidlösung in bekanntem Überschuß, in welchem sich das Selen löst. Der Überschuß der Maßlösung wird sodann mit der benzol-acetonhaltigen Schwefelmaßlösung rücktitriert.

Arbeitsvorschrift. Auf einer analytischen Waage werden etwa 15—20 mg Schwefel und 20—30 mg Selen in einem 150 ml Erlenmeyerkolben abgewogen, mit 10 ml Benzol und 5 ml Aceton versetzt und mit einem magnetischen Rührwerk 10—15 Minuten hindurch kräftig gerührt. Nach Auflösen des Schwefels setzt man der Lösung 2—3 Tropfen Titangelb-Indikatorlösung und 10 ml Aceton zu, erwärmt unter Durchleiten von Stickstoffgas auf etwa 50—60° C und titriert mit 0,1 n isopropylalkoholischer Kaliumcyanidmaßlösung bis zum rosenfarbigen Farbumschlag des Indikators. Der Verbrauch ist dem Schwefelgehalt der Lösung proportional. Die Lösung wird sodann mit weiteren 10,00 ml

0,1 n isopropanolischer Kaliumcyanidmaßlösung versetzt, wonach das Umrühren bis zur Auflösung des Selens fortgesetzt wird. Die Lösung wird nachher wiederum auf 50—60° C erwärmt und der Überschuß der Kaliumcyanidmaßlösung mit 0,1 n benzol-acetonhaltiger Schwefelmaßlösung gegen den bereits anwesenden Titangelb-Indikator rücktitriert. Der Farbumschlag des Indikators erfolgt im Äquivalenzpunkt von Rosa nach Gelb. Die Bestimmung läßt sich natürlicherweise auch mit potentiometrischer Endpunktanzeige durchführen, falls zur Titration ein mit Thermostatwasser erwärmbares doppelwandiges Titriergefäß und ein kombiniertes Glas-gesätt. Kalomel Elektrodenpaar herangezogen werden.

Unsere diesbezüglichen Titrationsergebnisse sind in Tabelle III zusam-

Tabelle III

Bestimmung von Selen und Schwefel nebeneinander

Einwaage		Gefunden		Abweichung vom Sollwert			
				S		Se	
S mg	Se mg	S mg	Se mg	mg	%	mg	%
17,98	28,32	17,86	28,40	−0,12	−0,66	+0,06	+0,21
17,98	25,20	17,90	25,28	−0,08	−0,44	+0,08	+0,35
17,98	30,20	17,74	30,30	−0,24	−1,33	+0,10	+0,33
17,98	29,00	17,85	29,30	−0,13	−0,72	+0,30	+1,02

mengefaßt. Wie die angeführten Daten beweisen, läßt sich die Titration mit einer ausreichenden Genauigkeit durchführen, da die Abweichung vom Sollwert bei Schwefel und Selen gleichfalls etwa 1% beträgt.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser berichten über die Anwendung einer benzol-acetonhaltigen, aus elementarem Schwefel bereitbaren Schwefelmaßlösung zur Bestimmung der Alkalicyanide in nichtwäßrigem Medium. Die Titration beruht darauf, daß sich die Alkalicyanide in isopropanolischer bzw. benzol-acetonhaltiger Lösung auf Einwirkung von elementarem Schwefel in Rhodanide umsetzen. Der Endpunkt der Titration kann entweder potentiometrisch, mittels eines Glasgesätt. Kalomel Elektrodenpaars oder mit Titangelb als Farbindikator angezeigt werden.

Sie arbeiteten weiterhin auch zur Bestimmung des elementaren Selens eine Methode aus, die darauf beruht, daß sich das elementare Selen in überschüssiger isopropylalkoholischer Kaliumcyanidlösung löst und der Cyanidüberschuß mit benzol-acetonhaltiger Schwefelmaßlösung rücktitriert werden kann.

Die Bestimmung von elementarem Schwefel und Selen nebeneinander läßt sich ebenfalls durchführen, da sich der Schwefel in Benzol oder im Gemisch von Benzol und Aceton löst, während das Selen ungelöst in dem System verbleibt. Zuerst reagiert also der Schwefel mit der isopropanolischen Kaliumcyanidmaßlösung. Nachdem sich die gesamte Menge des Schwefels in Rhodanid umsetzt und diese Umwandlung durch den Farbumschlag des Titangelb-Indikators angezeigt wird, gibt man zur Lösung Cyanidmaßlösung im Überschuß, in welcher sich das Selen löst. Der Überschuß der Cyanidmaßlösung wird mit benzol-acetonhaltiger Schwefelmaßlösung rücktitriert.

Die in den Tabellen zusammengefaßten Titrationsergebnisse zeigen, daß die gefundenen Werte vom Sollwert um etwa 1% abweichen. Die Standarddeviation ergab sich bei der Bestimmung von Alkalicyanid zu ±0,014 ml.

LITERATUR

1. ERDEY, L., GIMESI, O., RÁDY, GY.: Acta Chim. Hung. **28,** 179 (1961).

Determination of Alkali Cyanides and Selenium by a Standard Solution of Elementary Sulphur in a Non-aqueous Medium

O. GIMESI, GY. RÁDY and L. ERDEY

Summary. The suitability of a benzene-acetone standard solution of elementary sulphur for the determination of alkali cyanides in a non-aqueous medium was proved. The determination is based on the observation that the reaction of alkali cyanides with elementary sulphur in an isopropanol or benzene-acetone medium leads to thiocyanates. The end point of titration can be detected by potentiometry, with a glass-saturated calomel pair of electrodes, or visually with the aid of titanium yellow as indicator.

Also a method for the determination of elementary selenium was evolved. By this method, elementary selenium is dissolved in an excess of an isopropanol solution of potassium cyanide, and excess cyanide is measured by titration with a benzene-acetone standard solution of elementary sulphur.

It is also possible to consecutively determine elementary sulphur and selenium, because sulphur can be extracted from a mixture of sulphur and selenium with benzene or with a solvent mixture of benzene and acetone. Thus, sulphur reacts in the first line with the isopropanol standard solution of potassium cyanide. When already the total amount of sulphur converted into thiocyanate, which is disclosed by the colour change of the indicator titanium yellow, a standard solution of cyanide is added in excess. In this way, selenium is dissolved. Subsequently, the amount of excess cyanide is measured by titration with a 0.1 *N* benzene-acetone standard solution of elementary sulphur.

The experimental data shown in the tables prove that deviations from the weighed amounts range about 1%. In the determination of alkali cyanide, in turn, the standard deviation was ± 0.014 ml.

Определение щелочных цианидов и селена титрованным раствором элементарной серы в безводной среде

О. ГИМЕШИ, ДЬ. РАДИ и Л. ЭРДЕИ

Резюме. Авторы приводят сведения о применении бензолацетонового титрованного раствора элементарной серы для определения щелочных цианидов в безводной среде. Определение основывается на том, что щелочные цианиды в изопропаноловой или бензол-ацетоновой среде реагируя с серой превращаются в роданиды. Оконечная точка титрования определяется либо потенциометрически при помощи электродной пары стекло-насыщенный каломель-каломель, либо визуально при помощи индикатора титанового желтого.

Авторы разработали метод определения элементарного селена, основывающийся на том, что элементарный селен растворяется в избытке изопропанолового раствора цианида калия, а избыток цианида определяется обратным титрованием бензол-ацетоновым титрованным раствором элементарной серы.

Последующее определение элементарной серы и селена тоже возможно, так как сера растворима бензолом или смесью растворителей бензола и ацетона. Таким образом в первую очередь сера реагирует с изопропиловым титрованным раствором цианида калия. После превращения всего количества серы в роданид — что обозначается изменением окраски индикатора титанового желтого — прибавляется в избытке титрованный раствор цианида, в котором селен растворяется, а избыток титрованного раствора цианида обратно титруется 0,1 н бензол-ацетоновым титрованным раствором элементарной серы.

Из таблиц, содержащих отдельные определения, видно, что отклонение от навески колеблется около 1%. При определении щелочных цианидов стандартное отклонение оказалось равным $\pm$ 0,014 мл-ам.

Ottó GIMESI
Dr. György RÁDY
Prof. Dr. László ERDEY

Budapest XI. Gellért tér 4

DERIVATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG VON BARIUMSULFATNIEDERSCHLÄGEN, I.

F. PAULIK, É. BUZÁGH, L. PÓLOS und L. ERDEY

(Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 29. Mai 1963

Es gibt wenig analytische Niederschläge, deren Zusammensetzung so eingehend untersucht worden wäre, wie die des Bariumsulfats. Die Fragen der Reinheit von analytischen Niederschlägen, die verschiedenen Fällungsmethoden durch welche man die Mitfällung der Verunreinigungen zu beseitigen versuchte (Fällung aus extrem verdünnter Lösung, aus extrem konzentrierter Lösung, aus homogenem Medium) wurden zumeist am Bariumsulfat studiert.

Es ist bekannt, daß abhängend von den Fällungsumständen mehr oder weniger Wasser und Fremdionen in die Kristallstruktur des Bariumsulfats eingebaut werden, weshalb das Gewicht des Niederschlags vom theoretischen Wert meist abweicht. Über die Ursache der Mitfällung der Verunreinigungen wurden im Laufe der Zeit verschiedene Ansichten aufgeführt. Man versuchte die Erscheinung mit Okklusion [10, 11] mit Adsorption [3, 17], durch Zustandekommen von Komplexverbindungen [2] von Doppelsalz der Formel $BaCl \cdot KSO_4$, $(BaCl)_2SO_4$, von saurem Salz der Formel $Ba(HSO_4)_2 \cdot BaCl \cdot HSO_4$ [10, 12, 13] zu erklären. Es wurde auch beobachtet, daß beim Glühen des Niederschlages ein Teil der Verunreinigungen entweicht, wodurch sich das Gewicht im Vergleich zum Sollwert weiter verändert. Man bewies z. B., daß das Bariumsulfat außer der anhaftenden Feuchtigkeit noch solche durch Okklusion [10, 11, 16] oder Kapillarkondensation [3] gebundene Wassermoleküle enthält, die nur bei höherer Temperatur entweichen [1, 3, 4]. Auch zeigte man, daß sich beim Glühen Salzsäure [10, 11] und Schwefeltrioxid [11, 18, 21] aus dem Niederschlag entfernen.

Eine völlig neue Erklärung gaben WALTON und WALDEN [20] die auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen und sehr genauer Messung des spezifischen Gewichts zeigten, daß das Bariumsulfat mit seinen Verunreinigungen und dem gebundenen Wasser eine Art von fester Lösung bildet. Die Fremdionen ersetzen nach ihrer Meinung Barium- und Sulfationen. Ein Barium- und ein Sulfation können gemeinsam durch drei Wassermoleküle ersetzt werden. Der Niederschlag, der z. B. in Gegenwart von Ammoniumionen gefällt wurde, soll nach ihnen folgender Formel entsprechen:

$$BaSO_4 + (NH_4HSO_4)_x + (H_2O)_y.$$

Tabelle I

Zusammensetzung der Lösung vor dem Fällen	Fällungsmittel	Gewicht des getrockneten Niederschlags mg	Gewicht des geglühten Niederschlags mg	Korrigiertes Gewicht des Niederschlags mg	Glühverlust	Gewicht der beim Glühen entweichenden flüchtigen Bestandteile				Fe^{3+}	Sich in das Kristallgitter einbauende bzw. während des Glühens freisetzende					
						SO_3	HCl	H_2O	NH_3		H^+	SO_3	Cl^-	NH_3	H_2O	Fe^{3-}
						mg/100 mg Niederschlag					in g Ion bzw. g Mol $BaSO_4$					
a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*j*	*k*	*l*	*m*	*n*	*o*	*p*	*r*
I. 0,05 n $(NH_4)_2SO_4$ 0,01 n HCl	$BaCl_2$	1009,2	998,9	1001,0	10,3	0,7	1,2	8,4	0,07	—	1,1	0,2	0,8	0,1	10,7	—
II. 0,05 n $(NH_4)_2SO_4$ 0,01 n HCl 0,2 n NH_4Cl	$BaCl_2$	1005,6	997,3	1000,6	8,3	1,1	1,3	5,9	0,06	—	1,3	0,3	0,8	0,1	7,3	—
III. 0,05 n $(NH_4)_2SO_4$ 0,01 n HCl 2 n NH_4Cl	$BaCl_2$	1003,4	992,2	998,1	11,2	2,0	3,2	6,0	0,14	—	2,8	0,5	2,0	0,2	7,2	—
IV. 0,05 n $BaCl_2$ 0,01 n HCl	$(NH_4)_2SO_4$	1009,0	999,7	—	9,3	1,8	0,9	6,6	0,07	—	1,5	0,5	0,6	0,1	8,0	—
V. 0,05 n $BaCl_2$ 0,01 n HCl 0,2 n NH_4Cl	$(NH_4)_2SO_4$	1010,9	1001,4	—	9,5	1,9	1,4	6,2	0,12	—	1,9	0,6	0,9	0,2	7,5	—

VI.	0,05 n $BaCl_2$ 0,01 n HCl 2 n NH_4Cl	$(NH_4)_2SO_4$	1006,7	1000,2	—	6,5	0,6	2,3	3,6	0,08	—	1,8	0,2	1,5	0,1	4,5	—
VII.	0,05 n $(NH_4)_2SO_4$ 0,2 n HCl 0,2 m $FeCl_3$ 0,2 n NH_4Cl	$BaCl_2$	996,5	979,0	981,6	17,5	7,3	1,4	8,8	—	3,0	—	2,1	0,9	—	9,3	3,7
VIII.	0,05 n $BaCl_2$ 0,5 m HCl 0,3 m $FeCl_3$	$(NH_4)_2SO_4$	999,5	992,9	—	6,6	0,3	3,3	3,0	—	0,6	—	0,09	1,9	—	3,8	0,75

Zu ähnlichen Schlüssen gelangten auch STREULI-SCHERAGA und NICHOLS [19]. Sie meinten sogar, daß Bariumionen im Gitter zum Teil auch durch Hydroxoniumionen ersetzt werden können.

Unsererseits wurde es schon früher versucht durch qualitative und quantitative Analyse der entweichenden Bestandteile [6], später durch Bestimmung der Gewichtsänderung des geglühten Niederschlags in Funktion der Temperatur [14] die Frage von einer neuen Seite aus zu beleuchten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ließen es erwünschen, das Entweichen der einzelnen Bestandteile in Funktion der Temperatur gesondert zu untersuchen, bzw. die Kinetik der sich im geglühten Niederschlag abspielenden Vorgänge näher zu studieren. Diese Versuche wurden derivatographisch und mit Hilfe einer neuen, zu diesem Zweck entworfenen thermoanalytischen Methode vorgenommen.

Experimenteller Teil

Versuchssubstanzen und Methoden

Die zu den Versuchen erzeugten Niederschläge wurden in 10—20 g Menge mit analytischer Genauigkeit hergestellt. Man fällte sie unter übrigens unveränderten Bedingungen (Tab. I) in 20—40mal größeren Mengen wie allgemein üblich. Abgesehen von den Niederschlägen III und VIII wurde stets in 0,01 n salzsaurer Lösung gefällt u. zw. sowohl durch direkte (I—III) wie durch verkehrte (IV—VI) Fällung unter Anwendung eines 25%igen Fällungsmittelüberschusses. Bei den Niederschlägen VII und VIII war die Grundlösung 0,5 n salzsauer, da nur solcher Weise der Hydrolyse des Eisen(III)chlorids vorgebeugt werden konnte. Die Grundlösung enthielt außer der genau bekannten Mengen von mit Ammoniak neutralisierter Schwefelsäure, Bariumchlorid und Salzsäure noch verschiedene Mengen von Ammoniumchlorid. Lösungen I u. IV enthielten vor der Fällung kein Ammoniumchlorid, Lösungen II, V, VII und VIII waren 0,2 n, Lösungen III und VI 2,0 n auf Ammoniumchlorid bezogen. Die Grundlösung der Niederschläge VII und VIII enthielt außerdem 0,2 m Eisen(III)-chlorid, wie das in Säule *a)* der Tabelle zu sehen ist. Das Fällen wurde in heißen Lösungen, durch tropfenweisen Zusatz des Fällungsmittels vorgenommen. Man ließ die niederschlaghaltigen Flüssigkeiten eine Nacht hindurch stehen, wonach filtriert, mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen, bei 110° bis Gewichtsbeständigkeit getrocknet und endlich gewogen wurde (Säule *c*). Zu den weiteren Versuchen wurden aliquote Teile den Niederschlägen entnommen. Da die Wirkungswerte der benutzten Schwefelsäure- und Bariumchloridlösungen genauest bestimmt, alle übrigen Reagenzien (Ammoniumchlorid, Salzsäure, Ammoniumhydroxid) auf Sulfat geprüft wurden, waren die theoretischen Werte der Präparate genau bekannt. Die Ergebnisse jeder Untersuchung sind auf diese theoretische Werte bezogen und in Milligramm/1000 mg $BaSO_4$ gegeben.

Die erzeugten Präparate wurden an einem Derivatographen (15) Typ F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey 676 Orion untersucht. Wie bekannt, registriert der Derivatograph gleichzeitig die Gewichtsänderung (TG), die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung (DTG), die Temperaturänderung (T) und die durch verschiedene Umwandlungen verursachte Wärmegehaltsänderung (DTA) der Probe. Die auf Grunde der Aufnahmen konstruierten TG und DTG Kurven sind aus Abb. 1—8 ersichtlich; die DTA Kurven wurden auf den Zeichnungen nicht dargestellt, da die thermischen Umwandlungen in den Niederschlägen mit solch geringen Wärmegehaltsänderungen verliefen, daß diese die Apparatur nicht mehr zu registrieren vermochte, weshalb die DTA Kurven keine Merkwürdigkeiten zeigten. Zu den Versuchen wurden 2—3 g der Proben eingewogen. Die Waagenskala wurde auf Höchstempfindlichkeit eingestellt. (Ein voller Ausschlag der Zunge entsprach 20 mg.) Die Aufheizungsgeschwindigkeit betrug 10° C/1 Minute. Auf Grunde der TG Kurven konnten die Gewichte der geglühten Niederschläge (Tab. I, d), weiterhin der Totalglühverlust (Tab. I, f) bestimmt werden.

Im *Grote—Krekeler*schen Apparat wurden die Mengen des beim Glühen der Niederchläge entweichenden Schwefeltrioxids und der Salzsäure bestimmt. Über die Ausführung

dieser Bestimmung wurde in einer früheren Veröffentlichung schon berichtet [6]. Die gefundenen Mengen von Schwefeltrioxyd (Tab. I, g) und Salzsäure (Tab. I, h.) wurden aus dem Glühverlust subtrahiert und so der Wassergehalt der Präparate errechnet (Tab. I, i). In Kenntnis der Schwefeltrioxidmenge konnte auch errechnet werden, wieviel der Niederschlag im idealen Fall, d. h. wenn eben äquivalente Mengen von Barium- und Sulfationen ausgeschieden wären zu wiegen hätte (Tab. I,e). Aus der Menge des flüchtigen Schwefeltrioxids wurde die Menge der Wasserstoffionen errechnet, die in den Niederschlag eingebaut wurden (Tab. I, 1); Nieder-

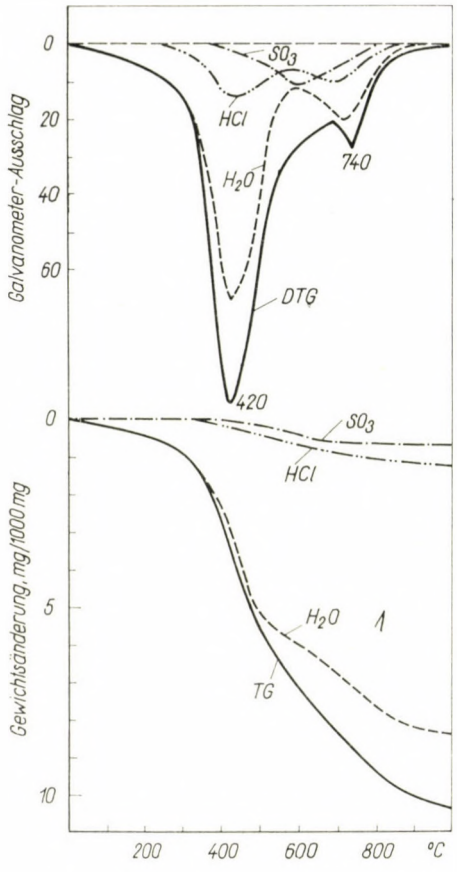


Abb. 1

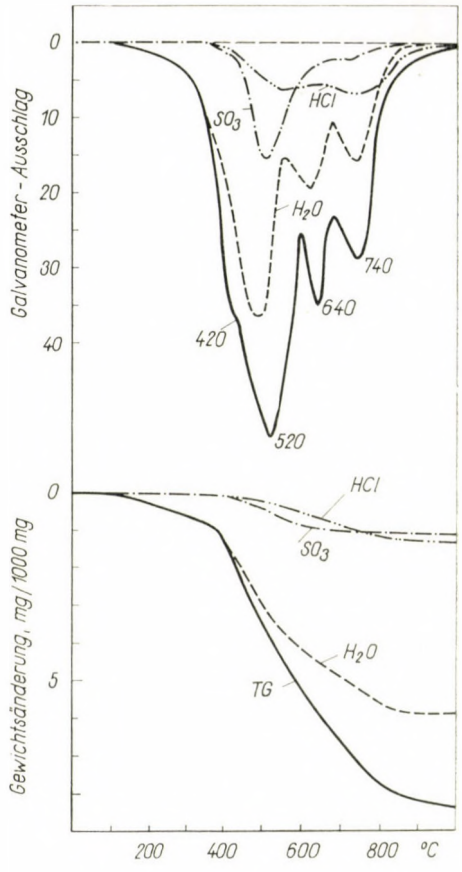


Abb. 2

schläge I—VII erhielten nämlich außer Barium-, Wasserstoff- und einer vernachlässigbaren Menge von Ammoniumionen keine weiteren Kationen, demzufolge nur soviel Schwefeltrioxid entweichen konnte, als Wasserstoffionen — abgesehen von der in Salzsäureform entweichenden Menge — Bariumionen ersetzend abgeschieden waren. Die beim Glühen der Niederschläge entweichenden Ammoniumsalze wurden mit Hilfe des *Grote—Krekeler*schen Apparats quantitativ gesammelt und mit Nessler-Reagens die Ammoniakmenge photometrisch bestimmt (Tab. I, j). Niederschläge VII und VIII wurden mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, dann mit Variaminblau-Reagens der Eisen(III)ionengehalt des Niederschlags kolorimetrisch bestimmt [7] (Tab. I, k). Die Mengen der auf diese Weise bestimmten Komponenten sind auf 100 g/mol Bariumsulfat bezogen in g/Mol bzw. g-Ion in Kolonne 1 der Tabelle dargestellt.

Es wurde ferner eine Methode zur kontinuierlichen Bestimmung der während des Glühens entweichenden Menge von Schwefeltrioxid und Salzsäure entworfen. Die hierzu dienende Einrichtung ist auf Abb. 9 dargestellt. 2—3 g Bariumsulfat wurden in einem elektrischem Ofen bei gleichmäßigem, 5° C/Min Temperaturanstieg erhitzt, das Schwefeltrioxid und die Salzsäure mit Luft-

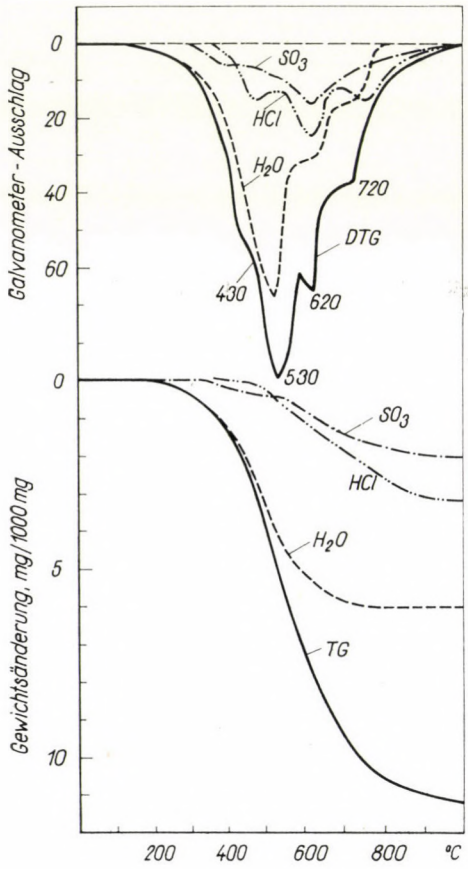


Abb. 3

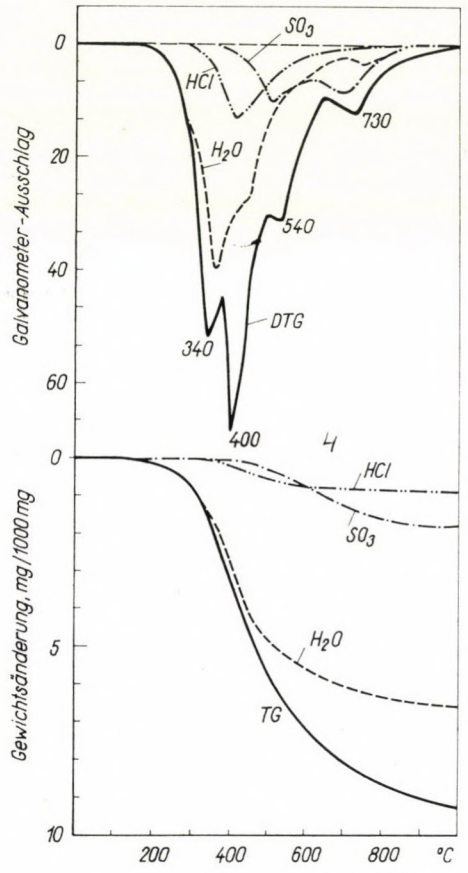


Abb. 4

strom aus dem Apparat verdrängt und in einer Gaswaschflasche in Phenolrot-Indikator enthaltendem Wasser aufgefangen. Das Gasleitungsrohr endete in einem Glasfritt. Schwefeltrioxid bildet nämlich mit Wasser einen Nebel dessen Absorption durch das feinporöse Glasfritt begünstigt wird [5]. Mit Substanzen von bekanntem Schwefeltrioxidgehalt vergewisserten wir uns, daß unter diesen Umständen die entweichenden Dämpfe tatsächlich quantitativ gebunden werden. Die gemeinsame Menge des Schwefeltrioxids und der Salzsäure wurde mit

0,1 n Natriumhydroxydmaßlösung kontinuierlich titriert, u. zw. derart, daß sobald der Indikator saure Reaktion zeigte, solange Natriumhydroxyd zugesetzt wurde, bis sich ein Farbumschlag erkennen ließ; gleichzeitig damit wurde die Ofentemperatur abgelesen. So konnte innerhalb enger Temperaturgrenzen die bei den einzelnen Temperaturwerten entweichende Gesamtmenge von

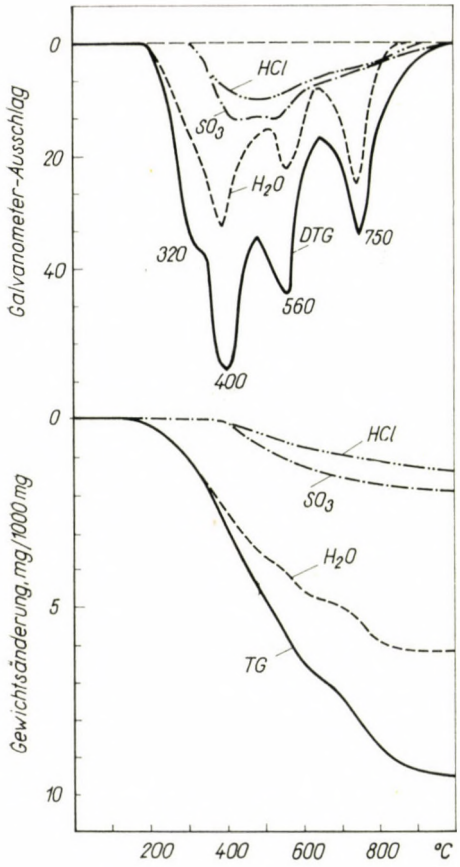


Abb. 5

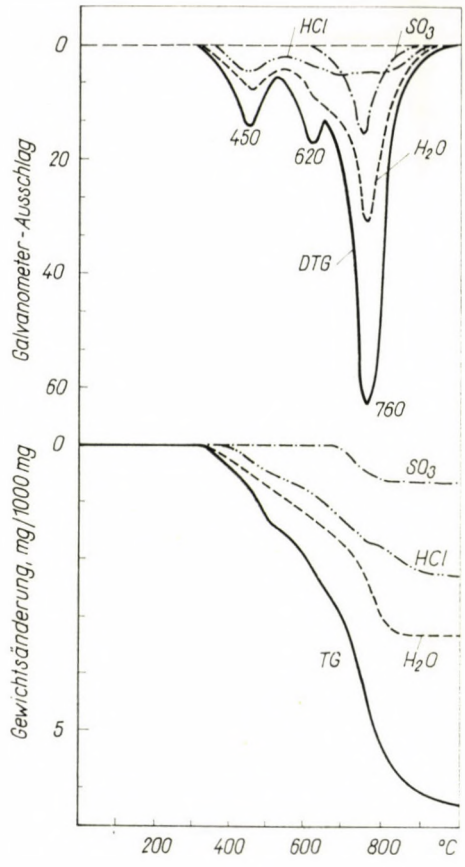


Abb. 6

Schwefeltrioxid und Salzsäure bestimmt werden. Ein auf gleiche Weise getrennt unternommener Versuch diente zur Bestimmung der Salzsäure allein. Die Absorbierlösung enthielt in diesem Falle Kaliumbicarbonat, um die neutrale Reaktion zu sichern, als Indikator diente Kalciumchromat. Die Menge der absorbierten Chloride wurde kontinuierlich nach dem oben besprochenen Prinzip mit 0,1 n Silbernitratlösung nach Mohr bestimmt. Aus der Differenz der beiden Titrierungen ergab sich die Schwefeltrioxidmenge. Auf diese Weise

konnte also dargestellt werden, wie die Salzsäure- und Schwefeltrioxidmengen in Funktion der Temperatur variierten. Die TG-Kurve zeigt eigentlich die Änderung des gemeinsamen Gehalts der Probe an Schwefeltrioxid, Salzsäure und Wasser. In Kenntnis der Kurven der beiden ersteren hatte man also die Möglichkeit die Entweichung des gebundenen Wassers anschaulich darzustel-

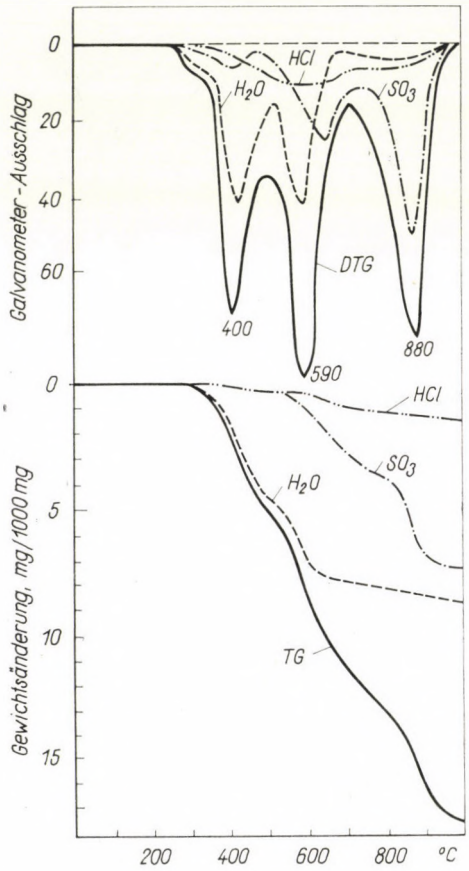


Abb. 7

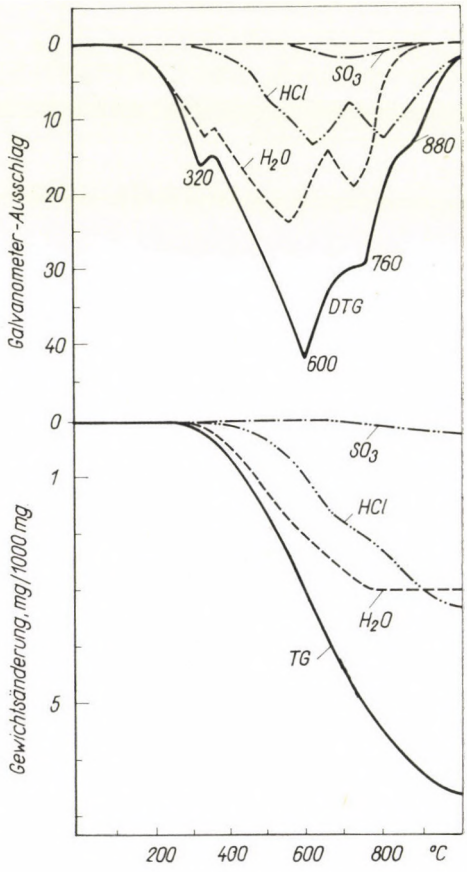


Abb. 8

len. Durch graphisches Derivieren dieser Kurven wurden auch die entsprechenden derivierten Kurven dargestellt (Abb. 1—8).

Ergebnisse

Mit der Ausnahme von zwei Proben (Niederschläge VII und VIII in Tab. I) wurden alle übrigen Versuche mit solchen Bariumsulfatniederschlägen durchgeführt, deren Verunreinigungen beim Glühen rückstandslos entwichen. Aus

der Menge der sich entfernenden Bestandteile bzw. daraus, wie diese Entweichung verlief, vermochte man hinsichtlich Reinheit der Niederschläge und Kinetik der Glüherscheinungen wertvolle Schlüsse ziehen.

Die Angaben der Tab. I zeigen deutlich, daß alle untersuchten Niederschläge beträchtliche Mengen an Verunreinigungen enthielten. Die Versuche zeigten auch, daß auf ungefähr je 10 Barium- oder Sulfationen ein Fremdion bzw. Wassermolekül entfiel (Kolonne 1r).

Wie in der Tabelle zu sehen ist, wurde durch diesen Umstand das Gewicht der getrockneten Niederschläge nur in geringem Maße beeinträchtigt (Kolonne c), da einerseits im Vergleich zum Molekulargewicht des Bariumsulfats die Molekulargewichte der Verunreinigungen niedrig sind, anderseits weil gewisse Verunreinigungen, wie die statt Bariumionen abgeschiedenen Wasserstoff- oder Ammoniumionen das Gewicht des Niederschlages verminderten, andere hingegen erhöhten, und sich ihre Wirkungen so teilweise kompensierten. In der Mehrzahl der Untersuchungen (abgesehen von Niederschlägen VII und VIII) ergab sich schließlich das Gewicht des getrockneten Niederschlags für höher, als die theoretischen 1000 mg.

Bei Niederschlägen, die durch verkehrte Fällung erzeugt wurden (IV—VI) verminderte sich das Gewicht nach dem Glühen auf den theoretischen Wert, bei Niederschlägen die direkt gefällt wurden, (I—III) sogar unter den theoretischen Wert. Diese Erscheinung wird durch Entweichen von Schwefeltrioxid verursacht. Da aber Bariumsulfat bei den Versuchstemperaturen keine thermische Dissoziation erleidet, kann Schwefeltrioxid aus einem Niederschlag nur entstehen, wenn sich infolge der Abscheidung von Wasserstoffionen im Niederschlag eine größere Zahl von zur Bildung von flüchtigen Verbindungen neigenden Kationen befindet, als von Anionen. Die Menge des solchenfalls entweichenden Schwefeltrioxids ist mit der Differenz der beiden äquivalent, woraus folgt, daß bei direkter Fällung (Niederschläge I—III), wo die Menge der Sulfationen gegeben ist, vom Gewicht des geglühten Niederschlags eben eine dem entwichenen Schwefeltrioxid entsprechende Menge an Bariumsulfat fehlen muß, d. h. die Summe der Gewichte der beiden ergibt den theoretischen Wert. Bei der verkehrten Fällung (IV—VI) war das Sulfation als Reagens in Überschuß angewandt, folglich ist keine Korrektion nötig, das Gewicht des geglühten Niederschlags entspricht dem Sollwert. Die Kolonnen d—e der Tabelle zeigen, daß sogar in Gegenwart von Eisen(III)ionen die Ergebnisse befriedigender Weise den Sollwerten entsprachen. Diese Übereinstimmung ist sowohl für die gravimetrische Analyse des Sulfats wie des Bariums wichtig, da sie bezeugt, daß die Menge der einzelnen flüchtigen Bestandteile genügend genau bestimmt wurde.

Es läßt sich feststellen, daß zwischen den Mengen der flüchtigen Bestandteile überhaupt keine stöchiometrische Beziehung besteht. Ebenso kann man, (abgesehen vom Fall des Chloridions in Kolonne h) aus der Menge der Verun-

reinigungen im allgemeinen keine Schlüsse auf die Zusammensetzung der Grundlösung ziehen. Die Wahrscheinlichkeit der Abscheidung von Fremdionen wird also außer ihres Ionendurchmessers, ihrer Ladung und Konzentration vermutlich noch durch andere Faktoren, wie weitere gegenwärtige Ionen, Fällungsgeschwindigkeit, Lösungstemperatur usw. beeinflußt.

Bei unter genau den gleichen Umständen vorgenommenen Fällungen war hingegen die Zusammensetzung der abscheidenden Niederschläge stets gleich. Auch wich der Verlauf ihrer thermischen Kurven nicht von jenen auf Abb. 1—8 dargestellten ab. Die Kriställchen der einzelnen Niederschläge zeigten bei gleichen Fällungsbedingungen ebenfalls immer die gleiche Form, während eine Änderung in den Fällungsumständen eine unter dem Mikroskop gut beobachtbare Formänderung hervorrief. Dieser Umstand weist darauf hin, daß wenn die Fällung unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wird, die Keimbildungs- und Wachstumgeschwindigkeit des Bariumsulfats bzw. die Kinetik der Fehlstellenbildung in der Kristallgitterstruktur von Bariumsulfat ebenfalls unverändert verläuft.

Abb. 1—8 zeigen die thermischen Kurven der untersuchten Präparate. Sie zeigen einerseits die Gewichtsänderungen der Proben, anderseits den Verlauf der Entweichung der einzelnen flüchtigen Bestandteile, beide in Funktion der Temperatur. Wie zu ersehen ist, überdecken sich die Entweichungsgebiete der drei Hauptbestandteile, Wasser, Schwefeltrioxid und Salzsäure vollständig. Ebenso erscheinen auch die Zersetzungsprodukte weder bei einer bestimmten Temperatur, noch in einer bestimmten Reihenfolge nacheinander, sondern, wenn auch in wechselnden Mengen, doch immer von den beiden anderen begleitet. Der Verlauf und die charakteristischen Temperaturen dieser Kurven ändern sich je Niederschlag ebenso wie die der TG und DTG-Kurven, die eigentlich Resultierende der obigen sind.

Es darf also wohl angenommen werden, daß Bariumsulfat mit den Wassermolekülen und den Verunreinigungen feste Lösungen bildet. Die Verteilung von diesen ist im Kristallgitter ganz dispers und sie bilden die Fehlstellen in der Struktur. Bei gegebener Temperatur beginnt die Wanderung der Ionen und der Wassermoleküle durch Selbstdiffusion. Sind die Fremdionen an die Oberfläche gelangt, so vereinigen sie sich, sofern es möglich ist, zu neutralen Molekülen und verlassen das System. Die Wechselwirkung der an der Oberfläche in den Gitterpunkten sitzenden benachbarten Ionen kann sich auf verschiedene Weise gestalten:

$$2\,H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2O\uparrow + SO_3\uparrow$$

$$H^+ + Cl^- \rightarrow HCl\uparrow$$

$$2\,NH_4^+ + SO_4^{2-} \rightarrow 2\,NH_3\uparrow + SO_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

$$NH_4^+ + Cl^- \rightarrow NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

Man kann sich auch vorstellen, daß diese Umwandlungen aus mehreren Teilvorgängen bestehen:

$$NH_4^+ \rightarrow NH_3 \uparrow + H^+$$
$$H^+ + Cl^- \rightarrow HCl \uparrow$$

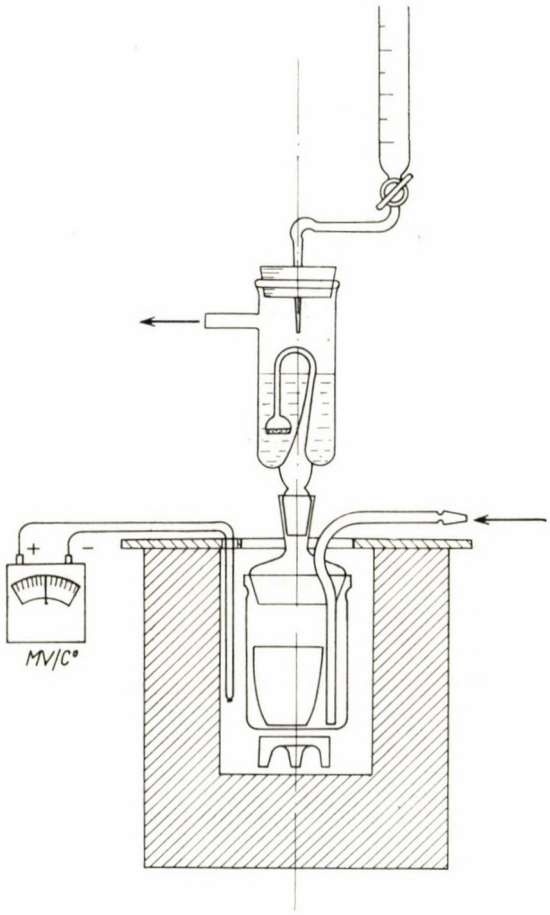


Abb. 9

Für das Verlaufen verschiedener hydropyrolitischer Vorgänge besteht auch die Möglichkeit:

$$2\,Cl^- + H_2O \rightarrow HCl \uparrow + O^{2-}$$

denen dann weitere Reaktionen folgen, wie:

$$O^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow H_2O \uparrow$$
$$O^{2-} + 2\,NH_4^+ \rightarrow H_2O \uparrow + 2\,NH_3 \uparrow .$$

Durch diese Umwandlungen ist das System bestrebt eine geordnete Kristallstruktur von stöchiometrischer Zusammensetzung zu erreichen.

Besondere Aufmerksamkeit gebührt dem Wassergehalt des Bariumsulfats. Die Versuche zeigten, daß die untersuchten Niederschläge beträchtliche Mengen an Wasser enthielten, die zwischen 200—900° sehr verzögert, mit verschiedenen Geschwindigkeiten entwichen. Dieser Umstand schließt es aus, daß das Wasser durch Adsorption, kapillare Kondensation oder in Form von Okklusionen gebunden sei, da es sich solchenfalls bei niedrigerer Temperatur entfernen müßte. Es ist auch ausgeschlossen, daß es sich um bei bestimmter Temperatur in kleinem Temperaturintervall freisetzendes Kristall- oder Strukturwasser handle. Die Wassermenge die im Laufe der Umwandlungen aus den mitgefällten Wasserstoff- und Ammoniumionen entsteht, kann vernachlässigt werden. Folglich ist es am wahrscheinlichsten, daß das Bariumsulfat mit dem Wasser ebenfalls eine feste Lösung bildet. Die Wassermoleküle ersetzen im Kristallgitter ein Barium- und ein Sulfation und werden freigesetzt, sobald diese Fehlstellen die Kristalloberfläche erreichen.

Das Entweichen der einzelnen flüchtigen Bestandteile geht, wie es die thermischen Kurven zeigen, mit periodisch veränderlicher Geschwindigkeit vor sich. Der Verlauf der thermischen Kurven von Niederschlägen, die unter gleichen Umständen gefällt wurden, ist aber — wie schon erwähnt wurde — stets gleich. Die beiden Erscheinungen weisen darauf hin, daß sich die Selbstdiffusion der Bariumsulfatkristallsysteme von verschiedener Reinheit stets nach der selben periodischen Gesetzmäßigkeit ändert.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Zusammensetzung, die flüchtigen Verunreinigungen und die Kinetik der Entweichungsvorgänge bei Bariumsulfatniederschlägen untersucht. Die derivatographisch unternommenen, die Bestimmung der Mengen der flüchtigen Bestandteile bezweckenden Versuche wurden durch Untersuchungen mit der Grote-Krekelerschen Methode ergänzt und der Entweichungsvorgang mit einer neuen, durch die Verfasser entworfenen Methode studiert. Es wurde festgestellt, daß die Fremdionen und Wassermoleküle in disperser Verteilung Barium- und Sulfationen ersetzend, mit Bariumsulfat eine feste Lösung bildend in das Kristallgitter eingebaut werden. Zwischen den Mengen der einzelnen Verunreinigungen konnte kein stöchiometrisches Verhältnis nachgewiesen werden. Die Umwandlungen, die die Entweichung der flüchtigen Bestandteile verursachen, werden durch Diffusion der Fehlstellen erklärt.

LITERATUR

1. Averell, Ph. R., Walden, G. H.: J. Amer. Chem. Soc. **59,** 906 (1937).
2. Balarew, D.: Z. anorg. Chem. **123,** 69 (1922).
3. Balarew, D.: Z. anal. Chem. **101,** 161 (1935).
4. Balarew, D., Kandilarow, G.: Z. anorg. Chem. **162,** 344 (1927).
5. Erdey, L., Paulik, F.: Acta Chim. Hung. **4,** 37 (1954).
6. Erdey, L., Paulik, F.: ibid. **4,** 97 (1954).
7. Erdey, L., Szabadváry, F.: Acta Chim. Hung. **6,** 131 (1955).
8. Hahn, F. L., Keim, R.: Z. anorg. Chem. **206,** 398 (1932).
9. Hahn, F. L., Otto, R.: ibid. **126,** 257 (1923).

10. HULETT, G. A., DUSCHAK, L. H.: Z. anorg. Chem. **40,** 196 (1904).
11. JOHNSTON, J., ADAMS, L. H.: J. Amer. Chem. Soc. **33,** 829 (1911).
12. KARAOGLANOV, Z.: Z. anal. Chem. **56,** 417, 487, (1917); **106,** 129 (1936).
13. KOLTHOFF, J. M., VOGELENZANG, E. H.: ibid. **58,** 49 (1919).
14. PAULIK, F., ERDEY, L.: Acta Chim. Hung. **13,** 117 (1957).
15. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: Z. anal. Chem. **160,** 241 (1958); Bergakademie **12,** 413 (1960).
16. RATNER, A. P., KUTZNETZOWA, V. I.: Acad. Sci. URSS 10/4, 13/1941, Zbl. I. 1250 (1943).
17. RICHARDS, T. W.: Proc. Amer. Acad. Sci. **26,** 258 (1891).
18. SCHULEK, E., BOLDIZSÁR I.: Z. anal. Chem. **124,** 391 (1942).
19. STREULI, E. A., SCHERAGA, H. A., NICHOLS, M. L.: Anal. Chem. **25,** 306 (1953).
20. WALTON, G., WALDEN, G. H.: J. Amer. Chem. Soc. **68,** 1742, 1750 (1946).
21. WINKLER, L. W.: Z. angew. Chem. **30,** 251 (1917); **33,** 59, 159 (1920).

Investigation of Barium Sulphate Precipitates by Derivatography, I.

F. PAULIK, É. BUZÁGH, L. PÓLOS and L. ERDEY

Summary. The composition, the volatile contaminants and the kinetics of the processes resulting in the removal of these contaminants in barium sulphate precipitates precipitated under different conditions were studied. Investigations conducted with the derivatographic technique were complemented by the Grote-Krekeler method in order to determine the quantity of the volatile constituents and, respectively, by a new procedure evolved by the authors for the elucidation of the process of removal of contaminants. It was found that the alien ions which contaminate the precipitate and the water molecules, respectively, are built up into the crystal lattice in a dispersed state, substituting barium and sulphate ions, respectively, and forming a solid solution with barium sulphate. No stoichiometric correlations were detectable between the quantities of the volatile contaminants. The conversions resulting in the removal of volatile constituents can be explained also by the diffusion of the defect points.

Дериватографическое исследование осадков сернокислого бария, I.

Ф. ПАУЛИК, Е. БУЗАГ, Л. ПОЛОШ и Л. ЭРДЕИ

Резюме. Авторы изучали состав, летучие примеси, а также кинетику ведущих к уходу примесей процессов у выпадающих при различных условиях осадков сернокислого бария. Произведенные дериватографическим методом исследования авторы пополнили в случае определения количества летучих компонентов методом Гроте—Крекелер, а в случае изучения процесса ухода этих примесей новым, разработанным авторами методом. Установили, что загрязняющие осадок посторонние ионы или молекулы воды включаются в кристаллическую решетку в дисперсном распределении, замещая ионы бария или сульфата и образуя твердый раствор с сернокислым барием. Между количеством летучих загрязнений не обнаружили стехиометрической связи. Превращения, способствующие уходу летучих компонентов, объясняются также диффузией порочных мест.

Ferenc PAULIK
Frau Éva BUZÁGH
László PÓLOS
Prof. Dr. László ERDEY
Budapest XI. Gellért tér 4

ÜBER DIE WIRKUNG EINES SINUSSTROMS AUF ELEKTRODENVORGÄNGE, XV.*

DIE WIRKUNG DES WECHSELSTROMS AUF DIE KORROSION DES ZINKES

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY, R. SZEGEDI und A. GÁLDI

(Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Radiologie der L. Eötvös Universität, Budapest, und Forschungsgruppe für Elektrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 3. Oktober 1962

In früheren Mitteilungen [1—4] befaßten wir uns mit der Abnahme der Wasserstoffüberspannung an Hg- und Pt-Kathoden sowie der Polarisation an der Zn-Anode infolge von Wechselstrom, der dem polarisierenden Gleichstrom überlagert wird. Die Änderung des Elektrodenpotentials ist umso größer, je größer die Dichte und je geringer die Frequenz des Wechselstromes ist. Es wurde nachgewiesen, daß die Erscheinung auf der Verschiebung des Zeitmittels des Potentials beruht, die von den, durch den Wechselstrom verursachten, periodischen Elektrodenpotentialänderungen herrührt. Aus diesem Grund steigt laut unserer Untersuchungen [5, 6] der Strom der galvanischen Elemente aus Hg- und Zn-Elektroden unter Einwirkung eines Wechselstromes. Da die, durch den Wechselstrom auf das Elektrodenpotential ausgeübte Wirkung eine Funktion der Stromdichte ist, beobachteten wir das Auftreten eines Korrosionsstromes in einem Stromkreis, der zwei Zn-Elektroden enthielt, wenn Wechselstrom verschiedener Dichte durch die Elektroden fließt [7].

Die Literatur weist mehrere Angaben über die korrodierende Wirkung des Wechselstromes auf. Es wurde der Einfluß auf die Korrosion an in verschiedenen Elektrolytlösungen und im Boden [3—13] verlegten Blei-, Eisen, Stahl- [9, 11, 14—16] und verschiedenen Metalleitungen untersucht. In jedem Fall wurde eine mehr oder weniger große korrodierende Wirkung des Wechselstromes festgestellt, die in einigen Fällen umso geringer war, je höher frequente Wechselströme verwendet wurden. Bei der Untersuchung der Elektrodenreaktionen organischer Substanzen fanden SHIPLEY und ROGERS [20] eine Korrosion der Elektroden unter der Einwirkung eines Wechselstromes. Beim Durchleiten durch Eisen und Blei — sowie durch zwei Bleielektroden verursacht der Wechselstrom ebenfalls Korrosion [21]. Desgleichen wurde beim kathodischen Schutz von Blei im Falle einer ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes Korrosion beobachtet [22]. Die Literatur über die korrodierende Wirkung des Wechselstromes wurde von KULMAN [23] zusammengestellt.

* Mitteilung XIV: Acta Chim. Hung. **38**, 203 (1963)

GELLINGS [24] stellte eine theoretische Untersuchung der korrodierenden Wirkung des Wechselstromes an. Er wies mittels mathematischer Verfahren nach, daß der Wechselstrom die Geschwindigkeit der Korrosion nicht beeinflußt, wenn die Geschwindigkeit der, an der Metalloberfläche verlaufenden kathodischen Reaktion durch die Diffusion, jene der anodischen Reaktion durch den Aktivierungsvorgang bestimmt wird, somit die Tafel'sche Gleichung gültig ist und das Potential des korrodierten Metalles im Gebiet des kathodischen Grenzstromes liegt. Demgegenüber steigert der Wechselstrom die Korrosion, wenn die Polarisation beider Elektrodenreaktionen Aktivationscharakter aufweist.

Die Untersuchungen über die korrodierende Wirkung des Wechselstromes sind überwiegend individueller Natur und es mangelt an einer umfassenderen, vielseitigen Untersuchung dieser Wirkung. Die große Bedeutung der Korrosion rechtfertigt, daß wir in Fortsetzung früherer Arbeiten [4—7] einige Beziehungen der Wechselstromkorrosion mittels theoretischer Überlegungen zu klären versuchen. Weiterhin teilen wir Ergebnisse von Modellversuchen bezüglich der Korrosion des Zinks mit, die vielseitiger als unsere früheren Versuche sind und die wirklichen Verhältnisse besser wiedergeben, sowie Ergebnisse von laboratoriumsmäßigen Korrosionsversuchen.

I. Allgemeine theoretische Überlegungen über den Einfluß des Wechselstromes auf die Korrosion von Metallen

Der Wechselstrom kann unseres Erachtens die elektrolytische Korrosion, die an Metalloberflächen auftritt, hauptsächlich auf dreierlei Arten beeinflussen:

a) der Elektrodenvorgang an homogenen Metalloberflächen wird abgeändert;

b) die, durch Lokal- bzw. Makroelemente verursachte Korrosion ändert sich;

c) die Korrosion wird durch die ungleichmäßige Verteilung des Wechselstromes am Metall beeinflußt.

Über diese Wirkungen läßt sich in großen Zügen folgendes feststellen:

a) *Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion an homogenen Oberflächen*

Bei der Korrosion von homogenem (von Lokalelementen freiem) Metall verlaufen an der Oberfläche mindestens je ein kathodischer und anodischer Vorgang gleichzeitig. Die Geschwindigkeiten der Kathoden- und Anodenvorgänge hängen beide vom Elektrodenpotential ab, dieser Zusammenhang wird durch die Polarisationskurven der beiden Reaktionen beschrieben. Wenn das

Metall in keinen äußeren Stromkreis geschaltet ist, d. h. wenn es nicht die Elektrode eines tätigen galvanischen Elementes bildet, müssen, wenn die Ladung des Metalles in der Zeit unverändert bleiben soll, der Kathoden- und Anodenvorgang mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Hierbei bildet sich am Metall ein Mischpotential aus. Auf Abb. 1a sind schematisch die Polarisationskurven je eines möglichen Kathoden- und Anodenvorganges dargestellt (ausgezogene Kurven). Das Elektrodenpotential (ε) nimmt jenen Wert ($\varepsilon_{K=}$) an, bei dem die Geschwindigkeiten bzw. die ihnen entsprechenden Stromstärken ($i_{=}$) der kathodischen und anodischen Elektrodenvorgänge gleich sind. Die Intensität des anodischen Stromes ($i_{K=}$) dient als Maß der Korrosion (Auflösung des Metalles).

Unseren bisherigen Untersuchungen nach verschiebt der Wechselstrom, im Falle einer asymmetrischen Polarisierbarkeit der Elektrode die Elektrodenpotentiale in Richtung der konkaven Seite der Polarisationskurve, d. h. die Polarisationskurven verändern sich. Untersuchen wir, welche Wirkung der Wechselstrom im Falle verschiedener, möglicher kathodischer und anodischer Polarisationskurven auf die Korrosion homogener Metalloberflächen ausübt.

In den, auf Abb. 1 *a)*, *b)* und *c)* skizzierten Fällen sind die kathodischen und anodischen Gleichstrompolarisationskurven von der Potentialachse aus gesehen konvex, so daß die Polarisation unter Einwirkung von Wechselstrom schematisch durch die gestrichelten Polarisationskurven beschrieben wird. Die drei Fälle unterscheiden sich dadurch, daß sich durch den Wechselstrom im Falle *a)* die anodische, im Falle *b)* die kathodische Polarisationskurve stärker verschiebt, während im Falle *c)* die Verschiebung gleich ist. Beim Durchtritt von Wechselstrom gilt — solange das Metall nicht in einen Gleichstromkreis geschaltet ist — ebenfalls, daß die Intensitäten ($i_{K\sim}$) der kathodischen und anodischen Ströme bei dem sich einstellenden Potential $\varepsilon_{K\sim}$ gleich sind. Es läßt sich feststellen, daß in jedem der drei Fälle $i_{K\sim} > i_{K=}$, d. h. der Wechselstrom verursacht eine Steigerung der Korrosion, wobei $\varepsilon_{K\sim}$ je nach den Verhältnissen positiver oder negativer als $\varepsilon_{K=}$ sein kann, bzw. können die beiden Potentiale auch gleich sein.

Die Abbildungen 1 *d)*, *e)* und *f)* beziehen sich auf solche Verhältnisse, in welchen die beiden Polarisationskurven von der Potentialachse aus gesehen konkav sind. Ähnlich, wie vorher, läßt sich feststellen, daß $i_{K\sim}$ in jedem Fall geringer ist, als $i_{K=}$, während das Potential positiver werden, negativer werden bzw. gleich bleiben kann, je nachdem, ob der Wechselstrom die anodische oder die kathodische Polarisationskurve stärker verschiebt, bzw. die Wirkung auf beide Polarisationskurven gleich groß ist.

In den, auf Abbildungen 1 *g)*, *h)* und *i)* skizzierten Fällen ist die eine Gleichstrompolarisationskurve von der Potentialachse aus gesehen konvex, die andere konkav. Hier kann der Korrosionsstrom je nach den Verhältnissen zunehmen, abnehmen bzw. unverändert bleiben, während sich das Potential

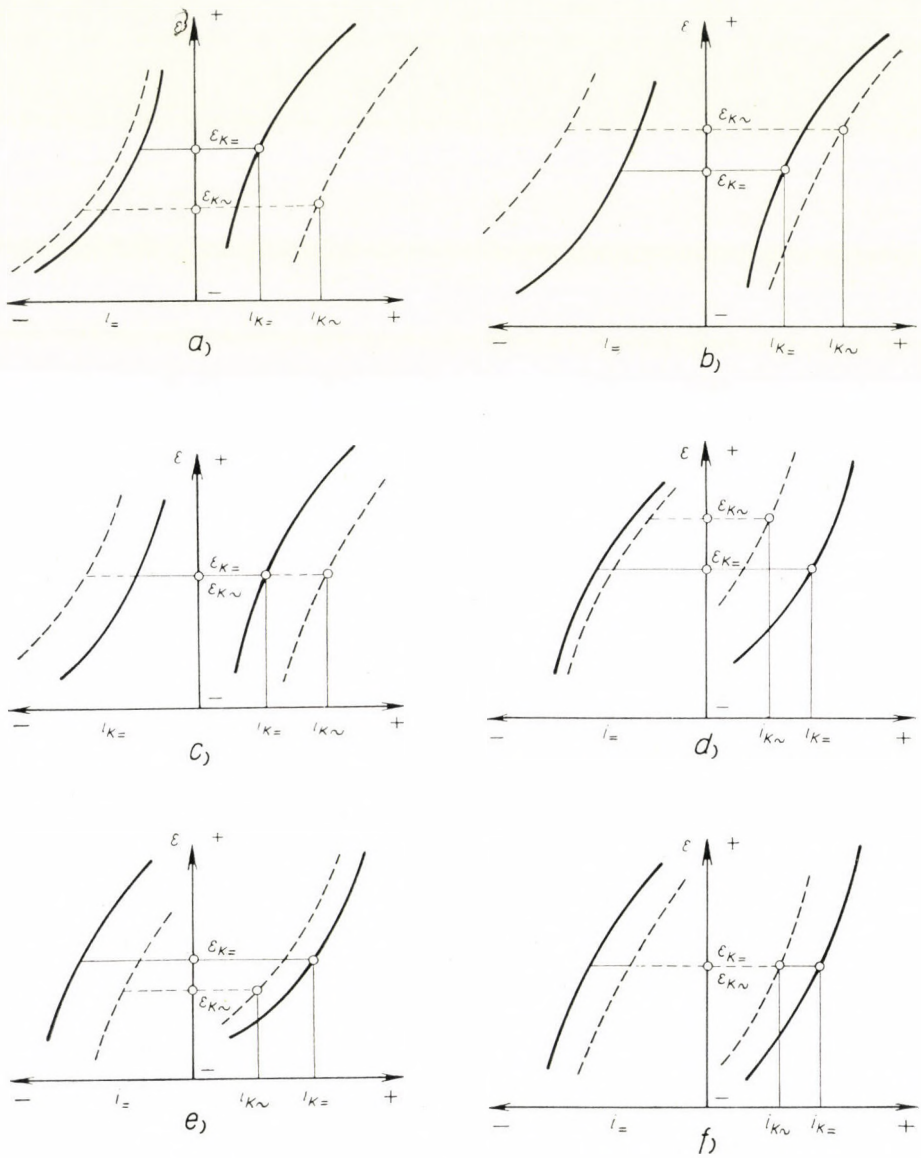


Abb. 1a

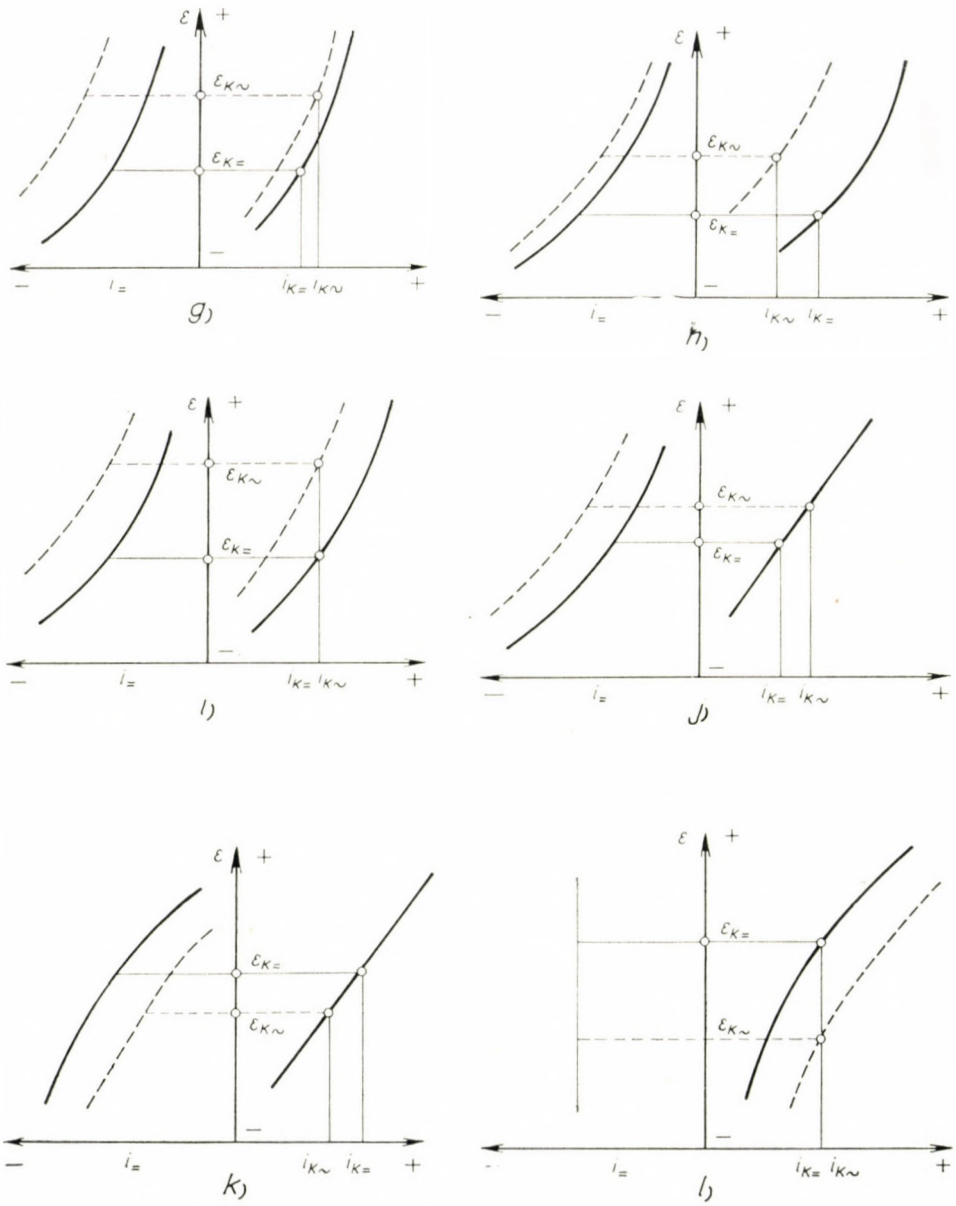


Abb. 1b

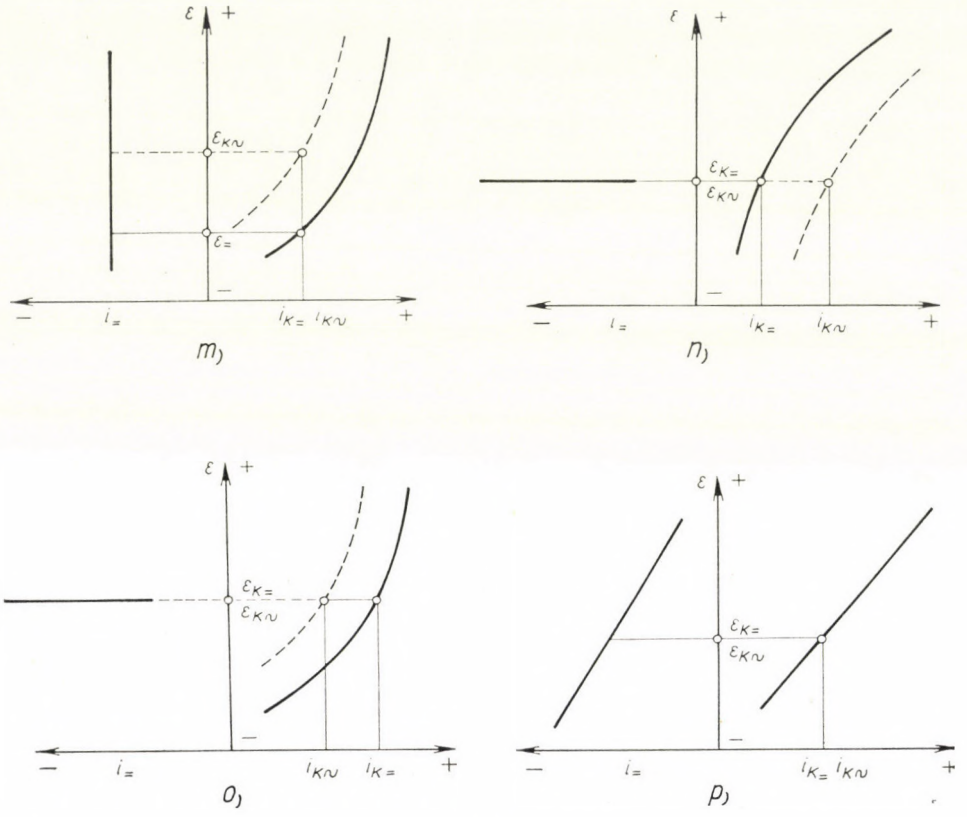


Abb. 1. Schematische Darstellung verschiedener Fälle der Korrosionswirkung, die Wechselstrom auf homogene Metalloberflächen ausübt

des Metalles unter Einwirkung des Wechselstromes immer in die gleiche Richtung verschiebt.

Auf Abb. 1 *j)* ist die eine Polarisationskurve linear, die andere von der Potentialachse aus gesehen konvex. Unter der Wirkung des Wechselstromes verschiebt sich nur die Kurve, die einer asymmetrischen Polarisierbarkeit entspricht, so daß $i_{K\sim} > i_{K=}$, während sich das Potential in positiver Richtung verschiebt. Auf Abb. 1 *k)* ist die Kombination einer linearen und einer konkaven Polarisationskurve dargestellt; hier ist $i_{K\sim} < i_{K=}$ und $\varepsilon_{K\sim} < \varepsilon_{K=}$.

Auf den Abb. 1 *l)* und *m)* ist die Elektrode in bezug auf den einen Elektrodenvorgang ideal polarisierbar, während die andere Polarisationskurve konvex, bzw. konkav erscheint. Hier ändert sich unter der Wirkung des Wechselstromes nur das Elektrodenpotential, die Korrosionsgeschwindigkeit hingegen nicht.

In den, auf Abb. 1 *n)* und *o)* dargestellten Fällen ist die Elektrode in bezug auf den einen Elektrodenvorgang praktisch nicht polarisierbar, die

Polarisationskurve des anderen Vorganges ist konvex bzw. konkav. Hier verändert der Wechselstrom die Korrosion, während $\varepsilon_{K\sim} = \varepsilon_{K=}$.

Nach Abb. 1 *p)* ändert sich, wenn beide Polarisationskurven linear sind, weder das Potential, noch die Korrosion.

GELLINGS unterzog in seiner angeführten Arbeit [24] im wesentlichen die Verhältnisse der Abb. 1 *a)* und 1 *l)* einer mathematischen Untersuchung und kam zu Folgerungen, die den hier entwickelten qualitativ entsprechen.

Die oben skizzierten Verhältnisse stellen natürlich nur eine grobe Näherung an die Wirklichkeit dar und lassen daher nur qualitative Schlüsse zu, da wir außer acht ließen, daß wegen des gleichzeitigen Verlaufes der kathodischen und anodischen Vorgänge, die durch den Wechselstrom bedingte Verschiebung der Polarisationskurven nicht ebenso groß ist, wie wenn die kathodische oder anodische Reaktion allein stattfände. Qualitativ läßt sich jedoch feststellen, daß der Wechselstrom die Korrosion der homogenen Metalloberfläche beeinflussen kann. Eine notwendige, jedoch nicht zureichende bedingung hierfür ist, daß die Polarisierbarkeit der Elektrode mindestens in bezug auf einen der stattfindenden Kathoden- und Anodenvorgänge asymmetrisch sei. Aus der Veränderung des Elektrodenpotentials unter dem Einfluß des Wechselstromes kann man nicht mit Sicherheit auf eine Veränderung der Korrosion schließen.

b) *Wirkung des Wechselstromes auf die, durch Lokalelemente und Makroelemente verursachte Korrosion*

Bei Untersuchung der Wirkung, die Wechselstrom, der gleichmäßig zwischen Kathode und Anode von Lokalelementen an der Metalloberfläche oder von Makroelementen, die aus Metallpartien verschiedener Zusammensetzung oder aus verschiedenen Metallen gebildet werden, auf die Arbeitsweise dieser Elemente ausübt, müssen wir berücksichtigen, daß der Wechselstrom die Polarisationskurven der Kathode und der Anode in verschiedenem Maße abändert. (Beispiele dieser Wirkung im Falle von Makroelementen sind schon aus unseren angeführten Mitteilungen [4—6] ersichtlich.) Da das Ausmaß der, durch die Elemente hervorgerufener Korrosion bzw. die hiermit proportionale Gleichstromstärke außer vom Widerstand des Stromkreises des Elementes auch von der Polarisation der Anode und Kathode bestimmt wird, ist es begreiflich, daß der Wechselstrom, der die Polarisierbarkeit der Elektroden verändert auch die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflussen kann.

c) *Wirkung der ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes auf die Korrosion*

Da unseren bisherigen Untersuchungen nach die Wirkung des Wechselstromes auf das Elektrodenpotential bzw. auf die Polarisationskurve der Metalle von der Stromdichte abhängt, kann im Falle einer ungleichmäßigen Stromverteilung ein Korrosionsstrom zwischen jenen Teilen der Metallober-

fläche auftreten, die verschiedenen Stromdichten ausgesetzt sind. (Ergebnisse der diesbezüglichen Modellversuche an Zn-Elektroden wurden in unserer angeführten Arbeit [7] bereits mitgeteilt.)

Die genannten Wirkungen des Wechselstromes können in Wirklichkeit natürlich auch gleichzeitig auftreten und sich gegenseitig beeinflussen. So ist z. B. das Ausmaß der, durch Makroelemente verursachten Korrosion verschieden, je nachdem, ob die Verteilung des Wechselstromes zwischen den Elektroden gleichmäßig, oder ungleichmäßig ist. Beispiele hierfür werden später besprochen.

II. Untersuchung der Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion des Zinks in Modellversuchen

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Korrosion des Zinks wurden weitere Modellversuche ausgeführt.

Die Zusammensetzung des, in den Versuchen verwendeten Zinks war: Zn 99,0%, Pb 0,67%, Fe 0,08%, Cd 0,20%, Cu 0,006%, As 0,01%, Sb 0,02%, Sn 0,005%, die Zusammensetzung des Stahles war: Fe 99,16%, C 0,11% Si 0,03%, S 0,019%, P 0,020% Mn 0,36%, Cr 0,16%, Cu 0,14%, Ni Spuren, die verwendeten Pt-Elektroden wurden aus Metall des Reinheitsgrades 99,99% gefertigt. Die Oberfläche der einzelnen Elektroden betrug, mit Ausnahme der Platinnadelelektroden, 1 cm^2. Die Zn- und Stahldrähte wurden mit Pizein in Gasrohre befestigt, die Pt-Elektroden in Glasrohre eingeschmolzen. Die Zn- und Stahldrähte wurden mit Schleifpapier gereinigt, während 10 Minuten in Salzsäurelösung geätzt und nach einer Spülung mit viel destilliertem Wasser verwendet, die Pt-Elektroden wurden durch 15minutiges Sieden in destilliertem Wasser vorbereitet.

a) *Wirkung des Wechselstromes auf die Arbeitsweise der Makroelemente aus den Metallpaaren Pt—Zn und Stahl-Zn*

Unsere Untersuchungen an galvanischen Elementen, die eine Zn-Elektrode enthielten, wurden in der Apparatur nach Abb. 2 ausgeführt. Die Einrichtung stimmt teilweise mit der, in der angeführten Mitteilung [6] dargelegten Schaltung überein, ist aber überdies auch zur Messung des Potentials der Anode des galvanischen Elementes geeignet und gewährleistet eine gleichmäßige Verteilung des Wechselstromes an der Oberfläche der Elektroden. Der Stromkreis des galvanischen Elementes aus den Elektroden M_1 und M_2 war über die Drossel H_1 (90 Hy) und das Galvanometer A_1 der Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-5}$ A/Skt. zur Messung der Intensität des Gleichstromes geschlossen. Der, durch den Tonfrequenzgenerator G_1 gelieferte Wechselstrom wurde über den veränderlichen Widerstand R_1 (20 000 Ω) und die Kondensatoren C_1 und C_2 von je 10 μF Kapazität zwischen den Elektroden M_1 und M_2 verteilt. Das

Verhältnis der Intensitäten des Wechselstromes, der durch die einzelnen Elektroden floß, konnte durch entsprechende Einstellung des Schiebekontaktes von R_1 geregelt werden, die einzelnen Stromstärken wurden an den mA-Meßgeräten A_2 und A_3, die gesamte Stromstärke am Gerät M_4 gemessen. Der Wechselstromkreis wurde über die, ebenfalls in der Lösung untergebrachten Platinnadelelektroden Pt_1 und Pt_2 geschlossen, deren konstante Anordnung

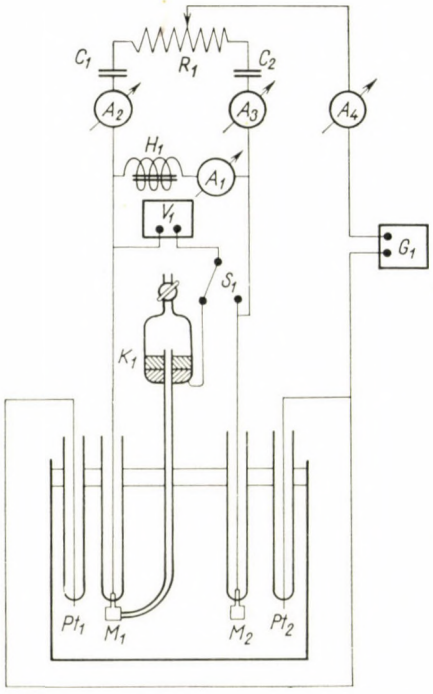


Abb. 2. Einrichtung zur Untersuchung des Einflusses von Wechselstrom auf die Wirkungsweise galvanischer Elemente

gegenüber den Elektroden M_1 und M_2 während sämtlicher Versuche eine identische Verteilung des Wechselstromes an der Oberfläche der Elektroden des galvanischen Elementes gewährleistete. Die Kondensatoren C_1 und C_2, sowie die Drossel H_1 dienten zur Abtrennung der Gleich- und Wechselstromkreise.

Während der Untersuchungen wurde das Zeitmittel der Klemmenspannung ($\bar{E}$) zwischen den Elektroden M_1 und M_2 sowie das Zeitmittel des Potentials der Anode M_1 gegenüber der n-Kalomelelektrode K_1 ($\bar{\varepsilon}$) bei entsprechender Stellung des Umschalters S_1 am Gleichspannungs-Röhrenvoltmeter V_1 gemessen, welches mit Siebkreis versehen war. Das zur Kapillare ausgezogene Ende der Elektrode K_1 wurde nahe der Oberfläche der Elektrode M_1 angeord-

net, um den Fehler zu verringern, den der Ohm'sche Spannungsabfall in der Potentialmessung verursacht.

Die Messungen wurden in der früher beschriebenen Art [4—6] ausgeführt.

Laut unserer Versuche nimmt die Stärke des, durch die, aus den Elektrodenpaaren Pt—Zn und Stahl—Zn bestehenden galvanischen Elemente bei verschiedenen Temperaturen gelieferten Gleichstromes ($i_=$) unter Einwirkung des

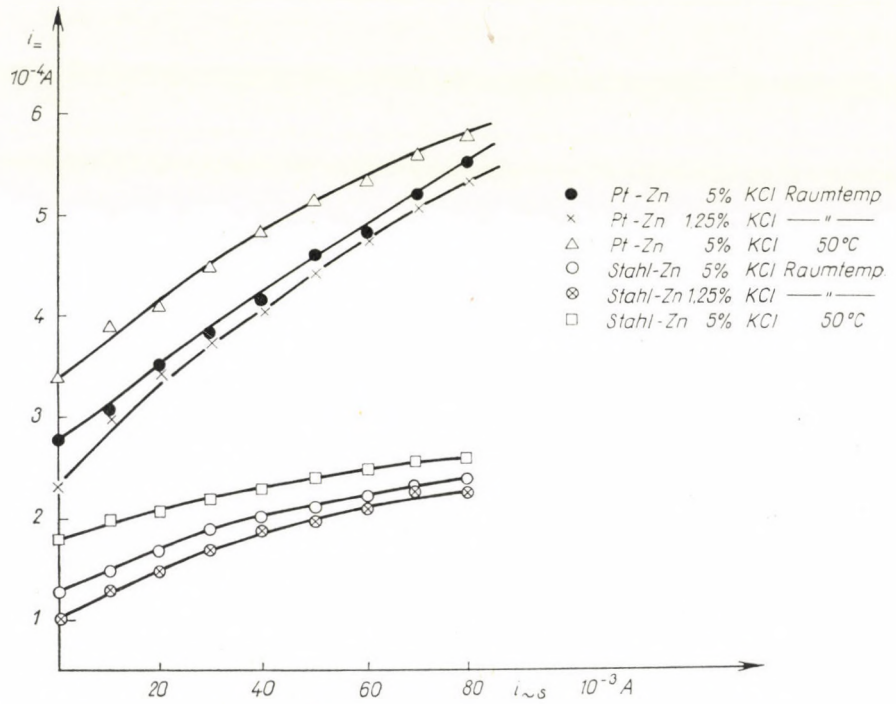


Abb. 3. Einfluß des Wechselstromes auf die Intensität des, durch galvanische Elemente aus Pt—Zn und Stahl—Zn gelieferten Gleichstromes

Wechselstromes zu. Die Verhältnisse, die im Falle von Wechselströmen der Frequenz von 75 Hz auftreten, die an den Elektroden M_1 und M_2 eine gleiche Stromdichte erzeugen (unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Verteilung von 50—50% ergeben) sind auf Abb. 3 dargestellt. $i_{\sim S}$ ist die, am Instrument A_4 gemessene Gesamtintensität des Wechselstromes, der durch den Generator geliefert wurde. Wie ersichtlich, ist $i_=$ umso größer, je größer $i_{\sim S}$ ist. Der, durch die Elemente gelieferte Gleichstrom ist unter übrigens gleichen Verhältnissen umso größer, je höher die Temperatur und je größer die Konzentration der KCl-Lösung ist.

Unter den obigen Verhältnissen wächst infolge Wirkung des Wechselstromes auch das Zeitmittel der Klemmenspannung ($\bar{E}$) der Elemente (Abb. 4).

Für den Anstieg von $\bar{E}$ gelten den vorigen vollkommen analoge Überlegungen. Da sich das Zeitmittel des Potentials der Zn-Anoden ($\bar{\varepsilon}_{Zn}$) während der Messungen nur wenig (höchstens um 20 mV) ändert, wird die Änderung der Klemmenspannung hauptsächlich durch die Potentialänderung der Kathoden verursacht, die durch den Wechselstrom hervorgerufen wird (kathodengesteuerter Vorgang).

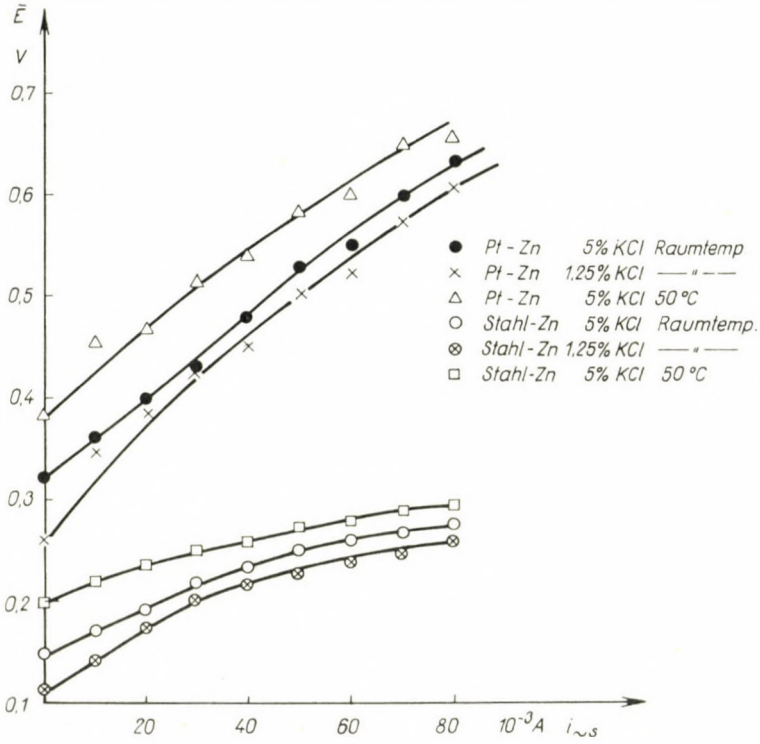


Abb. 4. Einfluß des Wechselstromes auf das Zeitmittel der Klemmenspannung galvanischer Elemente aus Pt—Zn und Stahl—Zn

Die Wirkung der Frequenz des Wechselstromes auf die Arbeitsweise der beiden galvanischen Elemente in 5%iger KCl-Lösung bei Zimmertemperatur, bei einer 50—50%igen Verteilung des Wechselstromes zwischen den Elektroden und für $i_{\sim s} = 80 \cdot 10^{-3}$ ist auf Abb. 5 und 6 dargestellt. Es läßt sich feststellen, daß der Wechselstrom $i_{=}$ und $\bar{E}$ umso weniger steigert, je größer seine Frequenz ist. $\bar{\varepsilon}_{Zn}$ ändert sich auch hier nur wenig (maximal um 10 mV), so daß die Zunahme der Klemmenspannung hauptsächlich von der Änderung des Kathodenpotentials verursacht wird.

Wenn die Intensität des Wechselstromes, der durch Kathode und Anode fließt, auf die Flächeneinheit bezogen ungleich ist, ändert sich die Wirkung.

Derartige Verhältnisse sind auf Abb. 7 und 8 für 5%ige KCl-Lösung bei Zimmertemperatur, $f = 75$ Hz und $i_{\sim s} = 60 \cdot 10^{-3}$ A dargestellt. Wie ersichtlich, wird $i_{=}$ und $\bar{E}$ umso größer, je größer $\frac{i_{\sim k}}{i_{\sim s}}$ ($i_{\sim K}$ ist die Intensität des Wechselstromes, die durch die Kathode fließt), d. h. je größer der Anteil des Wechselstromes ist, der durch die Kathode fließt. Dies unterstützt die Feststel-

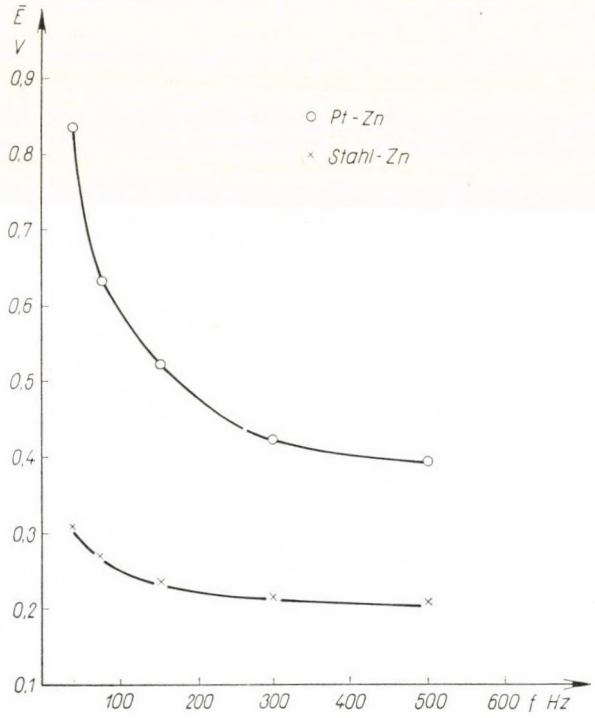


Abb. 5. Einfluß der Frequenz des Wechselstromes auf die Intensität des, durch galvanische Elemente gelieferten Gleichstromes

lung, nach welcher unter den gegebenen Versuchsbedingungen der Wechselstrom die Arbeitsweise der Elemente hauptsächlich durch die, auf die Kathode ausgeübte Wirkung beeinflußt. Die Änderungen von $\bar{\varepsilon}_{Zn}$ (maximal 14 mV) können auch hier neben den Änderungen der Klemmenspannung vernachlässigt werden.

Durch Anwendung des Ohm'schen Gesetzes auf die Versuchswerte von $i_{=}$ und $\bar{E}$ kann der Gleichstromwiderstand der galvanischen Elemente (in unserem Fall 1140 Ω) berechnet werden.

Zur eingehenderen Klärung der Wirkung, die der Wechselstrom auf die Arbeitsweise galvanischer Elemente ausübt, wurden an den untersuchten Elektroden auch Polarisationsmessungen in der, auf Abb. 9 dargestellten Appa-

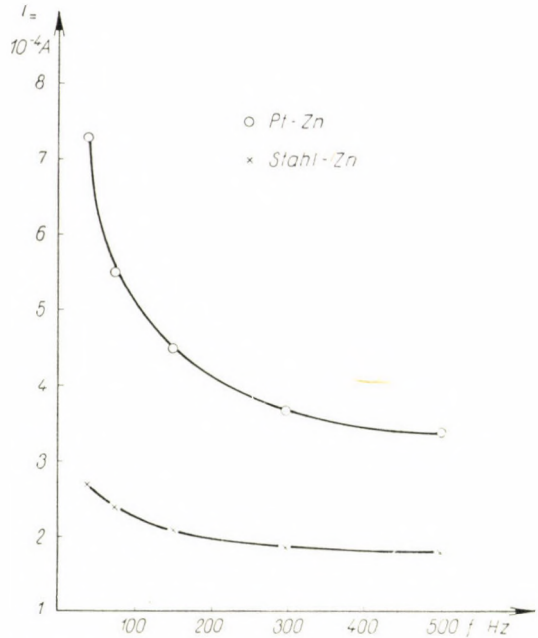


Abb. 6. Einfluß der Frequenz des Wechselstromes auf das Zeitmittel der Klemmenspannung galvanischer Elemente

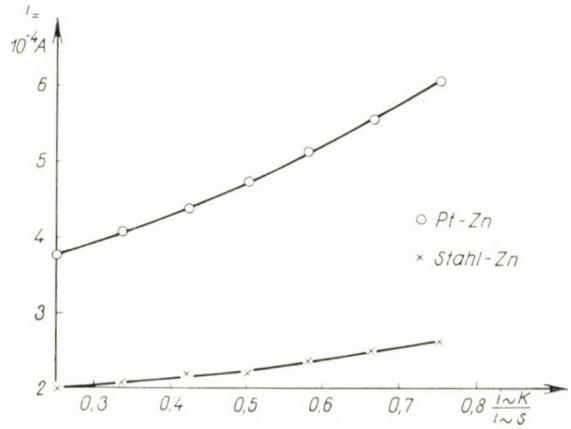


Abb. 7. Einfluß der Verteilung des Wechselstromes auf die Intensität des, durch galvanische Elemente gelieferten Gleichstromes

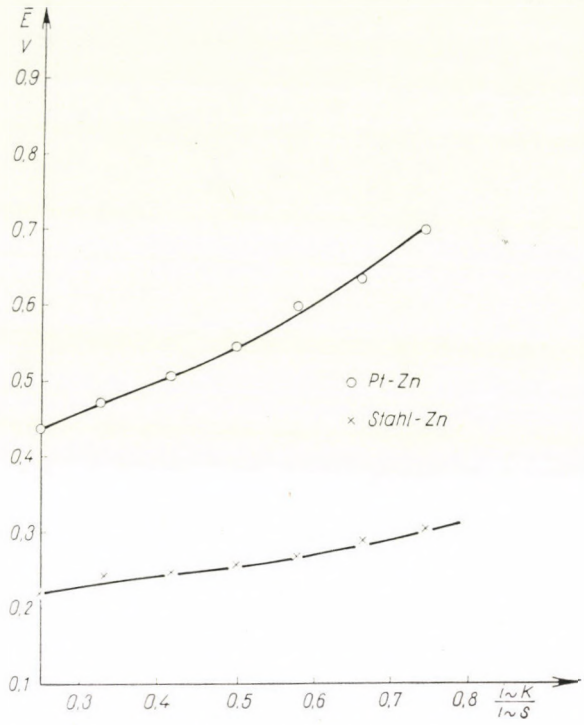


Abb. 8. Einfluß der Verteilung des Wechselstromes auf das Zeitmittel der Klemmenspannung galvanischer Elemente

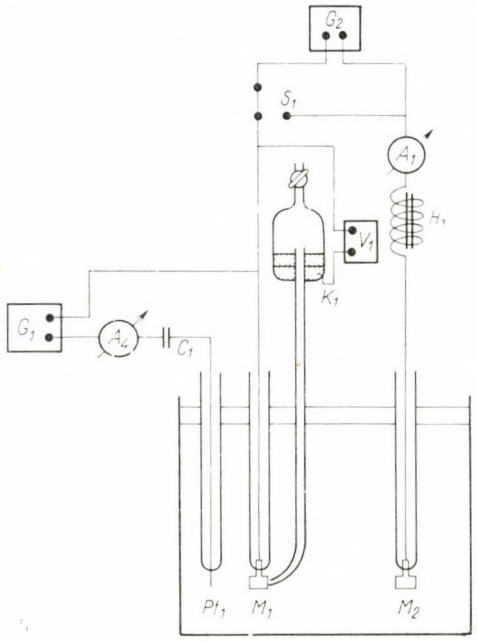


Abb. 9. Einrichtung zur Messung der Polarisationskurven von Elektroden

ratur ausgeführt. Die Einrichtung unterscheidet sich von den, in unseren bisherigen Mitteilungen angewendeten Schaltungen insofern, als die Polarisationskurven an Elektroden gemessen werden können, deren Vorleben mit jenem, der in der Untersuchung von galvanischen Elementen verwendeten Elektroden

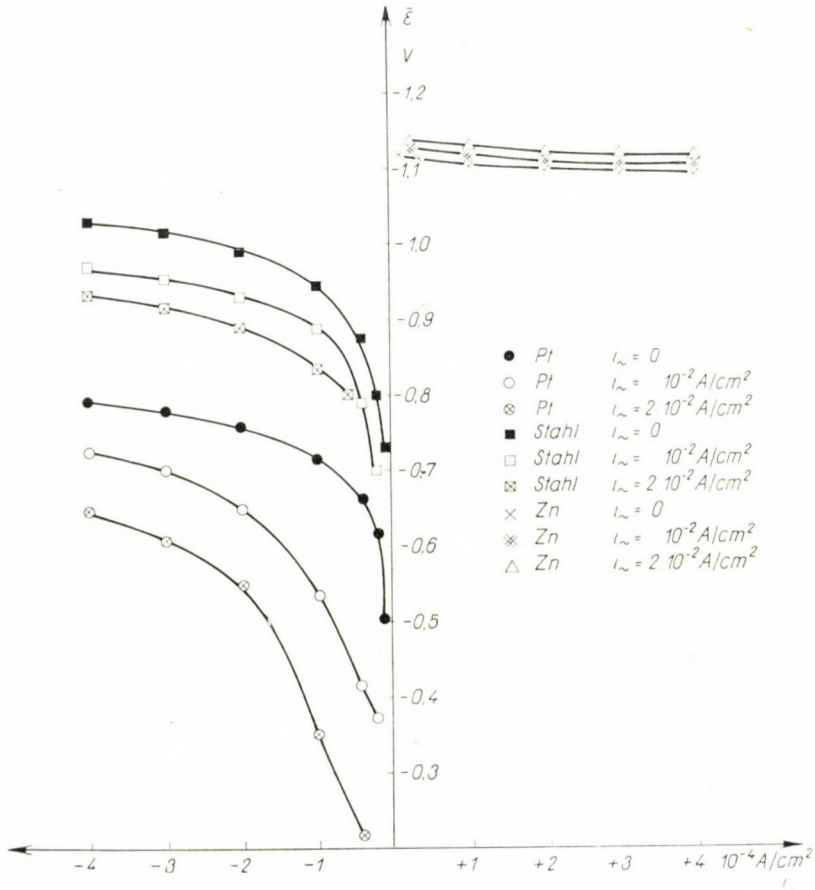


Abb. 10. Einfluß des Wechselstromes auf die Polarisationskurven der Elektroden galvanischer Elemente

identisch ist. Die Schaltelemente, deren Bezeichnung hier mit jener auf Abb. 2 übereinstimmt, sind identisch, auch bezüglich ihrer Funktion. Der Strom vom elektronischen Gleichstromgenerator G_2 wird über das Ampèremeter A_1 und die Drossel H_1 an die Elektroden M_1 und M_2 gelegt. Die Anordnung von Pt_1 ist gleich, wie vorher. Der Innenwiderstand sowohl des Gleich-, wie auch des Wechselstromgenerators war groß, so daß die Intensität der Ströme durch Änderungen des Widerstandes bzw. der Impedanz sowie durch die Polarisation der Elektroden nicht beeinflußt wurde.

Zur Einhaltung möglichst gleicher Verhältnisse wurde bei der Messung der Polarisation der Platin- und Stahlkathoden eine Zn-Anode, bei der Bestimmung der anodischen Polarisation des Zinks als Elektrode M_2 einerseits eine Platinkathode, anderseits eine Stahlkathode verwendet und der Stromkreis der so erhaltenen galvanischen Elemente vor Beginn der Arbeit mittels des

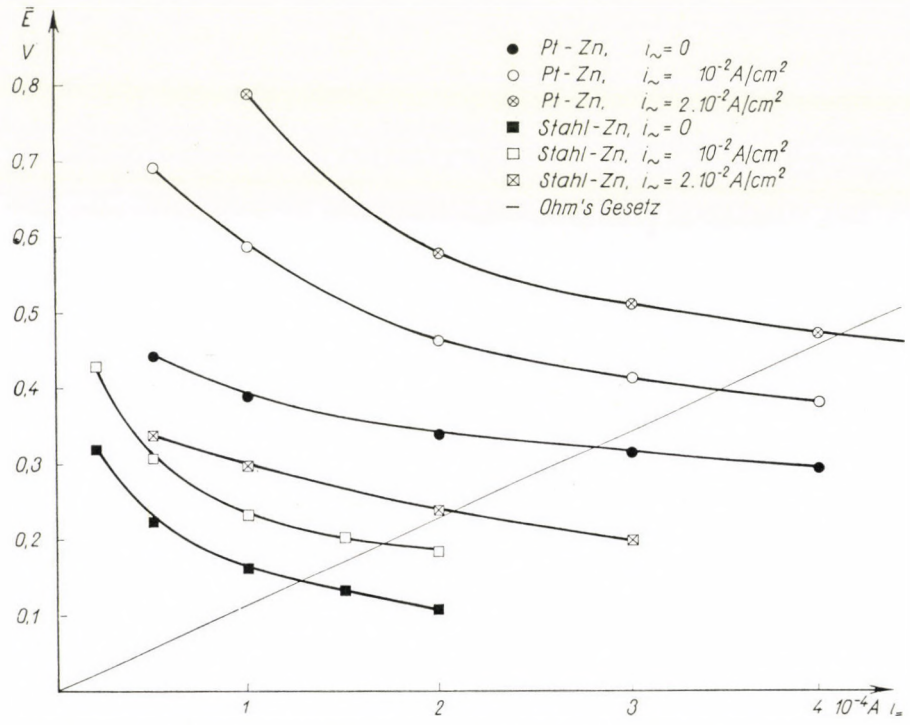


Abb. 11. Graphische Bestimmung der Intensität des Gleichstromes, den galvanische Elemente beim Durchgang von Wechselstrom liefern

Umschalters S_1 während 3 Stunden kurzgeschlossen. Hiernach begann die eigentliche Messung.

Die Polarisationskurven, die an der Zn-Anode sowie an der Pt- und Stahlkathode bei Gleichstrom, sowie dem Gleichstrom überlagertem Wechselstrom verschiedener Stärke in 5%iger KCl-Lösung, bei Zimmertemperatur und einer Frequenz von 75 Hz gemessen wurden, sind auf Abb. 10 dargestellt. Die Ergebnisse der Messungen an der Pt- und Stahlkathode weisen keinen nennenswerten Unterschied auf. Es läßt sich feststellen, daß der Wechselstrom die Polarisation der Elektroden vermindert, u. zw. umso mehr, je größer $i_\sim$ ist.

Aus den Polarisationsmessungen ist offenbar, daß unter der Einwirkung des Wechselstromes die EMK, bzw. die Klemmenspannung der untersuchten

galvanischen Elemente ansteigt, da sich die Elektrodenpotentiale voneinander entfernen. Aus den Angaben der Abb. 10 läßt sich berechnen, wieviel Gleichstrom die, aus den Pt—Zn bzw. Stahl—Zn-Elektroden gebildeten galvanischen Elemente bei gegebener Wechselstromdichte an den Elektroden und gegebenem Widerstand des Gleichstromkreises liefern. Zu diesem Zweck wurde an Hand der Abbildung der Potentialunterschied der Elektroden der galvanischen Elemente ($\bar{E}$) bei verschiedenen Wechselstromdichten als Funktion von $i_{=}$ bestimmt. Die Ergebnisse sind auf Abb. 11 dargestellt. Wie ersichtlich, ist für ein gegebenes galvanisches Element E umso größer, je größer $i_{\sim}$ ist. Die derart berechneten Angaben können mit den unmittelbaren Messungen an den galvanischen Elementen verglichen werden, wenn wir auf Abb. 11 die, dem Ohm'schen Gesetz entsprechende Gerade dem Widerstand von 1140 Ω der Meßeinrichtung entsprechend auftragen und die Schnittpunkte der Gerade mit den Kurven aufsuchen. Zur Erleichterung des Vergleiches der unmittelbar gemessenen und der, auf die angegebene Art graphisch bestimmten Werte dient Tab. I, aus der sich eine gute Übereinstimmung feststellen läßt.

Tabelle I

Vergleich der gemessenen und graphisch bestimmten Werte von $i_{=}$ und $\bar{E}$

Galvanisches Element	$i_{\sim}$ 10^{-2} A/cm²	Ergebnisse der Messungen am galvanischen Element		Ergebnisse der graphischen Bestimmung	
		$i_{=}$ 10^{-4} A	$\bar{E}$ V	$i_{=}$ 10^{-4} A	$\bar{E}$ V
Pt—Zn	0	2,8	0,323	2,80	0,320
	1	3,5	0,397	3,48	0,395
	2	4,1	0,478	4,12	0,468
Stahl—Zn	0	1,3	0,150	1,25	0,146
	1	1,7	0,191	1,70	0,196
	2	2,0	0,216	2,05	0,232

b) *Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion, die durch Lokalelemente des Zinks verursacht wird*

Zur Untersuchung der Wirkung eines Wechselstromes, der sich auf die Flächeneinheit bezogen gleichmäßig über Kathode und Anode des Lokalelementes verteilt, auf die Arbeitsweise dieses Elementes, wurden mittels der, auf Abb. 9 dargestellten Einrichtung bei Zimmertemperatur die Polarisationskurven der in 5%ige KCl-Lösung eintauchenden Zn-Elektrode (»reines Zn«) sowie einer Zn-Elektrode, die vorher während einiger Minuten in eine verdünnte $CuSO_4$-Lösung eingetaucht wurde (»verkupfertes Zn«) gemessen. Abb. 12 stellt die Gleichstrompolarisationskurven sowie die, bei Überlagerung von Wechselstrom verschiedener Dichte gemessenen Polarisationskurven dar. Wie ersicht-

lich, ist das Potential der verkupferten Elektrode positiver, als jenes der reinen Zn-Elektrode, so daß die verkupferte Elektrode zur Kathode des, als Modell des Lokalelementes betrachteten galvanischen Elementes aus einer verkupferten und einer reinen Zn-Elektrode wird. Die Evans'schen Diagramme [25], die

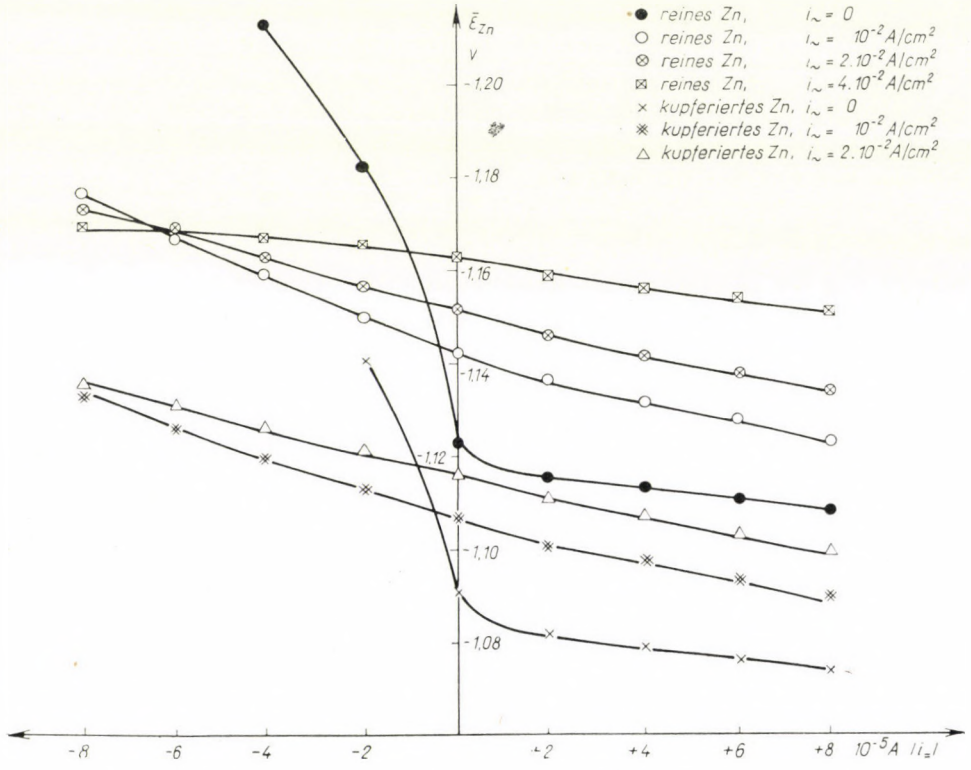


Abb. 12. Einfluß des Wechselstromes auf die Polarisationskurve der reinen und verkupferten Zn-Elektrode

für das Modell auf Grund der Kenntnis der anodischen Polarisationskurven des reinen Zinks und der kathodischen Polarisationskurven des verkupferten Zinks aufgezeichnet wurden, sind auf Abb. 13 dargestellt. Wenn der Ohm'sche Widerstand des Stromkreises des Lokalelementes vernachlässigt werden kann, d. h., wenn im Stromkreis praktisch kein Ohm'scher Spannungsabfall auftritt, wird die höchstmögliche Korrosionsstromdichte durch das Potential der Elektroden bestimmt. Es läßt sich feststellen, daß der Wechselstrom die, im wechselstromfreien Falle beobachtete Korrosion im Maße seiner Dichte erhöht.

Das Modell bekräftigt also — im Einklang mit den allgemeinen Ausführungen — daß der Wechselstrom die Geschwindigkeit der, durch Lokalelemente verursachten Korrosion beeinflussen kann.

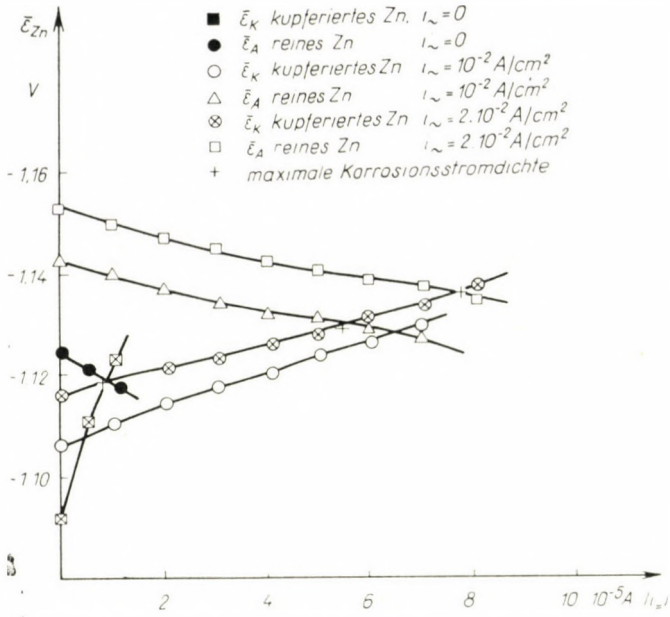


Abb. 13. Evans'sche Diagramme zur Untersuchung der Wirkung des Wechselstromes auf das Modell von Lokalelementen

c) *Wirkung der ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes auf die Korrosion des Zinks*

Es wurde früher bereits festgestellt [7], daß die ungleichmäßige Verteilung des Wechselstromes Potentialunterschiede an der Oberfläche des Zinks verursacht, und daß diese Potentialunterschiede eine Korrosion verursachen können.

Im Folgenden wird diese Erscheinung auch auf Grund der Polarisationskurven des Zinks untersucht. Hier können wir die Angaben für »reines Zn« der Abb. 13 verwenden. Die Intensität des Korrosionsstromes, der zwischen Zn-Oberflächen verschiedener Wechselstromdichte auftritt, läßt sich mittels der Evans'schen Diagramme [25] leicht bestimmen.

Diese Diagramme für 5%ige KCl-Lösungen bei Zimmertemperatur und 50° C sowie für 1,25%ige KCl-Lösungen bei Zimmertemperatur sind aus Abb. 14 ersichtlich. (Die Polarisationskurven für den letzten Fall sind auf Abb. 12 nicht dargestellt, wurden jedoch in ähnlicher Weise, wie die Angaben der Abb. 12 gemessen.) Wenn wir den Ohm'schen Widerstand der Korrosionsstromkreise vernachlässigen, ergeben die Schnittpunkte der einzelnen kathodischen (ε_K) und anodischen (ε_A) Polarisationskurven die entsprechenden, maximalen Korrosionsstromstärken. So läßt sich die Stärke des Korrosionsstromes zwischen den Zn-Elektroden von Einheitsoberfläche der Stromdichten $i_\sim = 10^{-2}$

A/cm² (kathodisch) und $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² (anodisch) in 5%iger KCl-Lösung bei Zimmertemperatur und bei 50° C sowie in 1,25%iger KCl-Lösung bei Zimmertemperatur, weiterhin die Korrosion der galvanischen Elemente, die aus Orten der Stromdichte $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² (kathodisch) und $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$

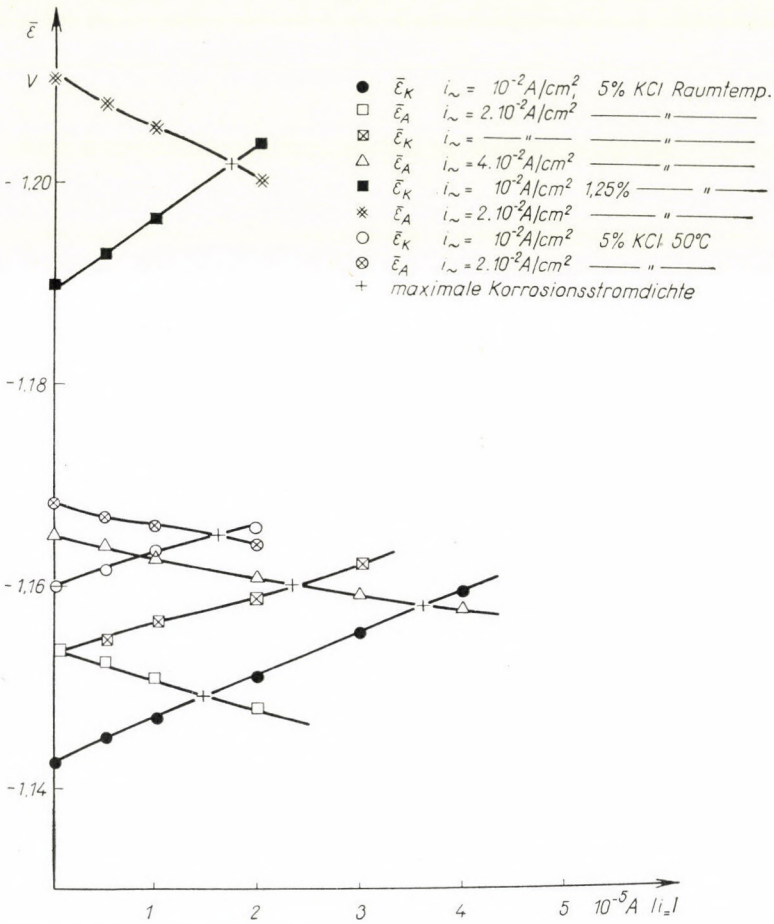


Abb. 14. Evans'sche Diagramme zur Feststellung der, durch die ungleichmäßige Verteilung des Wechselstromes verursachten Korrosion

A/cm² (anodisch) sowie $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm² (kathodisch) und $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm² (anodisch) in 5%iger KCl-Lösung bei Zimmertemperatur gebildet werden, aus der Abbildung ablesen. Es läßt sich feststellen, daß die Korrosion wegen der Wirkung des Wechselstromes auf die Polarisation unter sonst gleichen Umständen umso größer ist, je geringer die Konzentration der KCl-Lösung, je höher die Temperatur und je größer der Unterschied der Wechselstromdichte an den beiden Elektroden ist.

Aus den Evans'schen Diagrammen geht hervor, daß im Falle eines vernachlässigbaren Widerstandes des Korrosionsstromkreises die Flächenteile verschiedener Wechselstromdichte unter der Wirkung der zwischen ihnen verlaufenden Korrosionsströme praktisch das gleiche Potential aufweisen. Da zwischen den einzelnen Flächenteilen kein, durch Gleichstrom verursachter Spannungsabfall auftreten kann, ist das Potential der verschiedenen Wechselstromdichten ausgesetzten Flächenteile auch dann gleich, wenn durch das Metal

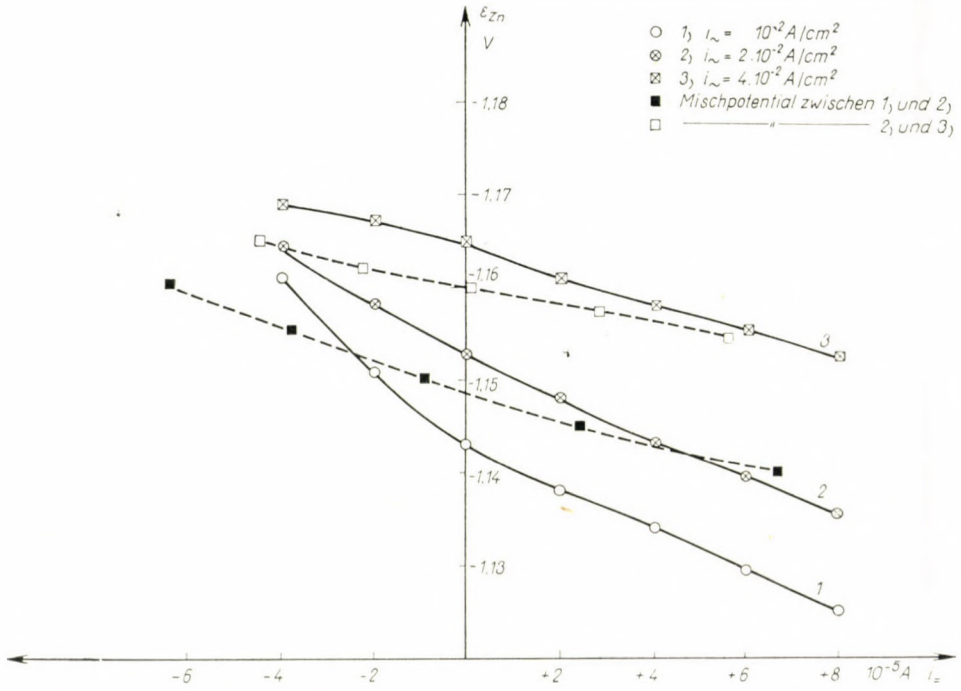


Abb. 15. Bestimmung der gemeinsamen Polarisationskurve von Oberflächenteilen mit wechselstrommäßig verschiedenen Stromdichten

Gleichstrom aus einer äußeren Quelle fließt. So können Polarisationskurven erhalten werden, die das gemeinsame Potential (»Mischpotential«) der verschiedenen Oberflächenteile als Funktion der Gleichstromintensität darstellen. Abb. 15 enthält die Polarisationskurven einer Zn-Elektrode bei Zimmertemperatur in 5%iger KCl-Lösung für die Fälle $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm², $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² und $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm². Aus diesen Angaben läßt sich die Polarisationskurve einer Zn-Elektrode der Oberfläche von 2 cm² konstruieren, an deren Oberfläche die Wechselstromdichte auf einer Hälfte $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm², auf der anderen $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² bzw. $i = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² und $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm² beträgt und der Ohm'sche Widerstand des Stromkreises zwischen den Ober-

flächenteilen vernachlässigbar ist. Die Konstruktion erfolgt derart, daß für die einzelnen Elektrodenpotentiale die entsprechenden $i_{=}$-Werte der gemessenen Polarisationskurve addiert werden. So erhält man also die Polarisationskurven der Elektrode mit ungleichmäßiger Wechselstromverteilung.

Aus Abb. 15 geht hervor, daß die ungleichmäßige Verteilung des Wechselstromes an polarisierten Elektroden auch die Verteilung des Gleichstromes ungleichmäßig macht, was in bezug auf die Hg-Kathode bereits früher [26] festgestellt wurde. So verteilt sich z. B. der Gleichstrom $i_{=} = 6 \cdot 10^{-5}$ über die Zn-Elektrode der Oberfläche von 2 cm², an deren einen Hälfte eine Wechsel-

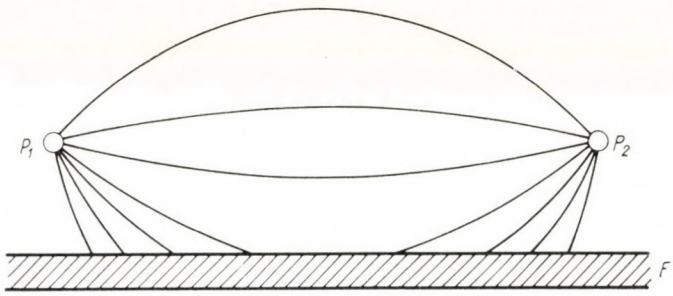


Abb. 16. Schema der Wirkung eines kriechenden Wechselstromes

stromdichte von $i_{\sim} = 10^{-2}$ A/cm², an der anderen Hälfte eine solche von $i_{\sim} = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² herrscht, derart, daß der Teil der Oberfläche mit geringerem $i_{\sim}$ eine Gleichstromdichte von $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ A/cm², der andere eine solche von $5{,}3 \cdot 10^{-5}$ A/cm² erhält. Desgleichen wird bei $i_{\sim} = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² und $i_{\sim} = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm² bei einem Gleichstrom von 10^{-5} A die Stromdichte an den beiden Oberflächenteilen $3{,}7 \cdot 10^{-5}$ A/cm² und $-2{,}7 \cdot 10^{-5}$ A/cm².

Die hier behandelten Fälle — bei denen der Ohm'sche Widerstand der galvanischen Elemente, die durch Oberflächenteile gebildet werden, deren Potential infolge der ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes verschieden sind, vernachlässigt wird — haben eine bloß theoretische Bedeutung, da die ungleichmäßige Verteilung des Wechselstromes praktisch im allgemeinen eine Folge des unterschiedlichen Widerstandes zwischen den Oberflächenteilen ist. Deshalb können die obigen Folgerungen nur qualitativ gelten.

Die ungleichmäßige Verteilung der Wechselstromdichte an der Zn-Oberfläche kann in der Elektrolytlösung oder im Boden auch eine Folge von einem, durch äußere Störungen verursachten kriechenden Wechselstrom sein, wie dies im Folgenden auch gesondert untersucht wird.

Die Verhältnisse im Falle eines Metalles, das kriechenden Wechselströmen ausgesetzt ist, werden schematisch auf Abb. 16 veranschaulicht. In der Nähe des Metalles F, das in einem Leiter zweiter Art untergebracht ist, tritt

zwischen den Punkten P_1 und P_2 ein kriechender Wechselstrom auf. Ein Teil des Stromes fließt durch das Medium, ein anderer durch das Metall. Die örtliche Dichte des Wechselstromes an F ist größer in der Nähe der Punkte P_1 und P_2, als an entfernteren Teilen der Oberfläche, demzufolge wirkt sich der Einfluß des Wechselstromes auf das Elektrodenpotential über der Metalloberfläche nicht gleichmäßig aus. So können infolge des kriechenden Wechselstromes zwischen verschiedenen Punkten der Oberfläche korrodierende Potentialunterschiede auftreten.

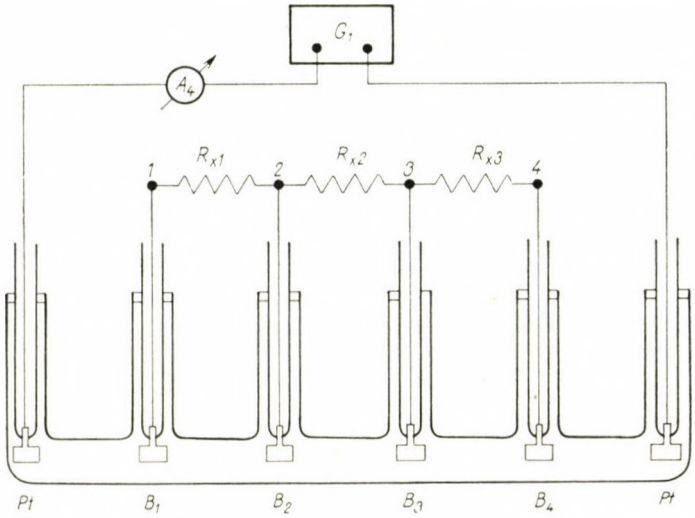


Abb. 17. Einrichtung zur Modellierung der Wirkung eines kriechenden Wechselstromes

Diese Verhältnisse wurden in der auf Abb. 17 dargestellten Art modelliert. Das korrodierende Metall wird durch die, im dargestellten Glasgefäß untergebrachten Zn-Elektroden B_1, B_2, B_3 und B_4 modelliert, die durch die Widerstände $R_{x1} = R_{x2} = R_{x3} = 10\ \Omega$ verbunden sind. $R_{x1} + R_{x2} + R_{x3}$ entsprechen dem Widerstand des Metalles F, und B_1, B_2, B_3 und B_4 entsprechen einzelnen ausgewählten Oberflächenstellen des Metalles F. Punkte P_1 und P_2 werden durch zwei Platinelektroden dargestellt, an die der Wechselstrom vom Tonfrequenzgenerator G_1 über das Milliampèremeter A_4 gelegt wird. Ein Teil des Wechselstromes fließt durch die, das Gefäß füllende, 5%ige KCl-Lösung, ein anderer durch die Zn-Elektroden und die Widerstände. Da die einzelnen Zn-Elektroden von den Wechselstrom liefernden Pt-Elektroden verschieden entfernt liegen, wird die Wechselstromdichte an den Zn-Elektroden nicht gleich sein. Die Intensität des Wechselstromes sowie des, für die Korrosion kennzeichnenden Gleichstromes, der durch die Zn-Elektroden, d. h. zwischen den Punkten 1 und 2, 2 und 3 sowie 3 und 4 fließt, läßt sich aus dem Spannungsabfall an den Widerständen R_{x1}, R_{x2} und R_{x3} berechnen. Die Gleichspan-

nungskomponente des Spannungsabfalles wurde an einem mit entsprechendem Siebkreis versehenen Gleichspannungs-Röhrenvoltmeter der Empfindlichkeit von 0,1 mV/Skt, die Wechselspannungskomponente an einem Wechselspannungs-Röhrenvoltmeter (Meßgenauigkeit 10 mV) gemessen (auf der Abbildung weggelassen). Ohne Wechselstrom war an den, die Zn-Elektroden verbindenden Widerständen kein Gleichspannungsabfall zu beobachten, d. h. die Elektrodenpotentiale waren praktisch identisch.

Ergebnisse der Messungen am Modell nach Abb. 17 sind in Tab. II enthalten. Hier wurde im Falle von Wechselströmen verschiedener Frequenz (f)

Tabelle II

Spannungsabfälle zwischen den einzelnen Zn-Elektroden und die hieraus berechneten Stromstärken

(Gemessen am Modell nach Abb. 17)

f Hz	$i_{\sim s}$ 10^{-2} A	$\overline{E}_{=1,2}$ 10^{-3} V	$i_{=1,2}$ 10^{-4} A	$E_{\sim 1,2}$ 10^{-1} V	$i_{\sim 1,2}$ 10^{-2} A	$\overline{E}_{=2,3}$ 10^{-3} V	$i_{=2,3}$ 10^{-4} A	$E_{\sim 2,3}$ 10^{-1} V	$i_{\sim 2,3}$ 10^{-2} A	$\overline{E}_{=3,4}$ 10^{-3} V	$i_{=3,4}$ 10^{-4} A	$E_{\sim 3,4}$ 10^{-1} A	$i_{\sim 3,4}$ 10^{-2} A
500	10,0	−2,0	−2,0	6,1	6,1	0	0	6,5	6,5	+2,0	+2,0	6,2	6,2
150	10,0	−2,5	−2,5	6,2	6,2	+0,1	+0,1	6,6	6,6	+2,6	+2,6	6,4	6,4
75	10,0	−3,3	−3,3	6,3	6,3	−0,1	−0,1	6,8	6,8	+3,5	+3,5	6,5	6,5
40	10,0	−3,8	−3,8	6,2	6,2	+0,1	+0,1	6,7	6,7	+3,9	+3,9	6,5	6,5
40	6,0	−3,1	−3,1	3,7	3,7	0	0	3,8	3,8	+3,0	+3,0	3,8	3,8
40	3,0	−1,7	−1,7	1,9	1,9	0	0	1,9	1,9	+1,7	+1,7	1,9	1,9

und Stromstärke ($i_{\sim s}$) die, zwischen den Punkten 1 und 2, 2 und 3, sowie 3 und 4 auftretende Gleichspannung ($\overline{E}_{=1,2}$, $\overline{E}_{=2,3}$ und $\overline{E}_{=3,4}$), die Wechselspannung ($E_{\sim 1,2}$, $E_{\sim 2,3}$ und $E_{\sim 3,4}$) sowie die hieraus berechnete Effektivstärke der Gleichströme ($i_{=1,2}$, $i_{=2,3}$ und $i_{=3,4}$) und Wechselströme ($i_{\sim 1,2}$, $i_{\sim 2,3}$ und $i_{\sim 3,4}$) angeführt. Das Vorzeichen bezieht sich jeweils auf die linke der beiden untersuchten Elektroden. Aus der Tabelle lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei konstantem f und $i_{\sim s}$ sind $E_{\sim 1,2} \cong E_{\sim 2,3} \cong E_{\sim 3,4}$ bzw. $i_{\sim 1,2} \cong$ $\cong i_{\sim 2,3} \cong i_{\sim 3,4}$, d. h. wegen der nahezu symmetrischen Anordnung der Zn-Elektroden tritt der Strom, der aus der Lösung in die Elektrode B_1 fließt, aus der Elektrode B_4 aus, während durch die Elektroden B_2 und B_3 praktisch kein Wechselstrom in den, durch die Widerstände gebildeten Nebenstromkreis gelangt. Dies bedeutet zugleich, daß die Stärke, des, durch die Elektroden B_1 und B_4 fließenden Wechselstromes gleich, und größer ist, als die, durch die Elektroden B_2 und B_3 fließende Stromstärke. (Wechselstrom fließt auch durch die Elektroden B_2 und B_3, jedoch tritt der Wechselstrom, der aus der Elektrolytlösung in die Elektrode eindringt auf der anderen Seite der Elektrode wieder in den Elektrolyt aus, so daß der Nebenstromkreis durch B_2 und B_3 keinen Strom erhält.)

2. Wie ersichtlich (Abb. 12) verschiebt sich im Falle von $i_{=} = 0$ das Potential der Zn-Elektrode umso mehr in negativer Richtung, je größer die Intensität des Wechselstromes ist, der durch die Elektrode fließt. Daher stimmt das Potential der Elektroden B_1 und B_4 während der Messung praktisch überein, wobei dieses Potential negativer ist, als jenes der Elektroden B_2 und B_3. Hieraus folgt für den Fall (f) und $i_{\sim s}$ konstant:

$$\left|\overline{E}_{=1,2}\right| \cong \left|\overline{E}_{=3,4}\right| \quad \text{und} \quad \left|i_{=1,2}\right| \cong \left|i_{=3,4}\right|$$

sowie

$$\overline{E}_{=2,3} \cong 0 \quad \text{und} \quad i_{=2,3} \cong 0 .$$

3. Im Falle von konstantem $i_{\sim s}$ werden die Korrosionsstromstärken ($\left|i_{=1,2}\right|$ und $\left|i_{=3,4}\right|$) unter Einwirkung von Wechselströmen verschiedener Frequenz umso größer, je geringer f ist. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die, durch den Wechselstrom verursachte Potentialänderung mit abnehmendem f ansteigt.

4. Im Falle von konstantem f wird $\left|i_{=1,2}\right|$ und $\left|i_{=3,4}\right|$ umso größer, je größer $i_{\sim s}$ ist, weil eine Vergrößerung der Wechselstromstärke die, durch den Wechselstrom hervorgerufene Potentialänderung steigert.

Die beschriebenen Versuche liefern einen neuerlichen Beweis der Korrosionswirkung der ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes.

III. Laboratoriumsversuche über die Korrosion des Zinks unter der Einwirkung von Wechselstrom

Nach den mitgeteilten Modellversuchen wurden auch einige Laboratoriumsmessungen zur Untersuchung der Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion des Zinks sowie der Makroelemente Pt—Zn und Stahl-Zn ausgeführt.

Zu den Messungen wurde die Apparatur nach Abb. 18 verwendet. Der Wechselstrom der Frequenz von 50 Hz wurde vom Toroidtransformator T, der an das Lichtnetz von 220 V geschaltet war, über das Gerät A_5, (zur Messung der Stromstärke), durch die Graphitelektroden U in die Kunststoffwannen N geleitet, die die Korrosionsproben enthielten. (Auf der Abbildung sind nur zwei Wannen angedeutet.) Die Grundfläche der Kunststoffwannen betrug $18{,}5 \times 7$ cm, das Flüssigkeitsniveau 2 cm. Der Ersatz des Wassers, das aus den Lösungen, die durch den Wechselstrom stark erwärmt wurden, während der mehrstündigen Versuche verdampfte, wurde in der, auf Abb. 19 angedeuteten Art bewerkstelligt: bei Senkung des Lösungsniveaus tritt in das, mit destilliertem Wasser gefüllte Gefäß J solange Luft ein, bis das Ende des Glasrohres L wegen des in die Wanne fließenden Wassers wieder unter das Lösungsniveau

gerät und der Luftdruck den weiteren Auslauf des Wassers unterbindet. Dieserart wurde das Lösungsniveau auf 1 mm genau konstant gehalten. Auf die Korrosionsproben wurden in jedem Versuch an der gleichen Stelle je zwei

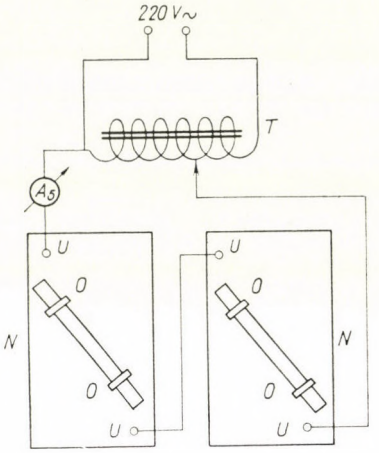


Abb. 18. Schema des Labormeßgerätes für Korrosion

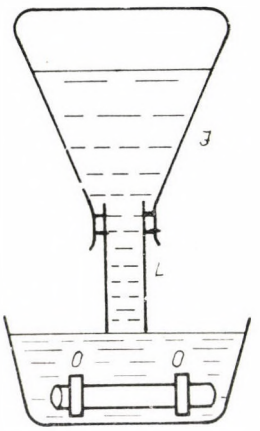


Abb. 19. Ersatz des Wassers, das während der Korrosionsmessungen verdunstet

Gummiringe O gezogen, die verhinderten, daß die Proben den Boden des Gefässes berühren. Die Proben wurden in den Wannen diagonal untergebracht (Abb. 18), der Abstand der Graphitelektroden von den Proben betrug in jedem Fall 1 cm.

Während der Korrosionsversuche wurde Zn-Blech der Stärke 0,5 mm verwendet, dessen Zusammensetzung mit dem, bei den Modellversuchen ver-

wendeten identisch war. Die Wirkung des Wechselstromes wurde an Platten der Abmessungen $15 \times 1{,}5$ cm untersucht. Bei der Untersuchung des Makroelementes Pt—Zn wurde Platinblech der Stärke 0,2 mm und der Abmessungen $5{,}2 \times 3{,}7$ cm und Zn-Blech der Abmessungen $5{,}4 \times 3{,}7$ cm verwendet. Die Platten wurden zu Zylindern gebogen und die Zylinder nach Abb. 20 an einem Ende ineinandergeschoben, wobei der gute Kontakt an der Berührungsstelle durch einen fest anliegenden Gummiring gesichert wurde. Das Makroelement

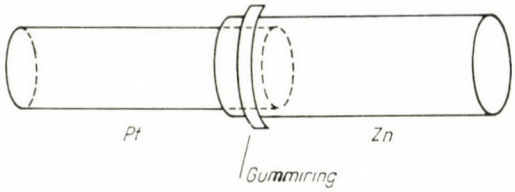


Abb. 20. Schema des Pt—Zn-Makroelementes, welches in den laboratoriumsmäßigen Versuchen verwendet wurde

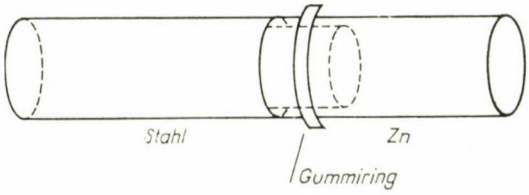


Abb. 21. Schema des Stahl—Zn-Makroelementes, das in den laboratoriumsmässigen Versuchen verwendet wurde

Stahl-Zn wurde in der, auf Abb. 21 angegebenen Art aus einem Stahlrohr der Länge 6,1 cm, Durchmesser 1,2 cm und aus einer Zn-Platte von $5{,}4 \times 3{,}7$ cm gebildet; das Stahlrohr wurde über eine Länge von 1 cm verjüngt, die zum Zylinder gebogene Zn-Platte über diese Verjüngung gezogen und mit einem Gummiring befestigt. In den beiden letzteren Fällen wurde der Kontakt zwischen den beiden Metallen vor jedem Versuch mittels eines Ohmmeters geprüft.

Vor den Messungen wurde das Zn und der Stahl nacheinander mit Schleifpapier der Feinheit 220 und 400 gereinigt, hierauf die Metalle durch Waschen in Akohol und Äther entfettet und nach dem Waschen die Proben nicht mehr mit der Hand berührt.

Die Korrosion des Zinks bestimmte man auf Grund der Gewichtsabnahme; hierzu wurde das Gewicht des Metalles vor und nach der Korrosionsmessung in trockenem Zustand mittels einer analytischen Waage festgestellt. Vor der Gewichtsmessung nach der Korrosion wurden die Korrosionsprodukte durch 10 minutige Spülung in Ammonacetatlösung, die auf $p_H = 5$ eingestellt war, von der Oberfläche entfernt.

Die Ammonacetatlösung entfernte lediglich die Korrosionsprodukte, löste das eigentliche Metall jedoch nicht. Hiervon überzeugten wir uns durch Behandlung nichtkorrodierten Zinkes mit der Lösung, wobei keine nennenswerte Gewichtsänderung zu beobachten war.

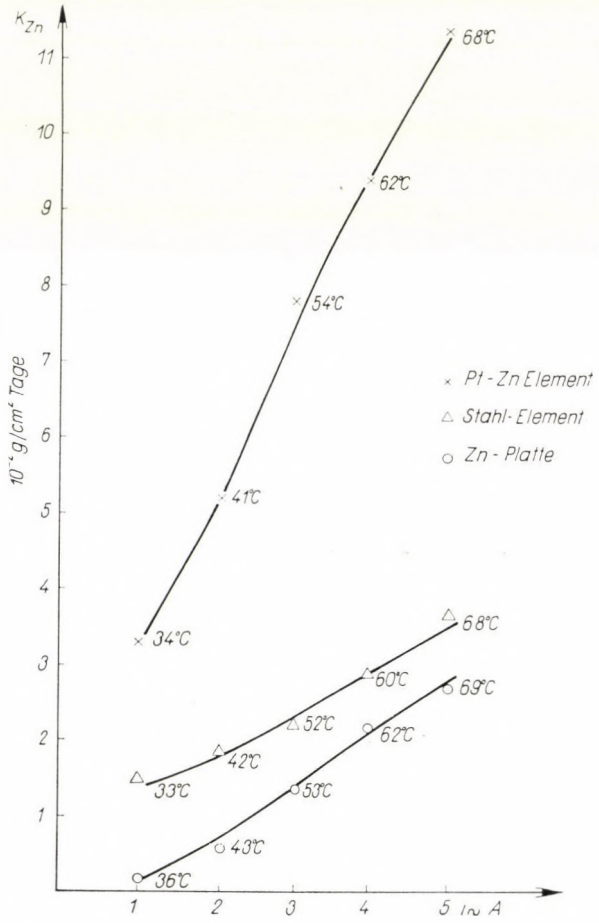


Abb. 22. Einfluß der Intensität des Wechselstromes auf die Korrosion des Zinks

Zur Sicherung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden sämtliche Umstände (Abmessungen und Anordnung der Proben, Geometrie der Untersuchungsgefäße, Vorbehandlung usw.) gleich gehalten. Die mitgeteilten Ergebnisse sind Mittelwerte aus 4 Messungen.

Der Einfluß der Intensität des, durch die Versuchsgefäße fließenden Wechselstromes auf die Korrosion des Zinks (K_{Zn}) ist auf Abb. 22 dargestellt. Die Proben tauchten in 5%ige KCl-Lösung, die Dauer der Versuche betrug

8 Stunden. Während der Versuche wurde halbstündlich die Temperatur der Elektrolytlösung gemessen, die in Abhängigkeit von der Stromstärke anstieg. Die Erfahrung zeigte, daß die Temperatur nach etwa einer halben Stunde bis auf $\pm 2°$ C konstant bleibt, d. h. daß die, durch den Strom erzeugte Wärmemenge dem Wärmeverlust des Systems gleich wird. Auf Abb. 22 ist neben den einzelnen Meßpunkten auch der Mittelwert der halbstündlichen Temperaturmessungen aufgetragen. Wie ersichtlich, wächst K_{Zn} mit der Stromstärke, es läßt sich aber aus den Messungen nicht feststellen, ob die Erhöhung der Korrosion von der Steigerung der $i_\sim$ oder dem Temperaturanstieg herrührt. (Nach den vorangegangenen Abschnitten dieser Mitteilung verursacht die

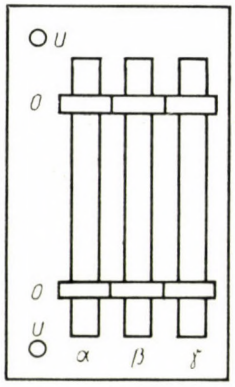


Abb. 23. Schema der gleichzeitigen Anordnung mehrerer Korrosionsproben

Erhöhung der Stärke des Wechselstromes bei gegebener Temperatur und die Erhöhung der Temperatur bei gegebenem $i_\sim$ gleichweise eine Erhöhung der Korrosion im Falle von Makroelementen oder einer ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes an der Zn-Oberfläche.)

Wir bemühten uns, diese Schwierigkeit durch die, auf Abb. 23 dargestellte Einrichtung zu beheben. Hier wurden im Gefäß zwei bzw. drei Proben untergebracht (im dargestellten Falle drei Proben, α, β, und γ) die in verschiedenen Abständen von den Graphitelektroden U lagen und deren gegenseitige Berührung durch die Gummiringe O verhindert wurde. Es läßt sich durch eine einfache Überlegung einsehen, daß infolge der Widerstandsverhältnisse $i_{\sim\alpha} > i_{\sim\beta} > i_{\sim\gamma}$, wo $i_{\sim\alpha}$, $i_{\sim\beta}$ und $i_{\sim\gamma}$ die Intensitäten der, durch die Proben α, β und γ fließenden Wechselströme sind. Demgegenüber war die Temperatur im ganzen Gefäß praktisch gleich. Die Korrosion ($K_{Zn\alpha}$, $K_{Zn\beta}$ und $K_{Zn\gamma}$) die in der Anordnung nach Abb. 23 gemessen wurde, war in den einzelnen Untersuchungen in 5%iger KCl-Lösung folgende:

1. Einfluß des Wechselstromes auf die Korrosion der Zn-Platte:

$$K_{Zn\alpha} = 8{,}02 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$$

$$K_{Zn\beta} = 2{,}33 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$$

$$K_{Zn\gamma} = 1{,}16 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$$

(Dauer des Versuches 8 Stdd., $i_\sim = 3$ A.)

2. Einfluß des Wechselstromes auf die Korrosion des Makroelementes Pt—Zn:

$$K_{Zn\alpha} = 8{,}93 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$$

$$K_{Zn\beta} = 2{,}67 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$$

(Dauer des Versuches 8 Stdd., $i_\sim = 5$ A.)

3. Einfluß des Wechselstromes auf die Korrosion des Makroelementes Stahl-Zn:

$$K_{Zn\alpha} = 2{,}24 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$$

$$K_{Zn\beta} = 0{,}523 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$$

(Dauer des Versuches 8 Stdd., $i_\sim = 5$ A)

Die laboratoriumsmäßigen Korrosionsversuche, die nach dem Schema der Abb. 23 ausgeführt wurden, zeigten also, den Modellversuchen ähnlich qualitativ, daß die Steigerung der Wechselstromintensität eine Korrosionserhöhung verursacht, so daß die, auf Abb. 22 dargestellte Erscheinung mindestens zum Teil von der Steigerung des $i_\sim$ herrührt.

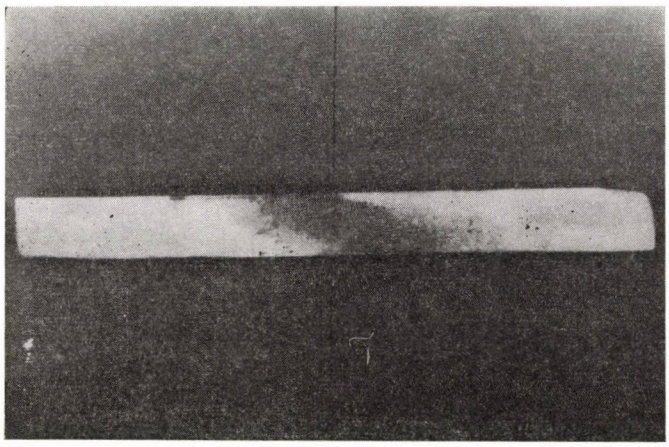


Abb. 24. Korrosion einer Zn-Platte unter dem Einfluß des Wechselstromes

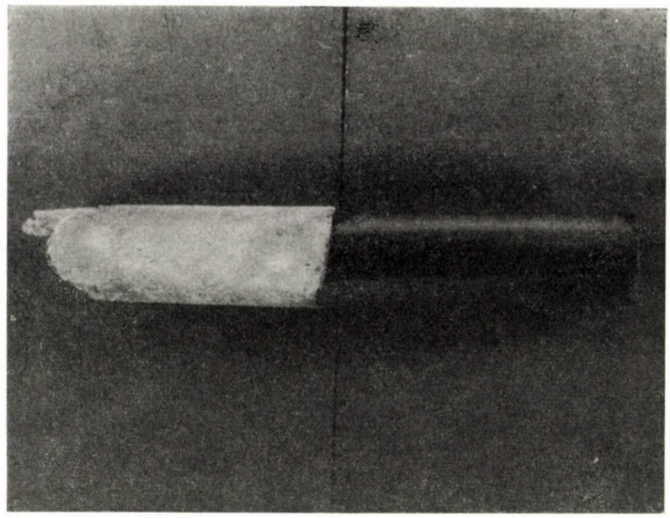


Abb. 25. Korrosion des Zinks im Pt—Zn-Makroelement unter dem Einfluß des Wechselstromes

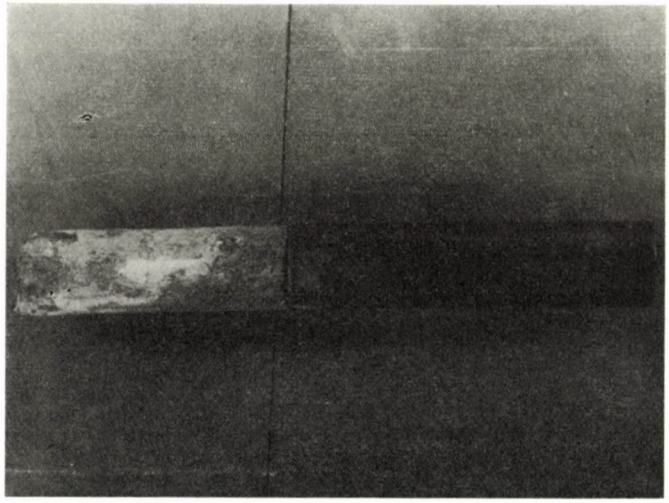


Abb. 26. Korrosion des Zinks im Stahl—Zn-Makroelement unter dem Einfluß des Wechselstromes

Die Korrosionswerte der Abb. 22 sind natürlich Durchschnittswerte entlang der gesamten Zn-Oberfläche. Am stärksten ist die Korrosion an den Teilen des Metalles, die nahe den Graphitelektroden liegen (am Ende der Metallproben), da die Dichte des, durch das Zn fließenden Wechselstromes infolge der Widerstandsverhältnisse hier am größten ist. Dies ist aus Abb. 24, 25 und 26

gut ersichtlich, die Photographien der Zn-Platten, Pt—Zn und Stahl-Zn Makroelemente darstellen, welche der Wirkung von Wechselstrom ausgesetzt waren. Um die Proben anschaulicher zu gestalten, wurde die Dauer der Korrosion auf 24 Stdd. erhöht ($i_{\sim} = 5$ A).

Die Korrosion ist eine Folge der eingangs behandelten Faktoren. Diese Faktoren können gleichzeitig auftreten, bzw. sich gegenseitig beeinflussen; sie

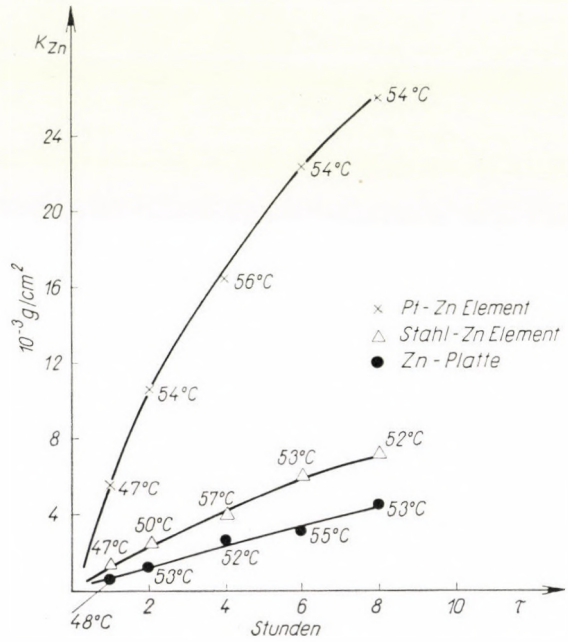


Abb. 27. Zeitliche Änderung der Korrosion, die unter dem Einfluß des Wechselstromes auftritt

lassen sich jedoch auf Grund der gegenwärtigen Messungen nicht auseinanderhalten.

Der zeitliche Verlauf der Korrosion in den drei untersuchten Fällen, in 5%iger KCl-Lösung unter der Einwirkung von $i_{\sim} = 3$ A ist auf Abb. 27 wiedergegeben. Wie ersichtlich, schreitet die Korrosion mit der Zeit (τ) fort, ein merkliches Abflachen der Kurven, d. h. die Bildung einer Schutzschicht ist nicht zu beobachten. Der Mittelwert der Temperatur wurde bei den einzelnen Meßpunkten auch hier angegeben. Diese Mittelwerte liegen bei kleinen Werten von τ noch unterhalb des Durchschnittes, weil der, während der etwa halbstündigen Erwärmungszeit gemessene, niedrigere Wert in den Mittelwert mit einem größeren Gewicht eingeht.

Es wurde schließlich die Wirkung der Konzentration (c) der KCl-Lösung auf die Korrosion untersucht. Die Ergebnisse bezüglich der Wirkung der

ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes auf die Korrosion der Zn-Platte sind auf Abb. 28 (τ = 8 Stdd., $i_\sim$ = 1 A), des Makroelementes Pt—Zn auf Abb. 29 (τ = 8 Stdd., $i_\sim$ = 3 A) und des Makroelementes Stahl-Zn auf Abb. 30 (τ = 8 Stdd., $i_\sim$ = 1 A) dargestellt.

Untersuchen wir vorerst die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Es läßt sich feststellen, daß bei zunehmendem c, K_{Zn} im Falle

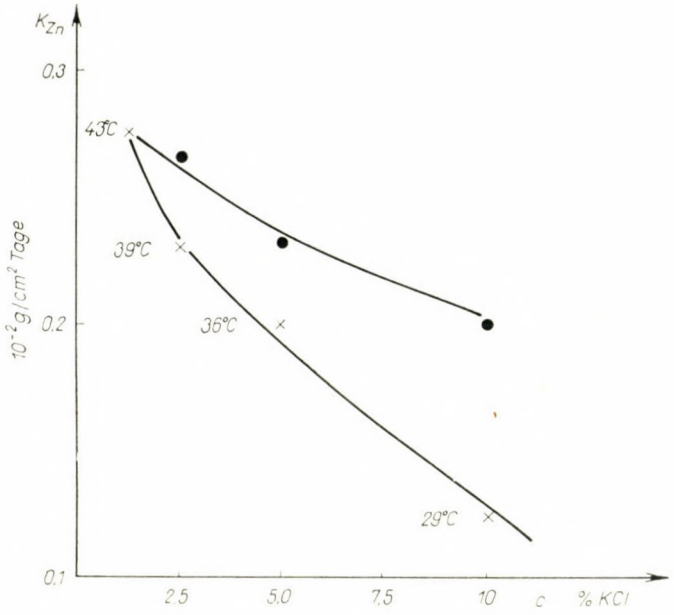


Abb. 28. Korrosion der Zn-Platte unter dem Einfluß des Wechselstromes als Funktion der Lösungskonzentration

der Makroelemente Pt—Zn und Stahl-Zn zunimmt, im Falle der ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes an der Zn-Oberfläche abnimmt. Die angegebenen Temperaturen nehmen jedoch bei steigendem c durchwegs ab, da bei höheren Konzentrationen die, durch den Strom erzeugte Wärmemenge dem geringeren Widerstand der Lösung entsprechend abnimmt.

Auf den Abbildungen wurden auch jene Punkte angedeutet, die einer konstanten Temperatur entsprechen. Diese Messungen wurden im Thermostat mit einer Temperaturschwankung von $\pm 2°$ C ausgeführt, der auf die jeweils höchste Temperatur eingestellt war, die in einer Versuchsreihe vorkam (die dem geringsten c entsprechende Temperatur). Hier ergeben sich bezüglich K_{Zn} die gleichen Schlüsse, wie vorher, jedoch liegt die Kurve für konstante Temperatur oberhalb jener für veränderliche Temperatur.

Aus den Ergebnissen läßt sich demnach folgendes feststellen: im Falle der Makroelemente wächst K_{Zn} bei konstanter Temperatur mit c, nimmt hingegen

bei der ungleichmäßigen Verteilung des Wechselstromes entlang der Oberfläche der Zn-Platte ab. Bei sämtlichen Untersuchungen nimmt die Korrosion bei konstanter Konzentration der Lösung mit steigender Temperatur zu. Diese

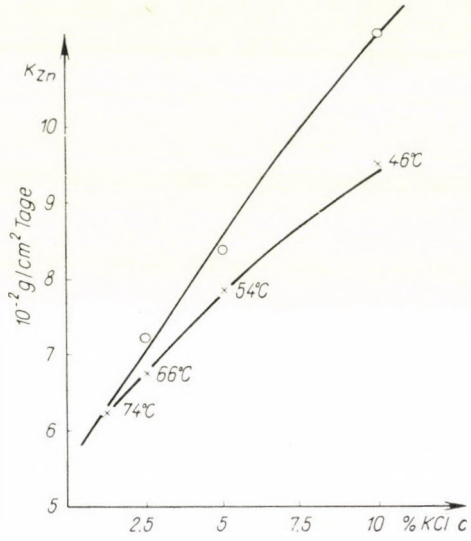


Abb. 29. Korrosion des Zinks im Pt—Zn-Element unter dem Einfluß des Wechselstromes als Funktion der Lösungskonzentration

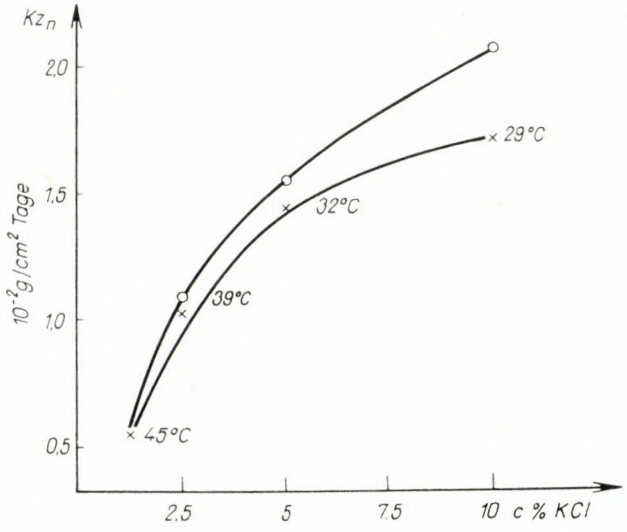


Abb. 30. Korrosion des Zinks im Stahl—Zn-Element unter dem Einfluß des Wechselstromes als Funktion der Lösungskonzentration

Folgerungen stehen mit den Untersuchungen und den Überlegungen des vorangegangenen Teiles der Mitteilung im Einklang.

Im Verlauf der Messungen bei konstanter Temperatur wurden auch Untersuchungen ohne Wechselstrom in 10%iger KCl-Lösung angestellt. Die erhaltenen Ergebnisse waren folgende:

1. Korrosion der Zn-Platte

$$K_{Zn} = 0{,}92 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$$

2. Makroelement Pt—Zn

$$K_{Zn} = 8{,}50 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$$

3. Makroelement Stahl-Zn

$$K_{Zn} = 4{,}75 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ Tag}$$

Durch Vergleich dieser Angaben mit den Werten der Abb. 28, 29 und 30 für konstante Temperatur bei $c = 10\%$ KCl erhalten wir einen neuerlichen Beweis der korrosionsfördernden Wirkung des Wechselstromes.

Es erhebt sich noch die Frage, ob bei verschiedenen Konzentrationen trotz gleicher $i_{\sim}$, die Intensität des, durch die Metalle fließenden Wechselstro-

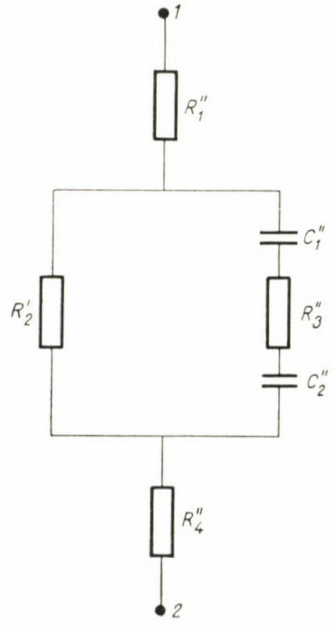


Abb. 31. Ersatzschaltung des Versuchsgerätes für Korrosion

mes nicht dadurch geändert wird, daß der konzentrationsabhängige Widerstand der Lösung das Verhältnis der Stromstärken, die durch die Lösung und das Metall fließen, abändert. Diesbezüglich wurden die folgenden Untersuchungen angestellt:

Die Ersatzschaltung der Einrichtung für Korrosionsuntersuchungen wird in grober Näherung durch die Anordnung nach Abb. 31 wiedergegeben. Die Punkte 1 und 2 bedeuten zwei Pt-Nadel-Meßelektroden in der Untersuchungswanne, zwischen denen die Wechselspannung mittels eines Wechselspannungs-Röhrenvoltmeters gemessen wird. Die Widerstände R_1'' und R_4'' repräsentieren

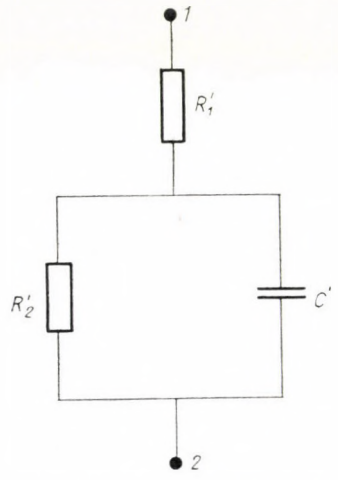


Abb. 32. Vereinfachte Ersatzschaltung des Versuchsgerätes für Korrosion

den Widerstand jener Flüssigkeitsschichten, die sich zwischen den Meßelektroden und den beiden Enden der Metallprobe befinden. Der Strom, der zwischen den Punkten 1 und 2 fließt, verzweigt nach Durchlaufen der beiden Widerstände; ein Teil fließt weiterhin durch die Lösung, die hier durch Widerstand R_2' ersetzt ist, der andere Teil fließt durch die Metallprobe, deren Polarisationskapazität durch die Kondensatoren C_1'' und C_2'' und deren Ohm'scher Widerstand durch den Widerstand R_3'' vertreten sind. Wenn wir den Widerstand R_3'' wegen der großen Leitfähigkeit der Metalle vernachlässigen, können wir die Schaltung nach Abb. 32 vereinfachen, wo R_1' die Resultierende aus R_1'' und R_4'' sowie C' jene aus C_1'' und C_2'' ist.

Zur Bestimmung der Intensität des, durch die Metallprobe fließenden Wechselstromes wurde aus der Intensität des Wechselstromes, der durch die Zelle fließt, sowie aus der Wechselspannung, die zwischen den Punkten 1 und 2 auftritt, einerseits der Widerstand R der Zelle in Abwesenheit der Metallprobe, anderseits der Absolutwert der Impedanz $|Z|$ in Anwesenheit der

Metallprobe bestimmt. In Abwesenheit der Korrosionsprobe ist offensichtlich der Widerstand

$$R = R_1' + R_2'.$$

Alsdann läßt sich die Impedanz der Zelle in Gegenwart des Metalles unter Verwendung der komplexen Darstellung folgendermaßen ausdrücken:

$$Z = R_1' + \frac{R_2' \dfrac{1}{j\omega C'}}{R_2' + \dfrac{1}{j\omega C'}} = R_1' + \frac{R_2'}{R_2' j\omega C' + 1} = R_1' + \frac{R_2'(1 - j\omega R_2' C')}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2} =$$

$$= \left(R_1' + \frac{R_2'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}\right) - j \frac{\omega R_2'^2 C'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}$$

wo $j = \sqrt{-1}$ und ω die Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$) ist.

Hieraus ist der Absolutwert der Impedanz:

$$|Z| = \sqrt{\left(R_1' + \frac{R_2'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega R_2'^2 C'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}\right)^2}.$$

Das Verhältnis des Widerstandes zur Impedanz ist

$$\frac{R}{|Z|} = \frac{R_1' + R_2'}{\sqrt{\left(R_1' + \dfrac{R_2'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}\right)^2 + \left(\dfrac{\omega R_2'^2 C'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}\right)^2}}.$$

Die, in KCl-Lösungen verschiedener Konzentration und mit Wechselstrom verschiedener Frequenz und der Stärke 10^{-1} A gemessenen Werte von R und $|Z|$ sowie deren Verhältnis sind in Tab. III enthalten. Es läßt sich feststellen, daß $\frac{R}{|Z|}$ in jeder einzelnen Versuchsreihe in erster Näherung unabhängig von der Frequenz und von der Konzentration der Lösung ist. Da R_1' und R_2' außer den, innerhalb der einzelnen Versuchsreihen konstanten geometrischen Verhältnissen, von der spezifischen Leitfähigkeit, d. h. der Konzentration der Lösungen abhängen, wird laut der abgeleiteten Gleichung $\frac{R}{|Z|}$ nur dann von der Konzentration und der Frequenz unabhängig sein, wenn der Wert der Ausdrücke

$$\frac{R_2'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2} \quad \text{und} \quad \frac{\omega R_2'^2 C'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}$$

Tabelle III

Widerstands- und Impedanzwerte der Zelle für Korrosionsmessungen

Versuchsreihe	f Hz	Konzentration der Lösung % KCl	R Ω	$\lvert Z \rvert$ Ω	$\frac{R}{\lvert Z \rvert}$
Korrosion der Zn-Platte	50	1,25	64,1	14,7	4,37
	500	1,25	64,0	14,4	4,45
	50	2,5	33,2	7,8	4,25
	50	5	16,6	3,9	4,27
	50	10	8,8	2,1	4,18
	500	10	8,8	2,2	4,40
Korrosion des Pt—Zn-Makroelementes	50	1,25	36,9	15,2	2,42
	500	1,25	37,0	14,9	2,49
	50	2,5	19,0	8,0	2,37
	50	5	9,6	4,1	2,33
	50	10	5,0	2,1	2,38
	500	10	4,9	2,0	2,45
Korrosion des Stahl—Zn-Makroelementes	50	1,25	47,3	12,8	3,70
	500	1,25	47,1	12,7	3,71
	50	2,5	23,3	6,6	3,52
	50	5	12,2	3,3	3,71
	50	10	6,4	1,7	3,78
	500	10	6,4	1,6	4,00

im Nenner neben R_1' vernachlässigt werden kann. Derart wird

$$\frac{R}{|Z|} = \frac{R_1' + R_2'}{R_1'}$$

Dieser Ausdruck ist tatsächlich unabhängig von der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung und sein Wert wird lediglich durch die geometrischen Verhältnisse bestimmt. Demzufolge ist $|Z| = R_1'$, d. h. die Metallprobe schließt den Widerstand R_2' in Hinblick auf den Wechselstrom praktisch kurz; mit anderen Worten fließt, unabhängig von der Konzentration der Lösung, nahezu der gesamte Wechselstrom durch die Metallprobe. Demnach beeinflußt die Konzentrationsänderung im Falle der in den Abb. 28, 29 und 30 mitgeteilten Meßergebnisse das Ausmaß der Korrosion nicht dadurch, daß sie die Intensität des, durch die Proben fließenden Wechselstromes ändert, sondern dadurch, daß einerseits die Polarisationskurven der Metalle und die Wirkung des Wechselstromes auf das Elektrodenpotential, anderseits der Widerstand der Stromkreise der Korrosionselemente von c abhängt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es kann auf Grund theoretischer Überlegungen festgestellt werden, daß sich die Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion der Metalle durch den Einfluß erklären läßt, den er auf die Polarisationskurven ausübt, die für die Geschwindigkeit der, an der Metalloberfläche verlaufenden Elektrodenvorgänge kennzeichnend sind. Der Wechselstrom beeinflußt die Korrosion an der homogenen Oberfläche sowie die, durch Lokalelemente und Makroelemente

verursachte Korrosion und kann darüber hinaus die Korrosion auch durch seine ungleichmäßige Verteilung erhöhen.

Laut Modellversuchen über die korrodierende Wirkung des Wechselstromes auf galvanische Elemente aus Pt—Zn- und Stahl-Zn-Elektroden steigert der Wechselstrom die Korrosion der Zn-Anoden umso mehr, je größer seine Intensität, je geringer seine Frequenz und je größer der Bruchteil des Wechselstromes ist, der durch die Kathode der Elemente fließt.

Der Wechselstrom erhöht die Korrosion dadurch, daß er die Polarisation der Elektroden herabsetzt. Der Grund für die Polarisationsverminderung liegt darin, daß die, durch den Wechselstrom verursachten, periodischen Potentialschwankungen das Zeitmittel des Elektrodenpotentials verschieben. Polarisationsmessungen bekräftigen obige Folgerung.

Modellversuche an Zn, das Lokalelemente enthielt, erwiesen, daß der Einfluß des Wechselstromes auf die Wirkungsweise der Lokalelemente ebenfalls durch die Wirkung zustandekommt, welche der Wechselstrom auf das Elektrodenpotential der Pole der Elemente ausübt.

Die ungleichmäßige Verteilung des Wechselstromes entlang der Zn-Oberfläche verursacht unseren Versuchen nach deshalb eine Korrosionswirkung, weil der Wechselstrom verschiedener Dichte das Elektrodenpotential an verschiedenen Stellen der Oberfläche in abweichendem Maße verändert, wodurch Potentialunterschiede auftreten. Die herrschenden Verhältnisse wurden auch in Modellversuchen mit Kriechströmen untersucht.

Es wurden Laboratoriumsversuche zur Feststellung der Wirkung ausgeführt, die der Wechselstrom auf Zn-Platten sowie Pt—Zn- und Stahl-Zn-Makroelemente ausübt. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den Schlüssen überein, die aus den vorangegangenen Modellversuchen gezogen wurden.

LITERATUR

1. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Vajasdy, I., Horányi, Gy.: Magyar Kém. Folyóirat **67,** 244 (1961); Acta Chim. Hung. **30,** 29 (1962).
2. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Vajasdy, I.: Magyar Kém. Folyóirat **68,** 195 (1962); Acta Chim. Hung. **37,** 65 (1963).
3. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Horányi, Gy., Vajasdy, I.: Magyar Kém. Folyóirat, **68,** 373 (1963); Acta Chim. Hung. **37,** 251 (1963).
4. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Szegedi, R., Vajasdy, I.: Magyar Kém. Folyóirat **67,** 512 (1961); Acta Chim. Hung. **34,** 301 (1962).
5. Erdey-Grúz, T., Dévay, J.,Szegedi, R.: Magyar Kém. Folyóirat **67,** 444 (1961); Act a Chim. Hung. **37,** 405 (1963).
6. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Szegedi, R.: Magyar Kém. Folyóirat, **68,** 190 (1962); Acta Chim. Hung. **37,** 65 (1963).
7. Erd ey-Grúz, T., Dévay, J., Szegedi, R.: Magyar Kém. Folyóirat, **67,** 535 (1961); Acta Chim. Hung. **35,** 29 (1963).
8. Hayden, J. L. R.: A. I. E. E. Transactions **26,** 1 (1907).
9. McCollum, B., Ahlborn, G. H.: Bureau of Standards Technologic Papers, No. 72., 1916.
10. Shepard, E. R.: Trans.Amer. Electrochem. Soc. **39,** 123 (1921).
11. Miller, K. W.: Report of Underground Systems Comitee, 1926—1927.
12. Searing, H. R., Kirke, W. B.: Electrical World **92,** 231 (1928).
13. Sherer, C. M., Grandbois, K. J.: A. I. E. E. Transactions **64,** 26 (1945).
14. Shipley, J. W.: Canadian J. of Research **1,** 305 (1929).
15. Bentley, R., Prentice, T. R.: J. Appl. Chem. **7,** 619 (1957).
16. Fuchs, W., Steinrath, H., Ternes, H.: Das Gas- und Wasserfach **99,** 26 (1958).
17. Bellassai, S. J.: Corrosion **12,** 17 (1956).
18. Daratt, J. P.: Gas **30,** 124 (1954).
19. Woodward, W. S.: Corrosion **12,** 17 (1956).
20. Shipley, J. W., Rogers, M. J.: Canadian J. of Research **17***B*, 147 (1939).
21. Amy, L., Mounios, C.: Rev. Gen. Elec. **66,** 187 (1957).
22. Bruckner, W. H., Jansson, O. G.: Corrosion **15,** 67 (1959).
23. Kulman, F. E.: Corrosion **17,** 34 (1961).
24. Gellings, P. J.: Electrochimica Acta **7,** 19 (1962).
25. Akimov, G. D.: Theorie und Untersuchungsmethoden der Metallkorrosion. (Nehézipari Könyvkiadó, Budapest) 1951, (ungarische Übersetzung);
Evans, U. R.: The corrosion and oxidation of metals. (Edward Arnold Ltd.) 1960.
36. Erdey-Grúz, T., Dévay, J., Szegedi, R.: Magyar Kém. Folyóirat, **67,** 384 (1961).; Acta Chim. Hung. **37,** 405 (1963).

Effect of Sinusoidal Current on Electrode Processes, XV.

Effect of Alternating Current on the Corrosion of Zinc

T. ERDEY-GRÚZ, J. DÉVAY, R. SZEGEDI and A. GÁLDI

Summary. On the basis of theoretical considerations it is possible to prove that the corrosive effect of alternating current on metals can be explained by its influence on the polarisation curves which characterise the rate of electrode processes taking place on the surface of metals. The corrosion process progressing on the homogenous surface of metals is affected by alternating current, similarly to the corrosion due to local elements and macroelements. Besides, also the non-uniform distribution of the current may increase the corrosive action.

In galvanic elements consisting of Pt—Zn and steel-Zn electrodes, model experiments were carried out concerning the corrosive action of alternating current. It was found that the corrosion of zinc anodes was increased by alternating current to the greater extents, the higher was the intensity of the alternating current, the lower was its frequency, and the greater portions of it passed the cathode of the elements.

Corrosion is promoted by alternating current in that the polarisation of the electrodes is decreased. This decrease of polarisation is due to the fact that the mean values in time of the electrode potential are shifted by the periodical fluctuations of potential which take place on the effect of alternating current. These conclusions were supported by polarisation measurements.

Model experiments on zinc which contained local elements proved that the effect of alternating current on the activity of local elements is also in this case due to its influence on the electrode potentials of the poles of the elements.

According to the conducted experiments, a nonuniform distribution of alternating current on a zinc surface provokes a corrosive action because the electrode potentials on the various points of the metal surface are altered by the alternating current of different intensity to various extents, and this leads to potential differences. The conditions were studied also by model experiments referring to leakage currents.

Laboratory corrosion investigations were conducted to determine the effect of alternating current on the corrosion of zinc plates, and of the anodes of the macroelements Pt—Zn and steel-Zn. The obtained results are in accordance with the conclusions drawn from previous model experiments.

Влияние синусоидального тока на электродные процессы, XV.

Влияние переменного тока на коррозию цинка

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, Й. ДЕВАИ, Р. СЕГЕДИ, и А. ГАЛЬДИ

Резюме. На основании теоретических рассуждений можно установить, что коррозионное действие переменного тока на металлы объясняется его влиянием на поляризационные кривые, характерные для скорости электродных процессов, происходящих на поверхности металлов. Переменный ток влияет на коррозию, происходящую на гомогенной поверхности металла, а также на коррозию, обусловленную локальными элементами и макроэлементами, а кроме этого в результате неравномерного его распределения тоже может увеличивать коррозию.

Согласно модельным исследованиям, произведенным в связи с коррозионным действием переменного тока в состоящих из электродов Pt—Zn и сталь-Zn гальванических элементах, переменный ток тем сильнее увеличивает коррозию цинковых анодов, чем больша его интенсивность и чем меньша его частота, и чем большая доля переменного тока проходит через катод элементов.

Переменный ток увеличивает коррозию таким образом, что он уменьшает поляризацию электродов. Причиной уменьшения поляризации является то, что возникающие под действием переменного тока периодические колебания потенциала сдвигают временную среднюю величину электродного потенциала. Произведенные поляризационные измерения также подтверждают вышеуказанные выводы.

Модельные исследования, произведенные с содержащим локальные элементы цинком подтвердили, что в этом случае влияние переменного тока на действие локаль-

ных элементов достигается также путем его влияния на электродные потенциалы полюсов элементов.

Неравномерное распределение переменного тока на поверхности цинка, согласно исследованиям авторов вызывает коррозионное действие потому, что на различных участках металла переменный ток различной плотности в неодинаковой степени изменяет электродный потенциал и в результате этого возникает разница потенциалов. Эти условия изучались также и при помощи модельных исследований, относящихся к блуждающему переменному току.

Авторы провели лабораторные коррозионные исследования для определения действия переменного тока на коррозию цинковой пластинки и анода макроэлементов Pt—Zn и сталь-Zn. Полученные результаты соответствуют выводам, сделанным на основании предварительных модельных исследований.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Dr. József DÉVAY
Róbert SZEGEDI
Frl. Anna GÁLDI

Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

INVESTIGATIONS ON ION-EXCHANGE EQUILIBRIA WITH RADIOACTIVE TRACER METHOD, VII.

CHARACTERIZATION OF ION-EXCHANGE SELECTIVITY IN BINARY CATIONIC SYSTEMS

T. LENGYEL

(National Atomic Energy Commission, Institute of Isotopes, Budapest)

Received December 30, 1962

Introduction

In previous papers [1—3] we gave an account of the anomalous trend of curves describing the change of removal (decontamination) factor with the ionic strength plotted in a logarithmic scale. In apparent contradiction with the mass-action law, in case of almost all of the systems investigated, a sharp maximum appeared near the region $p_n = 4$. With the aid of separate labelling of both of the components of a model-system we succeeded in demonstrating the change of resin capacity as the cause of this irregularity and giving a theoretical interpretation of the phenomenon as well.

It is striking that with a few exceptions the maxima are at identical concentrations in systems built up by components of the same valency.

Further investigations have unambiguously shown [4] that these curves appear to be symmetrical when during the experiments the pH value is kept constant; this is easy to understand as the change of pH in this concentration region influences the degree of dissociation and indirectly the ionic strength as well.

In any way, these maxima are present and, therefore, the selectivity of separation of two cations on a resin is not given by the ratio of the corresponding distribution coefficients, as was usually assumed.

Theoretical discussion

Let us consider a typical example, where cations A and B are to be separated on a resin saturated with cation C. The change of removal factors with ionic strength might be represented by the plot given in Fig. 1, where RF is the removal factor and p_n the negative logarithm of ionic strength, corresponding to the systems A—C and B—C, as indicated.

It is obvious that the efficiency of separation is characterized most effectively by the area formed between the two curves. The task now is to

* Part VI: Acta Chim. Hung. **34**, 29 (1962).

describe the curves by empirical equations and to determine the area between them by integration.

Many empirical equations have been tried to fit the curves; the most suitable approximation has proved to be the form

$$RF = \exp\left[a \sin^2 (b\, p_n + c)\right] \tag{1}$$

which meets the demands that RF asymptotically reaches a value of 1, has a maximum and is positive for all values of p_n. As this function is a periodic one it should not be used for values of the argument below 0 and above π.

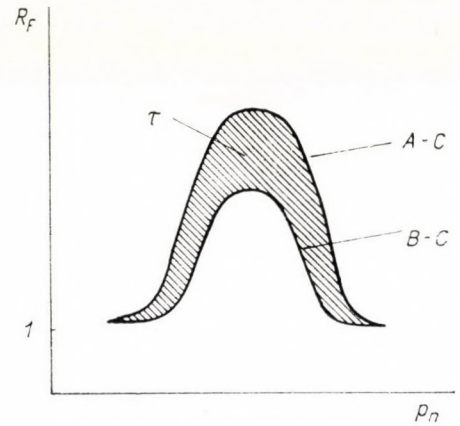


Fig. 1. Change of the removal factor concerning components A and B with the negative logarithm of ionic strength in systems A—C and B—C

The values of the constants may be determined the most simply in the following manner:

At the peak of the curve the argument of the sine term is

$$b\, p_{n_{max}} + c = 1.57 \tag{2}$$

and

$$a = \ln RF_{max} \tag{3}$$

In order to determine constants b and c another point of the curve is to be chosen, suitable at about 1.5 unit distance from $p_{n_{max}}$. Knowing the value of RF measured at this concentration and the constant calculated as indicated above, with the use of equ. (1) and (2) constants b and c can easily be determined.

The area between the curves is

$$\tau = \int_{p_{n_1}}^{p_{n_2}} \left\{\exp\left[a' \sin^2(b'\, p_n + c')\right] - \exp\left[a \sin^2(b\, p_n + c)\right]\right\} d\, p_n \tag{4}$$

a', b', c' and a, b, c being empirical constants for the systems A—C and B—C, respectively.

Let us now substitute

$$U^2 = a \tag{5}$$

and

$$U \sin (b\, p_n + c) = v$$

Then we have

$$\int \exp \left[a \sin^2 b\, p_n + c)\right] d\, p_n = \frac{U}{b} \frac{\exp v^2}{\sqrt{U^2 - v^2}}\, dv \tag{6}$$

Forming the power series for the numerator of the integrand, we obtain

$$\frac{\exp v^2}{\sqrt{U^2 - v^2}} = \frac{1}{\sqrt{U^2 - v^2}} + \frac{v^2}{\sqrt{U^2 - v^2}} + \frac{v^4}{2!\sqrt{U^2 - v^2}} + \frac{v^6}{3!\sqrt{U^2 - v^2}} + \ldots \tag{7}$$

This infinite series is convergent under the usual experimental conditions; for sake of simplicity let us take only the first eight members into consideration.

The integral of the form

$$\int \frac{x^m}{\sqrt{n^2 - x^2}}\, dx$$

might be determined with the aid of the well-known methods of integral calculus (recursion formula), and fixing the optional limits p_{n_1} and p_{n_2} the definite integral representing the area between the curves is also easy to obtain.

The area determined in such a manner is a value representing the efficiency of separation more effectively than the ratio of distribution coefficients; the greater the area, the better the separation.

As a matter of course, this area might be expressed or plotted also as a function of pH, ionic strength, concentration of additives (chelating agent), etc.

Experimental

In order to show the use of relationships given above, investigations were carried out concerning the systems Ho^{3+}—NH_4^+ and Tb^{3+}—NH_4^+. During the experiments Dowex 50 Wx8 resin in ammonium was used and the RF values for the systems were determined in the same manner as in the previous papers cited. ^{166}Ho and ^{160}Tb were used as tracers and BDH chemicals for maintaining the various ionic strengths.

The *RF* values determined for the two systems plotted against ionic strength are shown in Fig. 2.

Starting out from experimental data the constants of equ. (1) for the two systems investigated are given in Table I.

Table I

System	Constants					
	a	*b*	*c*	*a'*	*b'*	*c'*
$Ho^{3+}-NH_4^+$	3.71	0.44	−0.30			
$Tb^{3+}-NH_4^+$				3.58	0.56	−0.83

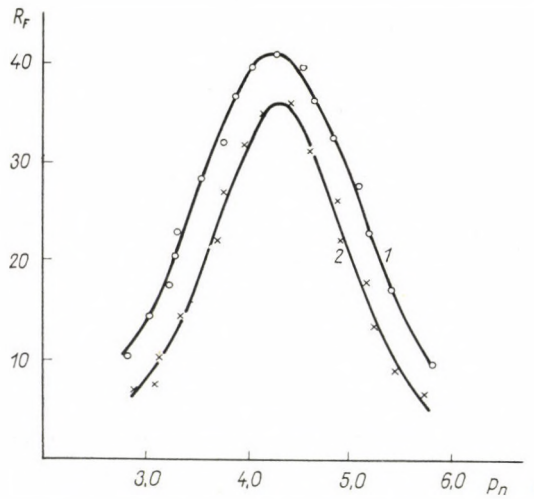


Fig. 2. Change of the removal factor concerning ions M^{3+} with the negative logarithm of ionic strength in systems $Ho^{3+}-NH_4^+$ and $Tb^{3+}-NH_4^+$, curves 1 and 2, respectively

The *RF* values calculated with equ. (1) are indicated by full lines in Fig. 2. It is conspicuous that the empirical equation fits the experimental data excellently. Using equ. (4) and (7) the area between the two curves in the concentration region $p_n = 3.0—5.6$ proved to be 6.5; this value relates to the fact that, when a batch-type separation is carried out in the concentration region mentioned above, the selectivity of the resin is suitable for solving the problem.

In comparison it might be noted that, according to our experience, a τ value over 4 renders possible a relatively sufficient separation.

SUMMARY

Based on experimental results a new characterizing value is suggested for the separation efficiency of ion-exchange operations which is presumed to be more useful for the evaluation of optimal experimental conditions than the ratio of distribution coefficients. From experimental data, this value was determined for the system Ho^{3+}—Tb^{3+}—NH_4^+.

LITERATURE

1. JÁSZ, Á., LENGYEL, T., SCHAY, G.: Acta Chim. Hung. **30**, 49 (1962).
2. JÁSZ, Á., LENGYEL, T.: ibid. **27**, 247 (1961).
3. JÁSZ, Á., LENGYEL, T., SCHAY, G.: ibid. **27**, 253 (1961).
4. LENGYEL, T.: ibid., to be published.

Untersuchung von Ionenaustauschgleichgewichten mittels radioaktiver Markierungsmethode, VII.

Kennzeichnung der Ionenaustauschselektivität in binären Kationensystemen

T. LENGYEL

Zusammenfassung. Auf Grund von Versuchsergebnissen wird zur Kennzeichnung des Selektivitätseffektes von Ionenaustauschprozessen ein Parameter vorgeschlagen, der vom Stand punkt der Auswahl optimaler Versuchsbedingungen besser anwendbar zu sein scheint, als der Quotient der Verteilungskoeffizienten. Ausgehend von Versuchsangaben, wurde dieser Wert bei dem System Ho^{3+}—Tb^{3+}—NH_4^+ bestimmt.

Исследование ионообменных равновесий с помощью меченых атомов, VII.

Характеристика ионообменной селективности в бинарных катионных системах

Т. ЛЕНДЕЛЬ

Резюме. На основе опытных данных предлагается новая характеристика для эффективности разделения в ионообменных процессах, которая с точки зрения выбора оптимальных экспериментальных условий обещает больше, чем отношение коэффициентов распределения. Исходя из экспериментальных данных, эта величина была определена для системы Ho^{3+}—Tb^{3+}—NH_4^+.

Dr. Tamás LENGYEL; Budapest XII. Konkoly Thege út

HOMOGENEOUS LIQUID PHASE ACTIVATORS OF THE H_2 MOLECULE, II.

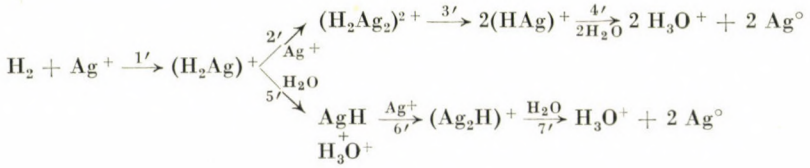
REDUCTION OF Ag(I) DIAMINE COMPLEXES OF ALIPHATIC MONOAMINES

F. NAGY and L. SIMÁNDI

(Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received January 18, 1963

In a previous paper [1] an analogy between the homogeneous and heterogeneous hydrogen activation mechanisms in connection with our studies on the kinetics and mechanism of the homogeneous liquid phase reduction of silver ions by gaseous hydrogen has been pointed out. On the basis of this conception we have proposed a mechanism to build up both the homogeneous and heterogeneous activation processes of the H_2 molecule from identical steps. By means of this scheme the different hydrogen overvoltage theories and the kinetic equations for the reduction of silver ions by gaseous hydrogen in aqueous solution can be interpreted. The present paper is concerned with the application of the proposed scheme



Scheme 1

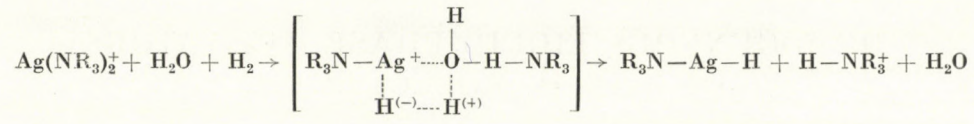
to the kinetics and mechanism of the liquid phase reduction of Ag(I) diamine complexes of aliphatic amines by gaseous hydrogen and to the factors governing the rate of reduction. Our considerations are based on the experimental data of HALPERN and MILNE [2].

HALPERN and MILNE [2] have shown that the rate of reduction (w) of the various Ag(I) diamine complexes by hydrogen can be given by the following expression

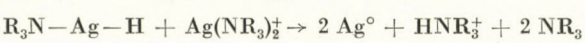
$$w = k[\mathrm{Ag(NR_3)_2^+}][\mathrm{H_2}] \qquad (1)$$

where NR_3 denotes the corresponding amine.

The kinetic equation states that the reaction is of the first order both in the hydrogen and the complex. On the basis of eq. (1) HALPERN proposed the following mechanism



Ia



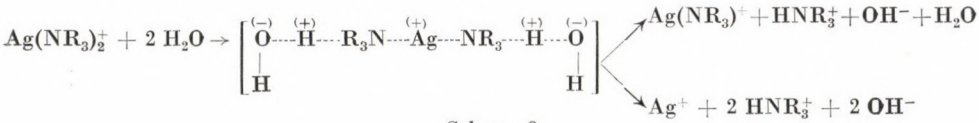
IIa

Scheme 2

and considers step **Ia** as rate determining, assuming step **IIa**, left unspecified, to be much faster than **Ia**.

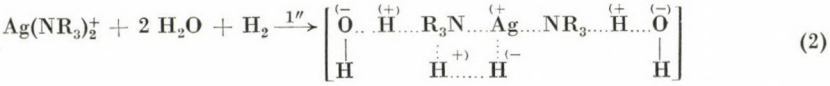
On the basis of scheme 2, HALPERN expected to find a correlation between rate constants and complex stabilities. Fig. 1 taken over from the above-mentioned paper of HALPERN shows that the dependence of the rate constant (k) on the stability constant (K_{12}) is only nearly linear, even in the case of aliphatic monoamines. In the case of $Ag(NH_3)_2^+$ an unjustifiably large deviation from the linear relationship has been observed. It would seem that the scheme proposed by HALPERN is not quite correct.

The dissociation of the silver amine ion in aqueous solution can be described by means of the following scheme



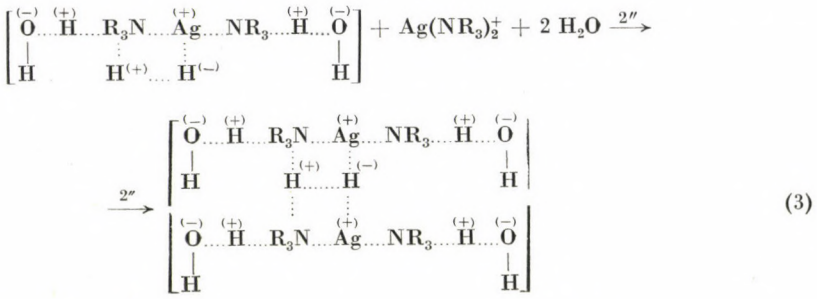
Scheme 3

As a consequence of the analogy with this scheme the individual steps involved in our scheme 1 are modified in the following way. In the case of silver amine complexes step 1′ becomes



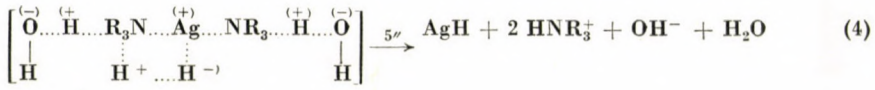
(2)

In this case step 2′ is unfavourable for structural reasons, because the configuration $Ag^+—H—H—Ag^+$ cannot be formed. The product formed in step 1″ can interact with a second complex ion only via the following configuration



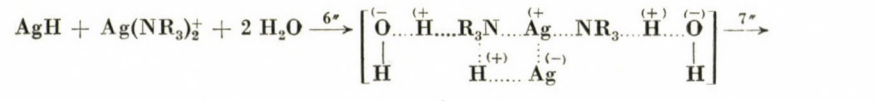
(3)

However, it can be seen from the scheme that this product cannot split so as to form $(AgH)^+$. Therefore, steps 3′ and 4′ of scheme 1 in the case of amine complexes are ruled out. Step 5′ of scheme 1 for amine complexes is modified in the following way



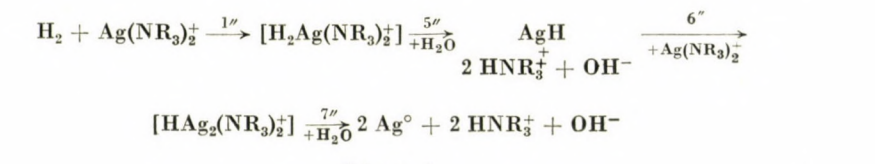
$$\xrightarrow{5''} AgH + 2\,HNR_3^+ + OH^- + H_2O \qquad (4)$$

Steps corresponding to 6′ and 7′ of scheme 1 are



$$\xrightarrow{7''} 2\,Ag^\circ + 2\,HNR_3^+ + OH^- + H_2O \qquad (5)$$

According to the above considerations the reduction of silver amine complexes by hydrogen can be represented by the following overall scheme



Scheme 4

On comparing the steps involved in the reduction of Ag^+ and $Ag(NR_3)_2^+$ by hydrogen in aqueous solutions (schemes 1 and 4) the following differences can be established:

a) The role of water as a proton acceptor (base) in the case of complexes is taken over by the ligand. Since these ligands are bases stronger than water, all steps in which the role of the proton acceptor is assumed by a ligand molecule are expected to be faster in the case of complexes.

b) The path involving steps 1″, 2″, 3″ and 4″ is ruled out in the case of complexes for steric and structural reasons.

These differences in the activation mechanisms modify the kinetic equation found valid for the reduction of Ag^+ by WEBSTER and HALPERN [3] as well as by us [1].

$$w = k'[\overset{+}{Ag}]^2[H_2] + \frac{k_1[\overset{+}{Ag}]^2[H_2]}{\frac{k_{-1}}{k_2}[H^+] + [\overset{+}{Ag}]} \qquad (6)$$

Assuming step 1′ to be fast and reversible (equilibrium constant K_1), 2′ and

6′ slow and irreversible, 5′ slow and reversible, 3′, 4′ and 7′ fast, on the basis of scheme 1 eq. (6) can be derived.

Expressing the constants in eq. (6) in terms of the rate constants of scheme 1 we obtain:

$$k' = k'_2 K_1; \quad k_1 = k'_5 K_1; \quad \frac{k_{-1}}{k_2} = \frac{k'_{-5}}{k'_6} \tag{7}$$

In the case of complexes the first term in eq. (6) which equals the rate of reaction via steps 1′, 2′, 3′ and 4′, vanishes. According to point *a)* the second

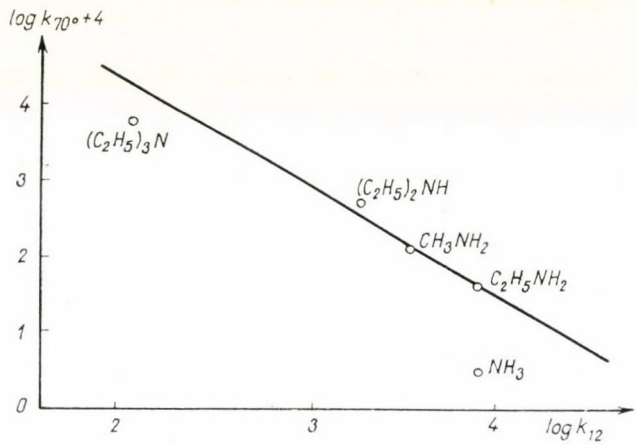


Fig. 1

term also changes. Step 1″ remains fast and reversible (equilibrium constant K''_1) but step 5″ can no longer be considered slow and reversible, but slow and irreversible because the ligand has a proton affinity higher than that of water. Therefore, steps 6″ and 7″ can be considered faster than 5″. The modified form of eq. (6) for the reduction of complexes is

$$w = k[\mathrm{Ag(NR_3)_2^+}]\,[\mathrm{H_2}] \tag{8}$$

where, in accordance with scheme 4

$$k = K''_1 \cdot k''_5 \tag{9}$$

According to scheme 4 and the following considerations, no existence of a relationship between the rate constants and stability constants in a form assumed by HALPERN (Fig. 1) should be expected.

There exists in reaction kinetics a widely known empirical relationship between the activation energy (U_a) and the heat (q) of related reactions referred

to as the Polanyi-rule:

$$dU_a = -\alpha \, |dq| \tag{10}$$

where the value of the constant α varies between 0.25—0.75. For strongly exothermic reactions $\alpha = 0.25$, for reactions of medium exothermicity $\alpha = 0.50$ and for endothermic ones $\alpha = 0.75$. Taking into consideration the relationship found by us between the catalytic activity of the homogeneous hydrogen activators and their standard oxidation potentials [1], it seems plausible to extend the Polanyi-rule to a relationship between the free energy of activation ($\Delta G^{\ddagger}$) and the standard free energy change accompanying the rate determining step (ΔG°) in the following way

$$d\Delta G^{\ddagger} = -\alpha \, |d\Delta G^{\circ}| \quad i.e. \quad \Delta G^{\ddagger} = A - \alpha \, |\Delta G^{\circ}| \tag{11}$$

where A constant.

Expression (11) can also be interpreted so that the term $T\Delta S^{\circ}$ in $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$, being much smaller than ΔH°, can be neglected. If so, eq. (11) becomes identical with eq. (10).

The overall hydrogenation process in aqueous solution is

$$\frac{1}{\nu} Me^{\nu+} + \frac{1}{2} H_2 \rightarrow \frac{1}{\nu} Me + H^{+} \tag{12}$$

According to thermodynamics the free energy change accompanying process (12) (ΔG°) can be expressed by means of the standard oxidation potential (ε°) in the following way (European sign convention)

$$\Delta G^{\circ} = -\nu F \varepsilon^{\circ} \tag{13}$$

Expression (12) may also be written as

$$d\Delta G = -\alpha F \, |d\varepsilon^{\circ}| \quad \text{or} \quad \Delta G^{\ddagger} = A - \alpha F \, |\varepsilon^{\circ}| \tag{14}$$

According to the above expression the free energy of activation of homogeneous hydrogenation should be a linear function of the standard oxidation potentials of the activators.

The theory of absolute reaction rates relates the rate constant (k) to the free energy of activation $|\Delta G^{\ddagger}|$ by the following equation

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{15}$$

where $\varkappa$ is the transmission coefficient, k — the Boltzmann and h — the Planck constant.

Substituting $\Delta G^{\ddagger}$ from (14) into (15) we obtain

$$\log k = \log k_0 + \frac{\alpha F}{2.3 RT} |\varepsilon^{\circ}| \tag{16}$$

where k_0 is a constant.

This relationship predicts a linear dependence of the log (rate constant) for the homogeneous activation of hydrogen on the standard oxidation potential. Using the data taken from our previous paper this dependence is shown in Fig. 2. It is to be seen that expression (16) holds only approximately. Strictly

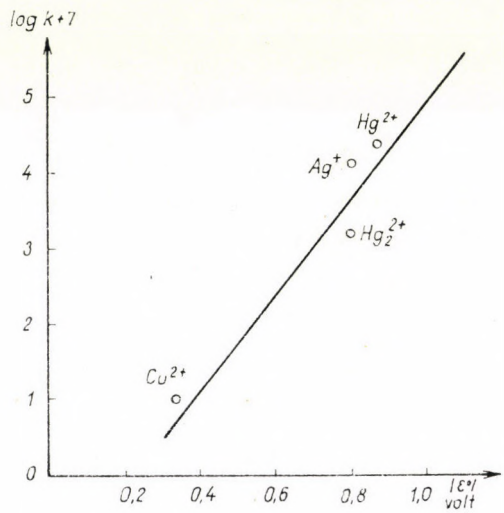


Fig. 2

speaking, eq. (16) is not expected to be completely valid in this case since it was derived, like the Polanyi-rule, for the rate determining steps of related reactions. It is not likely that the mentioned hydrogen activators react in a way involving an identical rate determining step, and if so, these reactions can not be considered as related ones. It is much more likely that eqs. (11) and (15) will hold in the case of different silver amine complexes, since the rate determining steps of these reactions can be assumed to be of identical character and, therefore, these reactions can be regarded as related ones.

Steps involved in the reduction of silver amines are shown in scheme 4, step 5″ considered as rate determining. In accordance with this the standard free energy change is to be calculated for the following reaction, that is the sum of steps (2) and (4)

$$Ag(NR_3)_2^{+} + H_2 + H_2O \rightarrow AgH + 2\,HNR_3^{+} + OH^{-}; \quad \Delta G^{\circ} \tag{17}$$

since in this case the Polanyi-rule can be written in the form

$$\log k = \log k_0 + \frac{\alpha}{2.3\,RT} \mid \Delta G^\circ \mid \tag{18}$$

In order to calculate ΔG° consider the following processes and elementary reactions

$$\begin{aligned}
&\text{(a)}\ \mathrm{Ag(NR_3)_2^+} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \mathrm{Ag^+ + 2\,NR_3};\ \Delta G_1^0 = -\,\mathrm{RT\ln K_1}\\
&\text{(b)}\ \mathrm{NR_3 + H^+} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \mathrm{HNR_3^+};\ \Delta G_2^0 = -\,\mathrm{RT\ln K_2}\\
&\text{(c)}\ \mathrm{H_2O} \overset{K_3}{\rightleftharpoons} \mathrm{H^+ + OH^-};\ \Delta G_3^0 = -\,\mathrm{RT\ln K_3}\\
&\text{(d)}\ \mathrm{Ag^+ + \tfrac{1}{2}\,H_2 \rightleftharpoons Ag^\circ + H^+};\ \Delta G_4^0 = -\,\mathrm{F}\,\varepsilon_{\mathrm{Ag}}^0\\
&\text{(e)}\ \mathrm{Ag^\circ + \tfrac{1}{2}\,H_2 \rightleftharpoons AgH};\ \Delta G_5^0
\end{aligned} \tag{19}$$

It is to be seen that on summing these five equations the stoichiometric equation of reaction (17) is obtained

$$\text{(a)} + 2\text{(b)} + \text{(c)} + \text{(d)} + \text{(e)} = (17)$$

That means

$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^0 + 2\Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 + \Delta G_4^0 + \Delta G_5^0 \tag{20}$$

The stability constants are defined by the following expressions

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Ag^+ + NR_3} \overset{K_{01}}{\rightleftharpoons} \mathrm{Ag(NR_3)^+} \quad K_{01} = \frac{[\mathrm{Ag(NR_3)^+}]}{[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{NR_3}]}\\
&\mathrm{Ag(NR_3)^+ + NR_3} \overset{K_{12}}{\rightleftharpoons} \mathrm{Ag(NR_3)_2^+} \quad K_{12} = \frac{[\mathrm{Ag(NR_3)_2^+}]}{[\mathrm{Ag(NR_3)^+}]\,[\mathrm{NR_3}]}\\
&\mathrm{Ag^+ + 2\,NR_3} \overset{K_{02}}{\rightleftharpoons} \mathrm{Ag(NR_3)_2^+} \quad K_{02} = \frac{[\mathrm{Ag(NR_3)_2^+}]}{[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{NR_3}]^2}\\
&K_{02} = K_{01} \cdot K_{12}
\end{aligned} \tag{21}$$

Comparing (19a) with (21) one obtains

$$K_1 = \frac{1}{K_{02}} \tag{22}$$

K_2 of eq. (19b) equals the reciprocal ionization constant (K_a) of the conjugated acid of the ligand. Thus,

$$K_a = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{R_3N}]}{[\mathrm{R_3NH^+}]};\ \mathrm{HNR_3} \overset{K_a}{\rightleftharpoons} \mathrm{H^+ + NR_3};\ \mathrm{p}K_a = -\log K_a \tag{23}$$

hat means

$$K_2 = \frac{1}{K_a}; \quad \log K_2 = \mathrm{p}K_a \tag{24}$$

On the other hand, K_3 of eq. (19c) is equal to the ionization constant of water

$$K_3 = K_{H_2O} \tag{25}$$

Using eqs. (22), (23), (24) and (25) expression (20) can be written in the following form

$$\Delta G^\circ = 2.3\, RT\, (\log K_{02} - 2\, \mathrm{p}K_a) - [2.3\, RT \log K_{H_2O} + F\varepsilon^0_{Ag} - \Delta G^0_5] \tag{26}$$

or

$$\Delta G^\circ = 2.3\, RT(\log K_{02} - 2\, \mathrm{p}K_a) - B \tag{27}$$

where

$$B = 2.3\, RT \log K_{H_2O} + F\varepsilon^0_{Ag} - \Delta G^0_5 \tag{28}$$

is constant for the reduction of the silver amine complexes under consideration. Inserting the value of ΔG° from eq. (27) into eq. (11) which relates the standard free energy change accompanying the rate determining step to the free energy of activation, one obtains

$$\Delta G^\ddagger = A'' - \alpha\, 2.3\, RT\, |\log K_{02} - 2\, \mathrm{p}K_a| \tag{29}$$

When plotting the activation free energies for the reduction of various silver monoamine complexes by hydrogen against $(\log K_{02} - 2\, \mathrm{p}K_a)$, in accordance with eq. (29) a straight line should be obtained.

The stability constants and $\mathrm{p}K_a$ values for the ligands (4), as well as the enthalpies and entropies of activation taken from the above mentioned paper of HALPERN and MILNE are shown in Table I.

Table I

No	Ligand	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mole	$\Delta S^\ddagger$ e. u.	$\mathrm{p}K_a$	$\log K_{02}$	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mole	$\log K_{02} - 2\, \mathrm{p}K_a$	$\log k_{25}$ (l.mole^{-1} sec^{-1})
1	NH_3	28.3	+8	9.25	7.05	25.9	−11.45	−6.22
2	CH_3NH_2	22.3	−3	10.72	6.98	23.2	−14.46	−4.24
3	$C_2H_5NH_2$	21.6	−7	10.81	7.72	23.7	−13.90	−4.61
4	n-$C_3H_7NH_2$	23.3	−1	10.58	7.68	23.6	−14.48	−4.54
5	$(C_2H_5)_2NH$	20.5	−5	10.96	6.38	22.0	−15.54	−3.36
6	$(C_2H_5)_3N$	18.8	−5	10.77	4.76	20.3	−16.78	−2.11

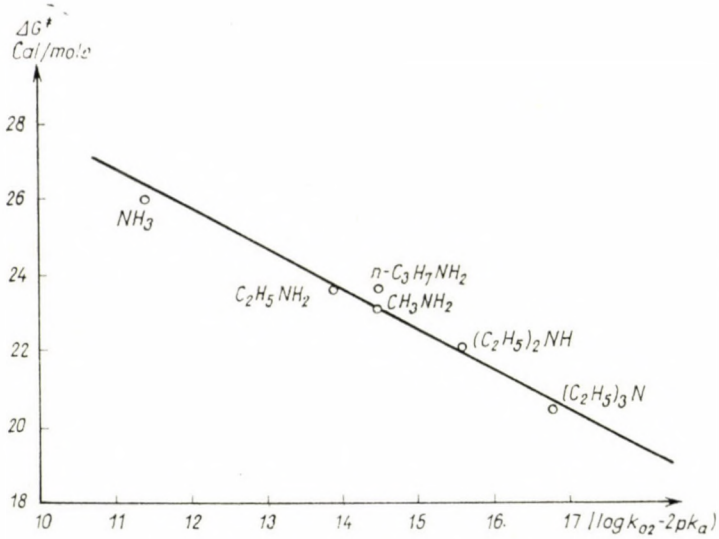


Fig. 3

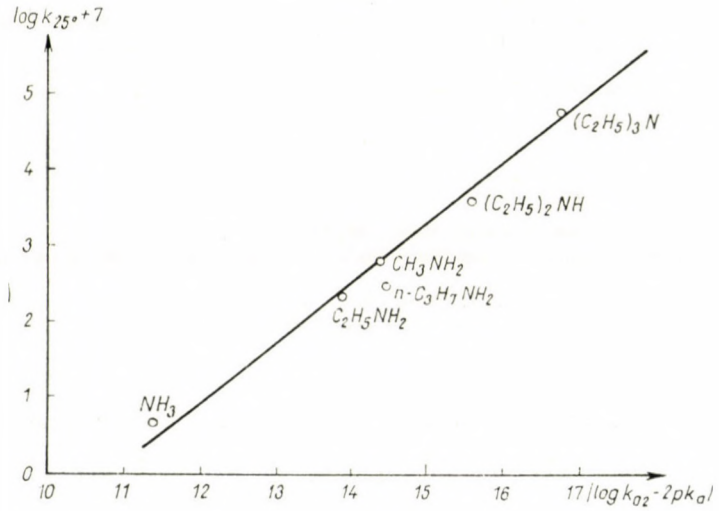


Fig. 4

In Fig. 3 the data of Table I are plotted according to eq. (29). It is to be seen that the points corresponding to various aliphatic amines, taking the experimental error of $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$, K_{02} and pK_a into account, actually lie on a straight line. From the slope of the straight line one obtains

$$\alpha = 0.79 \tag{30}$$

In Fig. 4 the data of Table I are plotted according to the following equation

$$\log k = \log k'_0 + \alpha \,|\log K_{02} - 2\,\mathrm{p}K_a| \qquad (31)$$

obtained from eqs. (18) and (27).

The results of the calculations presented show that the extension of the Polanyi-rule to a relationship between the standard free energy change accompanying the rate determining step and the free energy of activation supports the mechanism proposed by us for the reduction of Ag(I)diamine complexes of aliphatic monoamines by gaseous hydrogen in the liquid phase (scheme 4). At the same time eqs. (29) and (31) lead to the conclusion that the reactivity of silver amine complexes towards hydrogen is not solely determined by the stability of the complex under consideration but also by the free energy change accompanying the formation of new bonds.

SUMMARY

The steps involved in the reduction of silver amine complexes by gaseous hydrogen in aqueous solution have been interpreted.

On the basis of the proposed mechanism it was demonstrated that in the case of the reduction of silver amine complexes by H_2 the log (rate constant) is a linear function of $(\log K_{02} - 2\,\mathrm{p}K_a)$. Alternately, this relationship may also be interpreted on the assumption that the free energy of activation depends linearly on the free energy change accompanying the rate determining step.

LITERATURE

1. NAGY, F., SIMÁNDI, L.: Acta Chim. Hung. **38,** 213 (1963).
2. HALPERN, J., MILNE, J. B.: Actes du deuxième Congres International de Catalyse, Paris 1960. I. 445.
3. WEBSTER, A. H., HALPERN, J.: J. Phys. Chem. **60,** 280 (1956); **61,** 1239 1245 (1957).
4. Stability Constants, Chemical Society Special Publication N 6. London, 1957.

Homogene Aktivatoren des H_2-Moleküls in flüssiger Phase, II.

Reduktion von Ag(I)-diaminkomplexen aus aliphatischen Monoaminen

F. NAGY und L. SIMÁNDI

Zusammenfassung. Die Teilvorgänge der Reduktion von Silberaminkomplexen in wäßriger Phase durch gasförmigen Wasserstoff wurden gedeutet.

Es wurde auf Grund des angenommenen Mechanismus nachgewiesen, daß der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante der Reduktion der Monoamin-Silberkomplexe durch H_2 linear von $(\log K_{02} - 2\,\mathrm{p}K_a)$ abhängt. Dieser Zusammenhang läßt sich auch derart deuten, daß die freie Energie der Aktivierung eine lineare Funktion der, die geschwindigkeitsbestimmende Stufe begleitenden Änderung der freien Energie ist.

Гомогенные активаторы молекулы H_2 в жидкой фазе II.

Восстановление диамиокомплексов Ag (I), образованных с участием алифатических моноаминов

Ф. НАДЬ и Л. ШИМАНДИ

Резюме. Дается интерпретация стадий процесса восстановления аминокомплексов серебра(I) газообразным водородом в водных растворах.

На основе предложенного механизма показано, что в случае восстановления аминокомплексов серебра газообразным H_2 логарифм константы скорости линейно зависит от $(\log K_{02} - 2pK_a)$. Эту зависимость можно истолковать так, что свободная энтальпия активации линейно зависит от изменения стандартной свободной энтальпии, сопровождающего стадию, лимитирующую скорость.

Dr. Ferenc NAGY
László SIMÁNDI
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

PROCESSES ON THE INTERFACES OF SOLIDS AND LIQUIDS, I.

SILVER PLATES IMMERSED INTO A SOLUTION CONTAINING RADIOACTIVE SILVER IONS

T. PALÁGYI

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received February 13, 1963

It is known [1—9] that the amount of ions getting onto the surface of metal plates immersed into a solution containing their own ions is influenced by several factors, such as the volume, pH, temperature, and ionic strength of the solution, the movement of the solution related to the metal plate, the nature of the anions and other metal ions present, the ratio of the radioactive and inactive metal ions, as well as the method of preparation and the pretreatment of the surface of the metal plate. It has been stated [6] that from these factors the latter, that is, the condition of the surface of the metal plate, is the most important, and according to the technical literature [10] it is a very difficult task to ensure experimental conditions rendering possible the elimination of the effect of this factor hindering the reproducibility of the results.

The object of the investigations on the processes taking place on the surface of silver plates immersed into a solution containing their own ions described in this paper was to establish the effects of the pretreatment of the plate and of the equilibration in saturated silver-nitrate solution of the plate after pretreatment, the influence of pH and concentration of the solution, as well as effects of the ratio of radioactive and inactive silver ions onto the processes taking place on the surface of the immersed plate, onto the amount of the radioactive ions picked up by the plate and on the decrease of the radioactivity on the surface of plates taken out of the solution after setting of the equilibrium in silver-nitrate solution.

Experimental

The silver plates used for the experiments were delivered by the State Mint in the form of 0.2 mm thick silver plates having dimensions of 9×12 cm and a purity of 99.99%. From these plates squares of 3×3 cm having a total surface of 18 sq. cm. were cut out. In any of these squares a hole of 1 mm diameter was drilled at 3 mm distance from one corner on the diagonal line and the plates were immersed into the solution containing silver ions with the aid of a thin nylon thread drawn through this hole.

The measurements were carried out in polyethylene cups, because these cups are contaminated by radioactive cations only to a slight degree. The volume of the solutions used for immersion was 50 ml in every case. All the experiments were carried out at room temperature.

The activity values picked up by the plates were measured in liquid phase by determining the decrease of activity of the solution with the aid of a dipping GM-tube. The recorded data in each case represent the average of three measurements.

The ^{110}Ag isotope was delivered by the Isotope Institute of the National Atomic Energy Commission. For preparing the solutions, three-times distilled water as well as p. a. silver nitrate, and for setting the p_H values, p. a. nitric acid and ammonium hydroxide solutions were used.

The surface of the silver plates was treated in different ways before immersing into the solution. Both mechanical and chemical pretreatments were tried. In each case the surface of the plates was first degreased, and after the pretreatment washed with distilled water and then rinsed with alcohol.

Mechanical treatment consisted in rubbing the degreased surfaces of the silver plate with a paste made of finely precipitated magnesium oxide on a glass plate. The amount of

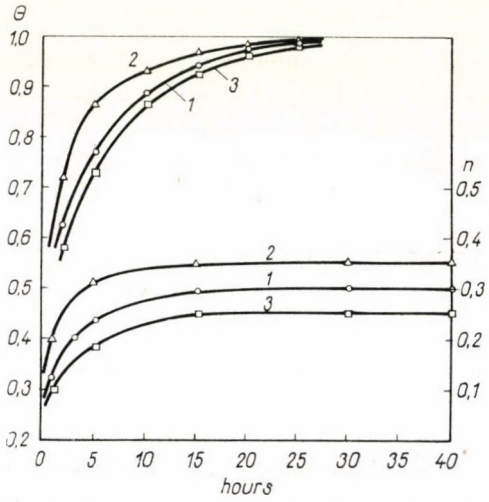


Fig. 1. Number of atomic layers (n) on the surface of silver plates immersed into $0.83 \cdot 10^{-6}$ N radioactive silver nitrate solution and ratio θ, respectively, of the activity exchanged at time t to the activity corresponding to equilibrium plotted against time

1: Plates pretreated by immersing for 80 minutes into $2N$ nitric acid solution, 2: Plates pretreated by immersing for 24 hours into $2N$ nitric acid solution, 3: Plates pretreated by immersing for 24 hours into $2N$ nitric acid solution and then for 18 hours into saturated silver nitrate solution

the silver ions taken up by the surface after such pretreatment was, however, less reproducible than that taken up by the chemically pretreated plates. Therefore, further experiments were carried out only with plates pretreated in a chemical way.

The mechanical pretreatment consisted in allowing the degreased plates stand in 2 N nitric acid solution, chromo-sulphuric acid, or silver nitrate solution separately or subsequently, for different lengths of time. If not otherwise stated the experiments were carried out with plates pretreated in 2 n nitric acid for 24 hours.

The aim of the pretreatment in chromo-sulphuric acid was to establish, how the processes taking place on the surface of the metal plate are influenced by the silver chromate layer deposited on the surface of the plate.

The experimental results obtained while investigating the effects of pretreatments carried out in different ways are shown in Figs. 1 and 2. The specific activity of the solution used for these investigations was 0.01 μC/ml which, taking into account the specific activity of 2.8 mC/ml and the concentration of 25 mg/ml of the isotope employed, corresponded to a silver content of $8.9 \cdot 10^{-5}$ mg silver/ml and a silver-nitrate content of $0.83 \cdot 10^{-6}$ moles/litre. Thus $4.1 \cdot 10^{-8}$ moles of silver nitrate were present in 50 ml of solution.

The amount of the silver ions picked up by the silver plates is expressed, similarly to the method employed by HENSLEY *et al.* [11], in monolayers, where one monolayer is the number of ions necessary to cover the macro-surface of the sample in such a way that every ion occupies a square surface corresponding to its diameter. The radius of the silver ion amounts to 1.13 Å whereby one silver ion occupies a surface of $5.1 \cdot 10^{-16}$ sq. cm. Thus, in case of the silver plates having a total surface of 18 sq. cm, one atomic layer consists of $3.53 \cdot 10^{16}$ atoms corresponding to $5.87 \cdot 10^{-8}$ moles of silver.

On the basis of the aforesaid, 50 ml of the solution employed for immersing the plates contained $2.52 \cdot 10^{16}$ silver atoms; this quantity is less than that necessary to build up one atomic layer (one monolayer). Due to the development of the double layer coming into existence on account of the difference between the chemical potentials of the metal ions of the solution and the metal, respectively, the number of the monovalent ions necessary for charging a sphere of 1 cm diameter to a potential of 2 V amounts to $7 \cdot 10^6$ [12]; thus, in the case of

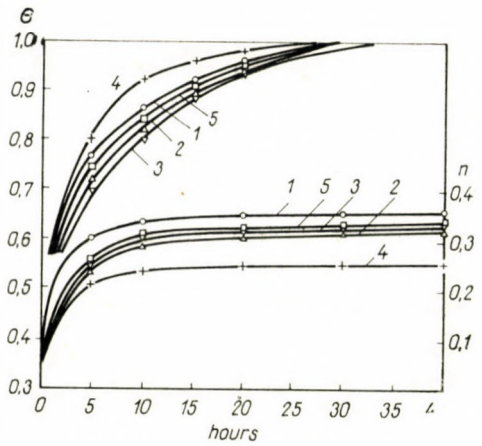


Fig. 2. Number of atomic layers (n) on the surface of plates immersed into $0.83 \cdot 10^{-6}$ N radioactive silver nitrate solution, and ratio θ, respectively, of the activity exchanged at time t to the activity corresponding to equilibrium plotted against time

1: Plates pretreated by immersing for 80 minutes into chromo-sulphuric acid, 2: Plates pretreated by immersing for 24 hours into chromo-sulphuric acid, 3: Plates pretreated by immersing for 24 hours into saturated silver nitrate solution. 4: Plates pretreated by immersing for 80 minutes into chromo-sulphuric acid and then for 20 minutes into saturated silver nitrate solution, 5: Plates pretreated by immersing for 80 minutes into chromo-sulphuric acid and then for 18 hours into saturated silver nitrate solution

the silver plates used for the experiments, the number of the silver ions necessary for building up the double layer is approximately $8 \cdot 10^6$, that is insignificantly small as compared to the number of silver ions present in the solution. This means that under the above-described experimental conditions, the number of ions necessary to establish the double layer did not considerably influence the concentration of the solution and the processes investigated, respectively.

The specific activity of the silver amounts to $4.4 \cdot 10^6$ μC/mg, while that of the ^{110}Ag isotope amounted to $1.12 \cdot 10^2$ μC/mg. Thus, in the silver solution having a specific activity of 0.01 μC/ml approximately every 40 000th silver ion was labelled. In case of the plate of 18 sq. cm. surface, the weight of a monolayer amounted to $6.44 \cdot 10^{-3}$ mg and its activity to $6.98 \cdot 10^{-1}$ μC.

In Figs. 1 and 2 the number of atomic layers bound to the surface of silver plates pretreated in different ways and immersed into $0.83 \cdot 10^{-6}$ $N AgNO_3$ solution as well as the change of the ratio Θ of the activities exchanged at time

t and corresponding to equilibrium, resp., are shown against time. In both Figs. the initial quick increase of the ratio Θ and of the number of atomic layers got onto the surface of the plates, then their slow increase can be observed.

On the basis of Figs. 1 and 2 it can be stated that on the surface of silver plates immersed into a $0.83 \cdot 10^{-6}$ N silver nitrate solution the theoretical number of monolayers corresponding to the maximum of exchange is in every case smaller than 0.4. It was highest in case of pretreatment carried out in nitric acid for 24 hours, and lowest in case of pretreatment for 80 minutes in chromo-sulphuric acid, and thereafter for 18 hours in saturated silver nitrate

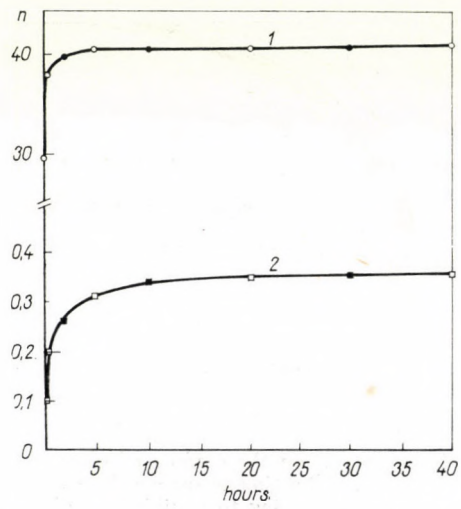


Fig. 3. Number of monolayers picked up by the surface of plates pretreated by immersion for 24 hours into $2N$ nitric acid solution plotted against time of immersion
1: Plates immersed into $0.83 \cdot 10^{-6}$ N silver nitrate solution, 2: Plates immersed into 10^{-3} N silver nitrate solution

solution. Fig. 2 shows that the silver chromate layer formed by treatment with chromo-sulphuric acid did not significantly influence the adsorption of the silver ions.

Fig. 3 shows the number of monolayers sorbed on the surface of the plates plotted against time of immersion, with different concentrations of silver nitrate. It can be seen that in the more concentrated solution the equilibrium sets in more quickly, and the number of the taken up atomic layers is considerably larger; the maximum exchange calculated after reaching the equilibrium corresponds to about 40 atomic layers.

Fig. 4 shows the effect of equilibration for 24 hours in saturated silver nitrate solution after pretreatment in chromo-sulphuric acid and 2 N nitric acid solution, respectively, on the theoretical number of monolayers corre-

sponding to the maximum exchange, in case of immersion into 10^{-3} N silver nitrate solution. For the sake of comparison, the number of monolayers corresponding to the equilibrium state is shown in case of pretreatment for 80 minutes in chromo-sulphuric acid and for 24 hours in 2 N nitric acid solution. From this figure it can be seen that the number of atomic layers corresponding to the maximum exchange considerably decreases if, after the pretreatment but before immersion into the 10^{-3} N silver nitrate solution, the silver plate is

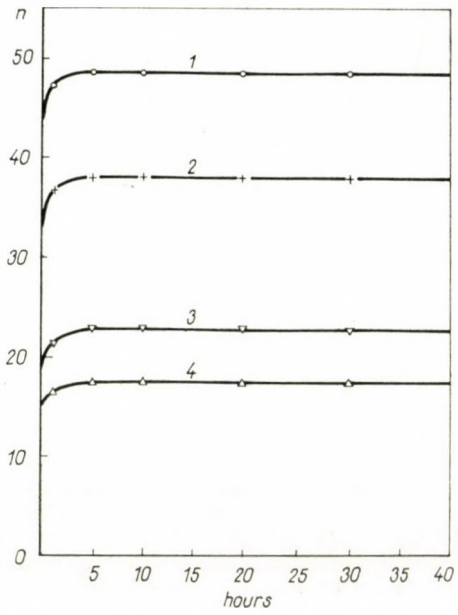


Fig. 4. Effect of equilibration carried out for 24 hours in saturated silver nitrate solution after pretreatment on the number of monolayers picked up by silver plates immersed into 10^{-3} N radioactive silver nitrate solution plotted against time

1: Pretreatment for 80 minutes in chromo-sulphuric acid, 2: Pretreatment for 24 hours in 2N nitric acid solution, 3: Pretreatment for 80 minutes in chromo-sulphuric acid and equilibration for 24 hours in saturated silver nitrate solution, 4: Pretreatment for 24 hours in 2N nitric acid solution and equilibration for 24 hours in saturated silver nitrate solution

allowed to stand in a saturated silver nitrate solution. The calculated number of the monolayers was in both cases smaller than half the value obtained when the plate was not equilibrated in saturated silver nitrate solution. The ratio of atomic layers picked up during pretreatment in chromo-sulphuric acid and in 2 N nitric acid solution, respectively, showed only a slight change under the influence of equilibration in saturated silver-nitrate solution.

In Fig. 5 the degree of decrease of radioactivity picked up until reaching equilibrium in 10^{-3} N silver nitrate solution by plates immersed into saturated

inactive silver nitrate solution and pretreated for 24 hours in 2 N nitric acid and for 80 minutes in chromo-sulphuric acid, respectively, is shown. It can be seen that about 20% of the activity taken up can be removed within one hour, and after a treatment for 24 hours not more than 41% of the activity remained on the surface of the plates can be removed. This activity did not show a further decrease even after treating the plates for a week.

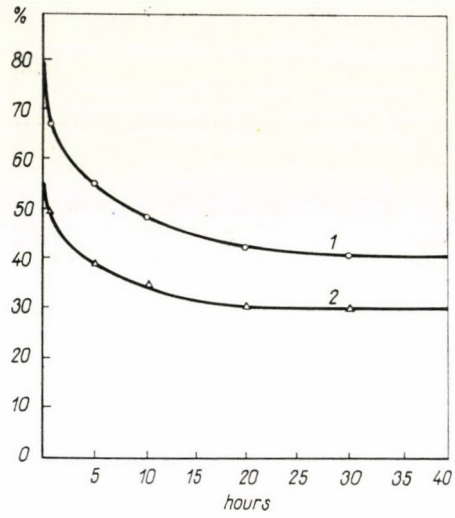


Fig. 5. Decrease of radioactivity picked up until setting of equilibrium by silver plates immersed into 10^{-3} N radioactive silver nitrate solution plotted against time in case of immersing into saturated inactive silver nitrate solution

1: Plates pretreated by immersing for 24 hours into 2N nitric acid solution, 2: Plates pretreated by immersing for 80 minutes into chromo-sulphuric acid

Discussion of results

On the basis of the above-mentioned experimental results it can be stated that the exchange reaction with good approximation follows the empirical equation determined for the first time by HAISSINSKY [13]:

$$x = a \log t + b$$

where x stands for the activity picked up by the metal, t stands for the time of immersion, while a and b are constants having values changing with the character of the experiment.

Due to the exchange of the active and inactive isotopes, on the boundary surface of the immersed silver plate the radioactive ions are distributed between the two phases. The exchange reaction is principally influenced by the following processes: diffusion taking place in the liquid phase, ion-exchange on the

solid surface, diffusion in the solid phase as well as dissolution of atoms from the solid phase and building-in into the crystal lattice of atoms deposited on these sites. The degree of pick-up of activity is presumably mainly determined by adsorption and by diffusion. The radioactive ions got by adsorption onto the surface of the plate undergo diffusion into the plate. In the first stage of the reaction the adsorption is predominant, while the diffusion takes place more slowly and completes the exchange.

According to IMRE's statement [14, 15] the developing adsorbed layer hinders the further ion-exchange, whereby after the initial quick uptake of activity the rate of the activity-uptake reaction is determined by the diffusion tending towards the interior of the metal lattice. Through the adsorbed layer a slow exchange takes place. At first, IMRE [16] assumed that in the exchange process real adsorption takes place; later on, however, he abandoned this view [17, 18]. On the basis of the present investigations the view is supported that the initial quick reaction can be attributed to a process the rate of which is determined by the diffusion of ions from the electrolyte to the surface of the plate as well as the building-in of ions into the external, so-called "exchange" layers of the crystal lattice of the silver plate, but it is not influenced by adsorption.

Before immersing into the dilute silver nitrate solution, the equilibration in saturated inactive silver nitrate solution decreases the number of atomic layers corresponding to the calculated maximum exchange probably because it diminishes the degree of the irregularities to be found on the surface of the plate, whereby, according to KING and MCKINNEY [19], the local-element effect is decreased, too.

One part of the picked up activity is due to irreversible adsorption and chemisorption, respectively. The unremovable activity can be very likely assigned to atoms diffused into the metal; its degree considerably depends on the pretreatment of the surface.

SUMMARY

The influence of the pretreatment of silver plates immersed into a solution containing radioactive and inactive silver ions, further on the effects of concentration, p_H and ratio of active and inactive ions on the processes taking place on the surface and the amount of the radioactive ions getting onto the surface of the plates were investigated. On the basis of the experimental results it can be stated that the exchange process is influenced primarily by the diffusion in the liquid phase, the exchange reaction and ion-adsorption on the solid surface as well as the diffusion in the solid phase.

LITERATURE

1. COFFIN, C. C., TINGLEY, I. I.: J. Chem. Phys. **17,** 502 (1949).
2. TINGLEY, I. I., HENDERSON, I. H. S., COFFIN, C. C.: Can. J. Chem. **34,** 14 (1956).
3. DO CARMO ANTA, M. COTTIN, M. M.: Compt. rend. **234,** 1686 (1952).
4. GERISCHER, H., VIELSTICH, W.: Z. Elektrochem. **56,** 380 (1952).

5. ROLLIN, B. V.: J. Am. Chem. Soc. **62,** 86 (1940).
6. KING, C. V., SIMONSEN, A. M.: J. Electrochem. Soc. **104,** 194 (1957).
7. KING, V., LEVY, B.: J. Phys. Chem. **59,** 910 (1955).
8. GERISCHER, H., TISCHER, R. P.: Z. Elektrochem. **58,** 819 (1954).
9. BAERG, A., WINKLER, C. A.: Canad. J. Chem. **31,** 319 (1953); **31,** 521 (1953).
10. BARREIRA, F.: Proc. 2nd U. N. Intern. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 28, p. 63 (Geneva, United Nations, 1958).
11. HENSLEY, J. W., LONG, A. O., WILLARD, J. E.: Ind. Eng. Chem. **41,** 1415 (1949).
12. FRUMKIN, A. N.: Trudi Soveshtshania Electrohim., Akad. Nauk SSSR, Otdel. Him. Nauk, 1950, 21 (1953).
13. HAISSINSKY, M.: J. chim. phys. **47,** 957 (1950).
14. IMRE, L.: Z. Elektrochem. **38,** 535 (1932).
15. IMRE, L : Z. physik. Chem. **164,** 327 (1933).
16. IMRE, L.: Z. physik. Chem. **A 171,** 239 (1934).
17. IMRE, L.: Z. physik. Chem. **177,** 409 (1936).
18. IMRE, L.: Kolloid Zeitschr. **87,** 12 (1939).
19. KING, C V., MCK KINNEY, N. E.: Canad J. Chem. **37,** 205 (1959).

Über die an der fest—flüssig-Grenzfläche verlaufenden Vorgänge, I.

In radioaktive Silberionen enthaltende Lösungen getauchte Silberplatten

T. PALÁGYI

Zusammenfassung. Es wurde die Wirkung der Vorbehandlung der in eine radioaktive und inaktive Silberionen enthaltende Lösung getauchten Silberplatten, ferner der Einfluß der Konzentration, der p_H-Werte und des zwischen den aktiven und inaktiven Ionen bestehenden Verhältnisses auf die Vorgänge an der Oberfläche, und die Menge der auf die Oberfläche der Platten gelangenen radioaktiven Ionen untersucht. Auf Grund von Versuchsangaben wurde festgestellt, daß der Austauschvorgang hauptsächlich durch die in der flüssigen Phase stattfindende Diffusion, die an der festen Oberfläche vorgehende Austauschreaktion und Ionenadsorption, und schließlich durch die Diffusion in der festen Phase beeinflußt wird.

Процессы, протекающие на разделе фаз твердое тело-жидкость, I.

Серебрянная пластинка, погруженная в раствор, содержащий радиоактивные ионы серебра

Т. ПАЛАДИ

Резюме. Исследовалось влияние предварительной обработки серебрянных пластинок погруженных в раствор, содержащий радиоактивные и неактивные ионы серебра, а также влияние концентрации, pH, отношения количеств активных и неактивных ионов на процессы, протекающие на поверхности; далее, измерялось количество радиоактивных ионов, попадавших на поверхность. На основе экспериментальных данных установлено, что, в первую очередь, на процесс обмена оказывает влияние диффузия в жидкой фазе, также реакция обмена, протекающая на твердой поверхности и ионная адсорпция а также диффузия в твердой фазе.

Dr. Tivadar PALÁGYI; Budapest XI. Kende u. 12.

INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF 1-BENZENE-AZO-N-PHENYL-2-NAPHTHYLAMINE CHELATE, I.

THE π-ELECTRONIC STRUCTURE

J. LADIK, A. MESSMER and J. RÉDLY

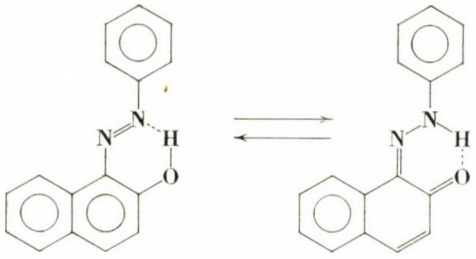
(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest and State Institute for Statistics, Budapest)

Received February 18, 1963

Introduction

Former investigation on chelated azo compounds (especially on 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine and its substituted derivatives) carried out by preparative, reaction kinetic and u. v. absorption methods [1] have shown these compounds to have homogeneous structures. It was further found [1] that the N—H...N hydrogen bond in them behaves quite differently from the O—H...N bond in 1-benzene-azo-2-naphthol investigated by BURAWOY *et al.* [2].

From the differences observed in the intensities of the characteristic absorption bands measured in solvents with different polarities, BURAWOY *et al.* concluded that in the case of 1-benzene-azo-2-naphthol a real chemical equilibrium exists between the azo (**I**) and phenylhydrazone (**II**) forms of the compound. The absorption curves determined in different solvents exhibit, i.e. an isosbestic point, generally present in the case of real equilibrium.

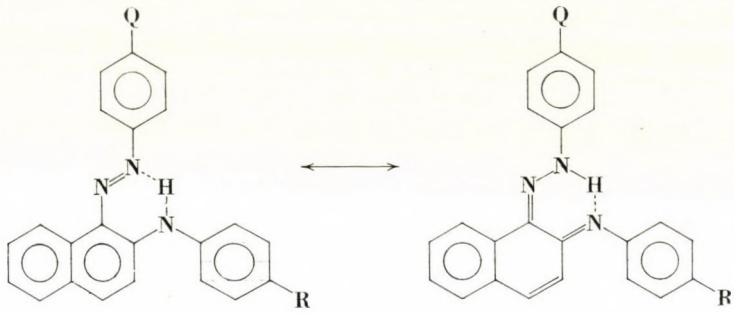


I II

Depending on the electron attractive, resp. repulsive properties of the substituents of the phenyl-group, the equilibrium is shifted towards the left, resp. the right side, as stated by BURAWOY *et al.* on the basis of the extinction ratios of the absorption maxima attributed to the azo-, resp. hydrazone structures.

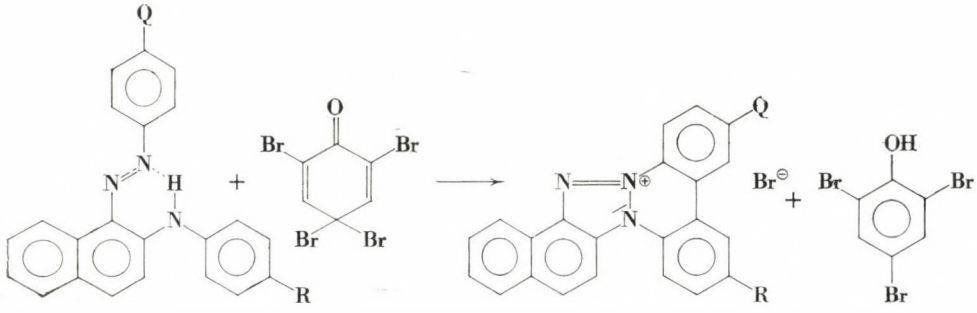
The u. v. absorption curves of 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine determined in different solvents show nearly the same form, they have but

one maximum in the region under consideration and form no isosbestic points. A similar behaviour is shown by the substituted compounds and with any given substituent in p-position on the one or the other phenyl group the absorption curves are almost identical. On the strength of these findings we were led to reject the possibility of a tautomeric equilibrium in the case of 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine and to assume the presence of a resonating hybrid between the azo (**III**) and phenylhydrazone (**IV**) structures.



III IV

The results of former investigations [3] proved that tribromophenol-bromine (**VI**) behaves as an electrophilic reactant and produces bromine cations, able to eliminate the hydrogen atom of the hydrogen bond of 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine. In this reaction the original coloured substance (**V**) changes into colourless 1,5-diphenyl-4,3-naphtho-triazolium bromide (**VII**).

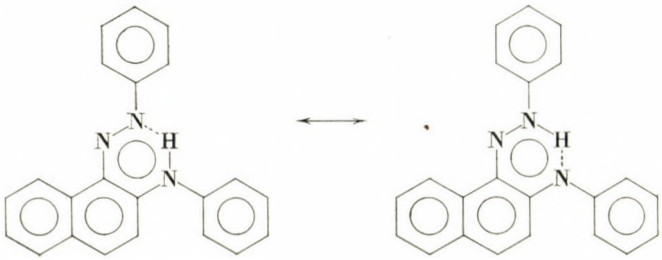


V VI VII VIII

Similarly to what has repeatedly been observed in electrophylic substitution reactions of aromatic compounds *(e.g.* the nitration of benzene), the rate of this second order reaction depends on the electron attractive or electron repulsive properties of the *Q* and *R* substituents. Particularly striking was the

fact that when the same substituents were used, the same rate constants were obtained, irrespective to which side of the hydrogen bond the substituents belonged. In other words, the substitution of the Q and R positions proved to have the same kinetic effect.

From these observations, as well as from the similarity with the electrophylic substitution reaction of aromatic compounds, it could be concluded that in 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthyl-amine chelate, there may exist, in addition to a possible (static or dynamic) σ resonance of the hydrogen bond, also a π electronic interaction through the hydrogen bond, causing the formation of a so-called "pseudoaromatic" π-electron system **(IX, X).**



IX X

In order to determine the real structure of the compound the total energy of its different possible forms was calculated, by the quantum chemical methods.

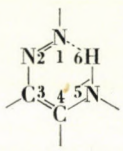
Neglecting the interaction of the σ and π electrons for the total energy of the valence electrons of the molecule we may write

$$E = E_\pi + E_\sigma , \tag{1}$$

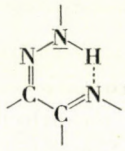
where E_π denotes the total π electronic energy of the system and E_σ is the sum of the σ bond energies and of the hydrogen bond. Since, however, there may be a possibility for the H atom to have a symmetric position between the two N atoms, it would perhaps be of interest if instead of the energy of the N—H bond and that of the H...N hydrogen bond, the energy of the N... H...N system were added to the sum of the other bonds. Such investigations are at present being carried out and a report will be given of their results in a later paper. In the present work the results of our investigations on the π-electronic structure of the compound are to be dealt with.

To reduce cumbersome numerical calculations, the simplified systems **XI, XII** and **XIII** have been studied instead of the original system **III,** resp. **IV,** though it seemed very probable that the differences between the total

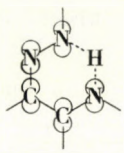
π electron energies of the simplified systems would not strongly differ from those of the original ones.



XI

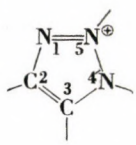


XII



XIII

The systems **XI** and **XII** were investigated in three approximations. In the first case it was assumed that no π-electron interaction is taking place through the hydrogen bond. In the second approximation such an interaction was taken into account, on the assumption, however, that the effect of the potential of the H atom could be neglected. In the last case the H atom of the hydrogen bond was treated as a separate center, assuming the delocalization of the π-electrons to take place through the empty $2p_z$ orbital of the H atom. In case **XIII**, in which the H atom has a symmetrical position between the two N atoms, only the third approximation was considered, because in the first cases there would be but a very insignificant change as compared to the two asymmetrical positions of the H atom.



XIV

For the sake of completeness also the π-electronic energy of the system **XIV** was calculated. This is the simplified system of 1,5-diphenyl-3,4-naphthotriazolium bromide, the product of the reaction of N-Br-succinimid or tribromophenol-bromine with 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine.

Method and results

The determination of the total π-electron energies of the delocalized π-electrons of the simplified system **XI**—**XIV** was carried out by the LCAO MO method in the simple Hückel approximation, neglecting overlap. The parameter values used in the calculation are shown in Table I.

As zero point of the energy scale we have taken, as usual, the α integral of a C atom (we have thus in Table I $\alpha_C = 0$) and all the integrals in Table I are

Table I

Values of the α_i and $\beta_{i,j}$ integrals used in the Hückel approximation of the simplified systems, in β units

α_i	$\beta_{i,j}$
$\alpha_C = 0$	$\beta_{C,C} = \beta$
a) $\alpha_{CN} = 0.07\,\beta$	$\beta_{C,N} = \beta$
b) $\alpha_N = 0.58\,\beta$	$\beta_{C,N} = 1.10\,\beta$
c) $\alpha_N = 0.90\,\beta$	$\beta_{N,N^+} = 1.30\,\beta$
d) $\alpha_{N^+} = 2.00\,\beta$	$\beta_{N,N^+} = 1.20\,\beta$
e) $\alpha_N = 0.80\,\beta$	*k)* $\beta_{N\ldots H-N} = 0.10\,\beta$
f) $\alpha_N = 1.10\,\beta$	*l)* $\beta_{N\ldots H} = 0.20\,\beta$
g) $\alpha_{N\ldots H} = 0.78\,\beta$	*m)* $\beta_{H,N} = 0.40\,\beta$
h) $\alpha_N = 0.70\,\beta$	*n)* $\beta_{N\ldots H\ldots(N)} = 0.30\,\beta$
i) $\alpha_{N\ldots H\ldots N} = 0.75\,\beta$	
j) $\alpha_H = -1.90\,\beta$	

a) A C atom, the nearest neighbours of which are a N-atom and C atom.
b) An aromatic (pyridine type) N atom.
c) A hybridized (pyrrole type) N atom.
d) A N^+ ion.
e) An aromatic N atom having as nearest neighbour a N^+ ion.
f) A hybridized N atom having as nearest neighbour a N^+ ion.
g) An aromatic N atom, bonded to a H atom by a hydrogen bond.
h) A hybridized N atom, bonded to the H atom of the hydrogen bond by a covalent bond.
i) The α integral of a N atom, taking part in a hydrogen bridge, assuming a symmetrical position for the H atom.
j) The α integral of a $2p_z$ electron of a H^- ion.
k) The β integral between the two N atoms of the hydrogen bond.
l) The β integral between the H atom and the N atom of the hydrogen bond.
m) The β integral of the H—N covalent bond.
n) The β integral between a N atom of the hydrogen bond and the H atom, assuming a symmetrical position for the latter between the two N atoms.

expressed as multiples of the resonance integral $\beta_{C.C} = \beta$, between two C atoms. (As determined by PARISER and PARR [4] $\beta = -2.39$ ev.) The other parameter values were taken partly from literature [5, 6, 7, 8], and partly were obtained by us from several parameter variation calculations.

With the parameters given in Table I, the appropriate matrices were constructed for all the seven cases mentioned in the Introduction. The eigen-

values of the matrices have been determined on the Ural I electronic computer of the State Institute for Statistics. The method used for solving the matrix eigenvalue problems is briefly described in the Appendix.

With the aid of the matrix eigenvalues giving the energies of the Hückel MO energies, the total π-electron energies of the system were calculated on the basis of equation

$$E_\pi = 2 \sum_{i=1}^{n^*} \varepsilon_i \tag{2}$$

ε_i denotes the MO energies and the summation is to be extended only until the highest filled MO (n^*) and the

$$\Delta E = \varepsilon_{n^*+1} - \varepsilon_{n^*} \tag{3}$$

first excitation energies. The results are given in Table II.

Table II

Total π-electron energies and first excitation energies of the simplified system, in β units

	XI	XII	XIII
Open chain	8.46 — 1.01	8.44 — 1.02	—
Ring	8.51 — 1.22	8.51 — 1.13	—
Ring (H)	8.53 — 1.05	8.53 — 1.06	8.55 — 1.06

In Table II the first number gives the total π-electron energy (E_π) and the second one the first excitation energy (ΔE). The columns XI, XII, XIII refer to the simplified systems shown on p·396. The row "open chain" refers to the cases when no π-electron interaction through the hydrogen bond is assumed. The rows "ring" and „ring (H)" respectively, refer to the cases when a π-electron interaction is assumed to take place through the hydrogen bond, without and by considering the H atom of the hydrogen bond as a separate center. For the sake of comparison it is to be mentioned that according to our calculations, the total π-electron energy of the simplified system of 1,5-diphenyl-3,4-naphtho-triazolium bromide (see **XIV**) is 12.43 β and its first excitation energy, 2.06 β.

Discussion

Comparing the total π-electron energies given in Table II, it can be seen that in the case when no π-electron interaction through the hydrogen bond is

assumed, the π-electron energy of the system is smaller than in the cases when this interaction is assumed to exist. On the other hand, for both positions of the H atom practically the same results were obtained (compare cases XI and XII first row).

Assuming a π-electron interaction through the hydrogen bond, the π-electron energy increases by $0.06\,\beta = 0.14$ ev. The cases XI and XII were found to be equivalent in this approximation, too.

Finally, when also the H atom of the hydrogen bond is regarded as a separate center (row "ring[H]"), we get a total π-electron energy that is by $0.08\,\beta = 0.19$ ev. larger than the energy of the system in which no π-electron interaction through the hydrogen bond is assumed. Moreover, it again appears that the position of the H atom practically does not exert any influence on the total π-electron energy of the system (compare data given in the third row of Table II).

From these results it would seem probable that there exists a π- electron interaction through the hydrogen bond and that the two resonating forms of the system XI and XII are equivalent. As to the interesting problem whether the H atom is statically in a middle position (see XIII), or whether there exists a dynamic equilibrium by tunelling between the positions of the H atom given in XI and XII, we will come back to after having conducted our investigations on the N—H...N three center system to the end.

Comparing the total π-electron energy ($12.43\,\beta$) of the simplified system of 1,5-diphenyl-3,4-naphtho-triazolium bromide (see **XIV**) with the data given in Table II, it is quite evident that this compound, the product of the reaction of N-Br-succinimid or tribromo-phenol-bromine with 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine, is much more stable than the chelate from which it originates.

It is also interesting to compare the first excitation energies obtained for the different cases. As can be seen, they are the lowest in the open chain structures and the formulae **XI** and **XII** are equivalent also in this respect. For the ring structures a value, higher by ~ 0.10 resp $0.04\,\beta$ than the former, was obtained, while the values for both approximations and for both cases XI and XII, were practically identical.

Finally it is of interest to note that the first excitation energies for the simplified system of 1-benzeneazo-N-phenyl-2-naphthylamine are in all approximations much smaller than the excitation energy of the simplified system of 1,5-diphenyl-3,4-naphthotriazolium bromide, found to be $2.06\,\beta$. This is in agreement with the experimental fact that while the first compound absorbs in the visible, the latter only in the ultraviolet region.

Appendix

The calculation of eigenvalues and eigenvectors of real symmetric matrices on the Ural I electronic computer

The methods for the calculation of eigenvalues and eigenvectors of matrices depend on the properties of matrices. So, for instance, in the case of real symmetric matrices all eigenvalues are real, while in the case of real and asymmetric matrices the eigenvalues may be either real, or complex. In the present case all matrices being real symmetric, the program evaluates the eigenvalues and eigenvectors for such matrices only.

For the solution of the problem we utilized the facts that all eigenvalues are real, that exactly k eigenvectors do belong to every eigenvalue with multiplicity k, that the latter are orthogonal and form an n dimensional space. We make use, further, of the fact that every real symmetric quadratic matrix can be constructed as the linear form of the dyads of its eigenvectors. (We call a dyad the product of an n dimensional column and row vector: the product is an n dimensional quadratic matrix.)

The program consisted of two principal parts:

1. The calculation of the eigenvectors and eigenvalues performed with the aid of the so-called iteration or power method.

2. The reduction of the problem after each calculated eigenvector in such a manner that the hitherto calculated eigenvalues and eigenvectors should not occur, *i.e.* the deflation.

The main idea of the iteration method is the following: If the dominant eigenvector of matrix $\mathbf{A}$ is real, then for an arbitrary v vector the $\mathbf{A}^k v$ series converges to a vector having the same direction as has the eigenvector which belongs to the dominant eigenvalues. The v vector is arbitrary, but it may not be orthogonal to that vector. If, namely, we expand the vector v as the linear combination of the $s_1, s_2, \ldots s_n$ eigenvectors: $v = a_1 s_1 + a_2 s_2 + \ldots + a_n s_n$ and to it we apply the matrix $\mathbf{A}^k$, since $\mathbf{A}s_i = \lambda_i s_i$, we get:

$$\mathbf{A}^k v = a_1 \lambda_1^k s_1 + \ldots + a_n \lambda_n^k s_n .$$

If $|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \ldots \geq |\lambda_n|$ the expression $a_1 \lambda_1^k s_1$ will be more and more dominant as k increases, and thus $\mathbf{A}^k v$ will really converge to a vector in the direction of s_1.

Since

$$\mathbf{A}^k v = a_1 \lambda_1^k s_1 = v_k ,$$

$$\mathbf{A}^{k+1} v = a_1 \lambda_1^{k+1} s_1 = v_{k+1}$$

and further $\mathbf{A}v_k = v_{k+1}$, after the $k + 1^{\text{th}}$ step, the ratio of the coordinates of the v_{k+1} and v_k vectors will be λ_1, the eigenvalue belonging to the eigenvector

s_1. In the course of the calculation we apply the matrix **A** to the iterated vectors v_k, thus the ratio of their coordinates converges to the appropriate eigenvalue and simultaneously we get the eigenvector.

The second part of the program, the deflation, is based on the dyadic decomposition of the matrices. If **A** is an n dimensional real, symmetric and quadratic matrix with rank r, its eigenvectors are $s_1, s_2, \ldots s_r$ and its eigenvalues $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_r$, then

$$\mathbf{A} = \sum_{i=1}^{r} \lambda_i s_i s_i^+,$$

where the s_1 eigenvectors form an orthonormal vector system

$$s_k^+ s_l = \delta_{kl}$$

(here s_i is a column vector, s_i^+ a row vector and δ_{kl} the Kronecker symbol). Therefore, if an eigenvector s_1 and an eigenvalue λ_1 are already known for the matrix $\mathbf{A}_1 = \mathbf{A} - \lambda_1 s_1 s_1^*$ it is true that its eigenvectors are the same as those of the original matrix **A**, but its λ_1 eigenvalue is zero:

$$\mathbf{A}_1 s_1 = \mathbf{A} s_1 - \lambda_1 s_1 \underbrace{s_1^+ s_1}_{1} = \mathbf{A} s_1 - \lambda_1 s_1 = \lambda_1 s_1 - \lambda_1 s_1 = 0.$$

We can now with the aid of the iteration method compute an eigenvalue of matrix $\mathbf{A}_1$. In our program the new matrices are in turn constructed from the former ones, using the computed eigenvalues. To each new matrix the iteration method is applied. The repeated application of this procedure furnished all the eigenvalues and eigenvectors.

We wish to express our gratitude to Professor G. SCHAY for his encouraging interest in the problem, to Mr. G. BICZÓ for recalculating some of the numerical values listed in Table II with changed parameters, and to the Electronic Computing Group of the State Institute for Statistics for having made possible for us to perform the calculations on their computer.

SUMMARY

The LCAO MO energies were calculated in the Hückel-approximation of the simplified system of 1-benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine, assuming 1. that no π-electron interaction takes place through the hydrogen bond of this chelate compound and 2. taking into account. such an interaction In the latter case the H atom of the hydrogen bond was at first not considered as a separate center, whereas in a second approximation it was treated as such. Calculations were performed for both probable positions of the H atom.

According to our results, the total π-electron energies and first excitation energies are the smallest if it is assumed that no π-electron interaction occurs through the hydrogen bond. If this interaction is assumed to exist, a total π- electron energy, larger by 0.06 β in the first and larger by 0.08 β in the second approximation is obtained, indicating that the existence of such an interaction makes the molecule somewhat more stable. In the latter cases the first excitation energies are somewhat larger, they do not exhibit, however, any significant differences in the two approximations.

The position of the H atom has practically no influence either on the total π-electron energy, or on the first excitation energy of the system. The compound has thus two equivalent resonating forms.

Calculations were performed on an Ural I electronic computer. The main steps of the program are described in the Appendix.

LITERATURE

1. MESSMER, A., SZIMÁN, O.: Magyar Kém. Folyóirat, **64,** 290 (1958).
2. BURAWOY, A., SALEM, A. G., THOMSON, A. R.: J. Chem. Soc. **1952,** 4793.
3. MESSMER, A., VÁRADY, J., PINTÉR, I.: Acta Chim. Hung. **15,** 183 (1958).
4. PARISER, R., PARR, R. G.: J. Chem. Phys. **21,** 466, 767 (1953).
5. COULSON, C. A., DE HEER, J.: Trans. Faraday Soc., **74,** 681 (1957).
6. DAVIES, D. W.: Trans Faraday Soc. **51,** 449 (1955).
7. PULLMAN, A., PULLMAN, B.: Biochim. Biophys. Acta **36,** 343 (1959).
8. PULLMAN, B., PULLMAN, A.: Rev. Mod. Phys. **32,** 428 (1960).

Untersuchung der Elektronenstruktur des 1-Benzol-azo-N-phenyl-2-naphthylaminchelats, I.

Die π-Elektronenstruktur

J. LADIK, A. MESSMER und J. RÉDLY

Zusammenfassung. Die LCAO MO Energien wurden in einer Hückelschen Annäherung des vereinfachten Systems 1-Benzol-azo-N-phenyl-2-naphthylamins berechnet, wobei angenommen wurde, daß 1. durch die Wasserstoffbindung der Chelatverbindung keine π-Elektronenwechselwirkung stattfindet, und 2. eine solche Wechselwirkung zustandekommt. Im letzteren Fall wurde in erster Annäherung das Wasserstoffatom der Wasserstoffbindung nicht als separates Zentrum, während in zweiter Annäherung als separates Zentrum betrachtet. Die Berechnungen wurden für beide wahrscheinliche Stellungen des Wasserstoffatoms durchgeführt.

Den erhaltenen Resultaten nach sind die totalen π-Elektronenenergien und ersten Anregungsenergien die niedrigsten, falls man annimt, daß durch die Wasserstoffbindung keine π-Elektronenwechselwirkung stattfindet. Wenn jedoch eine solche Wechselwirkung doch zustande kommt, so wurde für die totale π-Elektronenenergie in erster Annäherung ein um $0{,}06\beta$ höherer während in zweiter Annäherung ein um $0{,}08\beta$ höherer Wert erhalten. Dies weist darauf hin, daß die Stabilität des Moleküls durch eine solche Wechselwirkung etwas erhöht wird. Im letzteren Fall sind die ersten Anregungsenergien etwas höher, doch ergibt sich kein wesentichler Unterschied zwischen den Werten der beiden Annäherungen.

Die Stellung des Wasserstoffatoms hat praktisch keinen Einfluß weder auf die totale π-Elektronenenergie noch auf die erste Anregungsenergie des Systems. So verfügt die Verbindung über zwei äquivalente resonierende Formen.

Die Berechnungen wurden mit einer elektronischen Rechenmaschine vom Typ Ural I durchgeführt. Im Anhang werden die wichtigeren Schritte ihres Programmes beschrieben.

Исследование электронной структуры 1-бензолазо-N-фенил-2-нафтиламин-хелата, I.

π-электронная структура

Я. ЛАДИК И, А. МЭСМЭР, и Й. РЕДЛИ

Резюме. Энергии ЛКАО—МО вычислены для упрощенной системы 1-бензол-азо-N-фенил-2-нафтиламин, применяя приближение Хюккеля и предполагая, что: 1) посредством водородной связи данного хелатного соединения не устанавливается взаимодействие π-электронов, и 2) такое взаимодействие имеет место. В последнем случае атом H в водородной связи сначала рассматривался не как отдельный центр, зато во втором приближении уже считался таким. Расчеты были проведены для обоих вероятных положений атома H.

Результаты расчетов показювают, что общая π-электронная энергия и первые энергии возбуждения наиболее низки в том случае, если предположить, что π-электроны не взаимодействуют посредством водородной связи. Если предположить, что такое взаимодействие имеет место, то вычисляемая полная энергия π-электронов получается больше, причем в первом приближении на $0{,}06\beta$ а во втором на $0{,}08\beta$. Это указывает на то, что

наличие такого взаимодействия немного стабилизирует молекулу. В последнем случае первые энергии возбуждения немного больше, но между двумя приближениями нет значительные различия.

Положение атома H практически не влияет ни на полную энергию π-электронов, ни на первую энергию возбуждения системы. Таким образом, данное соединение имеет две эквивалентные резонирующие формы.

Вычисления велись на электронно-счетной машине Урал—I. В приложении даны главные ступени программы.

János Ladik
Dr. András Messmer
Miss Judit Rédly
Budapest II. Pusztaszeri út 57/69.

LICHTABSORPTION DER O-PHENANTHROLINKOMPLEXE

Á. KISS und J. CSÁSZÁR

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 7. Juni 1963

1. Struktur- und Bindungsfragen der Komplexe

Mit den normalen Oxydationsstufen der Elemente bildet o-Phenanthrolin (Phen) nach KZ 6 oktaedrische (O_h) und nach KZ 4 planar-quadratische (D_{4h}) stabile Chelatkomplexe. Von den planaren Komplexen werden zwei negative Ionen oder polare Lösungsmittelmoleküle in trans-Stellung gebunden (KZ 6 und D_{4h} Symmetrie).

In den Phen-Komplexen können die niedrigen Oxydationsstufen der Übergangselemente stabilisiert werden [1—3]. Neben den reinen, nur Phen enthaltenden Komplexen sind auch gemischte d. h. verschiedene Liganden enthaltende Komplexe in großer Zahl bekannt.

In den $Phen_3$-Komplexen mit niedrigen Oxydationsstufen der Übergangselemente wird eine kovalente Bindung mit d^2sp^3-Bahnhybridisation angenommen. An dieser beteiligen sich die freien s^2-Elektronenpaare der N-Atome der Phen-Moleküle. Die Stabilität der Komplexe verursacht, daß außerhalb der sechs σ-Bindungen noch durch drei $d(\pi)$-Zustande des Metallions Doppelbindungen so gebildet werden können, daß das Metallion Elektronendonator und das Phen-Molekül Elektronenakzeptor ist. Bei der Komplexbildung kann das starre Phen-Molekül nicht deformiert werden, so ändern sich die Valenzwinkeln zwischen N-Atomen und Metallion außerdem die Bindungsabstände vom Ionenradius des Metallions abhängend in verschiedenem Maße. Demzufolge ist die Symmetrie etwas niedriger als O_h.

Bei den elektrovalenten Komplexen besteht ein elektrostatisches Kraftfeld zwischen Metallion und Phen-Molekül. Durch die Struktur der Absorptionskurven wird die erwähnte Symmetrieänderung des Ligandfeldes kaum registriert, daher wird mit O_h-Symmetrie des Ligandfeldes gearbeitet.

2. Magnetisches Verhalten der Komplexe

Bei den Komplexen der Übergangselemente mit KZ 6 gibt das kovalente Bindungsmodell mit d^2sp^3-Bahnhybridisation bzw. die elektrovalente Bindungstheorie bei Termüberscheidung die gleichen magnetischen Momente. In solchen

Fällen kann die Bindungsart allein mit diesen Daten nicht entschieden werden. Bei den normal paramagnetischen Komplexen fällt ihr magnetisches Moment allgemein anders, als bei der kovalenten Bindung aus. Demzufolge kann die Bindungsart mit Hilfe dieser Daten beantwortet werden. Weitere Einzelheiten findet der Leser in einer früheren Arbeit [4].

Zur Vermeidung von Wiederholungen werden die gemessenen und theoretisch erwarteten magnetischen Momente der Komplexe bei Besprechung der Versuchsdaten erwähnt.

3. Lichtabsorption des o-Phenanthrolins

In wässeriger Lösung hat Phen zwei hohe Banden *e* bei 263 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}70$) und bei 228 m$\mu$ ($\log \varepsilon = 4{,}62$). In 0,1 M HCl Lösung liegen diese Banden bei 276 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}46$) und 228 m$\mu$ ($\log \varepsilon = 4{,}64$). Sie gehören den Anregungen der π-Elektronen des aromatischen Ringes an. (N — V Anregungstyp). In polaren Lösungsmitteln erscheint eine niedrigere langwelligere Bande *e* bei 290 mμ. Sie wird dem N — Q Anregungstyp zugeordnet [5]. Betreffend der Buchstabenbezeichnung der Banden verweisen wir auf eine frühere Arbeit [6].

Nach Störungsrechnung [7] wird die Energie der Terme des Phenanthrolins, wegen der großen Dimension des Moleküls kaum geändert. Demzufolge ist die erwartete langwellige Verschiebung der erwähnten zwei Banden *e*, in Übereinstimmung mit Versuchsdaten, gering. Diese beiden Banden *e* kommen in allen Chelatkomplexen etwas deformiert vor. Bei der Besprechung der Versuchsdaten wird dies Verhalten beachtet.

4. Lichtabsorption der Komplexe der Übergangselemente

Mit Hilfe der Ligandfeldtheorie kann die Lichtabsorption der elektrovalenten normal bzw. anomal paramagnetischen bzw. diamagnetischen Komplexe erklärt werden. Infolge des starken Ligandfeldes der Komplexe gelten die, mit starker Ligandfeldmethode gewonnenen Rechnungsresultate. Beim Fehlen solcher Daten benützen wir zur Orientierung die qualitativen Termaufspaltungsdaten. Bei den Komplexen mit niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle wird das kovalente Bindungsmodell, wie bei den Dip-Komplexen, benützt [4]. Bei der Interpretierung der Absorptionskurven der kovalenten Komplexe werden auch die Daten der, bei Cyanokomplexen ausgeführten quantenmechanischen Berechnungen [8] verwertet.

Bei den elektrovalenten Komplexen der Übergangselemente mit unaufgefüllter d-Schale setzt sich ihre Lichtabsorption aus der Eigenabsorption des

Metallions und aus der des Phens zusammen. Außerdem spielen zwei Typen der Elektronenübersprungsbanden folgenderweise eine wichtige Rolle. Bei den Ionen mit niedrigen Oxydationsstufen wird das angeregte d-Elektron zu lehren π-Bahnen des Phen überspringen (Typ 1 der Bande *d*). Bei den Ionen mit höheren Oxydationsstufen springt das angeregte π-Elektron des Phens zum Metallion über (Typ 2 der Bande *d*). Durch die Eigenabsorption des Phens, noch eher durch das Auftreten der Banden *d* wird die Interpretierung der Lichtabsorption der Metallionen erschwert. Der Übersichtlichkeit wegen werden die Versuchsdaten nach der d-Elektronenzahl der Metallionen gruppiert besprochen. Außerdem wird die Lichtabsorption der interessanten Komplexe vorausgesagt.

d^1- und d^2-Elektronen. Ti(III), V(III)

Bei den Ti(III)$Phen_3$ bzw. V(III)$Phen_3$-Komplexen mit O_h-Symmetrie des Ligandfeldes können wir keine Absorptionskurven anführen. Bei Grundtermen ^2D bzw. ^3F bestehen die folgenden Anregungsvorgänge:

$$T_{2g}(^2D) \rightarrow E_{2g}(^2D) \quad \text{Anr. 1}$$

(1) $T_{1g}(^3F) \rightarrow T_{2g}(^3F)$

(2) $T_{1g}(^3F) \rightarrow A_{2g}(^3F)$ Anr. 2

Infolge des Überspringens des angeregten π-Elektrons des Phen-Moleküls zum Metallion (Typ 2 der Bande *d*) wird die zweite Bande *b* des V(III)-Ions verwischt.

d^3-Elektronen. Cr(III)

Bei d^3-Elektronen haben die Cr(III)-Komplexe sowohl bei elektrovalenter, wie auch bei kovalenter Bindung infolge dreier ungepaarter d-Elektronen die gleichen paramagnetischen Momente (3,88 BM), somit kann die Bindungsart mit Hilfe der magnetischen Daten nicht entschieden werden. Bei den Cr(III) Komplexen wird allgemein eine elektrovalente Bindung angenommen. Bei O_h Symmetrie des Ligandfeldes erwartet man zwei Banden *b* (9):

(1) $A_{2g}(^4F) \rightarrow T_{2g}(^4F)$ Anr. 3

(2) $A_{2g}(^4F) \rightarrow T_{1g}(^4F)$

In 98% Äthanol besitzt die Kurve des Cr(III)$Phen_3$-Komplexes (Abb. 2/1) eine freistehende Bande *b* bei 610 mμ. Durch Elektronenübersprung (Typ 2 der Bande *d*) wird die zweite Bande *b* ($\sim$ 430 mμ) teilweise verwischt. Wegen des schwächeren Ligandfeldes liegt die erste Bande *b* (610 mμ) bei längeren

Wellen, als bei Cr(III)-Äthylendiaminkomplex (526 mμ). Durch das Komplexfeld wird die erste Bande *e* des Phen-Moleküls stark den längeren Wellen nach verschoben.

$Cr(III)Phen_2Cl_2$ besitzt eine D_{4h}-Symmetrie des Ligandfeldes. Es bestehen somit die folgenden Anregungsvorgänge [9]:

(1) $B_{1g}(^4F) \rightarrow E_g(^4F)$

(2) $B_{1g}(^4F) \rightarrow B_{2g}(^4F)$

(3) $B_{1g}(^4F) \rightarrow A_{2g}(^4F)$ ..... Anr. 4

(4) $B_{1g}(^4F) \rightarrow E_g(^4F)$

In 98% Äthanol liegt die erste Bande *b* bei 590 mμ ($\log \varepsilon = 1{,}53$) freistehend und die zweite als Inflexion bei $\sim$ 400 mμ. Durch die hohe Elektronenübersprungsbande (Typ 2 der Bande *d*) werden die dritten und vierten Banden *b* verwischt (Abb. 2/2).

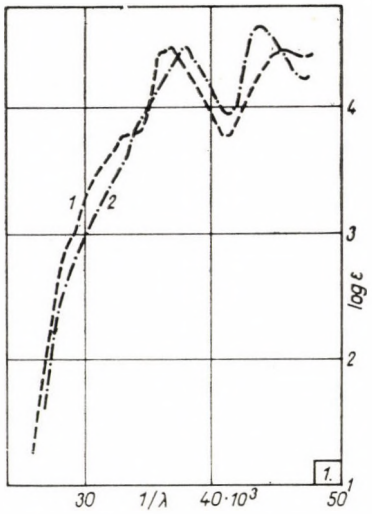


Abb. 1. Kurve 1: Phen in 0,1 M HCl; Kurve 2: Phen in Äthanol

Inskeep und Bjerrum [10] haben die Reaktion zwischen $Cr(III)(H_2O)_6$ und Phen bei verschiedenem pH-Wert der Lösung untersucht und die Bildung der $Cr(III)Phen_2(H_2O)_2$ und $Co(III)Phen_2(OH)_2$-Komplexe nachgewiesen. Zwischen 700 und 400 mμ wurden die Kurven der Lösungen gemessen. Der erste bzw. zweite Komplex besitzt eine breite Bande *b* bei 19 000 bzw. 20 200 K. Zur richtigen Interpretierung sind vollständig ausgemessene Kurven nötig. Es gelten nämlich die beim $Cr(III)Phen_2Cl_2$-Komplex angegebenen Anregungsvorgänge (Anr. 4).

d^4-Elektronen. Cr(II), Mn(III)

HERZOG [1] hat das olivgrüne paramagnetische (2,77 BM) Salz Cr(II)-$Phen_3J_2$ hergestellt. Im Falle der Termüberschneidung (Grundterm ^3H) bzw. bei kovalenter Bindung ist das magnetische Moment des Komplexes 2,28 BM.

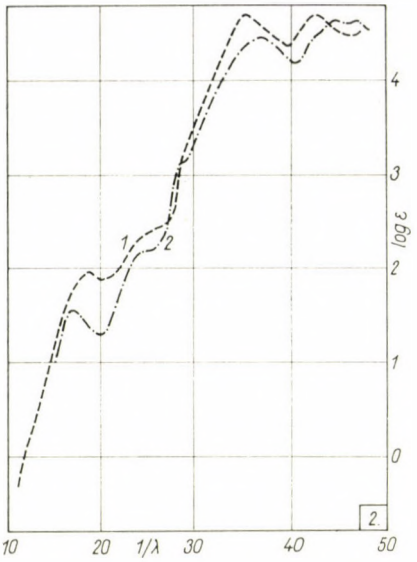


Abb. 2. Kurve 1: Cr(III)$Phen_3$; Kurve 2: Cr(III)$Phen_2Cl_2$

Wegen des weiten Abstehens der Spaltterme des Termes ^3H (11) voneinander, erwarten wir nach Anr. 5

$$T_{1g}(^3H) \rightarrow T_{2g}(^3H) \quad \text{Anr. 5}$$

nur eine Bande *b*. Auch bei kovalenter Bindung besitzt der Komplex zwei ungepaarte d-Elektronen, demzufolge sind symmetrie- und spinverbotene Übergänge innerhalb der d-Schale möglich. Nach der tiefen Farbe des Komplexes wird das angeregte d-Elektron des Cr(II)-Ions zu lehren π-Bahnen des Phen überspringen. Durch diese hohe Bande wird die Absorptionskurve des Komplexes beherrscht.

Einer gleichen Interpretierung bedarf die Kurve des Mn(III)$Phen_3$-Komplexes mit dem Unterschied, daß das angeregte π-Elektron des Phen zum Mn(III)-Ion überspringen wird (Typ 2 der Bande *d*).

d^5-Elektronen. Cr(I), Mn(II), Fe(III)

HERZOG [1] hat das paramagnetische (1,80 BM) olivgrüne Salz Cr(I)$Phen_3J$ hergestellt. Bei einmal geladenem Ion kann die Termüberschneidung (Grund-

term ^2I) nicht vorkommen, deshalb wird der Komplex eine kovalente Bindung haben.

Wegen eines ungepaarten d-Elektrons sind die symmetrie- und spinverbotenen Übergänge innerhalb der d-Schale möglich. Das angeregte d-Elektron des Cr(I)-Ions wird zum Phen überspringen (Typ 1 der Bande *d*). Durch diese hohen Banden wird die Kurve des Komplexes beherrscht.

CSÁSZÁR hat die Kurve des paramagnetischen Salzes $Mn(II)Phen_2(ClO_4)_2$ in 98% Äthanol gemessen (Abb. 3/1). Wenn das Salz wie der $Mn(II)Dip_3$-

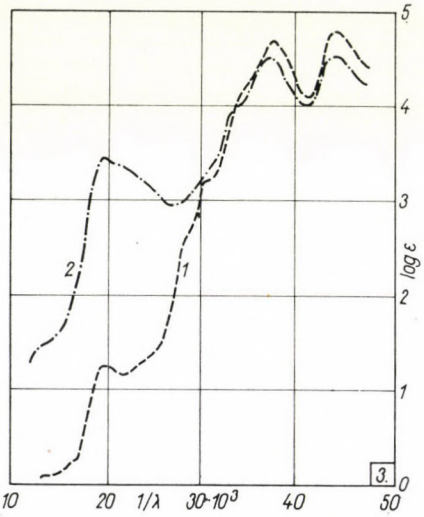


Abb. 3. Kurve 1: $Mn(II)Phen_2$; Kurve 2: $Au(III)PhenCl_2$

Komplex normal paramagnetisch ist, so hat es eine elektrovalente Bindung mit dem nicht spaltbaren Grundterm ^6S. Demzufolge treten nur die niedrigen Interkombinationsbanden *c* auf. Bei 590 mμ (log ε = 1,53) liegt eine viel höhere Bande, als allgemein die Banden *c* sind. Dies kann eventuell durch die T_d Symmetrie des Ligandfeldes verursacht werden. Die kurzwelligeren Banden werden durch die Elektronenübersprungsbanden (Typ 1 der Bande *d*) verdeckt.

CSÁSZÁR hat den paramagnetischen (2,57 BM) $Fe(III)Phen_3$-Komplex durch Oxydation des $Fe(II)Phen_3$-Komplexes mit konzentrierter HNO_3 hergestellt. In 98% Äthanol besitzt seine Kurve eine freistehende Bande *b* bei 608 mμ (log ε = 2,88). Bei elektrovalenter Bindung kann ihre Entstehung im Fall der Termüberschneidung bei Grundterm ^2I (11) so erklärt werden (Anr. 6), daß die zweite Bande *b* in dem aufsteigenden Ast der

(1) $T_{2g}(^2I) \rightarrow A_{2g}(^2I)$

(2) $T_{2g}(^2I) \rightarrow E_g(^2I)$ ..... Anr. 6

Elektronübersprungsbande (Typ 2 der Bande *d*) eingeschmolzen wird (Abb. 4/2).

Auch bei kovalenter Bindung hat der Komplex ein ungepaartes d-Elektron. Demzufolge sind die symmetrie- und spinverbotenen Übergänge inner-

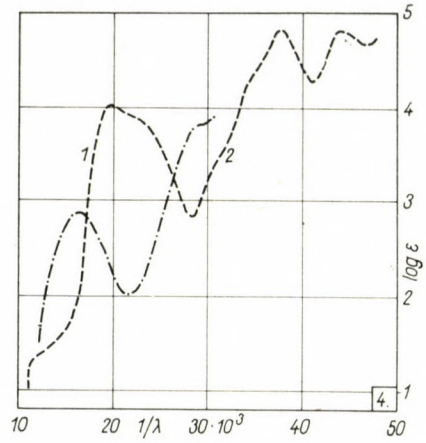


Abb. 4. Kurve 1: $Fe(II)Phen_3$; Kurve 2: $Fe(III)Phen_3$

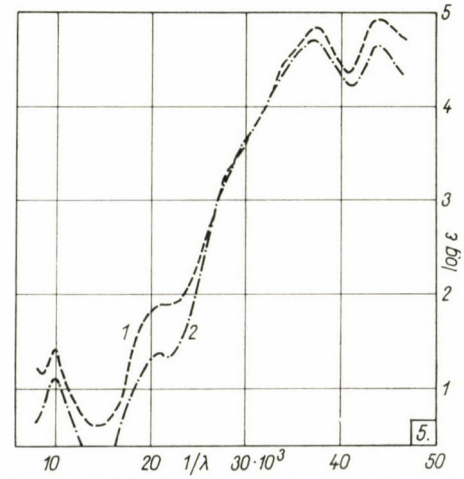


Abb. 5. Kurve 1: $Co(II)Phen_3$; Kurve 2: $Co(II)Phen_2$

halb der d-Schale, wie beim $Fe(III)(CN)_6$-Komplex möglich [8]. Die diesbezüglichen quantenmechanischen Berechnungen werden geplant. In Lösungsmittelgemisch zeigt $Fe(III)Phen_2(CN)_2$ ein eigenartiges Verhalten [12].

In $CHCl_3$ gelöst liegen drei Banden bei 591, 525 und 329 mμ. In 50% Äthanol und 50% $CHCl_3$ bzw. in Äthanol liegen diese Banden bei 564 und

502 bzw. bei 553 und 500 mμ. In 67% Äthanol und 33% Wasser sind diese Banden bei 522 und 500 mμ vorhanden. In 50% Äthanol und 50% CCl_4 erscheinen sie bei 598 und 526 mμ. Die Beeinflussung der Lage dieser Banden wird derart erklärt, daß die Lösungsmittelmoleküle näher zum Ligand als zum Zentralion lokalisiert sind.

Aus folgenden Gründen wird die einwandfreie Interpretierung des erwähnten Verhaltens erschwert. In 98% Äthanol liegen zwei Banden der $Fe(III)(CN)_6$-

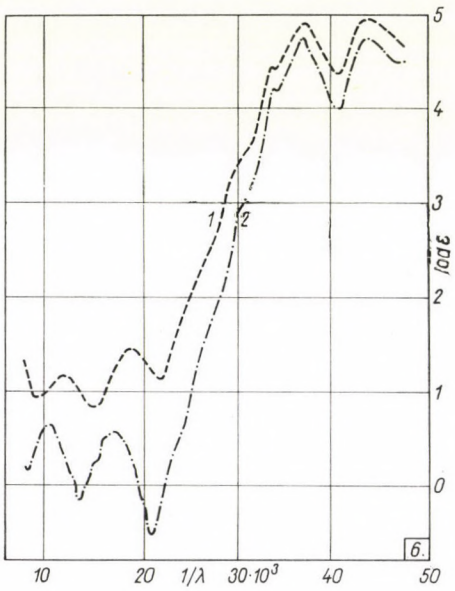


Abb. 6. Kurve 1: $Ni(II)Phen_3$; Kurve 2: $Ni(II)Phen_2$

bzw. $Fe(III)Phen_3$-Komplexe bei 420 und 302 mμ bzw. bei 608 und 352 mμ. In dem gemischten Fe(III) $Phen_2(CN)_2$-Komplex liegen die gemessenen Banden bei anderen Wellenlängen. Von den Cyanionen bzw. vom Phen werden die angeregten Elektronen zum Fe(III)-Ion überspringen (Typ 2 der Bande *d*), und es kann nicht entschieden werden, welchen Vorgängen die gemessenen Banden *d* zugehören werden.

d^6-Elektronen. Fe(II), Co(III)

Bei d^6-Elektronenkonfiguration kann das diamagnetische Verhalten der Komplexe bei kovalenter bzw. elektrovalenter Bindung mit d^2sp^3-Bahnhybridisation bzw. mit Termüberschneidung (Grundterm ^1I) erklärt werden.

Meist wird die Lichtabsorption der diamagnetischen Co(III)-Komplexe mit der elektrovalenten Bindungstheorie behandelt. Bei Grundterm ^1I und O_h-Symmetrie des Ligandfeldes bestehen die folgenden Anregungen:

(1) $A_{1g}(^1I) \rightarrow T_{1g}(^1I)$

(2) $A_{1g}(^1I) \rightarrow T_{2g}(^1I)$ ..... Anr. 7

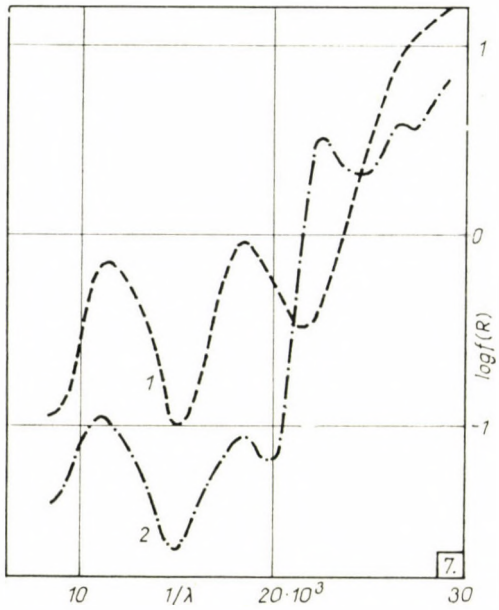


Abb. 7. Kurve 1: Ni(II)Phen(C N)$_2$ violett; Kurve 2: Ni(II)Phen(CN)$_2$ gelb. Remissionsspektre

Nach Messungen von CSÁSZÁR besitzt die Kurve des Co(III)Phen$_3$-Komplexes in 98% Äthanol eine teilweise verschmolzene Bande *b* bei 569 mμ (log ε = 2,28). Bei $\sim$ 386 mμ liegt die zweite Bande *b* als Inflexion in dem aufsteigenden Ast der Elektronenübersprungsbande (Typ 2 der Bande *d*) [Abb. 8/3].

Co(III)Phen$_2$(CN)$_2$ hat D_{4h}-Symmetrie, somit gibt der Grundterm ^1I fünf Spaltterme und vier Banden *b*. Bei Co(III)-Komplexen mit D_{4h}-Symmetrie sind drei Banden *b* beobachtbar.

CAMBI und PAGLIA [13] haben die Bande *e* des Phen bei 273 mμ (log ε = = 4,85) und die zwei Banden *d* bei 348 mμ (log ε = 3,10) und bei 300 mμ (log ε = 4,50) gemessen. Es fehlt somit der interessantere Teil der Absorptionskurve.

CSÁSZÁR hat die Kurve des diamagnetischen Fe(II)-Phen$_3$-Komplexes in 98% Äthanol gemessen (Abb. 4/1). Bei 806 mμ (log ε = 1,2) liegt eine nied-

rige Bande vor. Bei 520 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}02$) liegt eine zusammengesetzte hohe Bande *d*, bei deren Entstehung das angeregte π-Elektron des Phens zum Fe(II)-Ion überspringen wird (Typ 2 der Bande *d*). Die Bande *e* des Phens liegt fast an gleicher Stelle, wie in freiem Zustand (Tab. I).

Bei den Fe(II)-Komplexen kommt die Termüberschneidung (Grundterm ^{1}I) nicht vor, somit wird das diamagnetische Verhalten des Fe(II)Phen$_3$-Komplexes durch kovalente Bindung verursacht. Auch bei kovalenter Bindung sind die symmetrie- und spinverbotenen Übergänge wie beim Fe(II) $(CN)_6$-Komplex

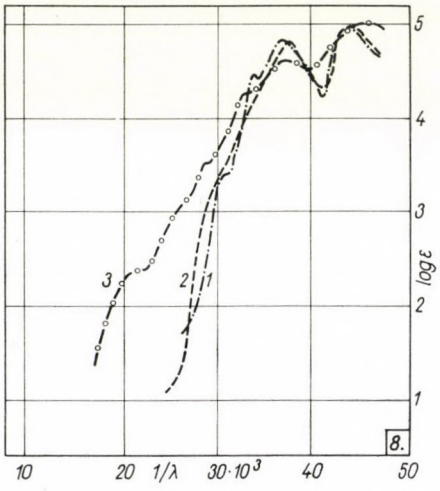


Abb. 8. Kurve 1: Zn(II)Phen$_3$; Kurve 2: Mg(II)Phen$_3$; Kurve 3: Co(III)Phen$_3$

möglich [8]. Zur richtigen Interpretierung der Absorptionskurve werden die diesbezüglichen quantenmechanischen Berechnungen geplant.

d^7-Elektronen. Co(II)

Co(II)Phen$_3$ ist beinahe normal (3,88 BM) paramagnetisch (14), somit besitzt es eine elektrovalente Bindung. Bei O_h-Symmetrie des Ligandfeldes bestehen die folgenden Anregungsvorgänge:

(1) $T_{1g}(^4F) \rightarrow T_{2g}(^4F)$

(2) $T_{1g}(^4F) \rightarrow A_{2g}(^4F)$ ..... Anr. 8

(3) $T_{1g}(^4F) \rightarrow T_{1g}(^4P)$

wenn die Konfigurationswechselwirkungen der Spaltterme T_{1g} von ^{4}F und ^{4}P berücksichtigt wurden.

Tabelle I

d^n	Komplex	Bandenmaxima in mμ und log ε Werte				
	Phen in Äthanol$_6$	—	—	—	263 4,46	228 4,64
	Phen in 0,1 M HCl	—	—	—	276 4,45	222 4,46
3	Cr(III)Phen$_3$	—	610 1,94	~430	276 4,60	226 4,68
	Cr(III)Phen$_2$	—	590 1,53	~400	271 4,48	228 4,64
5	Mn(II)Phen$_2$	—	510 1,22	—	267 4,68	228 4,79
	Fe(III)Phen$_3$	—	608 2,88	—	—	—
6	Fe(II)Phen$_3$	—	520 4,02	—	264 4,79	227 4,78
7	Co(II)Phen$_3$	1010 1,41	—	~460	268 4,84	228 4,93
	Co(II)Phen$_2$	1000 1,08	—	480 1,45	269 4,70	229 4,74
8	Ni(II)Phen$_3$	~850 1,18	540 1,46	~415	268 4,94	228 4,93
	Ni(II)Phen	950 0,62	580 0,58	~385	271 4,74	229 4,74
9	Cu(II)Phen$_2$	740 2,27	—	—	273 4,72	225 4,73
10	Cu(I)Phen$_2$	—	554 3,17	406 3,54	—	—
	Zn(II)Phen$_3$	—	—	—	270 4,84	228 4,96
	Mg(II)Phen$_3$	—	—	—	265 4,83	228 5,01

Nach Messungen von CSÁSZÁR besitzt die Kurve des Komplexes (Abb. 5/1) in 98% Äthanol zwei freistehende Banden bei 1010 mμ (log ε = 1,41) und 460 mμ. Die Banden des Phenanthrolins liegen beinahe an gleicher Stelle wie in freiem Zustande (Tab. I).

Die Kurve des paramagnetischen Co(II)Phen$_2$Cl$_2$-Komplexes hat zwei freistehende Banden *b* bei 1000 mμ (log ε = 1,08) und 480 mμ (log ε = 1,45). Als Inflexion liegt die dritte Bande *b* bei ~ 400 mμ (Abb. 5/2). Durch die Absorptionskurve wird die D_{4h}-Symmetrie des Ligandfeldes nicht registriert.

d^8-Elektronen. Ni(II)

Bei d^8-Elektronenkonfiguration besitzen die paramagnetischen Ni(II)-Komplexe mit KZ 6 eine elektrovalente Bindung. Bei O_h-Symmetrie des Ligand-

feldes sind, wegen der Ausbildung von Hybridtermen, die folgenden Übergänge möglich:

(1) $A_{2g}(^3F) \rightarrow T_{2g}(^3F)$

(2) $A_{2g}(^3F) \rightarrow T_{1g}(^3F, {}^3P)$ ..... Anr. 9

(3) $A_{2g}(^3F) \rightarrow T_{1g}(^3P, {}^3F)$

Nach Messungen von CSÁSZÁR besitzt die Kurve des paramagnetischen (2,57 BM) (16) Ni(II)$Phen_3$-Komplexes in 98% Äthanol zwei freistehende Banden *b* bei 850 mμ ($\log \varepsilon = 1{,}18$) und 540 m$\mu$ ($\log \varepsilon = 1{,}46$). In dem aufsteigenden Ast der Elektronenübersprungsbande (Typ 2 der Bande *d*) liegt die dritte Bande *b* bei $\sim$ 460 mμ (Abb. 6/1). Die zwei Banden *e* des Phenanthrolins liegen an gleicher Stelle, wie im freien Zustand.

Im kristallinen Zustand ist das Salz Ni(II)$Phen_2Cl_2$. 5 H_2O diamagnetisch. In 98% Äthanol hat CSÁSZÁR zwei freistehende Banden *b* bei 950 mμ ($\log \varepsilon = 0{,}62$) und 580 m$\mu$ ($\log \varepsilon = 0{,}58$) gemessen. Als Inflexion liegt die dritte Bande *b* bei $\sim$ 385 mμ in dem absteigenden Ast der Elektronenübersprungsbande. Die beiden Banden *e* des Phens liegen an gleicher Stelle, wie im freien Zustand (Abb. 6/2). Dies Verhalten kann folgenderweise erklärt werden.

Durch Termüberschneidung (Grundterm ^1G) wird das magnetische Verhalten des kristallinen Komplexes verursacht und im Äthanol wird der Komplex, wegen der z-achsigen Perturbation, paramagnetisch gemacht. Mit der Anmerkung besteht Anr. 7, daß durch die Absorptionskurve die D_{4h} Symmetrie des Ligandfeldes nicht registriert wird.

Nach den Vorschriften von SCHILT [17] hat CSÁSZÁR die gelbe und die rote Modifikation des Salzes Ni(II)$Phen(CN)_2$ hergestellt und ihre Remissionsspektren gemessen (Abb. 7/1,2). Bei den Modifikationen liegen die zwei freistehenden Banden beinahe an gleicher Stelle mit dem Unterschied, daß das violette Salz eine viel größere Extinktion besitzt.

Nach Messungen von CSÁSZÁR besitzt die Kurve des $AuPhenCl_2^+$-Komplexes eine niedrige Bande bei 834 mμ ($\log \varepsilon = 1{,}24$). Bei 532 m$\mu$ ($\log \varepsilon = 3{,}92$) liegt eine hohe Bande, bei deren Entstehung das angeregte d-Elektron des Au(III)-Ions zum Phen überspringen wird (Typ 1 der Bande *d*). Die erste Bande *e* des Phens wird ziemlich stark den längeren Wellen nach verschoben (Abb. 3/2). Ohne die Symmetrie und das magnetische Verhalten des Komplexes können Anregungsvorgänge nicht angegeben werden.

d^9-Elektronen. Cu(II)

Beim Cu(II)$Phen_2$-Komplex werden die zwei Phen-Moleküle elektrovalenter Art zum Cu(II)-Ion gebunden. Bei T_d-Symmetrie des Ligandfeldes

erwarten wir eine Bande *b*:

$$T_{2g}(^2D) \rightarrow E_g(^2D) \quad \text{Anr. 10}$$

Die Kurve des Komplexes in Äthanol besitzt eine Bande *b* bei 740 mμ ($\log \varepsilon = 2{,}27$) (Abb. 9/1). Die größere Höhe dieser Bande *b* wird dadurch

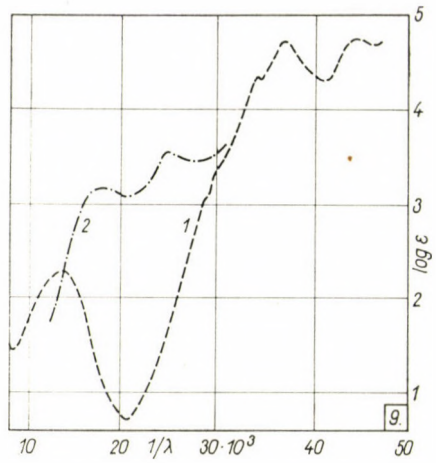


Abb. 9. Kurve 1: Cu(II)Phen$_3$; Kurve 2: Cu(I)Phen$_2$

verursacht, daß der tetraedrischer Komplex kein Symmetriezentrum besitzt. Die Banden *e* des Phens liegen beinahe an gleicher Stelle wie beim Phen im freien Zustand.

Bei der Untersuchung der Lichtabsorption der Cu(II)Phen-Komplexe hat JÖRGENSEN [18] zu Kupfersalz in wachsender Konzentration Phen gegeben. Aus der Strukturänderung der Absorptionskurven folgerte er, daß bei niedrigerer Konzentration Cu(II)Phen$_2$(H$_2$O)$_2$ entsteht, welches zwei Banden *b* bei 10 200 und 13 000 K besitzt. Dies Verhalten verursacht die D_{4h}-Symmetrie des Ligandfeldes. Beim Cu(II)Phen$_3$-Komplex ist nur eine Bande *b* bei 14,700 K vorhanden. Wegen des stärkeren Ligandfeldes der drei Phen-Moleküle liegt diese Bande bei kürzeren Wellen (680 mμ), als beim Cu(II)Phen$_2$-Komplex (740 mμ).

d^{10}-Elektronen. Cu(I)

Der Cu(I)Phen$_2$-Komplex wird tetraedrische, eventuell planare Struktur haben. Die in 98% Äthanol gemessene Kurve des Komplexes (Abb. 9/2) besitzt zwei hohe Banden bei 554 und 406 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}17$ bzw. 3,59). Bei der Entstehung dieser Banden wird das angeregte d-Elektron des Cu(I)-Ions zu lehren π-Bahnen des Phens überspringen.

Lichtabsorption der Komplexe der Ionen mit aufgefüllten äußeren Elektronenschalen

Bei den Metallionen mit aufgefüllten äußeren Elektronenschalen erfordern alle Übergänge große Anregungsenergie, daher sind die Komplexe solcher Ionen zur Untersuchung der, durch das Ligandfeld verursachten Änderung der Lichtabsorption des Phens geeignet.

In der Kurve des Mg(II)$Phen_3$- und Zn(II)$Phen_3$-Komplexes (Abb. 8/1,2) treten nur die zwei Banden *e* des Phenanthrolins, etwas den längeren Wellen nach verschoben (Tab. I).

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Lichtabsorption der o-Phenanthrolin-Komplexe der Übergangselemente bei Beachtung ihrer magnetischen Momente auf Grund des elektrovalenten bzw. des kovalenten Bindungsmodells besprochen. In der Mehrzahl der Fälle können die Versuchsdaten mit Hilfe der Termaufspaltungstheorie besser erklärt werden. Bei kleinerer Anzahl der Komplexe wird eine kovalente Bindung bestehen. Die Elektronenübersprungsvorgänge spielen auch eine große Rolle. Durch ihren hohen Banden werden die Banden der Metallionen mehr oder weniger verdeckt.

LITERATUR

1. Herzog, S.: Chem. Techn. **8,** 544 (1950).
2. Herzog, S., Zuhlke, H.: Z. Naturforsch. **15***B*, 466 (1960).
3. Herzog, S., Alul, H.: Z. Naturforschg. **15***B*, 617 (1960).
4. Kiss, Á., Császár, J.: Acta Chim. Hung., im Druck.
5. Pfaum, R. T., Brandt, W. W.: J. Am. Chem. Soc. **77,** 2019 (1955).
6. Kiss, Á.: Z. anorg. allg. Chem. **282,** 141 (1955).
7. Schläfer, H. L.: Z. physik. Chem. N. F. **8,** 87 (1956).
8. Kiss, Á., Bán, M. I.: Acta Chim. Hung., im Druck.
9. Hartmann, H., Kruse, H. H.: Z. physik. Chem. N. F., **5,** 9 (1955).
10. Inskeep, R. G., Bjerrum, J.: Acta Chem. Scand., **15,** 62 (1961).
11. Tanabe, J., Sugano, S.: J. Phys. Soc. Japan, **9,** 753, 766 (1954).
12. Bjerrum, J., Adamson, A. W., Bostrup, O.: Acta Chem. Scand. **10,** 329 (1956).
13. Cambi, L., Paglia, E.: Gazz. chim. ital. **88,** 691 (1958).
14. Burstall, J. M., Nyholm, R. S.: J. Chem. Soc. London, **1952,** 3570.
15. Furlani, C.: Z. physik. Chem. N. F. **10,** 291 (1957).
16. Morris, C. M., Lockyer, T. N.: Chem. and Ind. **1958,** 1231.
17. Schilt, A. A.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 2966 (1959).
18. Jörgensen, C. K.: Acta Chem. Scand. **9,** 1360 (1955).

On the Light Absorption of o-Phenanthroline Complexes

Á. KISS and J. CSÁSZÁR

Summary. The light absorption of the o-phenanthroline complexes of transition metals is discussed on the basis of an electrovalent and covalent bond model, respectively, on taking into account their magnetic moments. In the majority of cases, the experimental data could be better interpreted with the aid of the theory of term splitting. In a smaller part of complexes, covalent bonds exist. Electron jump processes similarly play an important role. Their high bands more or less overlap the bands of metal ions.

О светопоглощении комплексных соединений о-фенантролина

А. КИШ и Й. ЧАСАР

Резюме. Рассматривается светопоглощение комплексных соединений переходных металлов с о-фенантролином на основе электровалентной и ковалентной моделей связи с учетом магнитных моментов. Экспериментальные данные в большинстве случаев удачно интерпретируются с помощью теории расщепления термов. Для некоторого меньшинства этих комплексов имеет место ковалентная связь. В светопоглощении большую роль играют процессы электронных переходов. Высоколежащие полосы этих переходов более или менее перекрываются полосами ионов металлов.

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

LICHTABSORPTION DER 2,2′-DIPYRIDYLKOMPLEXE

Á. KISS und J. CSÁSZÁR

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 7. Juni 1963

1. Herstellung der Komplexe

Mit drei bzw. zwei Dipyridylmolekülen (Dip) werden die Chelatkomplexe der Übergangselemente sowohl mit ihren normalen, wie auch mit ihren niedrigen Oxydationsstufen nach KZ 6 oder nach KZ 4 mit oktaedrischer (O_h) oder planarquadratischer (D_{4h}) Anordnung der Liganden gebildet. Von den planaren Komplexen werden zwei Ionen oder dipolartige Lösungsmittelmoleküle in trans-Stellung gebunden (KZ 6 und D_{4h} Symmetrie).

Zur Herstellung der Komplexe mit niedrigen Oxydationsstufen der Übergangselemente werden die Verbindungen mit normalen Oxydationsstufen der Elemente meist bei Überschuß von Dip durch stark reduzierende Reagentien (Mg, $LiAlH_4$ usw.) in Tetrahydrofuran reduziert. Bei Elektronenaufnahme werden die niedrigen Oxydationsstufen der Elemente gebildet. Die Zahl der erreichbaren Oxydationsstufen (Tab. I) hängt teils von der Elektronenaffinität

Tabelle I

d^n	Komplex	BM	Komplex	BM	Komplex	BM
3	—	—	$V(II)Dip_3$ grün	3,70—3,80	$Cr(III)Dip_3$ gelb	3,80
4	$Ti(O)Dip_3$ blau	0	$V(I)Dip_3$ rot	2,8	$Cr(II)Dip_3$ rot	2,90
5	$Ti(-I)Dip_3$ blau	1,7	$V(O)Dip_3$ blau	1,7—2,0	$Cr(I)Dip_3$ blau	2,00—2,10
6	—	—	$V(-I)Dip_3$ rot	0	$Cr(O)Dip_3$ rot	0

Anm. Farbe und magnetische Momente einiger oktaedrischer Komplexe der Übergangselemente (1—4).

des Übergangselementes, teils von der Bindungsart des Komplexes ab [1—4]. Weitere Herstellungsweisen findet der Leser in der angegebenen Literatur.

2. Bindungsarten der Komplexe

In den Dip_3-Komplexen mit niedrigen Oxydationsstufen der Übergangselemente wird allgemein eine kovalente Bindung zwischen Zentralion und den sechs Stickstoffatomen der Dip-Moleküle mit d^2sp^3-Bahnhybridisation angenommen. Die Stabilität der Komplexe wird derart verursacht, daß sich außerhalb der sechs σ-Bindungen noch drei $d(\pi)$-Zustände des Metallions als Doppelbindungen so ausbilden können, daß das Metallion Elektronendonator und das Dip-Molekül Elektronenakzeptor ist [1—4].

Der Theorie entsprechend bilden einige Übergangselemente mit ihren niedrigen Oxydationsstufen die in Tab. I angegebenen Komplexe [2, 5]. Nach der Ausbildung von molekularen Bindungsbahnen (d^2sp^3) haben einige Komplexe wegen d^6-Elektronen der Metallionen edelgasanaloge Elektronenkonfiguration, demzufolge sind sie diamagnetisch, bzw. es fehlen noch ein, zwei oder drei Elektronen und deren Zahl entsprechend sind sie paramagnetisch (Tab. I).

Nach MARTIN und WAIND [6, 7] bereitet die systematische Anwendung der Doppelbindungstheorie von HERZOG [1—4] bei anderen, als d^6-Elektronenkonfiguration des Metallions gewisse Schwierigkeiten. Es sind nämlich elektrovalent gebundene Komplexe bekannt, außerdem können wegen der dativen Bindungsart Komplexe auch mit Übergangstypen bei den Bindungsarten gebildet werden.

3. Magnetische Momente der Komplexe

Bei den Komplexen mit KZ 6 gibt das kovalente Bindungsmodell mit d^2sp^3-Bahnhybridisation bzw. die elektrovalente Bindungstheorie bei Term-

Tabelle II

Theoretische magnetische Momente der oktaedrischen Komplexe

d^n	d (ung)	Term	BM	d (ung)	Term	BM
1	1	^2D	1,73	1	^2D	1,73
2	2	^3F	2,83	2	^3F	2,83
3	3	^4F	3,88	3	^4F	3,88
4	4	^5D	4,90	2	^3H	2,83
5	5	^6S	5,92	1	^2I	1,73
6	4	^5D	4,90	0	^1I	0
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)

Anm. (1) Zahl der d-Elektronen des Metallions, (2) Zahl der ungepaarten d-Elektronen bei elektrovalenter Bindung, (3) Grundterm bei elektrovalenter Bindung, (4) magnetisches Moment bei elektrovalenter Bindung, (5) Zahl der ungepaarten d-Elektronen bei elektrovalenter Bindung im Fall der Termüberschneidung, (6) Grundterm bei Termüberschneidung, (7) magnetisches Moment bei Termüberschneidung bzw. bei kovalenter Bindung.

überschneidung theoretisch die gleichen magnetischen Momente der Komplexe (Tab. II). In solchen Fällen kann die Bindungsart (elektrovalent oder kovalent) allein mit Hilfe dieser Daten nicht entschieden werden. Bei normal paramagnetischen Komplexen fallen ihre magnetischen Momente anders aus, wie bei kovalenter Bindung, demzufolge kann die Bindungsart mit Hilfe dieser Daten beantwortet werden (Tab. II—III).

WEBER [10] hat die magnetischen Momente der Dip_3-Komplexe der Übergangselemente mit d^5-Elektronenkonfiguration quantenmechanisch behandelt und die Abweichungen von den theoretischen Werten diskutiert. Bei der Interpretierung der Lichtabsorption der Komplexe werden seine, die Bindungsart der Komplexe betreffenden Folgerungen verwertet.

4. Lichtabsorption des Dipyridyls

In der Absorptionskurve des Dip (Abb. 1/l) kommen zwei hohe den N—V Anregungen gehörige Banden *e* bei 280 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}12$) und bei 233

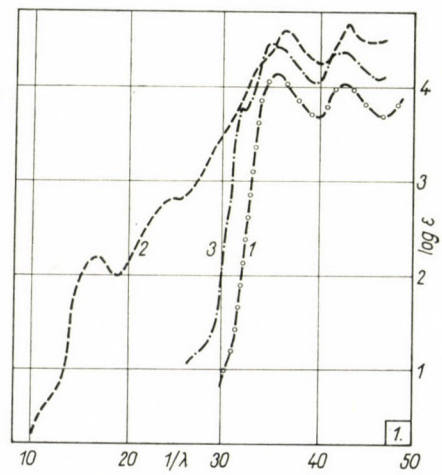


Abb. 1. Kurve 1: Dip in Äthanol; Kurve 2: Cr(III)Dip_3; Kurve 3: In(III)Dip_3

mμ ($\log \varepsilon = 4{,}04$) vor, welche in saurer Lösung bei 303 und 243 mμ liegen. In dem langwelligen Teil der Bande *e* bei 280 mμ eingeschmolzen liegen die Banden *e* der N—Q Anregungen der freien Elektronenpaare der N-Atome. Betreffend der Buchstabenbezeichnung der Banden verweisen wir auf eine frühere Arbeit [11].

SCHLÄFER [12] hat die Verschiebung der Banden *e* des Dip-Moleküls in seinen elektrovalenten mono- bzw. tris-Komplexen der folgenden Ionen

nach der Störungstheorie berechnet: Mg(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Pt(II), Cu(II) bzw. Zn(II), Fe(II), Co(II) und Ni(II) Beide erste Banen *e* werden schwach den längeren und die dritte etwas den kürzeren Wellen nach verschoben. Die Übereinstimmung mit Versuchsdaten ist befriedigend. Die Bandenverschiebung kann man so erklären, daß die Termsysteme des Dipyridyls im elektrostatischen Felde des Zentralions verändert werden [12].

5. Lichtabsorption der Komplexe der Übergangselemente

Mit der Ligandfeldtheorie kann die Lichtabsorption der elektrovalenten normal bzw. anomal paramagnetischen bzw. diamagnetischen Komplexe erklärt werden. Wegen des starken Ligandfeldes der Komplexe gelten die mit der starken Ligandfeldmethode gewonnenen Rechnungsresultate. Da bei allen Komplexen solche Daten nicht vorliegen, benützen wir zur ersten Orientierung die qualitativen Termaufspaltungsdaten. Bei der Interpretierung der Absorptionskurven der kovalenten Komplexe werden die Daten der bei Cyanokomplexen ausgeführten quantenmechanischen Berechnungen verwertet [13].

Neben der Eigenabsorption des Zentralions und des Dip-Moleküls werden auch die Elektronenübersprungsbanden bei den Dip-Komplexen der Übergangselemente folgendermaßen eine wichtige Rolle spielen.

Bei den Komplexen mit niedrigen Oxydationsstufen der Elemente wird das angeregte d-Elektron zur unbesetzten π-Bahn des Dipyridyls überspringen (Typ 1 der Bande *d)*, wodurch die tiefe Farbe dieser Komplexe verursacht wird. Anderseits wird bei den Komplexen mit höheren Oxydationsstufen der Metalle das angeregte π-Elektron des Dipyridyls zum Zentralion überspringen (Typ 2 der Bande *d)*.

Der Übersichtlichkeit wegen werden die Versuchsdaten nach der d-Elektronenzahl der Metallionen geordnet besprochen. Bei den wichtigen Komplexen wird ihre erwartete Lichtabsorption vorausgesagt. In einem späteren Beitrag wird die Lichtabsorption der gemischten (auch andere Liganden besitzenden) Dip-Komplexe behandelt.

Tabelle III

Gemessene magnetische Momente der Dip-Komplexe

d^n	Magnetische Momente in *BM*				
5	$Fe(III)Dip_3$	: 2,36 (8);	$Mn(II)Dip_2$	: 5,98	(9)
6	$Fe(II)Dip_3$	: 0 (9);	$Co(III)Dip_3$	: 0	(7)
	$Rh(III)Dip_3$	: 0 (7);	$Ir(III)Dip_3$	: 0	(7)
7	$Co(II)Dip_3$	: 4,85 (9)			
8	$Ni(II)Dip_3$	: 3,10 (9)			

d^1- und d^2-Elektronen. Ti(III), V(III)

Bei den Ti(III)Dip_3- und V(III)Dip_3-Komplexen können wir keine Absorptionskurve anführen. Bei elektrovalenter Bindung mit Grundterm ^2D bzw. ^3F und O_h-Symmetrie des Ligandfeldes gelten die Anregungsvorgänge:

$$T_{2g}(^2D) \rightarrow E_{2g}(^2D) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{Anr. 1}$$

$$\left.\begin{array}{l} 1)\ T_{1g}(^3F) \rightarrow T_{2g}(^3F) \\ 2)\ T_{1g}(^3F) \rightarrow A_{2g}(^3F) \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{Anr. 2}$$

Somit erwarten wir eine bzw. zwei Banden *b*. Bei der Lichtabsorption wird der Elektronensprung solcherweise eine Rolle spielen, daß das angeregte d-Elektron zum Dip überspringt (Typ 1 der Bande *d)*.

d^3-Elektronen. Cr(III)

Infolge seines normal paramagnetischen Verhaltens (3,80 BM) besitzt der gelbe Cr(III)Dip_3-Komplex eine elektrovalente Bindung. Seine Absorptionskurve haben Császár und Horváth [14] ausgemessen. Sie besitzt zwei Banden *b* bei 535 und 417 mμ (Tab. IV, Abb. 1/2), deren Entstehung mit Anr. 3 erklärt werden kann:

$$\left.\begin{array}{l} 1)\ A_{2g}(^4F) \rightarrow T_{2g}(^4F) \\ 2)\ A_{2g}(^4F) \rightarrow T_{1g}(^4F) \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{Anr. 3}$$

Wegen des stärkeren Ligandfeldes des Dip-Moleküls werden die zwei Banden *b* im Gegensatz zu jenen des hydratisierten Ions (605 und 407 mμ) stark den kürzeren Wellen nach verschoben. Die zwei Banden *e* des Dipyridyls werden etwas den längeren Wellen nach verschoben (Tab. IV). In dem aufsteigenden Ast der Bande *e* liegt Typ 2 der Bande *d*, durch welche die zweite Bande *b* teilweise verwischt wird.

Auch bei kovalenter Bindung wäre der Komplex d^3-Elektronen entsprechend paramagnetisch (Tab. 1). Nach den Resultaten der, mit Cr(III)-Hexacyanokomplex ausgeführten quantenmechanischen Berechnungen [13] kann diese Bindungsart kaum vorliegen.

Auch bei dem normal paramagnetischen V(II)Dip_3-Komplex (Tab. I) erwarten wir die gleichen Anregungsvorgänge (Anr. 3) mit dem Unterschied, daß das angeregte d-Elektron zum Dip überspringen wird (Typ 1 der Bande *d)*. Durch diese hohen Banden wird die Kurve des Komplexes beherrscht. Außerdem werden wegen des schwächeren Ligandfeldes die zwei Banden *b* gegenüber jenen des Cr(III)Dip_3-Komplexes den längeren Wellen nach verschoben.

Tabelle IV

d^n	Komplex	Bandenmaxima in mμ und log ε-Werte				
	Dip in Äthanol	—	—	—	280 4,12	233 4,04
	Dip in 0,1 M HCl	—	—	—	303 4,13	243 3,82
3	$Cr(III)Dip_3$	—	535 1,94	~417	286 4,08	235 4,65
5	$Mn(II)Dip_3$	—	—	—	283 4,60	235 4,50
	$Fe(III)Dip_3$	—	625 2,29	400 2,97	—	—
6	$Fe(II)Dip_3$	—	525 3,99	350 3,91	300 4,82	244 4,55
	$Co(III)Dip_3$	—	448 1,87	~365	304 4,48	222 4,91
	$Rh(III)Dip_3$	—	530 1,45	490 1,43	305 4,53	240 4,59
	$Ir(III)Dip_3$	—	—	—	306 4,44	237 4,56
7	$Co(II)Dip_3$	1000 1,36	485 1,96	—	294 4,64	241 4,62
8	$Ni(II)Dip_3$	840 1,33	530 1,54	~400	295 4,76	245 4,68
	$Co(I)Dip_3$	1280 3,60	610 3,56	390 3,47	—	—
	$Rh(I)Dip_2$	1075 3,07	513 3,08	—	—	—
9	$Cu(II)Dip_3$	970 2,77	740 2,91	—	290 4,66	237 4,71
10	$Cu(I)Dip_2$	—	530 3,20	435 3,60	—	—
	$Zn(II)Dip_3$	—	—	—	283 4,48	235 4,37
	$In(III)Dip_3$	—	—	—	284 4,47	235 4,37

d^4-Elektronen. Ti(O), V(I), Cr(II), Ru(IV), Os(IV)

Bei den blauen $Ti(O)Dip_3$ bzw. roten $V(I)Dip_3$-Komplexen fehlen ihre aus folgenden Gründen interessanten Absorptionskurven. Das anomale magnetische Verhalten der Komplexe (Tab. I) kann auf die kovalente Bindung weisen. Infolge der tiefen Farbe der Komplexe werden ihre Absorptionskurven durch die hohen Elektronenübersprungsbanden beherrscht, wobei das angeregte d-Elektron der Ti(O)- und V(I)-Ionen zum Dip überspringen wird (Typ 1 der Bande *d)*.

Nach Messungen von HEIN und SCHEEL [15] besitzt die Kurve des Cr(II)Dip_3-Komplexes zwei Banden *b* in der Gegend von 570 und 470 mμ. Bei elektrovalenter Bindung mit Grundterm ^5D erwarten wir bei O_h-Symmetrie des Ligandfeldes nur eine Bande *b* :

$$E_g(^5D) \rightarrow T_{2g}(^5D) \quad \text{Anr. 4}$$

Beim Ionhydrat bzw. Alkoholatokomplex liegt diese Bande *b* bei 710 bzw. 790 mμ. Da nach Berechnungen von SCHLÄFER [12] die Symmetrie der Dip_3-Komplexe kaum von der O_h-Symmetrie abweicht, kann das Auftreten der zwei voneinander weit abstehenden Banden schwerlich erklärt werden. Nach dem kovalenten Bindungsmodell $[Mn(III)(CN)_5]$ sind symmetrieverbotene Übergänge innerhalb der d-Schale in entsprechender Zahl möglich. Zur richtigen Stellungnahme sind quantenmechanische Berechnungen mit der LCAO—MO Methode nötig.

d^5-Elektronen. Ti(—l), V(O), Cr(I), Mn(II), Fe(III)

Mit d^5-Elektronenkonfiguration sind die Dip_3-Komplexe der Elemente der ersten Übergangsperiode mit vier verschiedenen Oxydationsstufen (von —1 bis 3) bekannt. Demzufolge kann die Abhängigkeit der Absorptionskurven von den Oxydationsstufen der Elemente untersucht werden.

Derzeit fehlen die Absorptionskurven der blauen Ti(—1)Dip, V(O)Dip und Cr(I)Dip-Komplexe. Wegen ihres magnetischen Verhaltens (Tab. I) wird eine kovalente Bindung angenommen [1—5]. Da nach dem Bindungsmodell die Komplexe ein ungepaartes d-Elektron besitzen, sind die spin- und symmetrieverbotenen Übergänge möglich [13]. Da das angeregte d-Elektron der erwähnten Ionen zum Dip überspringen wird, erwarten wird die Absorptionskurven beherrschenden hohen Banden (Typ 1 der Bande *d)*.

Beim normal paramagnetischen (5,98 BM) Mn(II)Dip_3-Komplex besteht eine elektrovalente Bindung [10]. Wegen des nicht spaltbaren Grundtermes ^6S erwarten wir nur das Auftreten der niedrigen Banden *c* der spinverbotenen Übergänge. In der in 98% Äthanol gemessenen Kurve (Abb. 2/1) konnten diese, wegen des Überspringens des angeregten d-Elektrons zum Dip nicht angezeigt werden.

Den indigoblauen, paramagnetischen (2,35 BM) Fe(III)Dip_3-Komplex hat CSÁSZÁR [16] durch Oxydation des Fe(II)Dip_3-Komplexes mit HNO_3 bzw. PbO_2 hergestellt und seine Absorptionskurve in konzentrierter HNO_3 gemessen (Tab. IV, Abb. 3/1).

Bei kovalenter Bindung ist der Komplex paramagnetisch (2,36 BM). Zu gleichem paramagnetischen Verhalten führt die elektrovalente Bindung bei Termüberschneidung mit dem Grundterm ^2I. Nach WEBER [10] soll der Kom-

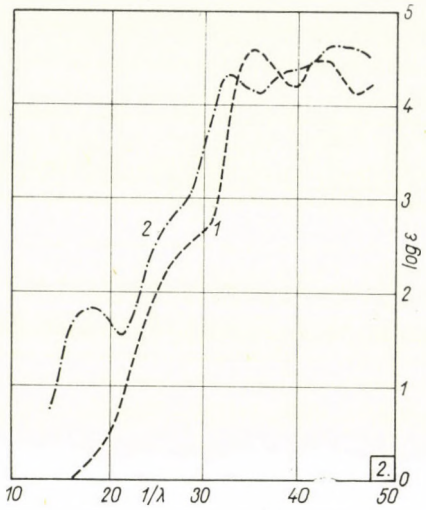


Abb. 2. Kurve 1: $Mn(II)Dip_3$; Kurve 2: $Co(II)Dip_2$

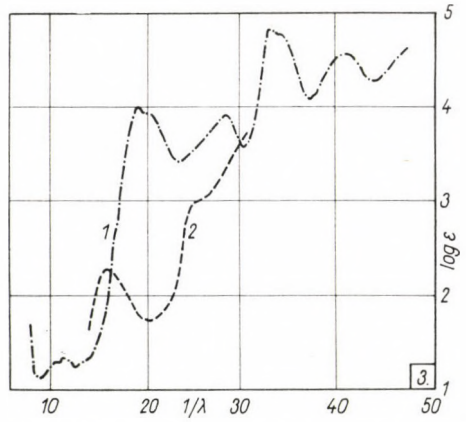


Abb. 3. Kurve 1: $Fe(III)Dip_3$; Kurve 2: $Fe(II)\ Dip_3$

plex stark elektrovalent gebunden sein. In der Kurve des Komplexes liegen zwei Banden *b* bei 625 mμ ($\log \varepsilon = 2{,}29$) und 400 m$\mu$ ($\log \varepsilon = 2{,}97$), deren Auftreten bei elektrovalenter Bindung mit Anr. 5 erklärt werden kann:

1) $T_{2g}(^2I) \rightarrow A_{2g}(^2I)$
2) $T_{2g}(^2I) \rightarrow E_g(^2I)$ ..... Anr. 5

Infolge des Überspringens des angeregten π-Elektrons des Dipyridyls zum Fe(III)-Ion wird die Bande *b* bei 400 mμ verwischt (Typ 2 der Bande *d)*.

d^6-Elektronen. V(—I), Cr(O), Fe(II), Co(III), Ru(II), Rh(III), Os(II), Ir(III)

Bei d^6-Elektronenkonfiguration bilden die Elemente der ersten Übergangsperiode mit vier verschiedenen Oxydationsstufen (von —I bis III) Dip_3-Komplexe. Ihrer Lichtabsorption kommt die bei Komplexen mit d^5-Elektronenzahl erwähnte Bedeutung zu.

Unseres Wissens wurden die Absorptionskurven der roten diamagnetischen V(—I)Dip_3- und Cr(O)Dip_3-Komplexe nicht gemessen. Auch beim Vorliegen einer echten kovalenten Bindung sind die symmetrie- und spinverbotenen Übergänge (Abb. 4/1) möglich [13]. Für die Lichtabsorption im Sicht-

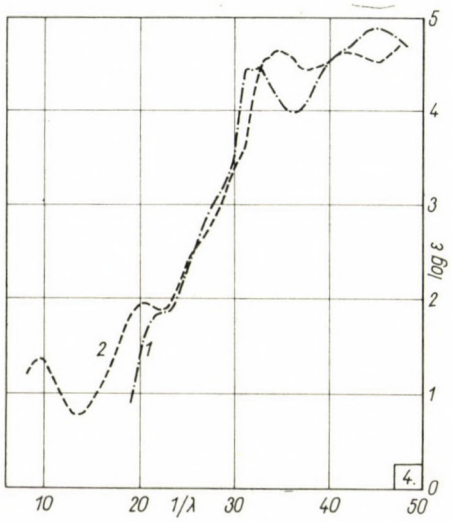


Abb. 4. Kurve 1: Co(III)Dip_3; Kurve 2: Co(II)Dip_3

baren spricht die rote Farbe der Komplexe. Außerdem erfordern die niedrigen Oxydationsstufen der Metallionen das Überspringen des angeregten d-Elektrons zu freien π-Bahnen des Dipyridyls (Typ 1 der Bande *d*), wodurch die stabilen Oxydationsstufen der Elemente erreicht werden. Durch diese hohen Banden wird die Absorptionskurve der Komplexe beherrscht.

Auch bei elektrovalenter Bindung kann das diamagnetische Verhalten der Dip_3-Komplexe mit normalen Oxydationsstufen der Übergangselemente, im Fall der Termüberschneidung (Grundterm ^1I) erklärt werden (Tab. II). Bei O_h-Symmetrie des Ligandfeldes bestehen die folgenden Anregungsvorgänge:

1) $A_{1g}(^1I) \rightarrow T_{1g}(^1I)$
2) $A_{1g}(^1I) \rightarrow T_{2g}(^1I)$ ..... Anr. 6

Im allgemeinen behandelt man die Lichtabsorption der diamagnetischen Co(III)-Komplexe mit Hilfe des elektrovalenten Modells (Anr. 6).

In 98% Äthanol besitzt die Kurve des $Co(III)Dip_3$-Komplexes eine freistehende Bande *b* bei 448 mμ. Die zweite Bande *b* liegt als Inflexion im aufsteigenden Ast der hohen Bande *d*, in der Gegend von 365 mμ (Abb. 4/1). Beim $[Co(NH_3)_6]^{3+}$-Komplex liegen die zwei Banden *b* bei 475 und 339 mμ. Beim $Co(III)Dip_3$-Komplex wird die kurzwellige Verschiebung der Banden *b* durch das stärkere Ligandfeld verursacht. Bei 304 mμ liegt der Typ 2 der Bande *d*, durch welche die zweite Bande *b* verwischt wird. Da in der spektroskopischen Reihe Dip nahe zum Cyanidion liegt, ist die Benützung des kovalen-

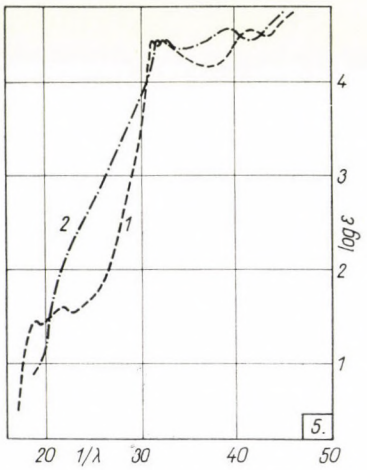


Abb. 5. Kurve 1: $Rh(III)Dip_3$; Kurve 2: $Ir(III)Dip_3$

ten Bindungsmodells berechtigt. Mit der LCAO—MO Methode werden die diesbezüglichen Berechnungen geplant.

Nach den Messungen von MARTIN und WAIND [7] besitzt die Kurve des diamagnetischen $Rh(III)Dip_3$-Komplexes zwei niedrige Banden bei 530 und 490 mμ (Abb. 5/1). Bei 305 mμ liegt der Typ 2 der Bande *d*.

In der Kurve des diamagnetischen $Ir(III)Dip_3$-Komplexes [7] liegt eine Bande als Inflexion in der Gegend von 400 mμ [Abb. 5/2]. Bei 306 mμ liegt die hohe Bande *d*, bei deren Entstehung das angeregte π-Elektron des Dipyridyls zum Ir(III)-Ion überspringen wird (Typ 2 der Bande *d*).

Da die Kurven der $Rh(III)Dip_3$- und $Ir(III)Dip_3$-Komplexe von jener des $Co(III)Dip_3$-Komplexes ziemlich stark abweichen, kann eine kovalente Bindung vorliegen. Zur richtigen Stellungnahme wären also quantenmechanische Berechnungen mit der LCAO—MO Methode nötig.

In 98% Äthanol besitzt die Kurve des diamagnetischen $Fe(II)Dip_3$-Komplexes eine niedrige Bande bei 850 mμ. (Abb. 3/2). Bei 525 mμ (log ε =

$= 3{,}99$) und 350 mμ($\log \varepsilon = 3{,}91$) liegen zwei hohe Banden, bei deren Entstehung das angeregte d-Elektron des Fe(II)-Ions zum Dipyridyl überspringen wird (Typ 1 der Bande *d*).

WAIND und MARTIN [7] haben in der Kurve des gelben, diamagnetischen Ru(II)-Komplexes nur eine Bande bei 453 mμ gemessen. Nach PORIS und BRANDT [17] besitzt die Kurve des Komplexes eine hohe Bande in der Gegend von 370 mμ (Typ 1 der Bande *d*). Zur richtigen Interpretierung hat man die vollständig ausgemessene Kurve nötig.

In der Absorptionskurve des diamagnetischen Os(II)Dip_3-Komplexes liegt eine Bande im Sichtbaren mit zwei Nebenmaxima bei 654 und 590 mμ.

Da bei den zweifach geladenen Fe(II)-, Ru(II)- und Os(II)-Ionen die Termüberschneidung weniger wahrscheinlich ist, kann ihr diamagnetisches Verhalten durch kovalente Bindung verursacht werden. Auch bei kovalenter Bindung sind die symmetrie- und spinverbotenen Übergänge innerhalb der d-Schale wie beim Fe(II)$(CN)_6$-Komplex möglich [13], somit wären die diesbezüglichen quantenmechanischen Berechnungen zur richtigen Stellungnahme erwünscht

d^7-Elektronen. Co(II)

Wegen seines normal paramagnetischen Verhaltens (4,85 BM) wird der Co(II)Dip_3-Komplex eine elektrovalente Bindung haben. Bei Grundterm ^4F. und O_h Symmetrie des Ligandfeldes bestehen die folgenden Anregungsvorgänge:

1) $T_{1g}(^4F) \rightarrow T_{2g}(^4F)$
2) $T_{1g}(^4F) \rightarrow A_{2g}(^4F)$ ..... Anr. 7

CSÁSZÁR und HORVÁTH [14] haben die Kurve des Komplexes in 98% Äthano gemessen (Abb. 4/2). Die zwei Banden *b* liegen bei 1000 und 485 mμ (Tab. IV). Wegen des stärkeren Ligandfeldes des Dipyridyls werden die zwei Banden *b*, im Gegensatz zu jener des Co(II)$(H_2O)_6$-Komplexes (1260 und 625 mμ) stark den kürzeren Wellen nach verschoben. Infolge des Überspringens des angeregten d-Elektrons des Co(II)-Ions zum Dip tritt der Typ 1 der Bande *d* als Inflexion in den absteigenden Ast der ersten Bande *e* des Dipyridyls, außerdem verwischt er teilweise die zweite Bande *b*. Die beiden Banden *e* des Dip werden ziemlich stark den längeren Wellen nach verschoben.

d^8-Elektronen. Ni(II), Co(I), Rh(I)

Wegen seines paramagnetischen Verhaltens besitzt der Ni(II)Dip_3-Komplex eine elektrovalente Bindung. Bei Grundterm ^3F und O_h Symmetrie des Ligandfeldes bestehen die folgenden Anregungen:

1) $A_{2g}(^3F) \rightarrow T_{2g}(^3F)$
2) $A_{2g}(^3F) \rightarrow T_{1g}(^3F,^3P)$ ..... Anr. 7
3) $A_{2g}(^3F) \rightarrow T_{1g}(^3P,^3F)$

wobei die Konfigurationswechselwirkung der Spaltterme A_{1g} von ^3F und ^3P beachtet wurden.

In der in 98% Äthanol ausgemessenen Kurve des Ni(II)Dip_3-Komplexes liegen die drei Banden *b* bei 890, 530 und 400 mμ (Abb. 6/1, Tab. IV). Infolge des stärkeren Ligandfeldes des Komplexes werden die drei Banden *b* gegensätzlich zu jener des hydratisierten Ni(II)-Ions (1150, 695, 396 mμ) den kürzeren Wellen nach verschoben (Tab. IV). Außerdem verursacht das Überspringen

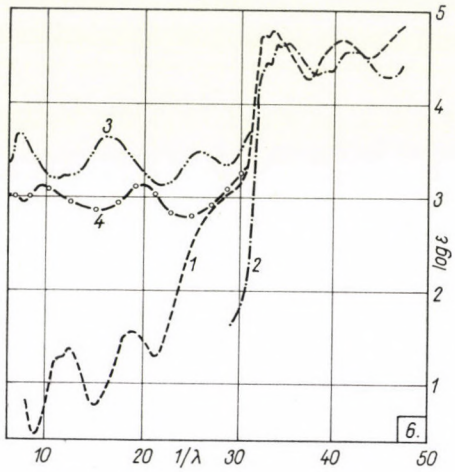


Abb. 6. Kurve 1: Ni(II)Dip_3; Kurve 2: In(III)Dip_3; Kurve 3: Co(I)Dip_3; Kurve 4: Rh(I)Dip_3

des angeregten d-Elektrons des Ni(II)-Ions zum Dip (Typ 1 der Bande *d)* eine teilweise Verwischung der dritten Bande *b*. Die zwei Banden *e* des Dipyridyls werden ziemlich stark den längeren Wellen nach verschoben.

In Gegenwart von Dipyridyl kann Co(III)Dip_3 in Stickstoffatmosphäre z. B. mit Na-Amalgam reduziert und das indigoblaue paramagnetische (2,89 BM) Salz Co(I)Dip_2ClO_4 hergestellt werden. Nach WAIND und MARTIN [6] besitzt der Komplex eine Bande bei 680 mμ.

Nach der Methode von VLČEK [18] hat CSÁSZÁR [19] bei Überschuß von Dip die Co(I)Dip_3- und Rh(I)Dip_3-Komplexe hergestellt und beim Co(I)Dip_3-Komplex 1280, 610 und 390 mμ (Abb. 6/3) und beim Rh(I)Dip_3-Komplex 1075 und 513 mμ (Abb. 6/4) gemessen. Zur Entstehung der erwähnten Banden sind Übergänge innerhalb der d-Schale nötig (vgl. Anr. 7). Bei Entstehung der sehr hohen Banden wird das angeregte d-Elektron der Co(I)- und Rh(I)-Ionen zum Dip überspringen. Unseres Wissens haben keine anderen Koordinationskomplexe der Übergangselemente eine so starke Absorption im sichtbaren Gebiet des Spektrums.

d^9-Elektronen. Cu(II)

In der in 98% Äthanol gemessenen Kurve des Cu(II)Dip_3-Komplexes liegt eine Doppelbande mit Maxima bei 970 mμ und 740 mμ. Die Banden *e* des Dip werden etwas den längeren Wellen nach verschoben (Abb. 7/1). Beim Grundterm ^2D und O_h Symmetrie des Ligandfeldes erwarten wir nur eine Bande *b* :

$$E_g(^2D) \rightarrow T_{2g}(^2D) \quad \text{Anr. 8}$$

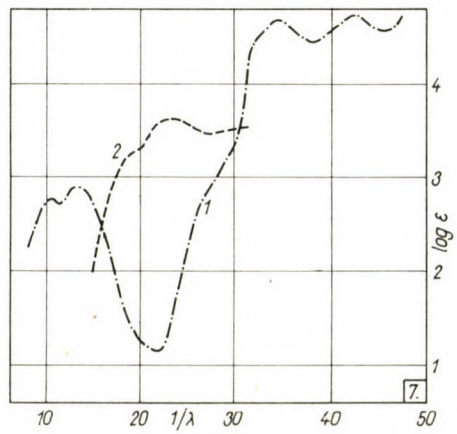


Abb. 7. Kurve 1: Cu(II)Dip_3; Kurve 2: Cu(I)Dip_2

Das Auftreten von zwei miteinander teilweise verschmolzenen Banden weist auf die verzerrte O_h Symmetrie des Ligandfeldes.

d^{10}-Elektronen. Cu(I), Ag(I)

Bei den Komplexen mit d^{10}-Elektronenkonfiguration wird eine elektrovalente Bindung vorliegen, und wegen der vollständigen Besetzung der d-Schale fallen die Banden *b* aus. Das angeregte d-Elektron kann aber zum Dipyridyl überspringen, außerdem werden die Banden *e* des Dipyridyls etwas den längeren Wellen nach verschoben (Abb. 7/2).

Arbeitsweise

Die Komplexe wurden nach Literaturdaten hergestellt, durch wiederholte Umkristallisation gereinigt und analysiert. Die Absorptionskurven wurden in 98% Äthanol mit Beckman DU Spektrophotometer bei Raumtemperatur zwischen 1200—210 mμ mit Quarzküvetten von 1,0—0,1 cm Länge gegen Äthanol als Vergleichsmittel gemessen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Lichtabsorption der Dipyridylkomplexe der Übergangselemente auf Grund des elektrovalenten bzw. des kovalenten Bindungsmodells bei Beachtung ihrer magnetischen Momente besprochen. In der Mehrzahl der Fälle können die Versuchsdaten bei elektrovalenter Bindung mit Hilfe der Termaufspaltungstheorie erklärt werden. Bei einer geringeren Anzahl der Komplexe wird eine kovalente Bindung bestehen. Ohne diesbezügliche quantenmechanische Berechnungen kann mehr nicht behauptet werden. In der Lichtabsorption der Komplexe spielen die Elektronenübersprungsvorgänge eine wichtige Rolle. Durch ihre hohen Banden werden die Banden der Metallionen mehr oder weniger verdeckt, wodurch die Interpretierung der Absorptionskurven erschwert wird.

LITERATUR

1. Herzog, S., Schön, W.: Z. anorg. allg. Chem. **297,** 323 (1958).
2. Herzog, S.: Z. anorg. allg. Chem. **294,** 155 (1958).
3. Herzog, S.: J. Inorg. Nucl. Chem. **8,** 557 (1958).
4. Herzog, S., Taube, R.: Z. anorg. allg. Chem. **306,** 159 (1960).
5. Perthel, R.: Z. physik. Chem. **211,** 74 (1959); **218,** 204 (1961).
6. Waind, G. M., Martin, B.: J. Inorg. Nucl. Chem., **8,** 551 (1958).
7. Martin, B., Waind, G. M.: J. Chem. Soc. London **1958,** 4284.
8. Cambi, L., Cagnesso, L.: Gazz. chim. ital., **63,** 767 (1933).
9. Burstall, F. M., Nyholm, R. S.: J. Chem. Soc., London **1958,** 3570.
10. Weber, J.: Z. Physik. Chem. **218,** 217, 204 (1961).
11. Kiss, Á.: Z. anorg. allg. Chem. **282,** 141 (1955).
12. Schläfer, H. L.: Z. physik. Chem. N. F. **8,** 373 (1956).
13. Kiss, Á., Bán, M. I.: Acta Chim. Hung., im Druck.
14. Császár, J., Horváth, E.: Acta Chim. Hung. **24,** 259 (1960).
15. Hein, F., Scheel, H.: Z. anorg. allg. Chem. **312,** 264 (1961).
16. Császár, J.: Acta Chim. Hung. **24,** 55 (1960).
17. Poris, J. P., Brandt, W. W.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 5009 (1959).
18. Vlček, A. A.: Nature **180,** 753 (1957).
19. Császár, J.: Naturwiss. **16,** 488 (1959).

On the Light Absorption of 2,2-Dipyridyl Complexes

Á. KISS and J. CSÁSZÁR

Summary. The light absorption of the dipyridyl complexes of transition metals is discussed on the basis of electrovalent and covalent bond models, respectively, on taking into account their magnetic moments. In the majority of cases, the experimental data can be interpreted in the case of electrovalent bonds by the theory of term splitting. In a smaller part of complexes covalent bonds are present. It is impossible to establish further details without quantum mechanical calculations in this field. Electron jump phenomena play an important role in the light absorption of these complexes. The high bands of electron jumps more or less overlap the bands of metal ions, and thus they interfere with the interpretation of the absorption curves.

О светопоглощении комплексных соединений 2,2′-дипиридила

А. КИШ и Й. ЧАСАР

Резюме. Рассматривается светопоглощение комплексных соединений переходных металлов с дипиридилом на основе электровалентной и ковалентной моделей связи с учетом магнитных моментов. В большинстве случаев экспериментальные данные, касающиеся электровалентной связи, могут быть интерпретированы на основе теории расщепления термов. Для меньшинства комплексных соединений имеет место ковалентная связь. Без соответствующих квантово-механических расчетов больше этого установить нельзя. В светопоглощении этих комплексов большую роль играют процессы электронных переходов. Высоколежащие полосы этих переходов в большей или меньшей степени перекрываются полосами ионов металлов и этим затрудняют интерпретацию кривых поглощения.

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

ALKALISCHE HYDROLYSE DES CAPSANTHINS UND DES CAPSORUBINS IN GEGENWART VON HYDROXYLAMIN

D. SZABÓ und J. SZABOLCS

(Chemisches Institut der Medizinischen Universität, Pécs)

Eingegangen am 6. April 1963

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß die in der α—β-Stellung ungesättigten Ketone bzw. Aldehyde unter der Wirkung von starken Laugen entlang der Doppelbindung, infolge der Hydrolyse, aufgespalten werden [1]. Diese Spaltung geht jedoch einerseits infolge der Einstellung des Gleichgewichtes, andererseits aber wegen der verharzenden Wirkung der angewandten starken Alkalien meist mit schlechter Ausbeute vor sich.

Trotzdem wurde z. B. von ZECHMEISTER und CHOLNOKY bei Untersuchung der Struktur des Capsanthins diese Methode angewendet [2], wobei in einem 6% Kaliumhydroxid enthaltenden 20%igen wässerigen Methanol, nach einer 3 Tage andauernden Hydrolyse in einem geschlossenen Bombenrohr, β-Citraurin mit einer Ausbeute von 16% gewonnen werden konnte.

Im wesentlichen erhielten auch WARREN und WEEDON [3] das gleiche Ergebnis für das Capsorubin. Von diesen Autoren wurde durch alkalische Hydrolyse Crocetinaldehyd mit einer Ausbeute von 10% gewonnen. Im Laufe der weiteren Untersuchung des Capsanthins beobachteten wir, daß das in 1,5% Kaliumhydroxyd enthaltendem 96%igem Alkohol gelöste Capsanthin in Gegenwart einer berechneten Menge an freiem Hydroxylamin, in offenem System erwärmt, bereits nach einer Stunde praktisch vollständig gespalten wurde, ohne daß Verharzung in merklichem Maße eingetreten wäre. Dabei erhielten wir mit nahezu quantitativer Ausbeute β-Citraurinoxim.

Die Verwendbarkeit dieser Methode konnten wir auch für den Fall des Capsorubins nachweisen, wobei unter den gleichen milden Verhältnissen Crocetindialdoxim mit ebenfalls fast 70%iger Ausbeute erhalten wurde. Zum Vergleich wollen wir die Daten für die alkalische Hydrolyse des Capsorubins in Abwesenheit von Hydroxylamin mitteilen. In diesem Fall geht die Bildung des Crocetindialdehyds mit wesentlich niedrigerer Ausbeute vor sich.

Ein ähnliches Ergebnis wurde auch im Falle des Capsanthons erhalten.

In allen drei Fällen erfolgte somit eine Aufspaltung der zu der Carbonylgruppe des Moleküls in α—β-Stellung befindlichen Doppelbindung, wobei der gleichzeitig gebildete neue Aldehyd oximiert wurde.

Es ist leicht einzusehen, daß der Grund der milden und im vollen Maße vor sich gehenden Hydrolyse darin zu suchen ist, daß das Hydroxylamin mit

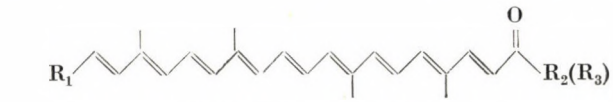
dem in der Hydrolyse gebildeten neuen Aldehyd sofort in Reaktion tritt, wodurch der Aldehyd aus dem Gleichgewicht entfernt wird, und so die Hydrolyse in vollem Maße verlaufen kann.

Es dürfte dabei die Beobachtung von Interesse sein, daß bei den in α—β-Stellung ungesättigten Oxoverbindungen, wo die Oximierung am ursprünglichen Aldehyd oder Keton selbst stattfindet, das Oxim keiner alkalischen Hydrolyse mehr fähig ist. Demzufolge kann z. B. das im Laufe der alkalischen Hydrolyse des Capsanthins erhaltene β-Citraurinoxim nicht weiter gespalten werden, obwohl es in der α—β-Stellung zur oximierten Carbonylgruppe gleichfalls eine Doppelbindung enthält.

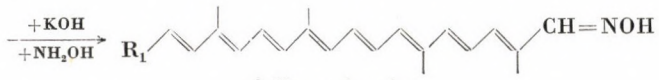
In analoger Weise ergibt das β-Jonon unter ähnlichen Verhältnissen lediglich β-Jononoxim, ohne Spaltung.

Die Carbonylgruppen des Capsanthins, Capsanthons und des Capsorubins bilden hingegen infolge sterischer Hinderung mit Carbonyl-Reagenzien keine Derivate, wodurch wiederum die Hydrolyse ermöglicht wird.

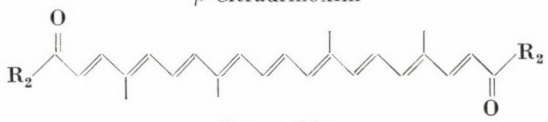
Die obigen Erörterungen können durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



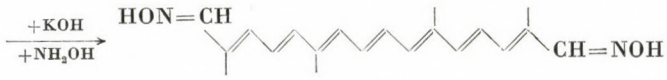
Capsanthin (Capsanthon)



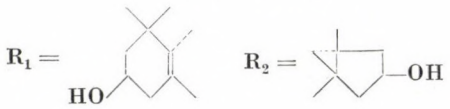
β-Citraurinoxim

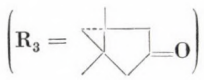


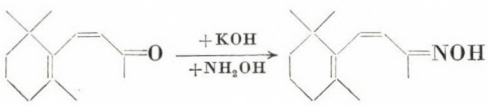
Capsorubin



Crocetindialdoxim







β-Jonon β-Jononoxim

Beschreibung der Versuche

Alkalische Hydrolyse des Capsanthins

213 mg Capsanthin (Schmelzpunkt: 175° C) wurden in 10 ml Pyridin gelöst, und die so bereitete Lösung mit 15 ml eines 210 mg Kaliumhydroxyd enthaltenden 96%igen Alkohols bzw. mit freiem Hydroxylamin, gewonnen durch Vakuumdestillation aus 2 g Hydroxylaminphosphat, vermischt. Die Lösung wurde 1 Stunde unter dem Rückflußkühler gekocht. Während des Kochens schlägt die ursprüngliche rote Farbe der Lösung ins Braune um. Nach der Abkühlung wurden die gelösten Stoffe mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung alkalifrei gewaschen, die Lösung anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, der Rückstand dann mit Benzol aufgenommen, und die Lösung an einer Säule aus Calciumcarbonat chromatographiert.

Das Chromatogramm ergab folgendes Bild:

a) 10 mm schmutziggelb
b) 15 mm gelb
c) 20 mm gelb
d) 50 mm blaßgelb
e) 60 mm dunkelgelb
f) 20 mm orangegelb.

Die einzelnen Scheiben wurden ausgeschnitten, und sodann alle eluiert. Die Verarbeitung ergab folgende Ergebnisse:

a) Nach dem Eindampfen wurde ein öliger Rückstand gewonnen. Die benzolische Lösung der Substanz zeigte kein wahrnehmbares Spektrum. Von der weiteren Untersuchung der Substanz wurde aus diesem Grunde abgesehen.

b) Nach dem Eindampfen verblieb ein öliger Rückstand, der nicht einmal aus Methanol-Benzol auskristallisierte. Die Absorptionsmaxima der benzolischen Lösung erschienen bei 460 und 434 mμ. Der letztere Befund spricht dafür, daß wir wahrscheinlich einem undefinierbaren Abbauprodukt gegenüberstehen.

c) Das Eindampfen ergab einen kristallinen Rückstand (18 mg). Nach Umkristallisieren aus Methanol-Wasser betrug der Schmelzpunkt desselben 182° C. Die Absorptionsmaxima der Substanz in benzolischer Lösung erschienen bei 485 und 457 mμ.

Die Substanz stellte ein etwas verunreinigtes β-Citraurinoxim dar.

d) Bei der Verarbeitung wurde nur äußerst wenig Substanz erhalten. Die Absorptionsmaxima erscheinen in benzolischer Lösung bei 486 und 452 mμ. Auf Grund dieser Maxima dürfte auch diese Substanz β-Citraurinoxim darstellen.

e) Die Substanz konnte nach dem Eidampfen als kristalliner Rückstand erhalten werden (92 mg). Aus Methanol umkristallisiert betrug der Schmelzpunkt 187° C (korr.). Mit authentischem β-Citraurinoxim vermischt konnte keine Depression des Schmelzpunktes beobachtet werden.

Absorptionsmaxima

Erhaltene Substanz:		Angaben der Literatur: [2]
CS_2:	503; 472 mμ	505; 473 mμ
Benzin:	471; 450 mμ	474; 444 mμ
Benzol:	485; 457 mμ	487; 456 mμ
C_2H_5OH:	474; 444 mμ	476; 444 mμ
nHexan:	474; 451 mμ	473; 443 mμ

$C_{30}H_{41}O_2N$ (447,67). Ber.: C 80,49; H 9,23; N 3,13. Gef.: C 80,41; H 9,11; N 3,12%
Die Substanz stellt somit reines β-Citraurinoxim dar.

f) Auf eine der obigen ähnliche Weise verfahren, wurde auch hier schließlich eine kristalline Substanz erhalten (30 mg). Der Schmelzpunkt, der Mischschmelzpunkt und die Absorptionsmaxima derselben stimmten mit denjenigen des β-Citraurinoxims überein.

Das im Laufe der Reaktion gebildete β-Citraurinoxim wurde somit isomerisiert. Dies ist der Grund dafür, weshalb sich diese Substanz im Chromatogramm auf die Scheiben *c)*, *d)*, *e)* und *f)* verteilte, wobei sich im Laufe der Kristallisierung stets die gleiche Substanz ausscheidet.

Es wurden schließlich insgesamt 146 mg β-Citraurinoxim erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 90%.

Alkalische Hydrolyse des Capsanthons

50 mg Capsanthon wurden in 50 ml eines 1 g Kaliumhydroxid enthaltenden 96%igen Alkohols gelöst. Andererseits wurden 0,65 g Hydroxylaminhydrochlorid mit wenig Wasser aufgenommen und der ersten Lösung zugesetzt, alsdann die Lösung auf dem Wasserbad, im Stickstoffstrom, 2 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Die eingedampfte Substanz wurde in mit 30% Benzol versetztem Benzin gelöst, die Lösung ausgewaschen, getrocknet und an einer Säule aus Calciumcarbonat chromatographiert. Das Chromatogramm ergab folgendes Bild:

2 mm rosafarben,
3 mm gelb,
5 mm zyklamenfarben,
5 mm zitronengelb *a)*
5 mm zitronengelb *b)*
80 mm zitronengelb *c)*

Die letzten drei Scheiben wurden gesondert verarbeitet. Die Absorptionsmaxima in benzolischer Lösung erschienen bei

a) 482; 451 mμ
b) 480; 449 mμ
c) 487; 455 mμ. In CS_2: 505; 473 mμ.

Die in den Scheiben *a)* und *b)* enthaltenen Substanzmengen erwiesen sich als äußerst gering, und aus diesem Grunde wurde von der weiteren Untersuchung derselben abgesehen. Die Substanz *c)* wurde aus Methanol umkristallisiert und ein Schmelzpunkt von 166° C erhalten (Rohprodukt, 18 mg).

$C_{30}H_{41}O_2N$ (447,67). Ber.: N 3,13. Gef.: N 3,16%.

Diese Substanz stellt somit kein vollständig reines β-Citraurinoxim dar.

Alkalische Hydrolyse des Capsorubins

A) *In Abwesenheit von Hydroxylamin**

Die Lösung von 230 mg Capsorubin in 100 ml Äthanol wurde mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxid in 60 ml Wasser versetzt. Die in ein Bombenrohr eingeschmolzene Mischung wurde zwei Tage hindurch bei einer Temperatur von 75° C aufbewahrt. Nach Öffnen des Bombenrohrs wurde sein Inhalt mit Benzol-Äther (1 : 1) ausgezogen, die benzol-ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und nach dem Eindampfen der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Die Lösung wurde an einer Säule aus Calciumcarbonat chromatographiert (6 Rohre; 50×200 mm), wobei man zur Entwicklung ein Gemisch aus Benzol und Petroläther (1 : 1) verwendete. Das Chromatogramm zeigte folgendes Bild:

Absorptionsmaxima in Benzol:

5 mm braun,
1 mm rot,
1 mm rötlich braun,

a) 10 mm zyklamenrot:	524; 489; (456) mμ.
5 mm gelb	
5 mm orangegelb:	497; 465 mμ.
b) 10 mm rot	501; 469 mμ.
Mehrere haardünne gelbe und rote Scheiben,	
3 mm bräunlich:	498; 468 mμ.
3 mm zyklamenrot,	
c) 10 mm zitronengelb:	476; 446; (419) mμ.

* Auf Grund des von ZECHMEISTER und CHOLNOKY im Jahre 1937 durchgeführten Versuches.

Aus *a)* wurden nach Elution und der üblichen Verarbeitung nach der Umkristallisierung aus Methanol 40 mg unverändertes Capsorubin zurückgewonnen.

Aus *b)* wurden 24 mg einer Substanz erhalten, die nicht identifiziert werden konnte.

Die aus *c)* erhaltene Substanz wurde an einer Säule aus Aluminiumoxid mit Benzol abermals chromatographiert und in der üblichen Weise verarbeitet. Dabei wurden nach zweimaliger Umkristallisierung aus einem 70%igen wässerigen Methanol 14 mg einer Substanz erhalten, die aus nadelförmigen Kristallen bestand und einen Schmelzpunkt von 191° C aufwies.

$C_{20}H_{24}O_2$ (296,39). Ber.: C 81,04; H 8,16. Gef.: C 80,93; H 8,09%.

B) *In Gegenwart von Hydroxylamin*

20 mg Capsorubin in 2 ml pyridinischer Lösung wurden mit der Lösung von 130 mg Hydroxylamin und 350 mg Kaliumhydroxid in 20 ml 96%igem Äthanol versetzt.

Das weitere Verfahren ist dem beim Capsanthin beschriebenen gleich. Das erhaltene Rohprodukt wurde an einer Säule aus Calciumcarbonat mit Benzol chromatographiert. Die Substanz aus der einzigen verarbeitbaren gelben Scheibe des Chromatogramms (Crocetindialdoxim) wurde nach KUHN und GRUNDMANN [4] mit Essigsäureanhydrid in Crocetindinitril und letzteres, ohne isoliert zu werden, mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd — Äthanol in Crocetin übergeführt (8 mg Rohprodukt; Ausbeute 80%), dessen spektrale Data mit jenen der Literatur gut übereinstimmen:

Absorptionsmaxima:

Geprüfte Substanz	*Angaben der Literatur* [5]
$CHCl_3$: 462; 434 mμ	463; 434,5 mμ
CS_2: 481; 453 mμ	482; 453 mμ

Versuch zur alkalischen Hydrolyse des β-Jonons

0,5 g β-Jonon handelsüblicher Qualität wurden in 100 ml 96%igem Alkohol gelöst, der bereits 0,5 g Hydroxylamin und 1 g Kaliumhydroxid enthielt. Die Lösung wurde unter dem Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Unmittelbar nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in salzsaurer methanolischer Lösung behandelt, um beim Stattfinden der Hydrolyse die Bildung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons des Acetons und des β-Cyclocitrals nebeneinander zu erzielen. Das Dinitrophenylhydrazon wurde in Benzol übertragen, und nach erfolgtem Auswaschen die Lösung an einer Säule aus Aluminiumoxid-Talkum (1 : 1) chromatographiert.

Im Chromatogramm waren im wesentlichen zwei Scheiben vorzufinden: eine dunkelbraune von 20 mm, und eine dunkelgelbe von 80 mm Höhe. Die obere Scheibe erwies sich im Laufe der Verarbeitung als unverändertes 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Das aus der unteren Scheibe erhaltene Dinitrophenylhydrazon wurde aus Äthanol umkristallisiert und ergab einen Schmelzpunkt von 128° C. In einem Gemisch mit authentischem β-Jonon-2,4-dinitrophenylhydrazon betrug der Schmelzpunkt 128° C.

$C_{19}H_{24}O_4N_4$ (372,4). Ber.: N 15,04. Gef.: N 15,09%.

Es sei an dieser Stelle Herrn Prof. L. CHOLNOKY unser Dank ausgesprochen, der diese Arbeit anregte und mit seinen Ratschlägen stets zur Hilfe war.

ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Arbeit wird die aus der Literatur schon längst bekannte alkalische Spaltung der zu der Oxogruppen in α-β-Stellung stehenden Doppelbindung für den Fall der Carotinoide und in Gegenwart von Hydroxylamin untersucht.

Es wurde gefunden, daß unter diesen Bedingungen die Hydrolyse praktisch quantitativ, und unter milden Verhältnissen in kurzer Zeit verläuft. Unserer Erfahrung nach lassen s ich Aldehyde bzw. Ketone, die Oxime bilden können, auf diese Weise nicht spalten.

LITERATUR

1. MEYER, R. E.: Helv. Chim. Acta **18,** 461 (1935).
2. ZECHMEISTER, L., CHOLNOKY, L.: Ann. d. Chemie **530,** 291 (1937).
3. WARREN, C. K., WEEDON, B. C. L.: J. Chem. Soc. **1958,** 1985.
4. KUHN, R., GRUNDMANN, CHR.: Ber. dtsch. Chem. Ges. **65,** 1880 (1932).
5. KARRER, P., JUCKER, E.: Carotinoide (Verl. Birkhäuser, Basel) 1948. p. 285.

Alkaline Hydrolysis of Capsanthin and Capsorubin in the Presence of Hydroxylamine

D. SZABÓ and J. SZABOLCS

Summary. The alkaline hydrolysis of double bonds in an α, β position in respect to the oxo groups, known already since long in literature, was investigated in the case of carotenoids, in the presence of hydroxylamine. It was found that under these conditions, hydrolysis takes place, quantitatively and it is completed within a short period under mild conditions. According to the obtained experiences, it is not possible to cleave in the described way such aldehydes and ketones, respectively, which are capable of forming oximes.

Щелочный гидролиз капсантина и капсорубина в присутствии гидроксиламина

Д. САБО и Й. САБОЛЧ

Резюме. Авторы изучали известный уже из литературы щелочный гидролиз находящихся по отношению к оксо-группе в положении α, β двойных связей у каротиноидов в присутствии гидроксиламина. Установили, что при этих условиях гидролиз практически оказывается количественным, и при мягких условиях проходит в течение короткого времени. Согласно опыту авторов, указанным образом нельзя расщепить альдегиды и кетоны, образующие оксимы.

Dr. Dezső SZABÓ
József SZABOLCS
Pécs, Rákóczi út 80

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1963. VII. 16. — Terjedelem: 12,75 (A/5) ív, 83 ábra

63.57458 — 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 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.

36,— Ft

INDEX

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

KAPOOR, R. C., KAPOOR, U. and NIGAM, H. L.: Polarographic Study of Complex Formation between Iron and Thiomalic Acid 295

GIMESI, O., RÁDY, GY. und ERDEY, L.: Bestimmung von Alkalicyaniden und Selen mit Schwefelmaßlösung in nichtwäßrigem Medium 303

PAULIK, F., BUZÁGH, É., PÓLOS, L. und ERDEY, L.: Derivatographische Untersuchung von Bariumsulfatniederschlägen, I. 311

PHYSIKALISCHE CHEMIE – PHYSICAL CHEMISTRY – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ERDEY-GRÚZ, T., DÉVAY, J., SZEGEDI, R. und GÁLDI, A.: Über die Wirkung eines Sinusstroms auf Elektrodenvorgänge, XV. Die Wirkung des Wechselstroms auf die Korrosion des Zinkes 325

LENGYEL, T.: Investigations on Ion-exchange Equilibria with Radioactive Tracer Method, VII. Characterization of Ion-exchange Selectivity in Binary Cationic Systems... 367

NAGY, F. and SIMÁNDI, L.: Homogeneous Liquid Phase Activators of the H_2 Molecule, II. Reduction of Ag(I) Diamine Complexes of Aliphatic Monoamines 373

PALÁGYI, T.: Processes on the Interfaces of Solids and Liquids. I. Silver Plate Immersed into a Solution Containing Radioactive Silver Ions..... 385

LADIK, J., MESSMER, A. and RÉDLY, J.: Investigation of the Electronic Structure of 1-Benzene-azo-N-phenyl-2-naphthylamine Chelate, I. The π-electronic Structure 393

KISS, Á. und CSÁSZÁR, J.: Lichtabsorption der o-Phenanthrolinkomplexe 405

KISS, Á. und CSÁSZÁR, J.: Lichtabsorption der 2,2'-Dipyridylkomplexe 421

ORGANISCHE CHEMIE – ORGANIC CHEMISTRY – ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

SZABÓ, D. und SZABOLCS, J.: Alkalische Hydrolyse des Capsanthins und des Capsorubins in Gegenwart von Hydroxylamin..... 435

10. XI. 1963

Index: 26 007