

50280

h. s. o. h. s.

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS III

FASCICULI 1-4

SZEGED, HUNGARIA

1957



50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS III

FASCICULI 1-4

SZEGED, HUNGARIA

1957



Redigit

ÁGOSTON BUDÓ

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

BUDÓ ÁGOSTON

Kiadja

a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

BEITRÄGE ZUR FRAGE DER SPEKTRALEN WIRKUNG DER SEKUNDÄRFLUORESZENZ

Von A. BUDÓ, J. DOMBI und R. HORVAI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 6. September 1957)

Als Verallgemeinerung der in einer neulich erschienenen Arbeit erhaltenen Ergebnisse wird ein Verfahren angegeben, mit dessen Hilfe die (durch die räumliche Verteilung der sekundär angeregten Zentren bedingte) spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz im Falle verschiedener Erregungs- und Beobachtungsmethoden berechnet und dadurch das wahre Fluoreszenzspektrum einer Lösung zuverlässiger ermittelt werden kann. Die bei einer Fluoresceinlösung unter verschiedenen Versuchsbedingungen und nach entsprechender Auswertung erhaltenen wahren Spektren zeigen in der Tat eine gute Übereinstimmung, insbesondere erweisen sie sich als von der Erregungswellenlänge unabhängig, während dies bei den in der bisher üblichen Weise — ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz — ausgewerteten Spektren im allgemeinen nicht der Fall ist.

§ 1. Einleitung

In einer früheren Arbeit [1] wurde gezeigt, daß das Emissionsspektrum einer fluoreszierenden Lösung durch die von der Reabsorption herrührende Sekundärfluoreszenz beeinflußt werden kann, und es wurde eine Methode angegeben, die durch eine quantitative Berücksichtigung dieses Einflusses die Bestimmung des wahren Emissionsspektrums der Lösung (und die Bestimmung ihrer absoluten Fluoreszenzausbeute [2]) ermöglicht. Die für die dabei zugrunde gelegte „longitudinale Beobachtung auf der Vorderfläche“ [3] abgeleiteten relativ einfachen Endformeln gelten hinreichend genau unter der Bedingung $m^2 \equiv (R/l)^2 \gg 1$, wobei R den Radius des kreisförmigen Querschnittes des erregenden Parallellichtbündels und l die Schichtdicke der Lösung bedeuten.

Das Einhalten dieser Bedingung kann aber in manchen Fällen unbequem sein, ferner ist eine Herabsetzung der Wirkung der Sekundärfluoreszenz gerade mit kleineren m -Werten zu erreichen. Aus diesen Gründen und unter Beachtung der Tatsache, daß auch andere Beobachtungsweisen — die longitudinale Beobachtung auf der Rückfläche und die transversale Beobachtung — häufig verwendet werden, schien es uns angebracht, die Methode für die Berechnung der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz entsprechend zu verallgemeinern und dann an einer bestimmten Lösung experimentell nachzuprüfen, inwieweit die bei den genannten drei verschiedenen Beobachtungsmethoden nach entsprechender Auswertung erhaltenen wahren Fluoreszenzspektren übereinstimmen.

§ 2. Zur Berechnung der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz

In dieser Arbeit befassen wir uns nur mit Lösungen, deren Fluoreszenzlicht als unpolarisiert und deren wahres Fluoreszenzspektrum als unabhängig von der Erregungswellenlänge angesehen werden kann. Ferner wird stets vorausgesetzt, daß das monochromatische Erregungslicht der Wellenlänge λ in Form eines Parallelbündels senkrecht zu einer ebenen Grenzfläche („Vorderfläche“) der Lösung einfällt. Den Querschnitt des Bündels wollen wir zunächst als kreisförmig mit dem Radius R annehmen, so daß der vom Erregungslicht durchstrahlte Teil der Lösung ein Kreiszyylinder ist, dessen Achse die z -Achse sei und dessen Vorder- und Rückfläche $z=0$ bzw. $z=l$ entsprechen. Wir betrachten innerhalb dieses Zylinders zwei Volumenelemente: dV_0 liege auf der Achse in der Tiefe z_0 , dV habe die Zylinderkoordinaten (r, φ, z) , sein Abstand von dV_0 beträgt also $s = \sqrt{r^2 + (z - z_0)^2}$.

Unter den erwähnten Annahmen läßt sich durch phänomenologische Betrachtungen zeigen (siehe Gl. (5) in [1]), daß das von dV_0 in den gesamten Raumwinkel und im Wellenlängenintervall $d\lambda'$ ausgesandte primäre und sekundäre Fluoreszenzlicht zusammen die Strahlungsleistung (bzw. den Quantenstrom)

$$d^4 \Phi_{P+S} = E_{\lambda_0} k_{\lambda} \eta_{\lambda} f(\lambda') d\lambda' dV_0 [e^{-k_{\lambda} z_0} + \bar{A}(z_0)] \quad (1)$$

erzeugen; dabei sind:

$$\bar{A}(z_0) = \int_0^{\infty} \eta_{\lambda}(\lambda'') f(\lambda'') A(z_0) d\lambda'' \quad \text{mit} \quad A(z_0) = k_{\lambda} \int_{(V)} \frac{e^{-k_{\lambda} z - k_{\lambda}'' s}}{4\pi s^2} dV, \quad (2)$$

E_{λ_0} die vom Erregungslicht hervorgerufene Bestrahlungsstärke (bzw. Quantenstromdichte) auf der Vorderfläche, $f(\lambda')$ das auf Eins normierte wahre Emissionsspektrum (Energie- oder Quantenspektrum), k_{λ} der Absorptionskoeffizient, η_{λ} — oder $\eta_{\lambda}(\lambda)$ — die absolute Fluoreszenzausbeute (Energie- oder Quantenausbeute) der Lösung für die Wellenlänge λ , und das Raumintegral ist über das Volumen des Zylinders zu erstrecken.

Die Funktionen

$$N_P = e^{-k_{\lambda} z_0} \quad \text{und} \quad N_S = \bar{A}(z_0) \quad (3)$$

sind für die räumliche Verteilung der primär bzw. sekundär angeregten Zentren (Moleküle) längs der z -Achse charakteristisch, ihr Quotient

$$A_0 = \frac{N_S}{N_P} = e^{-k_{\lambda} z_0} \bar{A}(z_0) \quad (4)$$

ist von anschaulicher Bedeutung: $A_0(z_0)$ gibt das Verhältnis der Zahl der sekundär und primär angeregten Moleküle in der unmittelbaren Umgebung des Punktes z_0 der Achse an. Wir wollen den Wert dieses Verhältnisses auch für jeden anderen Punkt (x_0, y_0, z_0) des vom Erregungslicht durchstrahlten Gebietes bestimmen, da sich aus der entsprechenden Funktion $A(x_0, y_0, z_0)$ die für die eingangs erwähnten drei Beobachtungsweisen erforderlichen Beziehungen leicht ableiten lassen.

Zuerst wollen wir A_0 berechnen bzw. auf eine andere Form bringen. Für die Größe A in (2) ergibt die Integration nach φ und r (wegen $dV = r dr d\varphi dz = s ds d\varphi dz$) den Ausdruck

$$A = \frac{k_{\lambda''}}{2} \int_0^l e^{-k_{\lambda''} z} \{ \text{Ei}(-k_{\lambda''} \sqrt{R^2 + (z-z_0)^2}) - \text{Ei}(-k_{\lambda''} |z-z_0|) \} dz, \quad (5)$$

der nach Einführung der dimensionslosen Größen

$$w = \frac{z}{l}, \quad w_0 = \frac{z_0}{l}, \quad \tau = w - w_0, \quad m = \frac{R}{l} \quad (6)$$

und

$$\alpha = k_{\lambda} l, \quad \beta = k_{\lambda'} l, \quad \gamma = k_{\lambda''} l \quad (7)$$

(β wird später benötigt) in

$$A = \frac{1}{2} e^{-\alpha w_0} \int_{-w_0}^{1-w_0} e^{-\alpha \tau} \{ \gamma \text{Ei}(-\gamma \sqrt{m^2 + \tau^2}) - \gamma \text{Ei}(-\gamma |\tau|) \} d\tau \quad (8)$$

übergeht. Somit nimmt A_0 nach (4) und (2) die Form

$$A_0 = \frac{1}{2} \int_{-w_0}^{1-w_0} e^{-\alpha \tau} \{ \overline{\gamma \text{Ei}(-\gamma \sqrt{m^2 + \tau^2})} - \overline{\gamma \text{Ei}(-\gamma |\tau|)} \} d\tau \quad (9)$$

an.

Wir bezeichnen nun mit γ_{\max} den größten Wert, den $\gamma = lk(\lambda'')$ in dem Wellenlängenbereich — zwischen λ_1 und λ_2 — annimmt, in dem das Emissionsspektrum $f(\lambda'')$ von Null verschieden ist. Das Verhältnis $\gamma/\gamma_{\max} \equiv \gamma_1$ hängt für eine bestimmte Lösung nur von der Wellenlänge ab (γ_1 ist von der Schichtdicke und bei Gültigkeit des BEERSCHEN Gesetzes auch von der Konzentration c unabhängig, denn es ist $\gamma_1 = \varepsilon/\varepsilon_{\max}$, wobei ε den dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten bedeutet; $\gamma_{\max} = 2,303 cl \varepsilon_{\max}$). Somit kann die Größe $-\overline{\gamma \text{Ei}(-\gamma)}/2\gamma_{\max}$, die nach der in (2) definierten Bedeutung des Querstriches durch

$$-\frac{\overline{\gamma \text{Ei}(-\gamma)}}{2\gamma_{\max}} = -\frac{1}{2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \eta(\lambda'') f(\lambda'') \gamma_1(\lambda'') \text{Ei}(-\gamma_{\max}(\gamma_1(\lambda''))) d\lambda'' \quad (10)$$

gegeben ist, als Funktion von γ_{\max} aufgefaßt werden. Wir können daher schreiben, indem wir γ_{\max} für den Augenblick mit ξ bezeichnen und $\eta = \eta_{\max} \eta_1$ setzen¹:

$$-\frac{\overline{\gamma \text{Ei}(-\gamma)}}{2\gamma_{\max}} = \eta_{\max} \Phi(\xi)$$

¹ Dadurch geht nämlich der absolute Wert der Quantenausbeute in die Funktion $\Phi(\xi)$ nicht ein. Die Indizes 1 in γ_1 und η_1 sollen darauf hinweisen, daß diese Funktionen im Intervall (λ_1, λ_2) den Höchstwert 1 besitzen.

mit

$$\Phi(\xi) = -\frac{1}{2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \eta_1(\lambda'') f(\lambda'') \gamma_1(\lambda'') \text{Ei}(-\xi \gamma_1(\lambda'')) d\lambda'' \quad (11)$$

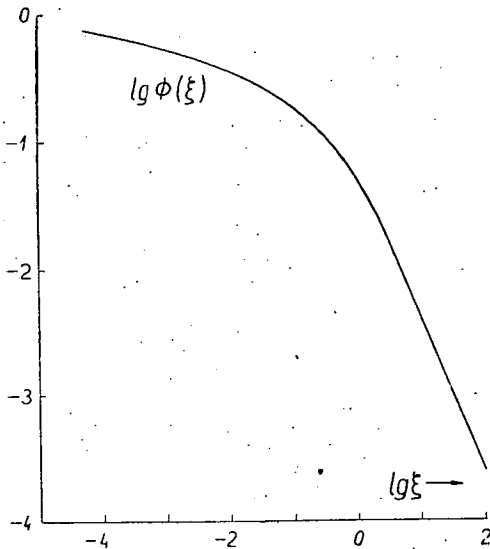


Fig. 1

Kennt man also das Absorptionsspektrum und — mit gewisser Annäherung — das wahre Emissionsspektrum der Lösung sowie die relative Quantenausbeute im Bereich (λ_1, λ_2) als Funktion der Erregungswellenlänge, so kann die Funktion $\Phi(\xi)$ (mit entsprechender Annäherung) berechnet werden; für die in [1], [2] und [4] untersuchten alkalisch-wässrigen Fluoresceinlösungen wird sie in Fig. 1 dargestellt. Im Besitz von $\Phi(\xi)$ läßt sich die uns jetzt interessierende Größe A_0 in (9) auf Grund von

$$A_0 = \eta_{\max} \gamma_{\max} \int_{-\tau_0}^{1-\tau_0} e^{-\alpha \tau} [\Phi(\gamma_{\max} |\tau|) - \Phi(\gamma_{\max} \sqrt{m^2 + \tau^2})] d\tau \equiv \eta_{\max} A_0^* \quad (12)$$

durch numerische oder graphische Integration bestimmen². A_0^* , das bis auf den Faktor η_{\max} das Verhältnis der Dichten der sekundär und primär angeregten Moleküle längs der Achse des Kreiszyinders angibt, hängt ersichtlich außer der Variablen $w_0 = z_0/l$ noch von den Parametern γ_{\max} ($= 2,303 cl \epsilon_{\max}$), $m = R/l$ und $\alpha = lk_\lambda$ ab:

$$A_0^* = A_0^*(w_0; \gamma_{\max}, m, \alpha). \quad (13)$$

Die für die erwähnten alkalisch-wässrigen Fluoresceinlösungen berechnete Funktion $A_0^*(w_0)$ wurde für verschiedene Werte von γ_{\max} , m und α in Fig. 2a-d dargestellt. Zu jedem (die Konzentration der Lösung und die Abmessungen der kreiszylindrischen Küvette charakterisierenden) Wertepaar γ_{\max} , m wurden drei α -Werte gewählt: $\alpha = \gamma_{\max}$ und $\alpha = 0,1 \gamma_{\max}$ entsprechen — im sichtbaren Spektralgebiet — den Erregungswellenlängen $\lambda \approx 490 \text{ m}\mu$ bzw.

² Der Umstand, daß $\Phi(\gamma_{\max} |\tau|)$ für $\tau \rightarrow 0$ gegen Unendlich geht, macht keine Schwierigkeit, denn der Flächeninhalt des zu einem kleinen Abszissenintervall $(-\tau_0, +\tau_0)$ gehörenden Flächenstückes kann für $\gamma_{\max} |\tau_0| \ll 1$ mit Hilfe der Reihenentwicklung von $\Phi(\gamma_{\max} |\tau|)$ leicht berechnet werden.

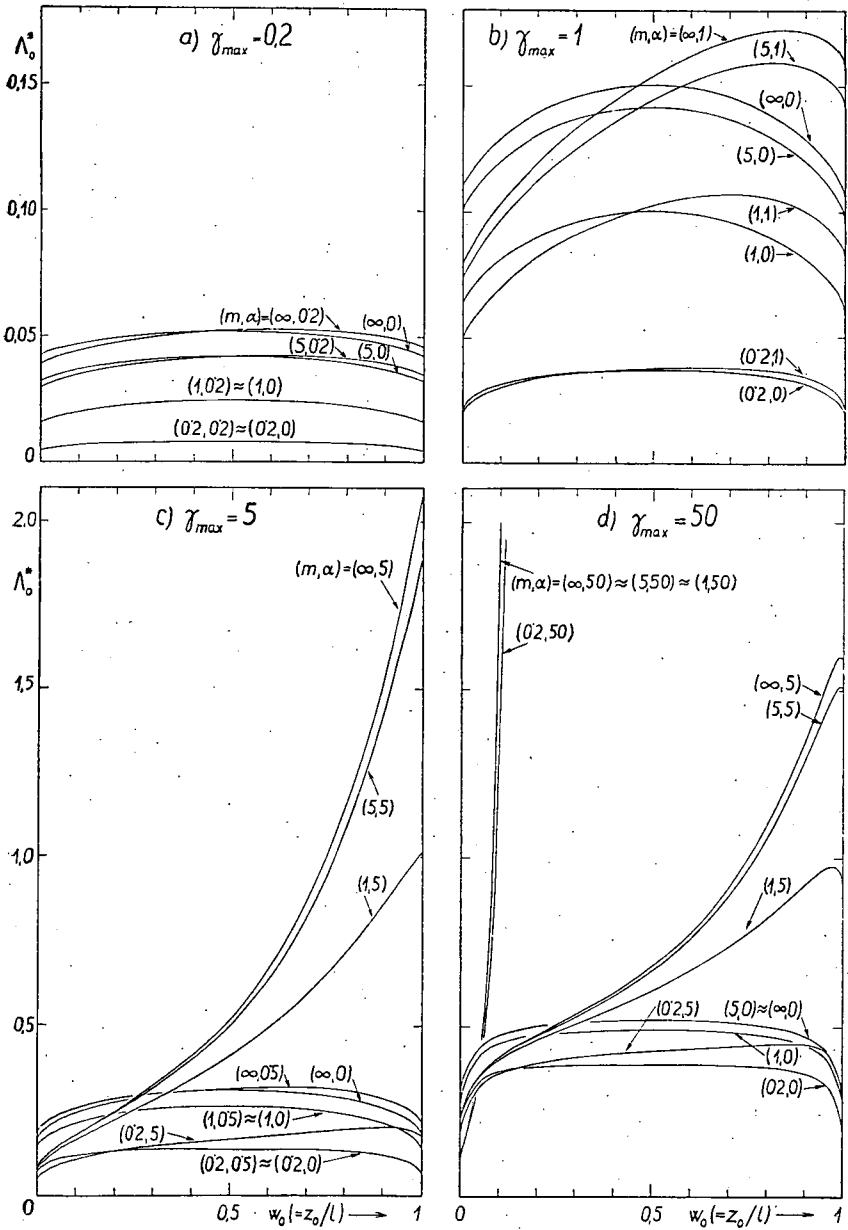


Fig. 2. Verteilungen des Verhältnisses Λ_0^* ($= N_s/N_p$ für $\eta_{\max} = 1$) der Dichten der sekundär und primär angeregten Fluoresceinmolekeln längs der Achse einer kreiszylindrischen Küvette

$\lambda \approx 436$ oder $514 \text{ m}\mu$, während $\alpha = 0$ einer Erregungswellenlänge entspricht, für die der Absorptionskoeffizient der Lösung verschwindend klein ist³.

Die Bestimmung des Verhältnisses $A = N_S/N_P = \eta_{\max} A^*$ für einen außerhalb der Achse des Kreiszyinders liegenden Punkt $Q(x_0, y_0, z_0)$ — oder allgemeiner für einen beliebigen Punkt $Q(x_0, y_0, z_0)$ innerhalb eines zylindrischen oder stabförmigen Küvette mit überall gleichem Querschnitt und der Länge l — läßt sich auf A_0^* zurückführen, wenn A_0^* als Funktion von m bekannt ist. Führt man nämlich in der Ebene von Q Polarkoordinaten r', φ mit dem Anfangspunkt Q ein, und ist $r' = r'(\varphi)$ die Gleichung der Randkurve des Querschnittes, so findet man nach einer einfachen Überlegung das Resultat

$$A^*(x_0, y_0, z_0; \gamma_{\max}, \alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} A_0^*\left(\frac{z_0}{l}; \gamma_{\max}, m(\varphi), \alpha\right) d\varphi \quad (14)$$

mit

$$m(\varphi) = \frac{r'(\varphi)}{l}. \quad (15)$$

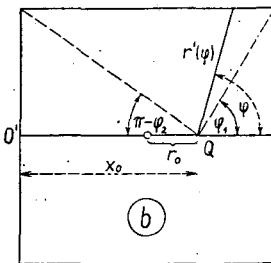
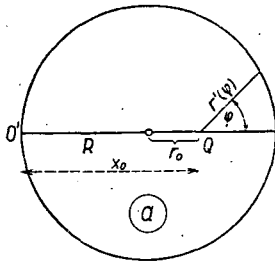
Wir geben die explizite Form von $m(\varphi)$ für zwei spezielle Fälle an. a) Für einen kreisförmigen Querschnitt (Fig. 3a) gilt

$$\begin{aligned} m(\varphi) &= \frac{1}{l} (\sqrt{R^2 - r_0^2 \sin^2 \varphi} - r_0 \cos \varphi) = \\ &= \frac{R}{l} \left[\sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^2 \sin^2 \varphi} - \frac{r_0}{R} \cos \varphi \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

b) Im Falle eines quadratischen Querschnitts (für die in Fig. 3b dargestellte Lage von Q und mit der halben Seitenlänge $R = a/2$) erhält man:

$$\begin{aligned} m(\varphi) &= \frac{R}{l} \frac{1 - \frac{r_0}{R}}{\cos \varphi} \quad \text{für } 0 \leq \varphi \leq \varphi_1 \quad \left(\text{ctg } \varphi_1 = 1 - \frac{r_0}{R} \right), \\ m(\varphi) &= \frac{R}{l} \frac{1}{\sin \varphi} \quad \text{für } \varphi_1 \leq \varphi \leq \varphi_2 \quad \left(\text{ctg } (\pi - \varphi_2) = 1 + \frac{r_0}{R} \right), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} m(\varphi) &= \frac{R}{l} \frac{1 + \frac{r_0}{R}}{\cos(\pi - \varphi)} \quad \text{für } \varphi_2 \leq \varphi \leq \pi, \quad \text{und } m(\varphi) = \\ &= m(2\pi - \varphi) \quad \text{für } \pi \leq \varphi \leq 2\pi. \end{aligned}$$



$a=2R$

Fig. 3

³ In den Figuren 2a und 2b wurden je vier Kurven mit $\alpha = 0,1$ ($\gamma_{\max} = 0,02$ bzw. $0,1$) nicht gezeichnet, da sie sich von den entsprechenden Kurven mit $\alpha = 0$ kaum unterscheiden lassen; ebenso fehlen in Fig. 2c die Kurven $(5, 0,5)$ und $(5, 0)$, die nur um 4–6% unterhalb der Kurven $(\infty, 0,5)$ bzw. $(\infty, 0)$ verlaufen würden. Die Kurven $(\infty, 50)$ bzw. $(0,2, 50)$ der Fig. 2d hätten für $w = 0,25, 0,50, 0,75$ und 1 der Reihe nach die Ordinaten $2,3 \cdot 10^3, 9,1 \cdot 10^7, 1,4 \cdot 10^{13}$ und $2,6 \cdot 10^{18}$, bzw. $2,7 \cdot 10^2, 8,9 \cdot 10^6, 6,5 \cdot 10^{11}$ und $6,9 \cdot 10^{16}$.

Fig. 4 zeigt als Beispiel die auf Grund von (14) und (17) berechnete Verteilung der Größe $A^* = A^*(u_0, w_0; 5, 0.5)$ — mit $R/l = 0.9$ — längs fünf, zur Erregungsrichtung senkrechten Geraden (x_0 -Achsen, vgl. Fig. 3b), die von der Vorderfläche der Reihe nach die Abstände $z_0 = 0, \frac{1}{4}l, \frac{1}{2}l, \frac{3}{4}l$ und l haben. Die angegebenen Werte der Parameter ($\gamma_{\max} = 5, \alpha = 0.5, R/l = 0.9$) entsprechen etwa dem Fall, in dem sich eine Fluoresceinlösung der Konzentration $c = 2.5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l in einer quaderförmigen Küvette der Länge $l = 1$ cm, der Breite (und Höhe) 1,8 cm befindet, und die Erregungswellenlänge $\lambda \approx 436$ m μ ist.

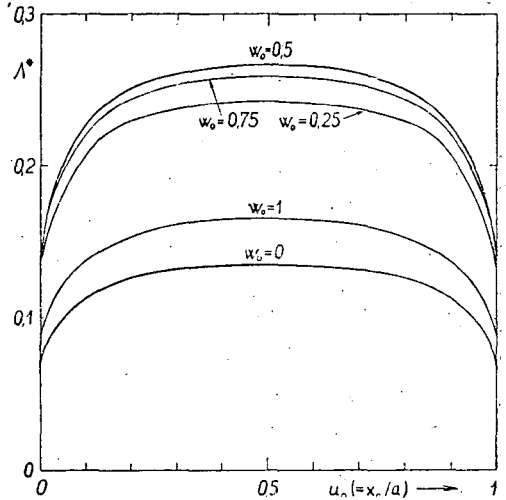


Fig. 4. Verteilung des Verhältnisses A_0^* ($= N_s/N_p$ für $\eta_{\max} = 1$) der Dichten der sekundär und primär angeregten Fluoresceinmolekeln längs zur Erregungsrichtung senkrechten Geraden. (Näheres siehe im Text)

Nachdem wir die Berechnung der relativen Verteilung der sekundär angeregten Zentren (d. h. die Berechnung der Funktionen A_0 und A) besprochen haben, können wir die Formeln leicht angeben, die sich auf die unter bestimmten Bedingungen beobachtbare spektrale Fluoreszenzstrahlendichte (Quantenstromdichte) $B_\lambda d\lambda'$ beziehen. Wir nehmen an, daß von dem Fluoreszenzlicht jeweils ein mit genügender Annäherung paralleles Bündel beobachtet wird⁴, dessen Querschnitt hinreichend klein gegen die Austrittsfläche ist. (Sonst hätte man eine mittlere Strahlendichte zu berechnen, was eine weitere Integration — die Integration über den Querschnitt des Bündels — mit sich bringen würde.) Die Achse des zu beobachtenden Bündels soll im Falle einer longitudinalen Beobachtung mit der z_0 -Achse, und im Falle einer transversalen Beobachtung mit der (im Abstand z_0 von der Vorderfläche gelegten) x_0 -Achse zusammenfallen.

Aus (1) und (3) ergibt sich (siehe z. B. Gl. (7) in [1]) die bei der Longitudinalbeobachtung in der Mitte der Vorderfläche beobachtbare Fluoreszenzstrahlendichte nach

$$B_\lambda d\lambda' = \frac{\rho}{n^2} \int_{z_0=0}^l \frac{d^4 \Phi_{P+S} e^{-k_\lambda z_0}}{4 \pi d x_0 dy_0} = C_{\lambda, \lambda'} \frac{1}{l} \int_0^l e^{-(k_\lambda + k_\lambda') z_0} \left[1 + A_0 \left(\frac{z_0}{l} \right) \right] dz_0, \quad (18)$$

⁴ Diesbezüglich wird es z. B. im Falle einer longitudinalen Beobachtung vorausgesetzt, daß die zur Beobachtung gelangenden Fluoreszenzstrahlen höchstens einen Winkel θ mit der Küvettenachse bilden, für den $\text{tg } \theta \ll m$ gilt, und daß das zu beobachtende Oberflächenstück der Lösung klein gegen $R^2 \pi$ ist.



wobei durch den Faktor ϱ/n^2 die Reflexionsverluste und die Vergrößerung des Raumwinkels beim Lichtaustritt berücksichtigt werden, und $C_{\lambda,\lambda'}$ als Abkürzung für $(\varrho/4\pi n^2) E_{\lambda 0} k_{\lambda'} l \eta_{\lambda'} f(\lambda')$ steht. Die Fluoreszenzstrahlendichte in der Mitte der Rückfläche ergibt sich, indem man $e^{-k_{\lambda'}(l-z_0)}$ an Stelle von $e^{-k_{\lambda'}z_0}$ setzt, und im Falle der Transversalbeobachtung (in Richtung QO' , vgl. Fig. 3a—b) hat man $e^{-k_{\lambda'}z_0}$ durch $e^{-k_{\lambda'}z_0}$, ferner A_0 durch A zu ersetzen und nach x_0 (statt nach z_0) von 0 bis $a=2R$ zu integrieren.

Die Formeln für $B_{\lambda'}$ enthalten in allen drei Fällen einen Faktor der Form $1+z$, wobei $z = \eta_{\max} z^{(1)}$ das Intensitätsverhältnis des zur Messung gelangenden sekundären und primären Fluoreszenzlichtes bedeutet. Wenn diese Größe kleiner als Eins aber nicht sehr klein ist, so kann der dann zu erwartende Einfluß der tertiären, quaternären usw. Fluoreszenzstrahlungen näherungsweise dadurch berücksichtigt werden, daß man $1+z$ durch $1/(1-z)$ ersetzt, was der Annahme entspricht, daß die Intensitäten der primären, sekundären, tertiären usw. Fluoreszenzstrahlungen eine geometrische Reihe mit dem Quotienten z bilden.

Wir fassen die auf diese Weise gefundenen Resultate — in denen die Abstände z_0 und x_0 in Bruchteilen der Länge l bzw. der Breite $a=2R$ der Küvette gemessen, also $z_0 = w_0 l$, $x_0 = u_0 a$, ferner $\alpha = k_{\lambda} l$, $\beta = k_{\lambda'} l$, $\beta^* = k_{\lambda'} a$ gesetzt werden — nachstehend zusammen.

Unter den erwähnten Annahmen gilt für die monochromatische Fluoreszenzstrahlendichte (Quantenstromdichte) $B_{\lambda'}$:

1) bei longitudinaler Beobachtung, in der Mitte der Vorderfläche:

$$B_{\lambda'} = \frac{\varrho}{4\pi n^2} E_{\lambda 0} \eta_{\lambda'} f(\lambda') \alpha \frac{1 - e^{-(\alpha+\beta)}}{\alpha + \beta} \cdot \frac{1}{1 - z_V} \quad (19)$$

mit

$$z_V = \eta_{\max} \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha+\beta)}} \int_0^1 e^{-(\alpha+\beta)w_0} A_0^*(w_0) dw_0; \quad (19a)$$

2) bei longitudinaler Beobachtung, in der Mitte der Rückfläche:

$$B_{\lambda'} = \frac{\varrho}{4\pi n^2} E_{\lambda 0} \eta_{\lambda'} f(\lambda') \alpha \frac{e^{-\beta} - e^{-\alpha}}{\alpha - \beta} \cdot \frac{1}{1 - z_R} \quad (20)$$

mit

$$z_R = \eta_{\max} \frac{\alpha - \beta}{1 - e^{-(\alpha-\beta)}} \int_0^1 e^{-(\alpha-\beta)w_0} A_0^*(w_0) dw_0; \quad (20a)$$

3) bei transversaler Beobachtung (im Abstand $z_0 = l w_0$ von der Vorderfläche):

$$B_{\lambda'} = \frac{\varrho}{4\pi n^2} E_{\lambda 0} \eta_{\lambda'} f(\lambda') \alpha e^{-\alpha w_0} \frac{1 - e^{-\beta^*}}{\beta^*} \cdot \frac{1}{1 - z_{tr}} \quad (21)$$

mit

$$z_{tr} = \eta_{\max} \frac{\beta^*}{1 - e^{-\beta^*}} \int_0^1 e^{-\beta^* u_0} A^*(u_0, w_0) du_0. \quad (21a)$$

Hier bedeuten $A_0^*(w_0)$ und $A^*(u_0, w_0)$ im Falle eines kreisförmigen Querschnitts (Fig. 3a) die in (12) angegebene bzw. die nach (14) und (16) zu berechnende Funktion, im Falle eines quadratischen Querschnitts (Fig. 3b) dagegen die Funktionen, die man aus (14) und (17) für $r_0 = 0$ bzw. für $r_0 = |x_0 - R|$ erhält.

Wie man aus den Gleichungen (19)–(21) unmittelbar ersieht, ruft die Sekundärfluoreszenz dann eine spektrale Wirkung hervor, wenn die Größe z von der Wellenlänge λ' des Fluoreszenzlichtes abhängt. Diese Wellenlängenabhängigkeit und somit die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz kommt dadurch zustande, daß im allgemeinen die räumliche Verteilung der sekundär angeregten Zentren von der der primär angeregten verschieden ist (d. h. die Funktionen A_0^* und A^* räumlich nicht konstant sind, s. als Beispiele die Figuren. 2 und 4), und daher liefert das durch die von λ' abhängige Reabsorption geschwächte sekundäre Fluoreszenzlicht für zwei Wellenlängen λ'_1 und λ'_2 zu der beobachtbaren Intensität solche Beiträge $B_{\lambda'_1}^{(2)}$ und $B_{\lambda'_2}^{(2)}$, deren Verhältnis von dem der entsprechenden primären Größen $B_{\lambda'_1}^{(1)}$ und $B_{\lambda'_2}^{(1)}$ im allgemeinen abweicht. Ein von λ' unabhängiges z kann bei der Bestimmung der absoluten Quantenausbeute η_λ eine wesentliche Rolle spielen [2], bei der Bestimmung des wahren Spektrums $f(\lambda')$ hat es aber keinen Einfluß.

Wird die Sekundärfluoreszenz bei der *Bestimmung des wahren Emissionsspektrums $f(\lambda')$ der Lösung* nicht berücksichtigt, so erhält man an Stelle von $f(\lambda')$ eine Näherungsfunktion $f_0(\lambda')$, die bei den in (19)–(21) betrachteten Beobachtungsweisen — bis auf einen von λ' praktisch unabhängigen Faktor — der Reihe nach durch die folgenden Ausdrücke bestimmt ist:

$$f_0(\lambda') \sim \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} B_{\lambda'}, \quad \frac{\alpha - \beta}{e^{-\beta} - e^{-\alpha}} B_{\lambda'}, \quad \frac{\beta^*}{1 - e^{-\beta^*}} B_{\lambda'}. \quad (22a-c)$$

Das wahre Spektrum ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz zu

$$f(\lambda') = \text{const} \cdot (1 - z) f_0(\lambda') \quad (23)$$

mit $z = z_v$, z_R oder z_{tr} , vgl. (19a)–(21a).

Nach Gl. (23) läßt sich *der größte spektrale Einfluß*, der bei einer bestimmten und unter den angegebenen Versuchsbedingungen untersuchten Lösung der Sekundärfluoreszenz zugeschrieben werden kann, zahlenmäßig durch den Faktor

$$\sigma_{\max} = \frac{1 - z(\lambda'_{\max})}{1 - z(\lambda'_{\min})} \quad (24)$$

charakterisieren, wobei λ'_{\max} und λ'_{\min} die Wellenlängen bedeuten, für welche die Größe $\beta = l k_{\lambda'}$ im untersuchten Wellenlängenbereich des Emissionsspektrums ihren größten bzw. kleinsten Wert annimmt.

§ 3. Meßergebnisse und Diskussion

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz an einer alkalisch-wässrigen Fluoresceinlösung unter Anwendung jeder der erwähnten drei Beobachtungsmethoden zu untersuchen und damit nachzuprüfen, inwieweit die nach der oben festgelegten Auswertung erhaltenen wahren Spektren miteinander übereinstimmen. Ein weiteres Ziel war, festzustellen, in welchem Maß die theoretisch zu erwartende Unabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von der Erregungswellenlänge erfüllt ist.

Bei den Messungen, die im wesentlichen mit der gleichen Apparatur wie in [1] und [4] ausgeführt wurden (hinter der Erregungslichtquelle stand ein Monochromator an Stelle des Interferenzfilters), haben wir ein großes Gewicht auf die möglichst saubere Einhaltung der bei der Herleitung der theoretischen Zusammenhänge verwendeten Bedingungen — Parallelität und richtige Querschnitte der Lichtbündel, gleichmäßige Beleuchtung bei der Erregung, usw. — gelegt.

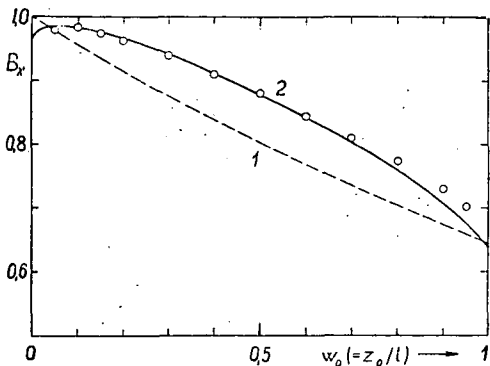


Fig. 5. Abnahme der Fluoreszenzintensität (der monochromatischen Fluoreszenzstrahlendichte B_λ) mit dem Abstand $z_0 = w_0 l$ des beobachteten Flächenstückes von der beleuchteten Vorderfläche bei transversaler Beobachtung, im Falle einer Fluoresceinlösung. \circ : gemessene Werte, 1 und 2: theoretischer Verlauf ohne bzw. mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz. (Weiteres siehe im Text)

fluoreszenz ergibt aber $B_\lambda \sim e^{-\alpha w_0} / (1 - z_{tr})$. Wenn man z_{tr} nach (21a) mit den in [2] bestimmten Wert $\eta_{\max} = 0,86$ berechnet (z. B. gehören zu $w_0 = 0, 1/4, 1/2, 3/4, 1$ der Reihe nach die Werte $z = 0,106, 0,191, 0,210, 0,205, 0,129$), erhält man für die letztere Verteilung die von der Kurve 1 merklich verschiedene Kurve 2, mit der die Messungen ziemlich gut übereinstimmen.

Bezüglich der spektralen Wirkung der Reabsorption und der Sekundärfluoreszenz haben wir mehrere Messungen durchgeführt, von deren Resultaten hier die folgenden wiedergegeben werden mögen. Die Fluoreszenzspektren einer alkalisch-wässrigen Fluoresceinlösung der Konzentration $c = 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l wurden unter sechs verschiedenen Erregungs- und Beobach-

Vor der Besprechung der für die spektrale Wirkung erhaltenen Resultate geben wir in Fig. 5 ein Meßbeispiel dafür, wie die Fluoreszenzintensität — genauer B_λ — bei einer transversalen Beobachtung mit dem Abstand $z_0 = w_0 l$ des beobachteten Flächenstückes von der beleuchteten Vorderfläche abnimmt. (Es waren: die Konzentration der Fluoresceinlösung $c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, $l = 1$ cm, der beleuchtete Querschnitt $1,8 \times 1,8$ cm², $\lambda' = 520$ m μ , und nach unseren Absorptionsmessungen $\alpha = I k_\lambda = I k_{436} = 0,440$.) Bei Abwesenheit der Sekundärfluoreszenz wäre diese Abnahme nach Gl. (21) eine exponentielle: $B_\lambda \sim e^{-\alpha w_0}$ (Kurve 1), die Berücksichtigung der Sekundär-

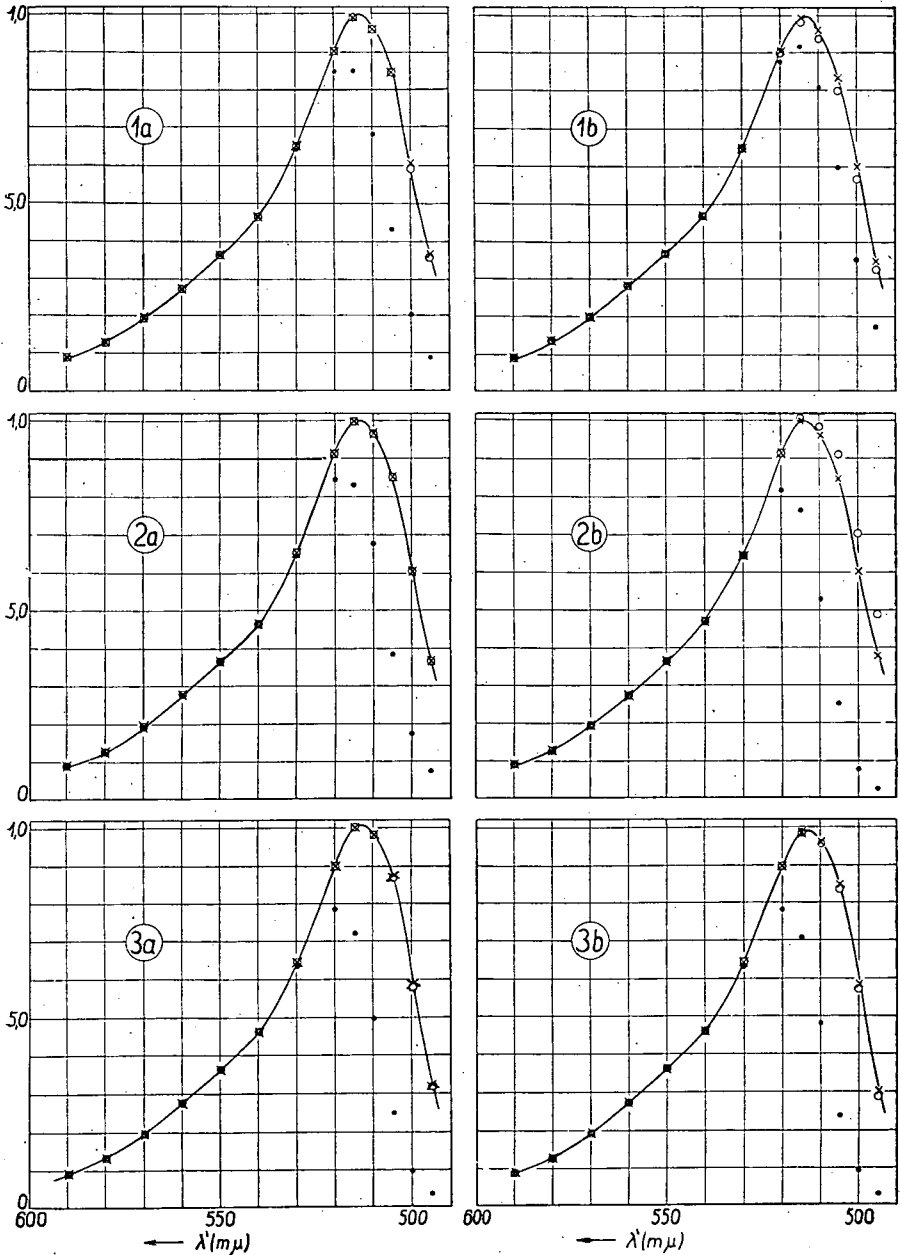


Fig. 6. Die unter verschiedenen Erregungs- und Beobachtungsbedingungen aufgenommenen Fluoreszenzspektren einer Fluoresceinlösung. Erregungswellenlänge bei 1a, 2a, 3a: $\lambda = 436 m\mu$, bei 1b, 2b, 3b: $\lambda = 490 m\mu$. 1a und 1b bzw. 2a und 2b beziehen sich auf longitudinale Beobachtung auf der Vorder- bzw. Rückfläche, 3a und 3b dagegen auf eine transversale Beobachtung. ● ● ●: unmittelbar gemessene, ○ ○ ○: nur für Reabsorption korrigierte, × × ×: auch für Sekundärfluoreszenz korrigierte Quantenspektren. (Weiteres siehe im Text)

tungsbedingungen aufgenommen (Fig. 6). Die Fälle 1a und 1b beziehen sich auf longitudinale Beobachtungen in der Mitte der Vorderfläche, 2a und 2b auf diejenigen in der Mitte der Rückfläche, 3a und 3b auf transversale Beobachtungen; a und b entsprechen dabei der Erregungswellenlänge $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ bzw. $490 \text{ m}\mu$. Bei jeder der vier longitudinalen Beobachtungen waren: Schichtdicke $l = 0,5 \text{ cm}$, Radius der beleuchteten kreisrunden Fläche $R = 0,5 \text{ cm}$, also $m = R/l = 1$. Bei den transversalen Beobachtungen befand sich die Lösung in einer quaderförmigen Küvette der Länge $l = 1,8 \text{ cm}$ und der Breite $a = 1 \text{ cm}$, die beleuchtete quadratische Vorderfläche hatte den Querschnitt $a^2 = 1 \text{ cm}^2$, das beobachtete Stück der Seitenfläche war im Abstand $z_0 = 0,5 \text{ cm}$ von der Vorderfläche. (Das beobachtete Flächenstück von der Größe $0,2 \text{ cm} \times 0,04 \text{ cm}$ entsprach dem Bild, das die vor dem Spalt des Spektralphotometers befindliche Linse von dem Spalt in der Ebene der betreffenden Seitenfläche entwirft.)

Fig. 6 zeigt für jeden der sechs Fälle drei Spektren, nämlich das unmittelbar gemessene ($B_{\lambda'}$), das nur für die Reabsorption korrigierte [$f_0(\lambda')$, s. (22a—c)] und schließlich das mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz erhaltene Quantenspektrum [$f(\lambda')$, s. (23)]. Die Spektren — bei denen es hier nur auf Relativwerte ankommt — wurden so dargestellt, daß die unmittelbar gemessenen Werte $B_{\lambda'}$ für $\lambda' = 550 \text{ m}\mu$ die gleiche Ordinate haben, und die dem Einfluß der Reabsorption und der Sekundärfluoreszenz entsprechenden Korrekturfaktoren wurden so normiert, daß sie alle für $\lambda' = 550 \text{ m}\mu$ gleich Eins seien; dann sind sie auch für $\lambda' > 550 \text{ m}\mu$ mit großer Annäherung gleich Eins, denn in diesem Wellenlängenbereich üben weder Reabsorption noch Sekundärfluoreszenz einen merklichen Einfluß auf den spektralen Verlauf aus. Von den zur Sekundärfluoreszenz-Korrektur notwendigen z -Werten — die nach (19a) bis (21a), unter Zugrundelegung des von uns aufgenommenen Absorptionsspektrums, des für $\eta(\lambda')$ geltenden WAWIŁOWSchen Gesetzes und des schon erwähnten Wertes $\eta_{\max} = 0,86$ berechnet wurden — geben wir, mit Rücksicht auf (24), die Werte $z(\lambda'_{\min}) = z(590 \text{ m}\mu)$ und $z(\lambda'_{\max}) = z(495 \text{ m}\mu)$, ferner die den größten spektralen Einfluß der Sekundärfluoreszenz charakterisierenden Faktoren σ_{\max} für die sechs Fälle 1a, ..., 3b an:

Fall	1a	1b	2a	2b	3a	3b
$z(590 \text{ m}\mu)$	0,205	0,191	0,204	0,190	0,195	0,260
$z(495 \text{ m}\mu)$	0,184	0,141	0,202	0,375	0,170	0,224
σ_{\max}	1,028	1,062	1,003	0,778	1,031	1,049

Der genaue Vergleich der entsprechenden Spektren der Fig. 6 ergibt folgendes. Sieht man von den Meßpunkten für $\lambda' = 495 \text{ m}\mu$ — wobei die Messungen infolge der kleinen Intensität nicht hinreichend genau waren — ab, so betragen die maximalen Abweichungen der sechs unmittelbar gemessenen Quantenspektren voneinander für $\lambda' = 520, 515, 510, 505$ und $500 \text{ m}\mu$ der Reihe nach 11%, 34%, 66%, 150% und 350%; bei den nur für Reab-

sorption korrigierten Spektren betragen die entsprechenden Abweichungen 1,9%, 3,1%, 5,5%, 14% und 25%, bei den auch für die Sekundärfluoreszenz korrigierten Spektren aber nur 1,4%, 1,6%, 3,0%, 5,0% und 3,9%, d. h. die letzteren Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze von etwa $\pm 3\%$ unserer Messungen.

Bei einigen weiteren Messungen, die an Lösungen durchgeführt wurden, für welche das Produkt aus der Konzentration und der Schichtdicke größer als in den obigen Fällen war, war die Übereinstimmung weniger gut, was wahrscheinlich durch die bei den größeren z -Werten zu erwartende Unzulänglichkeit der hinsichtlich der tertiären, quaternären, ... Fluoreszenzen verwendeten Annahme $[1+z \rightarrow 1/(1-z)]$ bedingt ist⁵. Immerhin war, in allen Fällen, die Übereinstimmung zwischen den mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz erhaltenen Spektren merklich besser als zwischen denjenigen, bei den nur der Einfluß der Reabsorption (des primären Fluoreszenzlichtes) in Betracht gezogen wurde.

Auf Grund der obigen und der früheren Untersuchungen [1], [4], die sich auf den Einfluß der Schichtdicke und der Konzentration bezogen, scheint uns als berechtigt, wenigstens für Fluoresceinlösungen folgendes auszusagen zu dürfen: *Die Unterschiede, die bei den nur mit Rücksichtnahme der Reabsorption erhaltenen Fluoreszenzspektren von Lösungen je nach der Beobachtungsweise, der Schichtdicke, der Konzentration und der Erregungswellenlänge auftreten können, scheinen bei den nach der quantitativen Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz gewonnenen Spektren — bei den wahren Fluoreszenzspektren — nicht vorhanden zu sein.*

Literatur

- [1] Budó, A., I. Ketskeméty: J. Chem. Phys. 25, 595 (1956); Acta Phys. Hung. 7, 207 (1957).
 [2] Budó, A., J. Dombi, L. Szöllösy: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 18 (1956).
 [3] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951).
 [4] Dombi, J., R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 9 (1956).

⁵ Es kann der Fall eintreten, in dem $z \geq 1$ ist (und für den natürlich unsere Formeln ihre Gültigkeit verlieren); z. B. erhält man im Falle 2b bei doppelter Schichtdicke ($l = 1$ cm): $z(590 \text{ m}\mu) = 0.199$, $z(495 \text{ m}\mu) = 2.60$. Hier weicht das nur für die Reabsorption korrigierte Spektrum $f_0(\lambda')$ von dem wahren $f(\lambda')$ (d. h. von der ausgezogenen Kurve in Fig. 6, 2b) sehr bedeutend ab; der Unterschied vermindert sich wesentlich, wenn man die Sekundärfluoreszenz — unter Verzicht auf die Wirkung der tertiären usw. Fluoreszenzen — durch den Faktor $1/(1+z)$ an Stelle von $(1-z)$ berücksichtigt, vgl. (23).

ÜBER EINE NEUE PHOTOELEKTRISCHE MESSEINRICHTUNG ZUR UNTERSUCHUNG DER FLUORESZENZPOLARISATION

Von I. KETSKEMÉTY, L. GARGYA und E. SALKOVITS

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 6. September 1957)

Es wird eine neue, mit Anwendung zweier Sekundärelektronenvervielfacher konstruierte Meßeinrichtung beschrieben, mit deren Hilfe sich der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes von Lösungen durch elektrische Kompensation — ohne die Verwendung von depolarisierenden Glasplatten — auch bei kleineren Schichtdicken mit genügender Genauigkeit bestimmen läßt. Bezüglich des systematischen Fehlers wird eine Abschätzungsformel angegeben. Die mittels der neuen Meßeinrichtung für die von der Sekundärfluoreszenz herrührende Depolarisation gewonnenen Meßresultate zeigen mit der theoretischen Kurve eine recht gute Übereinstimmung.

§ 1. Einleitung

Die Polarisationsverhältnisse der Emission fluoreszierender Lösungen wurden früher, wie bekannt, unter Verwendung visueller Methoden untersucht. Auch nach der Entwicklung einer genaueren aber ziemlich komplizierten photoelektrischen Methode [1] wurden hauptsächlich das Polarisoskop von CORNU und das von SAVART angewandt; die meisten Angaben bezüglich der polarisierten Fluoreszenz erhielt man mit Hilfe der SAVARTSchen visuellen Meßeinrichtung [2]. Einen wesentlichen Fortschritt erzielten SPEKTOROW [3] und WILLE [4]. Sie haben unabhängig voneinander beinahe identische photoelektrische Meßmethoden zur Bestimmung des Polarisationsgrades entwickelt, die hinsichtlich der Meßgenauigkeit und der Empfindlichkeit für wesentlich besser als die früher verwendeten Methoden angesehen werden können. Eine gewisse Schwierigkeit kommt aber auch bei diesen Methoden vor. Man führt nämlich die Messung selbst auch in diesen Fällen — ebenso wie bei der SAVARTSchen Methode — mit Hilfe eines geeichten depolarisierenden Glasplattensatzes mit 1 bis 4 Glasplatten aus, je nach dem, ob kleinere oder größere Polarisationsgrade gemessen werden, und das Austauschen sowie die genaue Einstellung der Glasplattensätze machen die Aufnahme einer Depolarisationskurve ziemlich umständlich. (Außerdem kann man mit diesen Methoden ein Polarisationsdiagramm nur bei transversaler Beobachtung aufnehmen, was im Falle von fluoreszierenden dünnen Schichten sehr schwierig ist.) Vor nicht langer Zeit hat WEBER ein Meßverfahren mit zwei Sekundärelektronenvervielfachern angegeben [5], welches die Verwendung von Glasplattensätzen umgeht. Die Richtung der erregenden Strahlen und die der in die Sekundärelektronenvervielfacher gelangenden Fluoreszenzlichtstrahlen stehen aber bei der WEBERSchen Meßanordnung aufeinander senkrecht; die in

manchen Fällen erwünschte Parallelität der Erregungs- und Beobachtungsrichtungen kann bei Verwendung dieses Messverfahrens nicht verwirklicht werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode zur Messung des Polarisationsgrades beschrieben, die — ähnlich wie die WEBERSche — die Anwendung von depolarisierenden Glasplattensätzen überflüssig macht, die aber nicht nur eine transversale, sondern auch eine longitudinale Beobachtung und dadurch die verhältnismäßig einfache rechnerische Elimination der depolarisierenden Wirkung der Sekundärfluoreszenz nach [6] ermöglicht.¹

§ 2. Beschreibung der Apparatur

Das Schema unserer Meßanordnung ist in Fig. 1 ersichtlich. Q ist eine mit Wechselstrom gespeiste Quecksilberhöchstdrucklampe (HBO 500), L_1 , L_2 und L_3 sind Linsen, D_1 bis D_5 sind Diaphragmen mit je einer Öffnung, D_6 ist ein Diaphragma mit zwei Öffnungen, S_1 und S_2 sind gewöhnliche ebene Spiegel, mit Ph_1 und Ph_2 bezeichnen wir die beiden Sekundärelektronenvervielfacher 1P21, P ist ein Polaroidfilter, welches um die optische Achse a des Apparats drehbar und mittels der Kreisteilung Kr einstellbar ist, F_1 ein Flüssigkeitslichtfilter, F_2 ein Interferenzfilter, F_3 ein „gekreuztes“ Breitbandfilter, W ist ein WOLLASTONSCHES Prisma; die zu untersuchende Lösung ist in der Küvette K enthalten. Q, L_1 , D_1 , F_1 , F_2 und L_2 sind auf einen gemeinsamen Halter so montiert, daß die Öffnung von D_1 durch L_2 mittels monochromatischer Strahlen ($\lambda = 436 m\mu$) auf die Grundfläche von K abgebildet wird. Die erregenden Strahlen haben — wegen D_2 und D_3 — einen Neigungswinkel zur optischen Achse a, der kleiner als 0,05 rad ist.

Durch geeignete Einstellung von D_4 kann erreicht werden, daß die Beleuchtungsstärke auf der Grundkreisfläche $R^2\pi$ der flachen zylindrischen Küvette K in jedem Punkte der Fläche dieselbe sei. Aus dem in K erzeugten Fluoreszenzlicht gelangt durch die Diaphragmen D_4 und D_5 ein a enthalten-

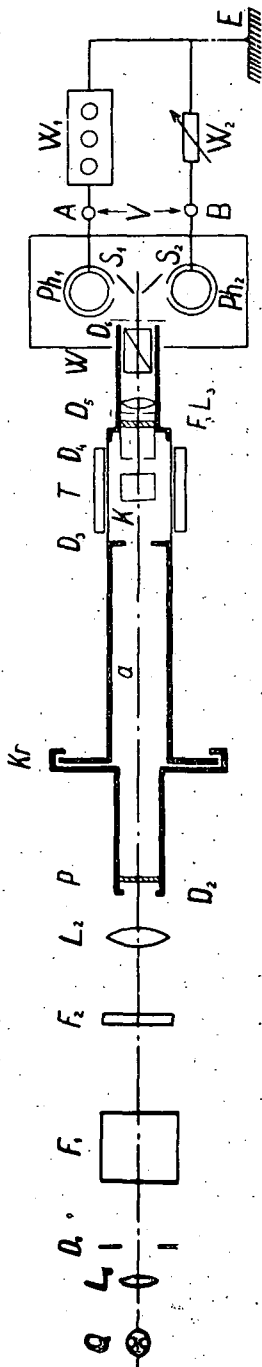


Fig. 1 Maßstabstreue (1:6,8) Abbildung des optischen Teiles der Polarisationsmeßeinrichtung

¹ Im Falle der hier zu besprechenden Meßanordnung sind Erregungs- und Beobachtungsrichtung parallel. Wie man aber leicht einsieht, läßt sich das Prinzip der Methode für einen beliebigen Winkel zwischen den beiden erwähnten Richtungen ausdehnen.

des Bündel von kleinem Öffnungswinkel ($< 0,05$ rad) zur Beobachtung, indem die kreisförmige Öffnung von D_4 durch L_3 auf die Ebene von D_6 — wegen W zweifach — so abgebildet wird, daß die eine Öffnung von D_6 nur Strahlen mit horizontalem, die andere dagegen nur Strahlen mit vertikalem elektrischem Vektor durchläßt. S_1 bzw. S_2 reflektiert diese Strahlen in Ph_1 bzw. Ph_2 . Die durch die Photoströme erzeugte Potentialdifferenz V der Frequenz von 100 Hz zwischen den Klemmen A und B des Dekadenwiderstandes W_1 und des Potentiometers W_2 wird mittels eines Selektivverstärkers mit symmetrischem Eingang verstärkt. Zur Indikation dieses Signals dient ein Kathodenstrahloszillograph, dessen horizontaler Eingang durch die Netzwechselfrequenz gesteuert wird. Im Falle $V \neq 0$ erscheint somit an dem Schirm des Oszillographen eine LISSAJOUSSCHE Kurve der Form ∞ .

Zur Temperierung der zu untersuchenden Lösung dient die doppelwändige Röhre T, in der das Wasser eines HÖPPLERSCHEN Ultrathermostates zirkuliert.

§ 3. Meßverfahren, Genauigkeit und Empfindlichkeit

Bei der Bestimmung des Polarisationsgrades p der Fluoreszenz einer Lösung stellt man zuerst P so ein, daß der elektrische Vektor \mathcal{E} des erregenden Lichtes den Winkel 45° mit der vertikalen Richtung bilde (Stellung I), und dann läßt man V (und dadurch auch das Signal an dem Schirm des Oszillographen) durch Einstellung von W_2 auf einen entsprechenden Wert w_2 verschwinden, während W_1 einen festen runden Wert w_{10} (z. B. $10^4 \Omega$) besitzt. Hiedurch wird erreicht, daß gleiche Potentialdifferenzen der Frequenz 100 Hz zwischen A und E und zwischen B und E in dem Fall auftreten, wenn die horizontal und die vertikal polarisierte Komponente des auf W fallenden Lumineszenzlichtes gleiche Intensität haben. Wird nun \mathcal{E} durch Drehung von P in die vertikale Richtung (Stellung II) gebracht und das Signal durch Einstellung eines Widerstandes w_{11} an W_1 , bei dem früher eingestellten festen Wert w_2 von W_2 verschwinden gelassen, so gilt (wegen der kontrollierten Proportionalität zwischen den Photoströmen und den Lichtintensitäten)

$$\frac{w_{11}}{w_{10}} = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = D, \quad (1)$$

wobei I_{\parallel} bzw. I_{\perp} die Intensitäten der einen zu \mathcal{E} parallelen bzw. darauf senkrechten elektrischen Vektor besitzenden Komponenten des zu beobachtenden (d. h. auf W fallenden) Bündels bedeuten und D der reziproke Wert des sogenannten Depolarisationsgrades ist. Wie man leicht einsieht, wird die Gültigkeit von (1) durch eine Intensitätsschwankung des erregenden Lichtes gar nicht beeinflusst. (Der runde Wert von w_{10} ermöglicht, daß man D aus W_1 unmittelbar ablesen kann.)

Aus D erhält man p nach der Beziehung

$$p = \frac{D-1}{D+1}, \quad (2)$$

die für beliebige Werte von D (≥ 0), also auch für negative p gültig ist. Wurde D mit einem Fehler ΔD bestimmt, so gibt (2) den Wert von p mit einem relativen Fehler

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2\Delta D}{D^2 - 1} \quad (3)$$

an, d. h. größere Polarisationsgrade können auch bei dieser Apparatur — unter sonst gleichen Bedingungen — genauer als die kleineren bestimmt werden.

Was nun die systematischen Fehler betrifft, kann festgestellt werden, daß dieselben bei der photoelektrischen Bestimmung des Polarisationsgrades in erster Reihe nicht von der in einem gewissen Maße fehlerhaften Einstellung der optischen Elemente der Einrichtung, sondern von einer Lumineszenz des gekreuzten Filters und des Polaroids, oder einfach von der unvollkommenen Eliminierung des in die SEV gelangenden Erregungslichtes herrühren. Die Frage, ob die störende Wirkung des F_3 durchdringenden Erregungslichtes und der Lumineszenz der optischen Elemente des Apparats bei einer gewissen kleinen Schichtdicke l der zu untersuchenden Lösung die Genauigkeit merklich beeinflusst, oder nicht, läßt sich experimentell folgendermaßen entscheiden. Nachdem der reziproke Depolarisationsgrad — den wir jetzt mit D' bezeichnen — nach der beschriebenen Methode gemessen wurde, stellt man W_1 wieder auf den Wert w_{10} ein und mißt man mittels eines Röhrenvoltmeters das verstärkte Signal V_i ($i=1, 2, \dots, 6$) an den Klemmen des Oszillographen nach Unterbrechung der Zuleitung zwischen Ph_2 und B, bzw. zwischen Ph_1 und A in den folgenden sechs Fällen:

1. K in dem Apparat, Unterbrechung zwischen Ph_1 und A, Stellung I.
2. " " " " " " Stellung II.
3. K ausgenommen, Unterbrechung zwischen Ph_1 und A, Stellung I.
4. " " " " " " Stellung II.
5. " " Unterbrechung zwischen Ph_2 und B, Stellung I.
6. " " " " " " Stellung II.

Aus einfachen Überlegungen folgt, daß der wahre Wert D des reziproken Depolarisationsgrades mit D' und mit den in der oben beschriebenen Weise gewonnenen sechs Potentialdifferenzen V_i ($i=1, 2, \dots, 6$) in der Relation

$$D = \frac{\left(1 + \frac{V_1}{V_2 - V_4}\right) D' - \frac{V_6}{V_2 - V_4}}{1 + \frac{V_3 - V_5}{V_1 - V_3}} \quad (4)$$

steht. Sind nun $\frac{V_3}{V_1}, \frac{V_5}{V_1}, \frac{V_4}{V_2}$ und $\frac{V_6}{V_2}$ alle kleiner als $\delta \ll 1$ (bei unseren Messungen war im allgemeinen $\delta < 0,001$), so gilt für D die Ungleichung

$$(1 - \delta) D' - \delta < D < (1 + 2\delta) D' \quad (5)$$

Auf Grund von (4) läßt sich D' prinzipiell in jedem beliebigen Falle korrigieren, die Größen V_i können aber meistens wegen der starken Schwankung der Strahlungsintensität der mit Wechselstrom gespeisten Höchstdrucklampen nur mit einem bedeutenden relativen Fehler (10–20%) bestimmt werden. Darum ist am zweckmäßigsten, eine solche Schichtdicke zu wählen, bei der D' laut (5) nur sehr wenig von D abweicht.

Zur Illustration der Empfindlichkeit des Apparats, die bei einer gegebenen oberen Grenze von $\Delta p/p$ etwa durch die anwendbare kleinste Schichtdicke charakterisiert werden könnte, schien es am zweckmäßigsten, als Beispiel, die Meßresultate bezüglich der von der Sekundärfluoreszenz herrührenden Depolarisation bei einer Fluoresceinlösung darzustellen.

Fig. 2 zeigt die Werte von p_0/p , d. h. des Verhältnisses des gemessenen und des wahren Polarisationsgrades einer wäßrig-glycerinischen Fluoresceinlösung als Funktion des Logarithmus der angewendeten Schichtdicke. (Konzentration des Fluoresceins: $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; Lösungsmittel: 56 Volumenprozent Glycerin mit Wasser; die Lösung enthielt 3% NaOH, $t = 30^\circ \text{C}$). Der gekreuzte Filter (F_3) wurde so gewählt, daß nur Fluoreszenzstrahlen von Wellenlängen größer als $530 \text{ m}\mu$ beobachtet wurden; deshalb — wegen der geringen Reabsorption — konnten die Meßergebnisse mit der theoretisch nach Gl. (21) von [6] berechneten Depolarisationskurve verglichen werden. Wie die Abbildung zeigt, stimmen die Meßresultate mit den theoretischen

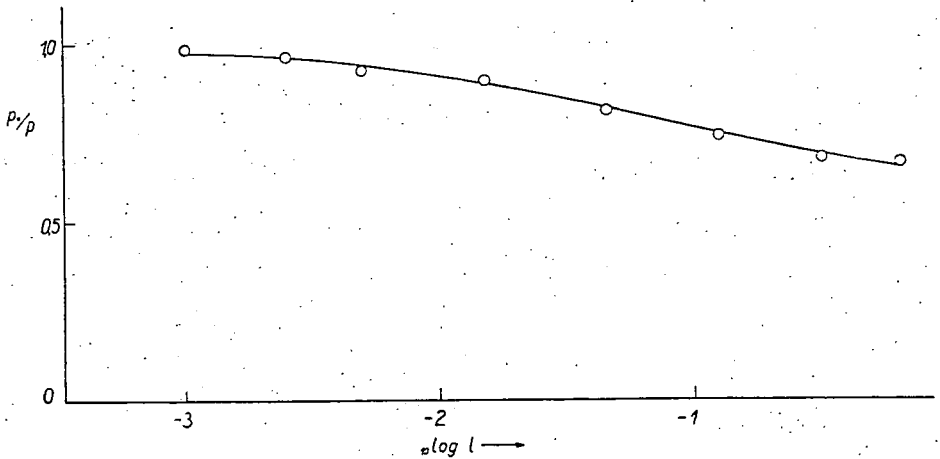


Fig. 2

Werten recht gut überein. Der durchschnittliche relative Fehler $\frac{\Delta p}{p}$ betrug auch bei der kleinsten Schichtdicke $l = 0,001 \text{ cm}$ nur $< 1\%$, was — mit Rücksicht darauf, daß die Lösung in diesem Falle nur weniger als 1% des erregenden Lichtes absorbierte — als eine befriedigende Empfindlichkeit anzusehen ist.

* * *

Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor unseres Institutes, sprechen wir für seine wertvollen Ratschläge auch hier unseren besten Dank aus.

Literatur

- [1] Fröhlich, P.: Mat. és Term. tud. értesítő 47, 79 (1930).
- [2] Лёвшин, В. Л.: Фотолюминесценция жидких и твёрдых веществ (Москва, 1951) S. 61.
- [3] Спекторов, Л. А.: ДАН 65, 485 (1949).
- [4] Wille, H.: Optik 9, 84 (1952).
- [5] Weber, G.: J. Opt. Soc. Am. 46, 962 (1956).
- [6] Budó, A., I. Ketskeméty: Z. Naturforschg 12a, 673 (1957). — A. Budó, I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).

ÜBER EINE CHEMISCHE SENSIBILISIERUNGSMETHODE DER MIT SINTERN HERGESTELLTEN CdS-SCHICHTEN

Von M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 10. September 1957)

Durch Sintern können aus einer CdS-Suspension — mittelst eines entsprechenden Bindestoffs — und einer CdS-Kolloidlösung beinahe homogene CdS-Halbleiterschichten mit großer mechanischer Festigkeit hergestellt werden. Es wurde eine neue Methode für die Sensibilisierung der CdS-Schichten mit Verwendung von Halogenen ausgearbeitet. Das wesentliche dieser Methode besteht darin, daß während des Sinterns die überflüssigen flüchtigen Bestandteile aus den in die Suspension und Kolloidlösung eingeführten Ammoniumsalzen entweichen und so in die Schichten reines Chlor, Brom oder Jod eingebaut wird, die die Schichten in verschiedenem Maße sensibilisieren. Durch Cl-Zusatz wird die Empfindlichkeit der CdS-Schichten um 2 bzw. 4 Größenordnungen höher als durch die Einführung von Brom und Jod, da das aus dem entsprechenden Ammoniumsalz freier werdende HBr oder HJ die CdS-Schichten angreift.

S. M. THOMSEN und R. H. BUBE [1] haben eine Methode für die Herstellung von sehr empfindlichen gesinterten CdS- und CdSe-Schichten ausgearbeitet, aber ihre kurze Mitteilung enthält keine ausführlichen Angaben. Mittelst dieser Methode bereiteten wir solche Schichten mit besonderer Rücksicht auf deren Sensibilisierung.

§ 1. Bei der Herstellung von den CdS-Schichten wurden 25 Gewichtsprozent CdS-Pulver in 75 Gewichtsprozent destillierten Wassers suspendiert und diese Suspension wurde auf eine mit zwei eingebrannten Pt-Elektroden versehene Glasplatte, deren Oberfläche $5 \times 8 \text{ mm}^2$ betrug, aufgetragen. Die Schichten wurden bei $70\text{--}80^\circ \text{C}$ entwässert, gesintert und — um die Lichtempfindlichkeit hervorzurufen — einer weiteren Temperaturbehandlung ausgesetzt. Um den entsprechenden Temperaturbereich für die Erreichung des maximalen Photoeffekts festzustellen, wurden die gesinterten Schichten gleich lange bei verschiedenen Temperaturen ausgeheizt. Der Widerstand der bei Temperaturen von $400, 450, 500, 550, 600^\circ \text{C}$ ausgeheizten Schichten nahm stufenweise mit der Temperaturerhöhung von $10^{10} \Omega$ auf $10^8 \Omega$ ab. Erhitzt man die Probe über 600°C , so fällt der Widerstand unter $10^6 \Omega$.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der einzelnen Schichten wurde bei 220 V Elektrodenspannung, mittels eines mit einer Wolframglühlampe beleuchteten Zeiß-Monochromators aufgenommen, dessen Bandbreite im Wellenlängenbereich $400 \text{ m}\mu\text{--}760 \text{ m}\mu$ $8,5\text{--}57 \text{ \AA}$ betrug. Der maximale Photoeffekt kann durch eine Temperaturbehandlung bei $550\text{--}600^\circ \text{C}$

erreicht werden. Werden die Schichten über 600°C ausgeheizt, so wird ihre Photoempfindlichkeit unmeßbar klein.

Figur 1a¹ zeigt die spektrale Verteilung der Photoempfindlichkeit von den in der oben erwähnten Weise hergestellten CdS-Schichten. Der Kurvenverlauf gleicht dem wohlbekannten Kurvenverlauf der mit den üblichen Methoden erhaltenen CdS-Schichten. Der auf den Dunkelstrom bezogene Photoeffekt betrug 500—600%.

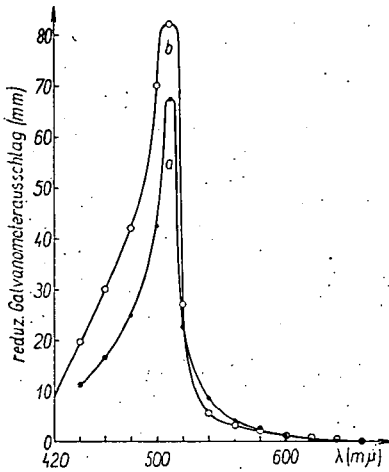


Fig. 1

Der Nachteil der so gewonnen Schichten ist, daß ihre mechanische Stabilität klein und der Übergangswiderstand infolge der lockeren Berührung der Granülen groß ist, so daß im Falle von schwacher Beleuchtung kein bedeutender Photostrom erhalten werden kann.

Um die mechanische Stabilität der Schichten zu steigern, wurde als Bindematerial das hinsichtlich des Photoeffektes als neutral betrachtbare CdCl_2 verwendet; die Menge des angewandten CdCl_2 betrug 1 Gewichtsprozent der Suspension. Der Widerstand der Schichten betrug 10^8 — 10^9 Ω, sie

wurden gegen mechanische Beanspruchungen in großem Maße widerstandsfähig und nahezu homogen. Die Neutralität des Kadmiumchlorids bezüglich der Photoleitung kann daraus gefolgert werden, daß der Einbau des CdCl_2 die spektrale Verteilung der Schichten praktisch nicht verändert.

§ 2. Bei einem anderen Herstellungsverfahren der CdS-Schichten wurde, um einen Kolloidzustand von CdS hervorzurufen², der mit H_2S gesättigten CdSO_4 -Lösung, ein wenig NH_4Cl beigemischt. Die so erhaltene CdS-Kolloidlösung, die in Überschuß eine kleine Menge von leicht vertreibbaren H_2S enthält, wurde auf die Grundplatten aufgetragen. Auch in diesem Fall wurde die Entwässerung bei 60 — 80°C durchgeführt, dann wurden die Schichten sintern gelassen.

Bei der Untersuchung der spektralen Verteilung der aus einer das H_2S in Überschuß enthaltenen CdS-Kolloidlösung hergestellten Schichten konnte auf Grund des Nebenmaximums der Kurve 2a festgestellt werden, daß die Schichten auch Verunreinigung enthalten. Es wird angenommen, daß nach der Temperaturbehandlung das H_2S den Schwefel und das NH_4Cl das Chlor zurückläßt. Das Verhältnismäßig kleine Nebenmaximum (bzw. die Ähnlich-

¹ Die Figuren stellen die Galvanometerausschläge als Funktion der Wellenlänge dar, die infolge der Wirkung des monochromatischen Lichtes von gleicher Intensität entstehen. Bei der Darstellung wurden die Galvanometerausschläge in willkürlichen, aber bei allen Schichten gleichen Einheiten angegeben. Zwecks Reduktion der Galvanometerausschläge auf die gleiche Lichtintensität wurde die Intensität des aus dem Monochromator austretenden Lichtbündels bei verschiedenen Wellenlängen durch ein Thermoelement gemessen.

² Für die Herstellung der CdS-Kolloidlösung sei meinem Kollegen N. MAREK und meiner Frau herzlich gedankt.

keit der Kurven 1a und 2a) läßt darauf schließen, daß der in kleinen Mengen eingebaute Schwefel und das Chlor im großen und ganzen ihre Wirkung kompensieren.

Die Kurve 2b zeigt die spektrale Photoempfindlichkeit der aus einer nach Austreibung des Schwefelwasserstoffüberschusses gewonnenen Kolloidlösung hergestellten Schichten. In dieser Kurve erscheint außer dem CdS-Maximum ein neues, gut hervortretendes Maximum bei etwa 580 $m\mu$, das der Wirkung des Chlors zugeschrieben werden kann. Der Photoeffekt dieser Schichten ist um 2—3 Größenordnungen größer als der der reinen CdS-Schichten. Die bedeutende Zunahme der Photoempfindlichkeit mag durch den von dem NH_4Cl nach der Temperaturbehandlung zurückbleibenden Cl-Zusatz hervorgerufen werden; dies wird durch die unten angeführten experimentellen Resultate gerechtfertigt.

Die obigen experimentellen Ergebnisse veranlassen uns, die mit Halogenen ausgeführte Sensibilisierung der mit Sintern hergestellten CdS-Schichten auf eine viel einfachere als die bisherige Weise, nämlich durch Einführung von Ammoniumhalogeniden, durchzuführen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß viele Ammoniumsalze in Wasser gut löslich sind, in Lösung stark dissoziieren, und daß sich alle Ammoniumsalze, trocken erhitzt, verhältnismäßig leicht zersetzen.

Um die CdS-Schichten mittelst Chlor zu sensibilisieren, wurden verschiedene Mengen von NH_4Cl in den Kolloidlösungen aufgelöst. In dem Wasser zersetzt sich das NH_4Cl in Ammoniumkation und Chloranion. Durch die während der Entwässerung erfolgende Rückbildung werden Ammoniumchloridmolekeln in die Schichten eingebaut. Im Laufe der für die Ausbildung der Lichtempfindlichkeit benötigten Temperaturbehandlung zersetzt sich das NH_4Cl in NH_3 und HCl . Das bei der thermischen Zersetzung freiwerdende NH_3 verdampft, der entstandene HCl -Dampf verwandelt sich durch Oxidation in Wasserdampf und in Chlor, und somit kann sich Chlor in die Schichten einbauen. (Mittelst Temperaturbehandlung kann auch erreicht werden, daß in den Schichten ein wenig NH_4Cl zurückbleibt, das als Bindestoff den Schichten eine erhebliche mechanische Festigkeit verleiht.) Für die Entwicklung des optimalen Photoeffekts sind die NH_4Cl -Menge, die Ausheiztemperatur und die Zeitdauer der Temperaturbehandlung entscheidend. Bei

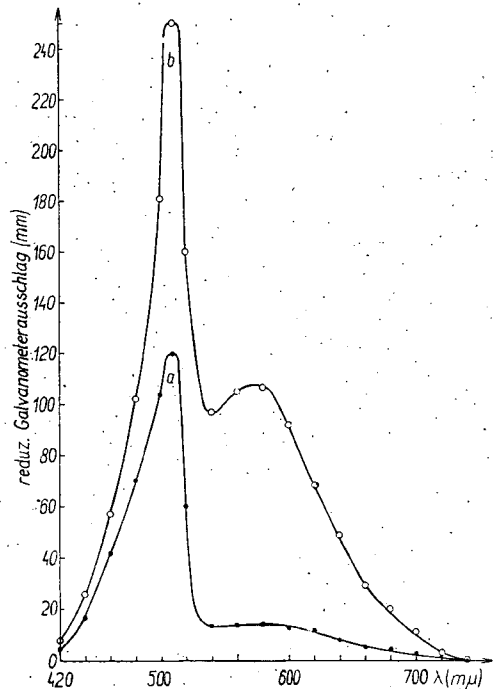


Fig. 2

bestimmter Temperatur und bei Einführung gleicher NH_4Cl -Mengen in die Lösung kann die Menge der Halogenzusätze durch Veränderung der Temperaturbehandlungsdauer geregelt werden.

Die Kurve 3a zeigt die spektrale Lichtempfindlichkeit der aus einer solchen CdS-Kolloidlösung hergestellten Schichten, deren überflüssiges H_2S vorher ausgetrieben und in die NH_4Cl eingeführt wurde. Neben dem CdS-Maximum ist ein neues ersichtlich, das der Wirkung des Chlors zugeschrieben werden kann. Um zu zeigen, daß durch die Einführung von NH_4Cl in die Schichten — nach der Temperaturbehandlung — in der Tat Chlor eingebaut wird und daß die Wirkung des eingebauten Chlors das erwähnte Maximum zustandebringt, wurden zwei Experimente durchgeführt. Bei einem dieser Versuche wurde die Kolloidlösung mit Chlor gesättigt. Die in dieser Weise hergestellten Schichten lieferten einen um 2—3 Größenordnungen höheren Photostrom als die reinen CdS-Schichten. Obwohl ihre Lichtempfindlichkeit um 1—2 Größenordnungen niedriger als die der mit NH_4Cl sensibilisierten Schichten ist, gleicht

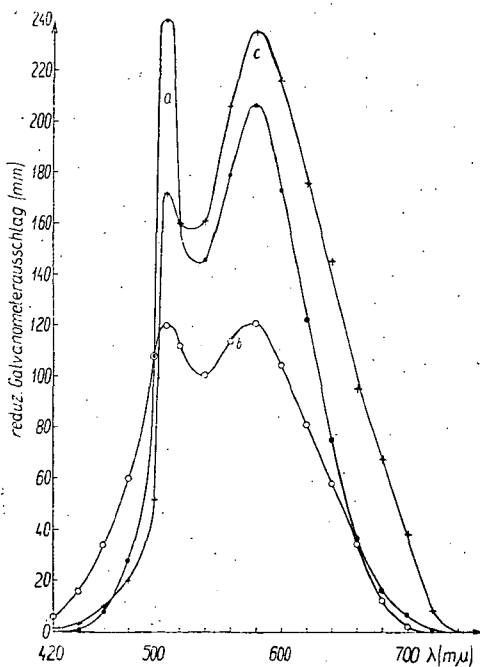


Fig. 3

die ihre spektrale Lichtempfindlichkeit zeigende Kurve der Kurve 3a. Bei dem zweiten Experiment wurde die CdS-Kolloidlösung mit NH_3 gesättigt. Während der Entwässerung und des Sinterns der aus dieser Lösung erhaltenen Schichten wurde die Erfahrung gemacht, daß das NH_3 verdampft. Bei den letzteren Schichten sind sowohl die spektrale Lichtempfindlichkeit als auch die Stärke des Photostroms beinahe die gleichen wie bei den reinen Schichten. Von den Obigen kann gefolgert werden, daß das neue Maximum und die Zunahme der Lichtempfindlichkeit der Chlorwirkung zugeschrieben werden können.

Zum Vergleich geben wir zwei Kurven wieder: die Kurve 3b bezieht sich auf die aus der das H_2S in Überschuß enthaltenden Kolloidlösung hergestellten, die Kurve 3c dagegen auf die aus der CdS-Suspension erhaltenen

Schichten (in beide Ausgangslösungen wurde NH_4Cl eingeführt). Wegen des Schwefeleffektes zeigt 3b einen kleineren Photostrom als Kurve 3a. Die Stellen der Maxima bleiben unverändert, aber die Maxima selbst (in 3b) werden beinahe gleich. Der Verlauf der Kurve 3c stimmt — von dem kleineren CdS-Maximum abgesehen — im wesentlichen mit dem Verlauf der Kurve 3a über-

ein. Wird eine geeignete Menge von Chlor in die Schichten eingebaut, so erhält man mit monochromatischer Beleuchtung einen Photostrom, der rund 10^3 mal größer als der Dunkelstrom ist.

Die Sensibilisierung der aus einer CdS-Kolloidlösung hergestellten Schichten ist durch Einführung von NH_4Br und Temperaturbehandlung mit Brom leicht zu verwirklichen, der so erreichbare Photoeffekt ist aber um etwa 2 Größenordnungen kleiner als im Falle der mit Chlor sensibilisierten Schichten. In der Kolloidlösung zersetzt sich das NH_4Br in NH_4^+ und Br^- , und auch in diesem Falle kann angenommen werden, daß die bei der Entwässerung zurückgebildeten NH_4Br Molekeln in die Schichten eingebaut werden. Bei Temperaturbehandlung zersetzt sich das NH_4Br in NH_3 und HBr , über 300°C zersetzt sich aber auch das HBr in sehr geringem Maße in seine Bestandteile, und das so befreite Brom wird in die Schichten eingebaut. Da die Zersetzung des HBr nur sehr gering ist, ist die Anzahl der Zusatzatome wesentlich kleiner als wenn dieselbe Menge von NH_4Cl eingeführt worden wäre. Wird die Menge des NH_4Br erhöht, so steigt auch die Zahl der Zusatzatome, aber gleichzeitig nimmt die Konzentration des nicht zersetzten HBr zu, wodurch die Schichten chemisch in größerem Maß angegriffen werden. So ist es verständlich, daß der Photoeffekt schwächer als im Falle des Cl-Zusatzes ist.

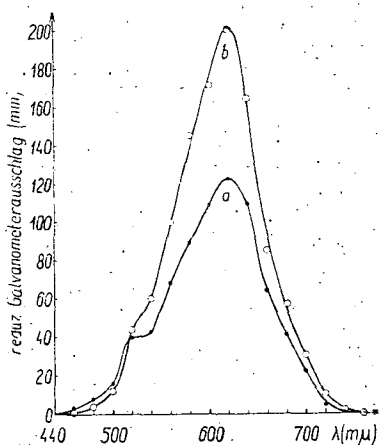


Fig. 4

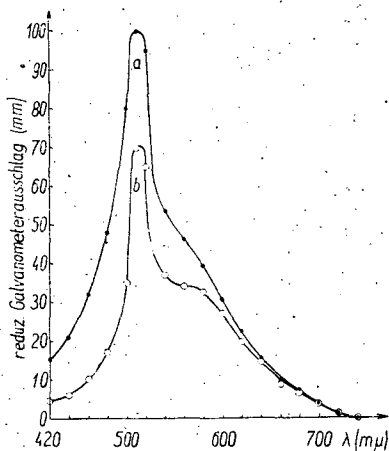


Fig. 5

Die auf die mit Brom sensibilisierten Schichten bezüglichen Kurven *4a* und *4b* zeigen eine bedeutende Abweichung von denjenigen der mit reinem CdS oder mit Chlor behandelten CdS-Schichten. Bei $620\text{ m}\mu$ erscheint ein hohes Maximum, während der CdS-Höchstwert fast ganz verschwindet.

Schließlich ist aus den Kurven *a* und *b* der Fig. 5 ersichtlich, daß die spektrale Photoempfindlichkeit der mit Jod verunreinigten Schichten nur sehr wenig von der der reinen CdS-Schichten abweicht.

Durch Einführung von NH_4J in die Schichten kann nur ein kleiner J-Zusatz erreicht werden, obwohl sich das freiwerdende HJ bei 518°C in

größerem Maße zersetzt als das HBr. Dies kann einerseits dem zugeschrieben werden; daß das HJ die Schichten stark angreift, und andererseits, daß das aus dem in der Lösung in sehr geringen Mengen enthaltene NH_4Cl freier werdende Chlor das HJ mit Ausscheidung von Jod zersetzt und das Jod aus der Schicht austreibt. Der Jodniederschlag ist am Rande der Schicht gut zu beobachten.

Der Vorteil des beschriebenen Verfahrens besteht darin, daß die Verunreinigungen auf einfache Weise in die Schichten eingebaut werden können. Weitere Untersuchungen zwecks Einführung anderer Verunreinigungen, mittelst dieses Verfahrens, sind im Gange.

* * *

Der Verfasser möchte auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für die wertvollen Ratschläge, und Herrn Dozent Dr. L. GOMBAY für die Überlassung des Themas seinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Thomsen, S. M., R. H. Bube: Phys. Rev. 26, 644 (1955).

DIE EIGENSCHAFTEN VON PbSe-SCHICHTEN MIT Ag-ZUSATZ IN DER LUFTATMOSPHERE

Von J. LÁNG

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 14. September 1957)

Es wird die Leitfähigkeit von undotierten PbSe-Schichten in der Luftatmosphäre und im Vakuum, ferner von denselben mit Fremdmittel-Zusatz in der Luftatmosphäre gemessen. Die Messungen zeigten, daß die aus Vakuum an die freie Luft gebrachten, undotierten PbSe-Schichten p -Typ-Halbleiter werden; mit zunehmendem Ag-Zusatz kehrt sich die Leitungsart wieder in n -Typ um. Es gibt eine optimale Silber-Konzentration, bei der die Photoempfindlichkeit der Schichten in freier Luft (und im unzerlegten Licht einer Glühlampe) die Empfindlichkeit der auf die übliche Weise hergestellten PbSe-Schichten erreicht.

§ 1. Einleitung

Es ist bekannt, daß die durch Vakuumverdampfung hergestellten PbS-, PbSe- und PbTe- Halbleiterschichten im Falle einer bei höheren Temperaturen (um 500°C) und bei 10^{-3} — 10^{-1} Torr erfolgten Wärmebehandlung photoempfindlich werden. Bei der Sensibilisierung spielt der Sauerstoff eine bedeutende Rolle, der in die (im Vakuum n -leitenden) Schichten eingebaut wird und Verunreinigungen von p -Typ hervorruft. Die so hergestellten Schichten, die im Bereich der quasi-Eigenleitung ($n \approx p$) am empfindlichsten sind, haben den Nachteil, daß sie ihre Photoleitfähigkeit in freier Luft — infolge der Überoxydation — verlieren [1] — [6].

Die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Dunkel- und Photoleitfähigkeit wurde bei PbS-Schichten ausführlicher untersucht [7], [8]. In dieser Arbeit wird einige Beiträge zu der Frage geliefert, wie die entsprechenden Eigenschaften von PbSe-Schichten durch diese Einwirkung beeinflusst werden. Außerdem wird der Einfluß einer Fremdmittel- (Ag-) Verunreinigung auf die PbSe-Schichten untersucht; hauptsächlich mit dem bei PbS [2] und PbTe [9] schon früher erreichten Ziel¹; „offene“ Schichten herzustellen, d. h. Schichten, die in freier Luft (statt im Vakuum) photoleitend sind.

§ 2. Die Herstellung der Präparate; Versuchsanordnung

Das Ausgangsmaterial war einerseits aus chemisch reinem Pb und Se nach LAWSON'S Verfahren [11] unter Hochvakuum hergestelltes, andererseits aus $\text{Pb}(\text{OH}, \text{COO})_2$ und H_2Se auf chemischen Wege gewonnenes PbSe. Die

¹ PRYKOWSKI gelang 1956 [10], durch mehrmalige Verdampfung auch offene PbSe-Schichten zu erhalten.

Schichten wurden unter einem Druck von weniger als 10^{-5} Torr (in einigen Fällen zwischen 10^{-5} — 10^{-2} Torr) teils ohne Ag-Dotierung aber mit Pb- bzw. Se-Überschuß, teils mit 0,025—0,5 % Ag-Verunreinigung auf die mit eingebrannten Pt-Elektroden versehenen Glas- oder Quarzplatten aufgedampft. Die Elektrodenentfernung war 5—12 mm, die Breite der Schichten 8 mm. Die Schichtdicke, die durch Widerstandsmessung während der Verdampfung auf den gewünschten Wert gut reproduzierbar eingestellt werden konnte, variierte nach den auf optischem Wege [12] ausgeführten Messungen zwischen 0,5—5 μ .

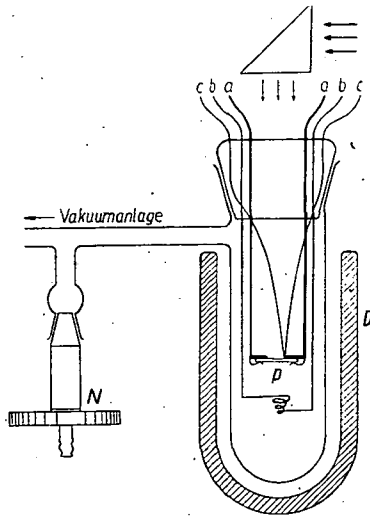


Fig. 1

Bei der Untersuchung der Photoleitung diene als Lichtquelle eine Glühlampe (6 V, 30 Watt) mit der Farbtemperatur von etwa 2850° K. Zur Messung der Dunkel- und Photoleitfähigkeit wurde bei 20° C und bei -180° C ebenfalls die in Fig. 1 skizzierte Anordnung verwendet. (Es waren: die Beleuchtungsstärke 500 Lux, die Feldstärke an den Schichten 100 V/cm.)

§ 3. Meßergebnisse und Diskussion

Fig. 2 zeigt die zeitliche Änderung der Dunkelleitfähigkeit der aus verschiedenen Vakua an die Luftatmosphäre gebrachten Schichten (die nur dann an die Luft gebracht wurden, als ihr Widerstand sich im betreffenden Vakuum schon stabilisiert hatte). Die Kurve *a* bezieht sich auf die aus einem Vakuum von 10^{-5} Torr herausgenommenen Schichten. Während diese Kurve in den ersten Minuten einen steilen Abfall aufweist, nimmt die Kurve *d* — welche sich auf die aus Sauerstoff unter 760 Torr an die freie Luft gebrachten Schichten bezieht — von einem sehr kleinen Ausgangswert bis zu einem großen Sättigungswert zu. Einen bemerkenswerten Verlauf zeigen die Kurven *b* und *c*, die zu den aus einem Vakuum von 10^{-3} bzw. 10^{-2} Torr herausgenom-

Das bei den Versuchen benutzte Vakuumgefäß ist in Fig. 1 skizziert (a, b, c sind der Reihe nach die Zuleitungen zu den Elektroden der unteruchten Platte P, zum Heizkörperchen und zum Thermoelement; N = Nadelventil, D = Dewar-Gefäß). Dieses Gefäß ermöglichte auch die Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen. Tiefe Temperaturen wurden mit flüssiger Luft, die höheren Temperaturen (bis etwa 500° C) dagegen mit einer an die Stelle des Dewar-Gefäßes tretenden Heizwicklung hergestellt. Bei den Leitfähigkeitsmessungen war die Geschwindigkeit der Aufheizung 5° C/min. Im Falle der in freier Luft bei tiefen Temperaturen ausgeführten Messungen mußte man für Trocknen der Luft Sorge tragen. Da die Größenordnung des Widerstandes zwischen 10^4 — 10^{10} Ω lag, erfolgte die Messung desselben mit einer elektronischen Meßbrücke mit den Meßgrenzen 0,1—100 000 M Ω .

Die Thermokraft wurde sowohl bei 20° C als auch bei -180° C mit dem von WINKLER [13] beschriebenen Apparat gemessen. Die Temperaturdifferenz zwischen den heißen und kalten Punkten mußte infolge des sehr großen Widerstandes der Schichten verhältnismäßig groß gewählt werden ($\Delta T = 20^\circ \text{C}$).

menen Schichten gehören. — Bringt man die Schichten in das Ausgangsvakuum zurück, so nehmen sie ihre ursprüngliche Leitfähigkeit (abgesehen von einigen Prozenten restlicher Veränderung) nach etwa 24 Stunden wieder auf.

Die nach etwa 60 Minuten erreichten Sättigungswerte weisen nach einigen Tagen noch Schwankungen von $\pm 5\%$ auf; nach einigen Wochen vermindern sich auch diese Schwankungen, und es stellt sich — abgesehen von den Temperatureffekten — ein stabiler Widerstandswert ein: Der Widerstand der seit Jahren in der freien Luft aufbewahrten Schichten weicht von diesem Wert wesentlich nicht ab.

In Fig. 3 ist die Leitfähigkeit σ als Funktion des Druckes in doppeltlogarithmischer Skala dargestellt. Für die undotierten *n*-Typ-Schichten gilt nach unseren Messungen (vgl. [14])

$$\sigma = \text{const} \cdot p^{-\frac{1}{4}} \quad \text{für} \quad p_{O_2} < 0,1 \text{ Torr} \quad (1a)$$

und

$$\sigma = \text{const} \cdot p^{\frac{1}{12}} \quad \text{für} \quad p_{O_2} > 0,1 \text{ Torr}. \quad (1b)$$

Bei den mit 0,075% Ag verunreinigten Schichten, für die die zeitliche Änderung und die Druckabhängigkeit von σ durch die Kurve *e* in Fig. 2 bzw. die Kurve *b* in Fig. 3 dargestellt werden, gilt

$$\sigma = \text{const} \cdot p^{-\frac{1}{4}} \quad \text{für} \quad p_{O_2} < 10^{-3} \text{ Torr}; \quad (2)$$

für größere Drucke ist σ beinahe konstant.

Die (in freier Luft gemessene) Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der PbSe-Schichten mit verschiedener Ag-Konzentration ist in Fig. 4 wiedergegeben. Trägt man $\log \sigma$ gegen $1/T$ auf, so laufen die Kurven bei höheren Temperaturen in zwei gerade

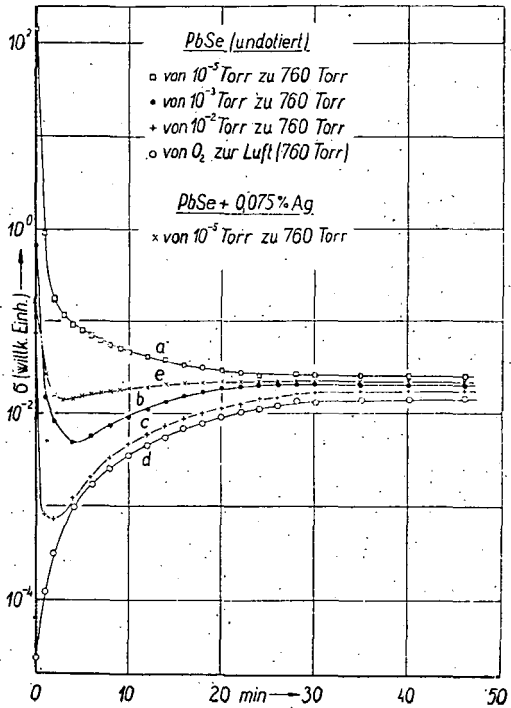


Fig. 2

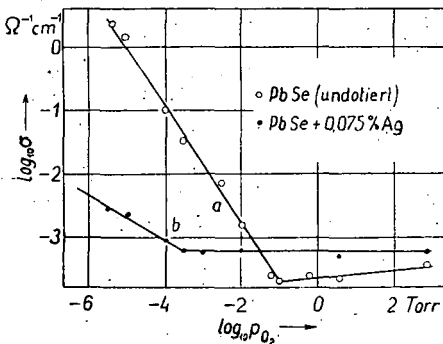


Fig. 3

Linien zusammen, deren Richtungstangenten oberhalb von 200° C schon fast gleich sind; bei tiefen Temperaturen lassen sie sich ebenso mit je einer geraden Linie annähern. In diesem Falle kann man die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch eine Gleichung der Form

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) + A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E'}{2kT}\right) \quad (3)$$

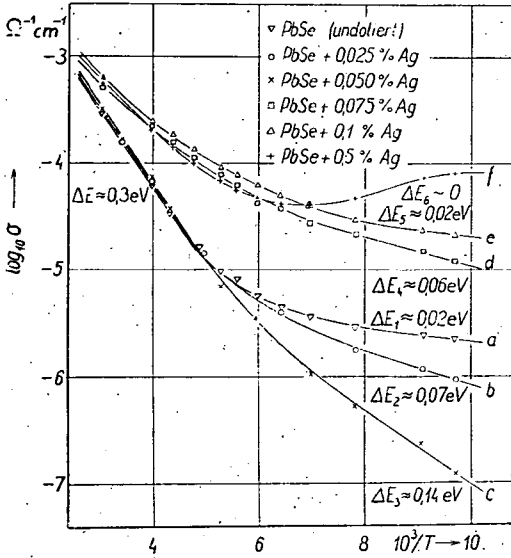


Fig. 4

angeben [15], wobei ΔE und $\Delta E'$ die aus der Steigung der Geraden ablesbaren Aktivationsenergien, A, A' Konstanten und k der BOLTZMANN-Faktor sind. Die Größen ΔE und $\Delta E'$ sind in Fig. 4 angegeben (die für die verschiedenen Konzentrationen erhaltenen $\Delta E'$ -Werte sind dort mit $\Delta E_1, \dots, \Delta E_6$ bezeichnet).

Die thermoelektrischen Kräfte, gemessen bei 20° C und -180° C (s. Tabelle 1), erwiesen sich für Präparate mit 0 bis 0,075 % Ag-Gehalt als positiv, für Präparate mit 0,075 bis 0,5 % Ag-Gehalt dagegen als negativ, d. h., das (Ag-dotierte) PbSe ist unter 0,075 % Ag-Gehalt ein Defektleiter, darüber ein Elektronenleiter. Bei noch größeren Ag-Konzentrationen als

0,5 % läßt der Verlauf der Kurve f in Fig. 4 darauf schließen, daß sich die Leitung schon ganz in metallischen Charakter verwandelt.

Tabelle 1

Thermokräfte und relative Photoempfindlichkeiten von PbSe-Schichten mit verschiedenen Ag-Dotierungen

Präparat	Thermokraft $\mu V/^\circ C$		Relative Photoempfindlichkeit (in %)	
	20° C	-180° C	20° C	-180° C
PbSe (undotiert)	+ 525	+ 400	0,8	90
PbSe + 0,025 % Ag	+ 525	+ 435	10	450
PbSe + 0,050 % Ag	+ 520	+ 286	75	960
PbSe + 0,075 % Ag	- 495	- 306	250	1100
PbSe + 0,1 % Ag	- 492	- 360	30	400
PbSe + 0,5 % Ag	- 500	- 350	5	220

Die relativen Photoempfindlichkeiten der untersuchten Schichten, d. h. die Quotienten $S = (\sigma - \sigma_0) / \sigma_0$ — wobei σ_0 und σ die Dunkel- bzw. Photoleitfähigkeit bedeuten — werden in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Aus den Tabellen sieht man folgendes. Wird eine undotierte PbSe-Schicht vom p -Typ — deren photoelektrische Eigenschaften im Vakuum mit denen der auf die übliche Weise hergestellten Schichten übereinstimmen — einem steigenden Druck unterworfen, so nimmt die Photoempfindlichkeit ab, und in freier Luft verschwindet sie praktisch vollständig. Die Empfindlichkeit der undotierten PbSe-Schichten vom n -Typ läuft mit zunehmendem Druck ein Empfindlichkeitsmaximum bei etwa 0,1 Torr durch, und sie ist in freier Luft um rund eine Größenordnung kleiner als im Vakuum (Tabelle 2).

Tabelle 2

Druckabhängigkeit der relativen Photoempfindlichkeit S von undotierten PbSe-Schichten bei 20° C

Druck in Torr	S (in %)	
	p -Typ-Schichten	n -Typ-Schichten
760	0,01	0,80
5	0,08	2,00
0,1	0,30	14,50
0,001	1,20	8,30
0,00005	6,50	5,50

Bei den Ag-dotierten PbSe-Schichten hängt die Photoempfindlichkeit stark von der Ag-Konzentration ab; sie ist bei derjenigen Ag-Konzentration die größte, für welche die Leitfähigkeit die kleinste ist.

Zusammenfassend kann auf Grund der Ergebnissen unserer Leitfähigkeits- und Photoleitungsmessungen festgestellt werden, daß jene undotierten PbSe-Schichten, die im Vakuum vom n -Typ sind, infolge der Einwirkung des adsorbierten Sauerstoffes bei einem Druck $p < 0,1$ Torr Überschußleitung, bei $p > 0,1$ Torr Defektleitung, und in einem engen Bereich von $p = 0,1$ Torr eine quasi-Eigenleitung zeigen. (Ähnlich verhalten sich die PbSe-Schichten vom p -Typ bei Anwesenheit von Quecksilberdampf [16]). In der Umgebung des letzteren Bereiches erhält man, in Übereinstimmung mit der Theorie, den maximalen Photoeffekt. Dementsprechend kann die Abnahme der Photoempfindlichkeit der in die freie Luft gebrachten Schichten dem zugeschrieben werden, daß die Konzentration der Ladungsträger infolge der Überoxydation der Schichten von dem optimalen Fall $n \approx p$ wesentlich abweicht. Bei den Schichten, die im Vakuum vom p -Typ sind, nehmen sowohl die Leitfähigkeit als auch der Photoeffekt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt monoton ab.

Die mit Ag-Zusatz versehenen PbSe-Schichten zeigen in freier Luft bei kleinen Ag-Konzentrationen eine Defektleitung; mit wachsendem Ag-Gehalt wandeln sie sich — indem sie ein Leitfähigkeitsminimum durchlaufen — in Überschußleiter um. Diese Tatsache weist darauf hin, daß durch einen Ag-Zusatz geeigneter Konzentration — der eine Verunreinigung vom n -Typ hervorruft — auch in freier Luft ein quasi-Eigenleitungsbereich erreicht wer-

den kann; dies scheint auch dadurch bestätigt zu sein, daß die Schichten bei der entsprechenden Konzentration den maximalen Photoeffekt aufweisen.

Nach den Gesagten kann eine geeignete Fremdmalldotierung die oben erwähnte, infolge der Überoxydation entstandene Abnahme der Photoempfindlichkeit der Schichten verhindern und dadurch eine Möglichkeit zu einem neuen Herstellungsverfahren von offenen PbSe-Zellen guter Empfindlichkeit liefern.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Professor Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, und Herrn Dozenten Dr. L. GOMBAY für die wertvollen Ratschläge und Unterstützungen zu aufrichtigstem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Ehrenberg, W., J. Hirsch: Proc. Phys. Soc. **B 64**, 700 (1951).
- [2] Piwkowski, T.: Bull. Acad. Pol. Sci. **1**, 185 (1953).
- [3] Wood, C.: Proc. Phys. Soc. **B 69**, 613 (1956).
- [4] Harada, R. H., H. T. Minden: Phys. Rev. **102**, 1258 (1956).
- [5] Checińska, H.: Acta Phys. Pol. **12**, 194 (1953).
- [6] Bode, D., H. Levenstein: Phys. Rev. **96**, 259 (1954).
- [7] Stein, R., B. Reuter: Z. Naturforsch. **10a**, 655 (1955); Ibid. **10a**, 894 (1955).
- [8] Minden, H. T.: J. Chem. Phys. **23**, 1948 (1954).
- [9] Checińska, H., L. Sosnowski: Bull. Acad. Pol. Sci. **2**, 383 (1954).
- [10] Piwkowski, T.: Acta Phys. Pol. **15**, 271 (1956).
- [11] Lawson, W. D.: J. Appl. Phys. **23**, 495 (1952).
- [12] Mayer, H.: Physik dünner Schichten I (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H., Stuttgart, 1950), S. 75.
- [13] Winkler, U.: Helv. Phys. Acta **28**, 633 (1955).
- [14] Justi, E.: Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1948), S. 175.
- [15] Mott, N. F., R. W. Gurney: Electronic Processes in Ionic Crystals (Clarendon Press, Oxford, 1950), S. 158.
- [16] Gobrecht, H., F. Niemeck, K.—E. Boeters: Z. Phys. **148**, 281 (1957).

**ERGÄNZUNG ZU UNSERER ARBEIT „ÜBER
DIE ERHALTUNGSSÄTZE DES ELEKTROMAGNETISCHEN
FELDES IN BEWEGTEN DIELEKTRIKEN“**

Von J. I. HORVÁTH

Institut für Theoretische Physik der Universität Szeged
und

J. GYULAI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 10. August 1957)

Am Ende unserer früheren Arbeit haben wir darauf hingewiesen, daß der BECKSche und der MARXSche Strahlungstensor vom physikalischen Standpunkte aus äquivalent sein müssen, trotzdem daß sich die Übereinstimmung der beiden Tensoren wegen der Verschiedenheit ihrer Konstruktionen im allgemeinen nicht beweisen läßt. Jedoch haben wir nicht die Möglichkeit gehabt, das auch analytisch nachzuprüfen. Jetzt hat aber uns Herr Dr. H. G. SCHÖPF, von Greifswald, liebenswürdigerweise brieflich darauf aufmerksam gemacht, daß die erwähnte Äquivalenz bzw. auch die Übereinstimmung der beiden Tensoren auf Grund einer trivialen Identität leicht nachweisbar sei. Einerseits läßt sich unmittelbar zeigen, daß der Tensor

$$S_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + T_{\mu\nu}^* - \frac{n^2 - 1}{n^2} (g_{\mu\varrho} - v_\mu v_\varrho)(g_{\nu\sigma} - v_\nu v_\sigma) T^{\varrho\sigma} \quad (1)$$

in unserer früheren Arbeit [1] auf Seite 47 mit dem MARXSchen identisch ist (wo v^μ die Vierergeschwindigkeit des Dielektrikums bezeichnet und $n^2 = \varepsilon^\mu$ ist) andererseits ist leicht zu beweisen, daß sich der BECKSche Strahlungstensor mit Hilfe der vierdimensionalen Schreibweise in der Form

$$S'_{\mu\nu} = \frac{v^\varrho v^\sigma T_{\varrho\mu} T_{\sigma\nu}}{v^\kappa v^\lambda T_{\kappa\lambda}} \quad (2)$$

darstellen läßt. Nachdem es unmittelbar bewiesen werden kann, daß die beiden Identitäten

$$v^\mu S_{\mu\nu} = v^\mu \left\{ \frac{1}{n^2} T_{\mu\nu} + \frac{n^2 - 1}{n^2} v_\mu v^\varrho T_{\varrho\nu} \right\}$$

und

$$v^\mu S'_{\mu\nu} \equiv v^\mu S_{\mu\nu} \quad (4)$$

bestehen, kann man wegen der Willkür von v^μ auch auf *die Äquivalenz der beiden fraglichen Tensoren $S_{\mu\nu}$ und $S'_{\mu\nu}$ schließen*. Auf Grund dieses Beweises läßt sich nämlich unmittelbar einsehen, daß die von den beiden Tensoren abgeleiteten Strahlungsvektoren identisch sind, somit sie das LAUESche Strahlungskriterium erfüllen, ohne daß die Tensoren selbst identisch wären.

* * *

Wir möchten unseren besten Dank Herrn H. G. SCHÖPF aussprechen, daß er uns auf die Identität (4) aufmerksam gemacht hat.

Literatur

[1] Horváth, J. I., J. Gyulai: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 39 (1956).

EINE KLASSISCHE WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN DEN GITTERSCHWINGUNGEN VON KRISTALLEN UND DEN KOLLEKTIVEN SCHWINGUNGEN DES ELEKTRONENGASES

Von B. VASVÁRI

Institut für Theoretische Physik der Universität Szeged

(Eingegangen am 14. September 1957)

Unter Berücksichtigung der Gitterschwingungen von Kristallen wird gezeigt, daß die von BOHM und PINES eingeführten kollektiven Elektronenkoordinaten nicht der Gleichung des harmonischen Oszillators, sondern der Differentialgleichung der erzwungenen Schwingung folgen. Die Gitterschwingung — als Zwang — ist auf diese Weise imstande, kollektive Elektronenschwingungen — Plasmonen — zu erzeugen.

§ 1. Einleitung

Bei der Behandlung der Wechselwirkung von Teilchen können in gewissen Fällen an Stelle der Koordinaten der Teilchen andere, sogenannte kollektive Koordinaten eingeführt werden, welche gewöhnlich die gemeinsamen Eigenschaften mehrerer Teilchen (z. B. die Dichteverteilung von Elektronen, die Verteilung der Oberflächendichte von Nukleonen, usw.) beschreiben, und eine mathematisch leichter durchführbare Untersuchung des Problems zulassen. Die in kollektiven Koordinaten gewonnenen Ergebnisse, d. h. die kollektiven Bewegungsgleichungen, geben natürlich nicht den Zustand der einzelnen Teilchen an, sondern nur die Beschreibung der betreffenden gemeinsamen Eigenschaft.¹

Das erste Beispiel zur kollektiven Behandlung der Wechselwirkung von Teilchen wurde von der Theorie der Plasmaschwingungen geliefert. LANGMUIR und TONKS beobachteten [2], daß die Elektronen bei einem Gas im Plasmazustand periodische Schwingungen mit der Kreisfrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}} \quad (1)$$

ausführen können, wo n , e und m der Reihe nach die Dichte, Ladung und Masse der Elektronen bedeuten. Diese Eigenschwingungen nannten sie Plasmaschwingungen. Die Theorie der Plasmaschwingungen wurde von BOHM und GROSS [3] weiter ausgebaut, später haben BOHM und PINES bzw. PINES [4]—[7] die hieraus entwickelte Methode zur Untersuchung der kollektiven Schwingungen bei der Betrachtung des Elektronengases in Metallen ange-

¹ Eine gemeinsame quantenmechanische Behandlung der verschiedenartigen kollektiven Beschreibungen wurde neuerdings von SKYRME mitgeteilt [1].

wendet. Bei diesen Berechnungen berücksichtigten sie auch die Wärmebewegung der Elektronen. Nach ihren Ergebnissen kann das Elektronengas in Metallen ebenfalls kollektive Schwingungen ausführen, deren Eigenfrequenz sich von der angeführten Frequenz (1) nur in einer von der Wärmebewegung herrührenden Korrektur unterscheidet. Hiermit ergab sich die Möglichkeit den charakteristischen Energieverlust der dünne Metallfolien durchdringenden Elektronen so zu deuten, daß die mit der Energie $\hbar\omega_p$ einfallenden Elektronen mit dem Elektronengas des Metalls unelastisch zusammenstoßen, wobei eine kollektive Schwingung von der Frequenz ω_p entsteht. Werden nach PINES die zu diesen Schwingungen gehörigen elementaren Quanten Plasmonen genannt, so läßt sich Vorstehendes auch so ausdrücken, daß das mit entsprechender Energie einfallende Teilchen im Metall ein Plasmon erzeugt, mit welchem es unelastisch zusammenstößt und hierbei seine Energie verliert.

Eine Zusammenfassung der auf diesen Effekt bezüglichen experimentellen und theoretischen Ergebnisse gibt PINES in [8], wo auch deren kritischer Vergleich angegeben wird.

Im vorliegenden Artikel wird gezeigt, daß nicht nur ein äußeres, einfallendes Teilchen zur Erregung von kollektiven Schwingungen des Elektronengases fähig ist, sondern auch die Gitterschwingung des Kristalls unter gewissen Bedingungen zur Entstehung von Plasmonen führen kann. Die Behandlung des Problems erfolgt mit völlig klassischen Methoden. In § 2 werden die Ergebnisse von BOHM und PINES zusammengefaßt, in § 3 wird die Wirkung der Gitterschwingungen auf die kollektive Bewegung untersucht und in § 4 die physikalische Bedeutung der gewonnenen Ergebnisse übersehen.

§ 2. Die Theorie von BOHM und PINES

Ist \mathbf{x}_j der Ortsvektor des j -ten Elektrons, so ist — punktförmige Elektronen vorausgesetzt — die Dichte des Elektronengases

$$\varrho(\mathbf{x}) = \sum_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j). \quad (2)$$

Die FOURIERSche Reihenentwicklung der Dichte $\varrho(\mathbf{x})$ lautet bei periodischen Randbedingungen und pro Volumeneinheit

$$\varrho(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} \varrho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}, \quad (3)$$

wo die Dichtekomponente $\varrho_{\mathbf{k}}$ für

$$\varrho_{\mathbf{k}} = \int \varrho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} d\mathbf{x} = \sum_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_j} \quad (4)$$

steht, d. h. es ist

$$\varrho(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}, j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j)}. \quad (5)$$

Die Dichtekomponente $\varrho_{\mathbf{k}}$ genügt folgender Bewegungsgleichung:

$$\ddot{\varrho}_{\mathbf{k}} = - \sum_j (\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_j} - \frac{4\pi n e^2}{m} \varrho_{\mathbf{k}}. \quad (6)$$

Wird \mathbf{k} genügend klein, so kann das erste Glied der rechten Seite vernachlässigt werden, und somit

$$\ddot{\varrho}_{\mathbf{k}} = -\omega_p^2 \varrho_{\mathbf{k}}, \quad (7)$$

d. h., infolge der COULOMBSCHEN Wechselwirkung vollführt die Elektronendichte harmonische Schwingungen mit der Plasmafrequenz ω_p . Diese Erscheinung ist mit den in Gasen auftretenden Schallwellen vergleichbar. Wie ersichtlich, kann die Dichtekomponente $\varrho_{\mathbf{k}}$ noch nicht als eine kollektive Koordinate gedeutet werden, da auf ihre Bewegungsgleichung auch noch die individuellen Eigenschaften der einzelnen Elektronen von Einfluß sind. BOHM und PINES zeigten jedoch in [5], daß $\varrho_{\mathbf{k}}$ in einen über rein kollektive, und einen über rein individuelle Eigenschaften verfügenden Teil zerlegt werden kann. Die Aufteilung erfolgt nach

$$\varrho_{\mathbf{k}} = q_{\mathbf{k}} + \eta_{\mathbf{k}}, \quad (8)$$

wo

$$q_{\mathbf{k}} = \sum_i \frac{\omega_p^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i}}{\omega^2 - (\mathbf{k}\mathbf{v}_i)^2}, \quad (9)$$

und

$$\eta_{\mathbf{k}} = \sum_i \frac{\omega^2 - \omega_p^2 - (\mathbf{k}\mathbf{v}_i)^2}{\omega^2 - (\mathbf{k}\mathbf{v}_i)^2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i} \quad (10)$$

sind. In (8) ist $q_{\mathbf{k}}$ die kollektive Koordinate, da sie der Differentialgleichung des harmonischen Oszillators

$$\ddot{q}_{\mathbf{k}} + \omega^2 q_{\mathbf{k}} = 0 \quad (11)$$

genügt, wo ω durch die Dispersionsrelation

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{1}{(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2} \quad (12)$$

bestimmt wird. Linearisiert man die Gleichung, so läßt sie sich nach ω^2 auflösen:

$$\omega^2 \cong \omega_p^2 + k^2 \langle v^2 \rangle. \quad (13)$$

$\eta_{\mathbf{k}}$ genügt einer komplizierten Gleichung, aus der hervorgeht, daß es über keine kollektiven Eigenschaften verfügt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das zwischen Elektronen bestehende weitreichende Potential in zwei Teile zerlegt werden kann, und zwar in ein kollektives Potential, welches die kollektiven Eigenschaften des Elektrons bestimmt, und in ein Potential mit abgeschirmtem Wirkungskreis, das den punktförmigen Stoß der Elektronen vermittelt.

§ 3. Berücksichtigung der Gitterschwingungen

Es war ein Ausgangspunkt der vorstehenden Betrachtungen, daß das positive Ionengitter eine in Raum und Zeit konstante Ladungsverteilung hervorruft. Im Gegensatz hierzu wird jetzt angenommen, daß die in Gitterpunkten befindlichen punktförmigen Ionen infolge quasielastischer Kräfte um ihre Ruhelage periodische Schwingungen mit der Frequenz ω vollführen. Infolgedessen ändert sich natürlich die Dichte, sowie die Bewegungsgleichung der Elektronen.

Ist \mathbf{X}_l der Ortsvektor des im l -ten Gitterpunkt befindlichen Ions mit der Ladung $e' = Ze$, dann wird das Potential, das von dem j -ten Elektron und l -ten Ion in Punkt \mathbf{x} verursacht wird, durch

$$\Phi_{jl} = -\frac{e}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j|} - \frac{e'}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_l|} \quad (14)$$

gegeben. Die FOURIERSche Reihenentwicklung ergibt bei periodischen Randbedingungen und pro Volumeneinheit

$$\Phi_{jl} = -4\pi e \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j)}}{k^2} - 4\pi e' \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x} - \mathbf{X}_l)}}{k^2}, \quad (15)$$

und das resultierende Potential wird im Punkt \mathbf{x}

$$\Phi(\mathbf{x}) = \sum_{j,l} \Phi_{jl}(\mathbf{x}). \quad (16)$$

Die Bewegungsgleichung des i -ten Elektrons lautet

$$\ddot{\mathbf{x}}_i = \frac{e}{m} \nabla_i \Phi = -\frac{4\pi e}{m} i \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathbf{k}}{k^2} \left[e \sum_j e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} + e' \sum_l e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_l)} \right]. \quad (17)$$

Entsprechen $\rho^{(e)}$ und $\rho^{(i)}$ der Dichte der Elektronen bzw. Ionen, so wird auch jetzt

$$\rho = \rho^{(e)} + \rho^{(i)} = \sum_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) + \sum_l \delta(\mathbf{x} - \mathbf{X}_l) = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}, \quad (18)$$

wo

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} d\mathbf{x} = \sum_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_j} + \sum_l e^{-i\mathbf{k}\mathbf{X}_l} = \rho_{\mathbf{k}}^{(e)} + \rho_{\mathbf{k}}^{(i)} \quad (19)$$

bedeutet. Auf Grund dieser Überlegungen lassen sich die Bewegungsgleichungen in der Form

$$\ddot{\mathbf{x}}_i = -\frac{4\pi e}{m} i \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathbf{k}}{k^2} [e \rho_{\mathbf{k}}^{(e)} + e' \rho_{\mathbf{k}}^{(i)}] e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_i} \quad (20)$$

angeben. Im folgenden wollen wir nur $\rho_{\mathbf{k}}^{(e)}$ behandeln. Es sei auch jetzt $\rho_{\mathbf{k}}^{(e)} = q_{\mathbf{k}} + \eta_{\mathbf{k}}$ mit

$$q_{\mathbf{k}} = \sum_i \frac{\omega_p^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i}}{\omega^2 - (\mathbf{k}\mathbf{v}_i)^2}. \quad (21)$$

Setzt man

$$\xi_{\mathbf{k},\omega} = \sum_i \frac{e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i}}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_i}, \quad (22)$$

so läßt sich leicht einsehen, daß sich

$$q_{\mathbf{k}} = \frac{\omega_p^2}{2\omega} [\xi_{\mathbf{k},\omega} - \xi_{\mathbf{k},-\omega}] \quad (23)$$

ergibt. Differenziert man Gl. (22) nach der Zeit, so erhält man

$$\dot{\xi}_{\mathbf{k},\omega} = \sum_i \left[\frac{-i(\mathbf{k}\mathbf{v}_i)}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_i} + \frac{\mathbf{k}\dot{\mathbf{v}}_i}{(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_i)^2} \right] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i}. \quad (24)$$

Das bedeutet aber, daß auf Grund der Gl. (20)

$$\dot{\xi}_{\mathbf{k},\omega} = i \sum_i \frac{\mathbf{k}\mathbf{v}_i}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_i} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i} - \frac{4\pi e}{m} i \sum_i \left[\sum_{\mathbf{k}'} \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}'}{k'^2} (e\varrho_{\mathbf{k}'}^{(e)} + e'\varrho_{\mathbf{k}'}^{(i)}) \frac{e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{x}_i}}{(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_i)^2} \right] \quad (25)$$

wird. Das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung wird in zwei Teile zerlegt. Im einen sei $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$, im anderen $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$. Der letztere Teil kann bei Anwendung der von BOHM und PINES eingeführten „random phase approximation“ vernachlässigt werden, wodurch

$$\dot{\xi}_{\mathbf{k},\omega} + i\omega \xi_{\mathbf{k},\omega} = i \sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i} \left[1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{1}{(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2} \right] - \frac{4\pi e^2 Z}{m} i \sum_i \frac{e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i}}{(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_i)^2} \quad (26)$$

entsteht. Mit Hilfe von Gl. (12) erhält man

$$\dot{\xi}_{\mathbf{k},\omega} = -i\omega \xi_{\mathbf{k},\omega} - iZ \sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i}. \quad (27)$$

Hiermit läßt sich die Bewegungsgleichung für $q_{\mathbf{k}}$ wie folgt schreiben:

$$\ddot{q}_{\mathbf{k}} + \omega_p^2 q_{\mathbf{k}} = -Z\omega_p^2 \sum_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_i}, \quad (28)$$

d. h., die Schwingungen des Kristallgitters wirken erregend auf die kollektive Koordinate des Elektronengases.

Aus der auf $q_{\mathbf{k}}$ bezüglichen inhomogenen Differentialgleichung (28) ergibt sich, daß die kollektive Koordinate aus zwei Teilen zusammengesetzt ist: 1) aus der in Gl. (9) gegebenen Lösung der homogenen Gleichung (11); 2) aus einer partikulären Lösung der Gl. (28). Die Aufgabe ist nun eine partikuläre Lösung zu bestimmen.

Eine partikuläre Lösung der Gl. (28) wird durch Summe von partikulären Lösungen der Gleichungen

$$\ddot{q}_{\mathbf{k},l} + \omega_p^2 q_{\mathbf{k},l} = -Z\omega_p^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_l} \quad (l=0, 1, 2, \dots) \quad (29)$$

dargestellt. Weiterhin läßt die \mathbf{X}_l -Koordinate der Ionen in der Form

$$\mathbf{X}_l = \mathbf{r}_l + \xi_l \quad (30)$$

schreiben, wobei \mathbf{r}_l den Ortsvektor des im Ruhezustand befindlichen l -ten Ions, und ξ_l den Ausschlag aus der Ruhelage bedeutet. Setzt man in (29)

$$a_l = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l}, \quad (31)$$

so wird

$$\ddot{q}_{\mathbf{k},l} + \omega_p^2 q_{\mathbf{k},l} = -Z\omega_p^2 a_l e^{-i\mathbf{k}\xi_l}. \quad (32)$$

Durch die Reihenentwicklung der rechten Seite von Gl. (32) bekommt man

$$Z\omega_p^2 a_l e^{-i\mathbf{k}\xi_l} = Z\omega_p^2 a_l \sum_n \frac{(-i\mathbf{k}\xi_l)^n}{n!}. \quad (33)$$

Es genügt auch jetzt, die zu einem Glied der Summe gehörige Gleichung zu lösen. Nimmt man an, daß ξ_l eine in der Zeit periodische Bewegung bedeutet, d. h.

$$\xi_l = \xi_{0l} e^{-i\omega_l t} \quad (34)$$

ist, wo ω_r die Frequenz der Gitterschwingung bezeichnet, so lautet die zu lösende Gleichung

$$\ddot{q}_{k,l}^{(n)} + \omega^2 q_{k,l}^{(n)} = -Z\omega_p^2 a_l \frac{(-ik\xi_{0l})^n}{n!} e^{-in\omega_r t}. \quad (35)$$

Eine partikuläre Lösung dieser Gleichung ist leicht anzugeben:

$$q_{k,l}^{(n)} = \frac{(-ik\xi_{0l})^n}{n!} \frac{Z\omega_p^2 a_l}{(n\omega_r)^2 - \omega^2} e^{-in\omega_r t}, \quad (36)$$

d. h.

$$q_{k,l} = \sum_n q_{k,l}^{(n)} = Z\omega_p^2 a_l \sum_n \frac{(-ik\xi_{0l})^n}{n!} \frac{e^{-in\omega_r t}}{(n\omega_r)^2 - \omega^2}. \quad (37)$$

Somit wird eine partikuläre Lösung der Gl. (28)

$$q_k = \sum_l q_{k,l} = Z\omega_p^2 \sum_{l,n} a_l \frac{(-ik\xi_{0l})^n}{n!} \frac{e^{-in\omega_r t}}{(n\omega_r)^2 - \omega^2}, \quad (38)$$

und wenn man hier

$$A_{nk} = \sum_l \frac{a_l (-ik\xi_{0l})^n}{n!} \quad (39)$$

setzt, so ergibt sich

$$q_k(t) = Z\omega_p^2 \sum_n A_{nk} \frac{e^{-i\omega_r n t}}{(n\omega_r)^2 - \omega^2}. \quad (40)$$

Die kollektive Komponente der Dichte des Elektronengases ist somit durch

$$q(\mathbf{x}) = \sum_k \rho_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} = Z\omega_p^2 \sum_{k,n} \frac{A_{nk}}{(n\omega_r)^2 - \omega^2} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{x} - n\omega_r t)} \quad (41)$$

gegeben. Diese Gleichung bestimmt die Wechselwirkung zwischen Gitterschwingungen und der kollektiven Koordinate des Elektronengases.

§ 4. Schlußfolgerungen

Die im vorigen Paragraphen gewonnenen Ergebnisse können folgendermaßen gedeutet werden:

Es ist offensichtlich, daß der in Ausdruck $q(\mathbf{x})$ vorkommende Faktor A_{nk} außer der ganzen Zahl n und dem Vektor \mathbf{k} nur von der Struktur des Gitters abhängt und endlich bleibt. Auf diese Weise wird $q(\mathbf{x})$ mittels Superposition ebener Wellen dargestellt.

Es sei zunächst $\omega > \omega_r$. Aus dem Ausdruck für q_k ist ersichtlich, daß $q(\mathbf{x})$ für ein solches n , für welches $|n| = |\omega/\omega_r|$ am kleinsten ist, starke Resonanz zeigt, d. h. es genügt, wenn man sich bei der Summierung über n nur auf wenige Glieder beschränkt. $q(\mathbf{x})$ beschreibt dann nach

$$(n\omega_r)^2 \cong \omega^2 \cong \omega_p^2 + k^2 \langle v^2 \rangle \quad (42)$$

eine kollektive, nahezu die Plasmafrequenz besitzende Schwingung. Die Gitterschwingungen sind demnach imstande, kollektive Elektronenschwingungen

zu erzeugen. Im Teilchenbild wird das soviel heißen, daß durch die Phononen Plasmonen erzeugt werden können. Dieser Schluß dürfte als das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit angesehen werden.

Im Falle $\omega < \omega_r$ sind im Ausdruck für $q(\mathbf{x})$ offenbar die ersten Glieder der Summe über n von Bedeutung, wenn man bedenkt, daß die Reihe ziemlich schnell konvergiert. Wie ersichtlich, nimmt die erregende Wirkung der Gitterschwingungen bei wachsender Differenz $\omega_r - \omega$ ab, und bei genügend großem ω_r kann von einer Wechselwirkung praktisch nicht mehr die Rede sein.

Ist $\omega = n\omega_r$, so lassen sich die vorstehenden Betrachtungen nicht mehr anwenden.

Auf Grund der obigen Überlegungen läßt sich folgender Vorgang vorstellen: Angenommen, ein Phonon durchläuft auf Grund äußerer Einflüsse das Kristallgitter, so erzeugt das Phonon ein Plasmon, d. h., es kann Elektronen in einen höheren Erregungszustand versetzen. Diese Elektronen vermögen eine Veränderung der makroskopischen Eigenschaften des Kristalls hervorzurufen, sie können z. B. die Leitfähigkeit des Kristalls beeinflussen. Die Untersuchung dieser und ähnlicher Probleme erfordert jedoch andere Methoden und bildet deshalb das Ziel einer folgenden Arbeit.

* * *

Zum Abschluß möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. J. I. HORVÁTH meinen herzlichsten Dank für seine anläßlich der Durchsicht des Manuskripts gegebenen wertvollen Ratschläge sagen.

Literatur

- [1] Skyrme, T. H. R.: Proc. Roy. Soc. A 239, 399 (1957).
- [2] Langmuir, I., L. Tonks: Phys. Rev. 33, 195 (1929).
- [3] Bohm, D., E. P. Gross: Phys. Rev. 75, 1831, 1864 (1949).
- [4] Bohm, D., D. Pines: Phys. Rev. 82, 625 (1951).
- [5] Bohm, D., D. Pines: Phys. Rev. 85, 338 (1952).
- [6] Bohm, D., D. Pines: Phys. Rev. 92, 609 (1953).
- [7] Pines, D.: Phys. Rev. 92, 626 (1953).
- [8] Pines, D.: Rev. Mod. Phys. 28, 184 (1956).

ELECTRONIC STRUCTURE OF Cr (III) HEXACYANIDE COMPLEX ION BY THE LCAO METHOD

By F. J. GILDE

Institute of Theoretical Physics, The University, Szeged
and

M. I. BÁN

Institute of General and Physical Chemistry, The University, Szeged

(Received August 30, 1957)

The energy levels and transitions of the Cr(III) hexacyanide complex ion were calculated. Only the 3d, 4s and 4p atomic orbitals of the central Cr^{3+} ion and only the 2p atomic orbitals of the C atoms of the cyanide groups were taken into consideration. By means of the O_h symmetry of the complex ion and the empiric data ($R = 2.00$ Å, ionisation energies), the MO method was employed in its LCAO form. We can range the calculated transitions into four groups consisting of transitions close to each other. These groups of transitions are in good agreement with the observed spectrum of the ion the difference being not more than 3 per cent.

§ 1. Introduction

The theory of complex compounds was started by the investigations of WERNER [14] and MAGNUS [8]. The further elaboration of the theory was only rendered possible by quantum mechanics. SIDGWICK [11] initiated the first step in this direction by assuming the presence of covalent bonds between the central ion of the complexes and the groups in the coordination zone. As a next step was the determination of the eigenfunctions of valence (concerning different coordination numbers and symmetries) by PAULING [10] and KIMBALL [4] applying the "Valence Structure Theory" of valence eigenfunctions. Afterwards BETHE [1] tried to make use of this theory in his "Crystal Field Theory" for crystals of similar symmetry as well as ILSE and HARTMANN [3] for the calculation of the Ti^{3+} octahedral complexes. ILSE and HARTMANN applied the perturbation method so that their investigation as a foundation of the quantum mechanical treatment of the electrostatic complexes can be regarded.

WOLFSBERG and HELMHOLZ [16] were the first to make calculations for complexes of crystalline state with covalent bond. In the case of experimental study and its immediate heuristical interpretation of the light absorption of complex compounds KISS and his co-workers [5] reached outstanding results. Recently KISS explained the light absorption of the electrovalent and covalent complexes [6] by the "Term Split Theory" based upon the results of quantum mechanics. The present investigation aims at the quantum mechanical interpretation of his results referring to covalent complexes.

§ 2. Contributions to the model of the complex

The Cr (III) hexacyanide ion consists of a Cr^{3+} ion and six cyanide ions so that the nucleus of the complex being the Cr^{3+} ion is surrounded by six cyanide groups with octahedral symmetry (Fig. 1).

It is assumed that between the central ion and the groups of the coordination zone covalent bonds exist. These bonds are the molecular orbitals composed from the atomic orbitals of the nucleus and the groups. Taking into account the octahedral symmetry of the complex considered usually the well-known d^2sp^3 -hybridization of the Cr^{3+} ion orbitals is used, in accordance

with KIMBALL'S theory of coordination. Molecular orbitals with octahedral symmetry can be, however, composed by d^3 atomic orbitals too, relating to the T_{2g} irreducible representation of the O_h group. In the following a special mixture of both the above mentioned hybridization will be used. It is namely supposed that the central Cr^{3+} ion contributes to the molecular orbitals with five $3d$, one $4s$ and three $4p$ orbitals on which, in the case of the free ion, three $3d$ electrons are present, furthermore the other electrons of the Cr^{3+} ion ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$) belong to the closed shells.

The groups have a negative charge and they are localized in the complex so that the C atom is nearer to the ion than the N atom [12]. Each group² contributes with three $2p$ orbitals of the C atom to the common MO system being orthogonal to each other and showing a maximum value in the direction of edges of an orthogonal trihedron, the edges of which run parallel to the axes of a Cartesian coordinate system which is determined by the axes of the octahedron. On these atomic orbitals of the cyanide groups we have to take into account

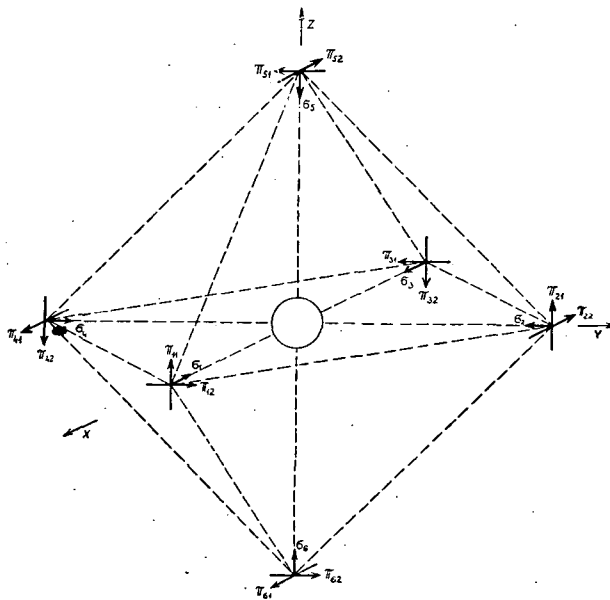


Fig. 1¹

¹ In the vertices of the octahedron there are six CN^- . σ_i indicates the orientation of the maximum distribution for one of the $2p$ orbitals of the group which is on the i -th vertex, π_{i1} and π_{i2} mark the orientations of the other two orbitals which are perpendicular to the former.

² The groups may be regarded as an electric dipole where, owing to the electrostatic attraction of the positive charged central ion, the centre of the negative charges is nearer to the centre of the complex than the centre of the positive charges.

four electrons involving even the electron which produces the negative charge of the cyanide group. So twenty-seven electrons must be placed on the molecular orbitals formed by the twenty-seven atomic orbitals.

§ 3. Method of the Calculation

The energies of the electrons are calculated by means of the LCAO version of the MO method (see *e. g.* [9]), for the extensive simplification of which group theoretical considerations are used [13], [15]. The twenty-seven atomic orbitals mentioned above span the space of the twenty-seven dimensional reducible representation of the O_h group. The characters of this reducible representation were obtained with the help of the mentioned functions by studying their behaviours under the symmetry operations of the O_h group. Using the character system of the O_h group (see *e. g.* [2]) and characters obtained in this manner (Table I), the reducible representations have the form:

$$\begin{aligned} \Gamma_\sigma &= \Gamma_{d^2sp^3} = A_{1g} + E_g + T_{1u} \\ \Gamma_\pi &= T_{1g} + T_{1u} + T_{2g} + T_{2u} \\ \Gamma_{d^3} &= T_{2g} \\ \Gamma &= 2A_{1g} + 2E_g + T_{1g} + 3T_{1u} + 2T_{2g} + T_{2u}. \end{aligned} \quad (1)$$

In order to attain the breaking down achieved in this manner instead of the atomic orbitals new linear combinations (Table II) were introduced

Table I.

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_2$	$6iC_4$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
T_{1g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
T_{1u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1
T_{2g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
T_{2u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
χ_σ	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0
χ_π	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0
χ_{d^3}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
$\chi_{d^2sp^3}$	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0
χ	27	0	-1	1	3	3	0	7	5	-1

Table II.

	Cr ³⁺		CN ⁻	
	d^3	d^2sp^3	$2p\sigma$	$2p\pi$
A_{1g}		s	$1/\sqrt{6} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	
E_g		$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}	$1/2 (\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4)$ $1/\sqrt{12} (2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$	
T_{1g}				$-1/2 (\pi_{21} + \pi_{42} + \pi_{51} + \pi_{62})$ $1/2 (\pi_{11} + \pi_{32} + \pi_{52} + \pi_{61})$ $-1/2 (\pi_{12} + \pi_{22} + \pi_{31} + \pi_{41})$
T_{1u}		p_x p_y p_z	$1/\sqrt{2} (\sigma_1 - \sigma_3)$ $1/\sqrt{2} (\sigma_2 - \sigma_4)$ $1/\sqrt{2} (\sigma_5 - \sigma_6)$	$-1/2 (\pi_{52} - \pi_{41} + \pi_{52} - \pi_{61})$ $1/2 (\pi_{12} - \pi_{31} - \pi_{51} + \pi_{62})$ $1/2 (\pi_{11} + \pi_{21} - \pi_{32} - \pi_{42})$
T_{2g}		d_{yz} d_{xz} d_{xy}		$1/2 (\pi_{21} + \pi_{42} - \pi_{51} - \pi_{62})$ $1/2 (\pi_{11} + \pi_{32} - \pi_{52} - \pi_{61})$ $1/2 (\pi_{12} - \pi_{22} + \pi_{31} - \pi_{41})$
T_{2u}				$-1/2 (\pi_{22} - \pi_{41} - \pi_{52} + \pi_{61})$ $-1/2 (\pi_{12} - \pi_{31} + \pi_{51} - \pi_{62})$ $1/2 (\pi_{11} - \pi_{21} - \pi_{32} + \pi_{42})$

which span the subspaces of the space of the twenty-seven dimensional reducible representation being invariant under the operations of the O_h group.

In this way it was achieved that the secular equation having originally the form :

$$|H_{ij} - E \cdot S_{ij}| = 0 \quad (2)$$

where

$$i, j = 1, 2, \dots, 27$$

may be broken up into a product including the following determinants: two of the first order belonging to the T_{1g} and T_{2u} representations, three of the second order belonging to the A_{1g} , E_g and T_{2g} representations and one of the third order belonging to the T_{1u} irreducible representation. The roots belonging to the A , E and T representations are one, two and threefold degenerate, respectively.

The integrals occurring in the secular determinant were determined by approximate methods. The so-called group overlap integrals may be expressed by the atomic overlap integrals. A new method³ was elaborated for the calculation of the atomic integrals assuming that the distance between the central ion and the C atom of the cyanide group is 2,00 Å. The integral type H_{ii} was substituted by the suitable ionisation potentials (see Fig. 2 Column 1). The H_{ij} integrals were determined with the formula of WOLFSBERG and HELMHOLZ [16]:

$$H_{ij} = F \cdot S_{ij} \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \quad (3)$$

where F is an empiric factor which was chosen as 2,5 for σ bonds and as 3 for π bonds. The energy values obtained in this way are to be found in Table III.

Table III.			Table IV.	
Number ⁴	Symmetry	Energies in eV		
1	E_g	-11,4130	$A_{1g} \longleftrightarrow T_{1u}$	
2	A_{1g}	-9,5927	$E_g \longleftrightarrow T_{1u}$	
3	T_{1u}	-8,7000	$E_g \longleftrightarrow T_{2u}$	
4	T_{1u}	-8,1219	$T_{1g} \longleftrightarrow T_{1u}$	
5	T_{2g}	-7,8288	$T_{1g} \longleftrightarrow T_{2u}$	
6	T_{1g}	-7,8000	$T_{1u} \longleftrightarrow T_{2g}$	
	T_{2u}		$T_{2g} \longleftrightarrow T_{2u}$	
7	T_{2g}	-7,5101		
8	A_{1g}	-5,2039		
9	T_{1u}	-3,2030		
10	E_g	-0,1688		

§ 4. Selection rules

For the interpretation of the spectrum the knowledge of the selection rules is needed. Transition between two states which are characterized by the functions ψ_1 and ψ_2 is possible if the integral $\int \psi_1 \xi \psi_2 d\tau$, where ξ is one of the coordinates, is different from zero. With simple group theoretical considerations can be decided if this integral is zero or not. In Table IV a summary of the allowed transitions is given.

³ The publication of this work will follow at a later date.

⁴ The energy values are numbered according to Fig. 2.

§ 5. Interpretation of the spectrum

The transitions denoted on Fig. 2 in cm^{-1} are to be found in Table V where the experimental values are also presented.

It can be registered immediately that the difference between the calculated and observed transitions obtained by the experimental absorption curve at disposal [7] ranges from 5000 cm^{-1} to $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ does not exceed 3 per cent. Our results are surprisingly good and all the more so because the na-

Table V.

Transition	cm^{-1}	Observed ⁵
3 → 10	68821	} band from 43000 cm^{-1} , probably maxi- mum > 50 000
1 → 9	66230	
4 → 10	64158	
6 → 10	61561	
2 → 9	51546	} 38000
5 → 9	37316	
6 → 9	37084	} 27000
1 → 6	29146	
3 → 8	28203	} (22000) ⁶
4 → 8	23540	
3 → 7	9599	} probably maxi- mum < 10 000
3 → 6	7260	
4 → 7	4935	
4 → 6	2599	
6 → 7	2339	

ture of our calculations is very approximate as well as, although the empiric values used seem to be plausible, they can not be considered as the exact values of the physical quantities in question. The good results show that our model approximates the objective structure of the molecule well, furthermore, the used approximation can be regarded as fortunate one.

⁵ The data present the positions of the maxima of the absorption curve.

⁶ Strong transparency between $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ and $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ was observed. The datum in the brackets denotes "shoulder".

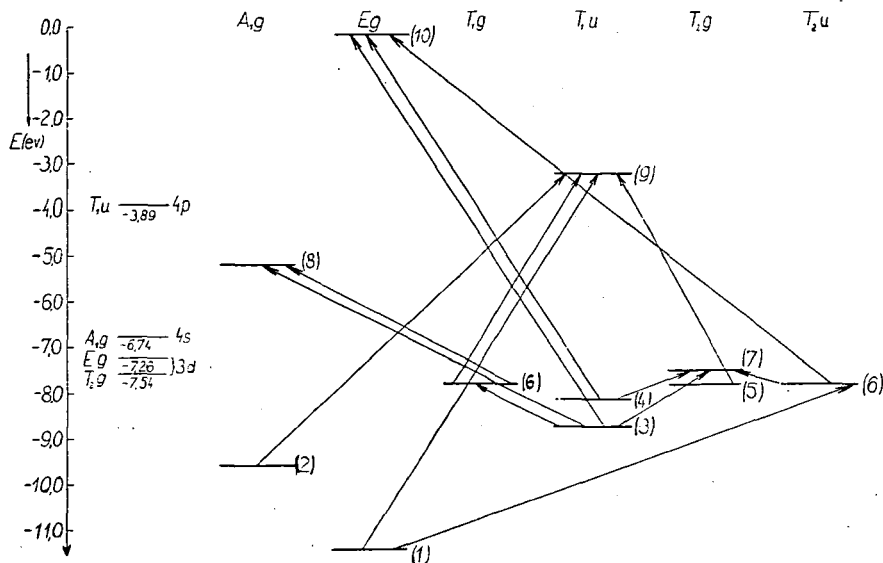


Fig. 2. The states 1, 2, 3, 4, 5 are completely and the states 6 partly filled up in normal state.

* * *

The authors wish to express their thanks to Prof. Dr. A. Kiss for calling their attention to the necessity of quantum mechanical interpretation of his results.

References

- [1] Bethe, H.: Ann. Physik 5, 3, 133 (1929).
- [2] Hartmann, H.: Theorie der Chemischen Bindung (Springer-Verlag, Berlin, 1954).
- [3] Ilse, F. E., H. Hartmann: Z. physik. Chem. **197**, 239 (1951).
- [4] Kimball, G.: J. Chem. Phys. **8**, 188 (1940).
- [5] Kiss, A.: Acta Univ. Szegediensis, Acta Chemica et Physica **3**, 6 (1950).
- [6] Kiss, A.: Magyar Tud. Akad. Osztályközl. **6**, 77 (1955); **7**, 367 (1956).
- [7] Kiss, A., J. Császár, L. Lehotai: Magyar Tud. Akad. Osztályközl. (in press).
- [8] Magnus, H.: Z. anorg. Chem. **124**, 288 (1922).
- [9] Mulliken, R. S.: J. Chim. Phys. **46**, 497 (1949).
- [10] Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, New York, 1939).
- [11] Sidgwick, N. V.: J. Am. Chem. Soc. **53**, 1367, 3225 (1931).
- [12] Syrkin, Y. K., M. E. Dyatkina: Structure of Molecules and the Chemical Bond (Butterworths Scientific Publications, London, 1950).
- [13] Van der Waerden, B. L.: Die Gruppentheoretische Methode (Springer-Verlag, Berlin, 1932).
- [14] Werner, A.: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (Friedr. Vieweg & Sohn Akt. Ges., Braunschweig, 1905).
- [15] Wigner, E.: Gruppentheorie und ihre Anwendung (Friedr. Vieweg & Sohn Akt. Ges., Braunschweig, 1931).
- [16] Wolfsberg, M., L. Helmholz: J. Chem. Phys. **20**, 837 (1952).

ABSORPTION SPECTRA OF SOME AROMATIC COMPOUNDS CALCULATED BY MEANS OF THE ELECTRON GAS METHOD

By M. I. BÁN

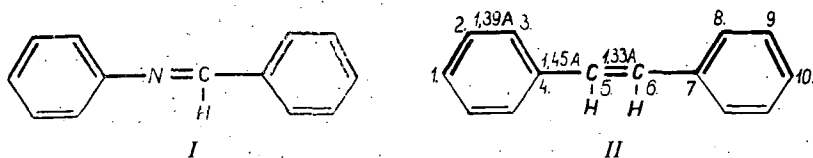
Institute of General and Physical Chemistry, The University, Szeged

(Received September 2, 1957)

In this paper the light absorption of benzaniline is interpreted by a simplified perturbation method. Furthermore, the electronic states of azobenzene are calculated like in a previous paper [1] by means of the electron gas method in one-dimensional square well potential with finite potential steps. Finally the consequences due to the transformation of stilbene, benzaniline and azobenzene to condensed aromatic systems are discussed. Calculated wavelengths of the bands are given and comparisons with the experimental values made.

1. The calculation of the absorption maxima of benzaniline by a simplified perturbation method

Benzaniline (I) may be theoretically deduced from stilbene (II) substituting the $-\text{CH}=\text{}$ group by a nitrogen atom. This way of placing benzaniline between stilbene and azobenzene is in accordance with the experimental fact that the absorption maxima of stilbene, benzaniline and azobenzene shift in the order of the enumeration towards the longer wavelengths. For the calculation of the absorption spectrum of benzaniline we start from the corresponding energy states of stilbene. Let us take the change of the energy arising at the substitution of a $-\text{CH}=\text{}$ group by $-\text{N}=\text{}$ in the stilbene molecule into account. The present calculation is based on the results con-



cerning stilbene. In case of stilbene, as customary at the utilization of the electron gas model, the π -electron system is placed in a linear box the size of which is determined by the dimensions of the molecule. The length of the linear box is $L = 12,57 \text{ \AA}$. The two π -electrons of the isolated double-bond of stilbene stay on a lower potential. For the half-width of this "potential-step" $a = 0,665 \text{ \AA}$ has been chosen. This is equal to the atomradius of one of the C atoms of the ethylene bond.



In the case of benzaniline as well as in that of stilbene at the formation of the electron gas ten π -electrons are taken into consideration. A certain electronic state of benzaniline can be obtained if we add the perturbation energy — appearing at the place of the N atom $\left(\frac{L}{2} - a = b\right)$ — to the corresponding energy values of stilbene:

$$E_{\text{Benz.}} = E_{\text{Stilb.}} + \varepsilon \quad (1)$$

where ε is the perturbation energy. In our case in order to obtain the energy states of benzaniline the ε perturbation of the energy states of stilbene must be determined. To calculate these perturbation energies the following relation (see Appendix) is employed:

$$\varepsilon \approx -2(\Delta U \cdot a) \cdot \psi_{\text{Stilb.}}^2(b) \quad (2)$$

where $\Delta U = 4,2293 \cdot 10^{-12}$ erg is the difference between the ionisation potentials of nitrogen and carbon and

$$\psi(b) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi b}{L} \quad (3)$$

in which $n = 1, 2, 3, \dots$ is a quantum number. The highest level occupied in the normal state of stilbene molecule is E_3^A . This energy state is also regarded as the highest filled up level of benzaniline. The value of the wave function at the place b belonging to the state E_3^A is

$$\psi_3^A(b) = 0,2689 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

For the following level (E_3^B) — unfilled in the normal state — the value of the wave function is

$$\psi_3^B(b) = 0,3350 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Setting (4) and (5) into (2), we obtain

$$\varepsilon_3^A = -0,4067 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (6)$$

and

$$\varepsilon_3^B = -0,6311 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (7)$$

So the first excitation energy of benzaniline differs by the value

$$\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_3^B - \varepsilon_3^A = -0,2244 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (8)$$

from that of stilbene. In our previous calculations [1] the energy values of stilbene are given. So we have for the first transition of stilbene

$$\Delta E_{1, \text{Stilb.}} = E_3^A - E_3^B = 6,6452 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (9)$$

Thus for benzaniline the energy needed for the first excitation is

$$\Delta E_{1, \text{Benz.}} = \Delta E_{1, \text{Stilb.}} + \Delta\varepsilon_1 = 6,4208 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (10)$$

According to the formula

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E} \quad (11)$$

this energy difference corresponds to the band appearing at 3093 Å. On comparing this result with the experimental value (about 3120 Å [2]) it can be seen that both the direction and the degree of the shift are in good agreement. Similarly, the other bands of benzalaniline can be computed on taking the transitions $E_2^B \rightarrow E_3^B$, $E_3^A \rightarrow E_4^A$ and $E_2^B \rightarrow E_4^A$ into account. Table I shows a comparison of the results and the observed values.

Table I:

Wavelengths (in m μ)	
Observed	Calculated
312	309
262	271
200	211
	192

2. The electronic states of azobenzene calculated by means of the electron gas method with finite potential steps

In a previous paper [1] the application of the electron gas method in one-dimensional square well potential with finite potential steps for the calculation of electronic states of stilbene was presented. It was assumed that the π -electrons of the molecule form nonbranched electron gas. Owing to the isolation of the ethylene bond parts of various potentials could be distinguished in the molecule. Within the molecule the parts of various potentials were considered to be constant by sections. In the case of azobenzene the procedure is similar. Presumably nonbranched electron gas expands along the bonds traced thickly in Fig. 1. Further a potential step is supposed at the place of the $-\text{N}=\text{N}-$ bond. The following considerations are used to estimate the dimensions of this "potential step". Owing to the more expressive isolation of the $-\text{N}=\text{N}-$ bond the height of the "potential step" may be assumed to be greater for azobenzene than for stilbene. This is well illustrated by the bond distances

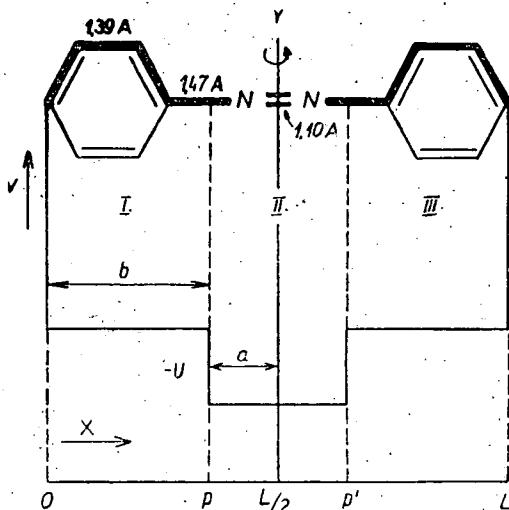


Fig. 1

(Fig. 1). To estimate the height of the "potential step", however, the ionisation potentials of the benzene and the $\text{HN}=\text{NH}$ molecule should be used. When a picked out electron leaves the π -electron system of benzene to enter into the electron system of the $-\text{N}=\text{N}-$ bond it must do a work. This work may be replaced by the difference between the ionisation potentials of benzene and diimide molecules. The ionisation potential of benzene is 9,19 eV [3], but that of $\text{HN}=\text{NH}$ molecule is unknown. Therefore, the energy invested in the process $\text{N}(s^2p^3, V_3) \rightarrow \text{N}^+(s^2p^2, V_2) + e^-$ (13,81 eV [4]), must be considered. Consequently we obtain

$$U = 7,3966 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (12)$$

for the height of the "potential step". Owing to the incomplete data concerning the ionisation potentials only the treatment with "one potential step" can be carried out. The starting points of the "potential step" are assumed to be at the half-width of the bond distances lying between the benzene and the diimide group, so we have $a = 1,285 \text{ \AA}$. The length of the linear box mentioned above is $L = 12,38 \text{ \AA}$. This was obtained by adding the bond distances from the first to the tenth C atom. Each carbon atom uses three of its valency electrons and three of its sp_x, p_y hybrid orbitals and each nitrogen atom uses two of its valency electrons and the p_x, p_y orbitals to form σ -bonds among the neighbouring atoms. The isolated pairs of electrons of the N atoms stay in the most stable s orbital neither taking part in the binding nor in the formation of the electron gas. The fourth valency electron and the p_z orbital of each carbon atom, as well as the remaining electron and the least stable p_z orbital of both N atoms form electron gas. Hence the atoms considered in our calculations contribute with altogether ten π -electrons to the formation of the electron gas.

In consequence of the symmetry of the molecule (C_2) we have two eigenfunction systems independent from each other, *i. e.*, a symmetrical and an antisymmetrical one. The symmetrical wave functions are

$$\psi_1^A = A \sin [\alpha x] \quad (13a)$$

$$\psi_{II}^A = B \cos \left[\beta \left(x - \frac{L}{2} \right) \right] \quad (13b)$$

$$\psi_{III}^A = A \sin [\alpha(L-x)] \quad (13c)$$

and the antisymmetrical ones

$$\psi_1^B = A \sin [\alpha x] \quad (14a)$$

$$\psi_{II}^B = B \sin \left[\beta \left(x - \frac{L}{2} \right) \right] \quad (14b)$$

$$\psi_{III}^B = -A \sin [\alpha(L-x)] \quad (14c)$$

where

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m(E+U)}}{\hbar}$$

By the use of the conditions

$$\begin{aligned} \psi_I(P) &= \psi_{II}(P), & \psi'_I(P) &= \psi'_{II}(P) \\ \psi_{II}(P') &= \psi_{III}(P'), & \psi'_{II}(P') &= \psi'_{III}(P') \end{aligned} \quad (15)$$

and

$$\psi_I(x=0) = \psi_{III}(x=L) = 0 \quad (16)$$

we obtain the relations:
for the symmetrical case

$$\frac{\alpha}{\operatorname{tg}[\alpha b]} = \beta \cdot \operatorname{tg}[\beta a] \quad (17)$$

and for the antisymmetrical case

$$\frac{\alpha}{\operatorname{tg}[\alpha b]} = -\frac{\beta}{\operatorname{tg}[\beta a]} \quad (18)$$

where $b = \frac{L}{2} - a$.

By means of these relations, using the values of the quantities L , U and a , the eigenvalues can be calculated in a graphic-numerical way. On the levels defined by the energy values obtained as the result of the computation, according to the PAULI exclusion principle, not more than two of the electrons can coexist in the same quantum state. Thus the five lowest levels will be filled up by the ten π -electrons considered in the normal state. The wavelengths of the absorption maxima belonging to the transitions between certain levels can be computed by the expression (11). The disagreement between the calculated and observed [5] values is significant, this may be due to the unfortunate choice of the used parameters — though this seemed to be rather plausible — and besides to the approximate nature of our calculation. Better agreement can be obtained by varying the empiric parameters U and a . The results are listed in Table II.

Table II.

Wavelengths (in m μ)				
Observed	Calculated			
	$U = 7,3966 \cdot 10^{-12}$ erg			$U = 15,0 \cdot 10^{-12}$ erg
	$a = 1,285$ A	$a = 0,69$ A	$a = 2,02$ A	$a = 0,63$ A
450	530	420	465	415
330	260	265	245	265
~200	210	215	230	210

Similarly the absorption maxima of the derivatives of azobenzene may be computed where the effect of the groups in ortho-, meta-, para-positions could be considered as a factor, either lengthening or shortening the length of the linear box. On the other hand, e.g., the benzalazine's spectrum could be calculated by the electron gas method with "two potential steps".

3. The light absorption of phenanthrene

As a third example let us consider the case of phenanthrene derived from stilbene by setting up a connection between the third and the eighth C atoms (branching points) of the stilbene (Fig. 2). Presumably the homogeneous π -electron system will develop simultaneously with the formation of the aromatic system. The bond distances in the molecule will be nearly identical on every side and the isolation observed in the case of stilbene will cease to exist. In this case zero potential is assumed to be everywhere within the molecule, thus the absorption maxima of phenanthrene can be calculated, by the simple branched electron gas model [6]. In accordance with the above — for the sake of simplicity — let us only take the part of the molecule resembling stilbene into consideration (traced thickly in Fig. 2).

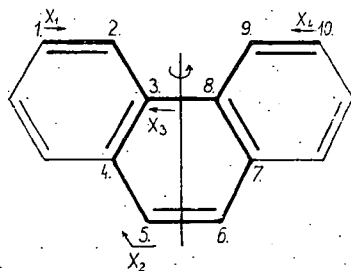


Fig. 2

in which $\alpha = \sqrt{zE}$.

In consequence of the symmetry of the molecule (C_2) the solutions may be symmetrical and antisymmetrical. Thus the energy values are computable by the following relations [6]:

$$\text{ctg} \left[\alpha \cdot \frac{4l}{2} \right] - \text{tg} \left[\alpha \cdot \frac{5l}{2} \right] - \text{tg} \left[\alpha \cdot \frac{l}{2} \right] = 0 \quad (19)$$

and

$$\text{ctg} \left[\alpha \cdot \frac{4l}{2} \right] + \text{ctg} \left[\alpha \cdot \frac{5l}{2} \right] + \text{ctg} \left[\alpha \cdot \frac{l}{2} \right] = 0 \quad (20)$$

Table III.

Wavelengths (in m μ)			
Observed			Calculated
Phenanthrene	Phenanthridine	Diphenazon	
330	340	370	375
293	328	350	325
280	300	310	—
275	270	—	—
252	250	250	250
220	~ 200	~ 200	220

The wavelengths of the allowed transitions are listed in Table III. They are compared with the experimental values [7]. Satisfactory agreement can be seen.

Similarly as in the case of phenanthrene the phenanthridine may be derived from the benzaniline and the diphenazon from the azobenzene. The

correctness of our conception concerning the aromatic systems, viz., that owing to the absence of the isolation potential steps should not be assumed, is verified by the fact that the positions of the bands (apart from the vibrational structure) of phenanthrene, phenanthridine [8] and diphenazon [9] are not far from one another. The insignificant shift (towards the longer wavelengths) of the bands of phenanthridine and diphenazon — as compared to that of phenanthrene — might be calculated with a simplified perturbation calculation as shown in the case of benzalaniline.

Appendix

According to (1) $E_{\text{Benz.}} = E_{\text{Stilb.}} + \varepsilon$ where the perturbation energy ε is given by the integral

$$\varepsilon = -\Delta U \int \psi^2 dx.$$

If $a < \frac{2L}{n}$ and $\psi_{\text{Stilb.}}^2(x) = f(x)$ then the above integral — apart from the factor $-\Delta U$ — has the form

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(x) dx.$$

In our case the assumption $a < \frac{2L}{n}$ is realized for $0,665 < \frac{2 \cdot 12,57}{5}$ and $0,665 < \frac{2 \cdot 12,57}{6}$, respectively. Further considering the form of $\psi^2(x)$ which occurs in (3), we obtain that $f(x)$ changes slowly in the range (α, β) . Accordingly the First Mean Value Theorem can be applied in the form

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(x) dx \approx (\beta - \alpha) \cdot f\left(\alpha + \frac{\beta - \alpha}{2}\right)$$

where

$$\beta - \alpha = \frac{L}{2} - \frac{L}{2} + 2a = 2a$$

and

$$\alpha + \frac{\beta - \alpha}{2} = \frac{L}{2} - 2a + \frac{2a}{2} = \frac{L}{2} - a$$

so we have

$$\int_{b-a}^{\frac{L}{2}} \psi_{\text{Stilb.}}^2(x) dx \approx 2a \cdot \psi_{\text{Stilb.}}^2(b).$$

* * *

I am indebted to Prof. Dr. Á. KISS for his suggestions and advice concerning this problem.

References

- [1] Bán, M.: Acta Chim. Hung. **14**, No. 3—4 (1958).
- [2] Hires, J., J. Balog: Acta Phys. et Chem. Szeged **2**, 87 (1956).
- [3] Price, W. C.: Nature **148**, 372 (1941).
- [4] Mulliken, R. S.: J. Chem. Phys. **2**, 782 (1934).
- [5] Winkel, A., H. Siebert: Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 670 (1941).
- [6] Huber, W., H. Kuhn, W. Huber: Helv. Chim. Acta **36**, 1597 (1953).
- [7] Mayneord, W. V., E. M. F. Roe: Proc. Roy. Soc. **A 152**, 299 (1935).
- [8] Friedel, R. A., M. Orchin: Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds (John Wiley and Sons, New York, 1951).
- [9] Ramart-Lucas, P., D. Biquard: Bull. Soc. Chim. France (5) **3**, 430 (1936).

ÜBER DIE p_H -ABHÄNGIGKEIT DER LICHTABSORPTION VON CHINOXALINEN

Von E. TOMBÁCZ

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged
(Eingegangen am 25. Juli 1957)

Aus der p_H -Abhängigkeit der Absorptionsspektren des Chinoxalins, 2-oxy-Chinoxalins und 2—3-dioxy-Chinoxalins wurden die p_K -Werte (0,7; 8,9 und 9,3; 10,5) der korrespondierenden Gleichgewichte für die Temperatur 20° C ermittelt. Die Spektren wurden durch einen sorgfältigen Vergleich mit den Literaturangaben aufgenommen und, mit Einbeziehung der für ähnliche Verbindungen erhaltenen Ergebnisse, diskutiert.

In den neuesten Zeiten beschäftigte man sich mit Untersuchung der di-aza-Verbindungen (1,4); dieselbe ermöglichte die Feststellung des Zusammenhanges zwischen Absorptionsspektren und Molekülstruktur. Bei einer Gruppe dieser Untersuchungen wurde auch der Einfluß der OH-Gruppe auf die Basizität des Grundkörpers ermittelt. Es schien von Interesse zu sein, die Untersuchungen auf das Chinoxalin und die oxy-Chinoxaline auszudehnen.

1. p_H -Abhängigkeit der Absorptionsspektren

a) *Chinoxalin*. Wie die Fig. 1 erkennen läßt, weist das Absorptionsspektrum des Chinoxalins in wäßriger Lösung bei 238 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,42$) und 320 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,76$) zwei Maxima auf. Um die Reinheit des Präparats zu kontrollieren, wurden die Absorptionsspektren auch in Aethanol, Methanol und Hexan aufgenommen und mit den in der Literatur angegebenen Spektren verglichen (Tab. 1). Nach HIRT [1] sind unsere Spektren sowie in wäßrigen

Tabelle 1

Lösungsmittel	Lagen der Maxima in $m\mu$ und $\log \epsilon$ -Werte	Literatur
Wasser	238 (4,42) 320 (3,76) 243 (4,40) 321 (3,78)	— [1]
Hexan	232 (4,50) 306 (3,65) 318 (3,73) 334 (2,87) 240 (4,48) 306 (3,70) 324 (3,75) 348 (2,80)	— [1]
Aethanol	232 (4,37) 315 (3,76) 244 (4,48) 324 (3,84) 234 (4,74) 308 (4,02)	— [1] [2]
Methanol	232 (4,38) 315 (3,76) 234 (4,40) 316 (3,76)	— [3]

als auch in Hexanlösungen etwas nach den kürzeren Wellenlängen verschoben, jedoch stimmen die Spektren in Methanol mit den von BOHLMANN angegebenen [3] gut überein. Was die aethylalkoholischen Lösungen betrifft, ist die Verschiebung unserer Kurve nach kürzeren Wellenlängen gegenüber HIRT [1] auch in diesem Fall gut bemerkbar, aber der Kurvenlauf ist in den drei Fällen ähnlich. Wegen der Übereinstimmung der Kurven in Methanol-Lösungen und der nicht bedeutenden Verschiebungen gegen [1] ist die Vernachlässigung der Literaturangabe [2] gerechtfertigt. Aus diesen Gründen kann man das Präparat als genügend rein betrachten.

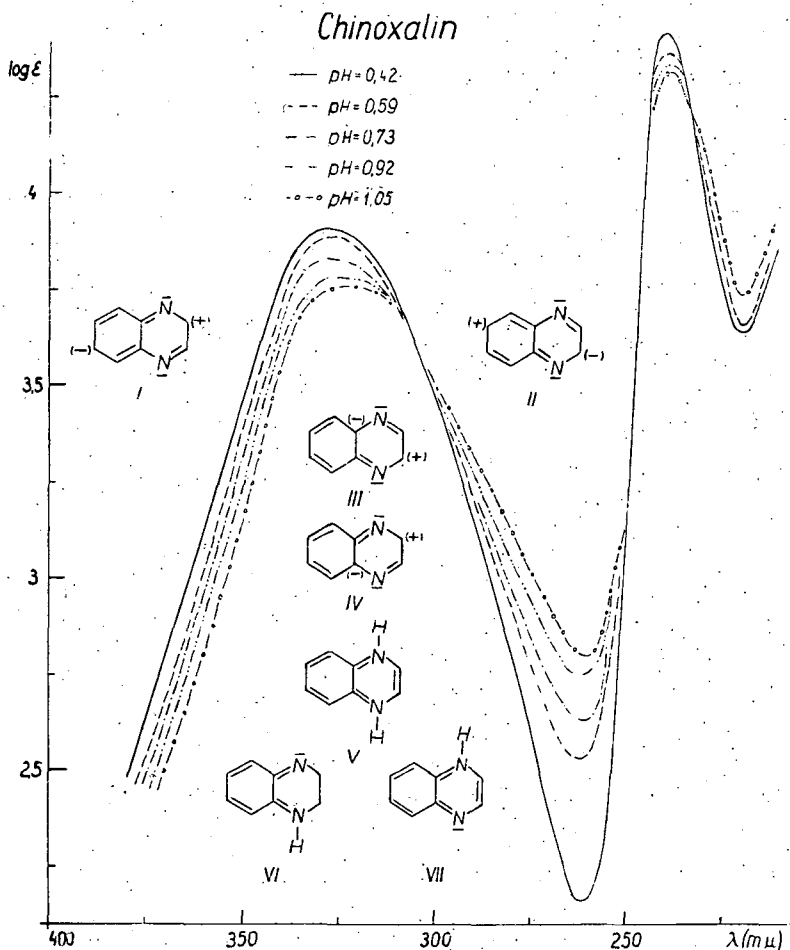


Fig. 1

Fig. 1 zeigt die pH -Abhängigkeit des Absorptionsspektrums des Chinoxalins; die Spektren wurden bei pH -Werten von 0,42, 0,59, 0,73, 0,92 und 1,05 aufgenommen. Wir können drei isobestische Punkte erkennen, der erste

Punkt liegt bei $306 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,62$), der zweite bei $247 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,70$) und der dritte bei $234 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,23$). Der p_K -Wert, der mit der später beschriebenen Methode gemessen wurde, ist $0,7$, welcher in guter Übereinstimmung mit dem von PERKAMPUS [7] angegebenen Wert ist.

Tabelle 2

Lagen der Maxima in $\text{m}\mu$ und $\log \epsilon$ -Werte	Literatur
228 (4,32) 250 (3,80) 386 (3,70) 344 (3,76)	—
230 (4,32) 251 (3,78) 286 (3,72) 344 (3,75)	[5]

b) *2-oxy-Chinoxalin*. Das Absorptionsspektrum hat in wässriger Lösung vier Maxima; bei $239 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,36$), $251 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,82$), $288 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,76$) und $344 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,79$) (Fig. 2). Um die Reinheit des Präparats zu kontrollieren, wurde das Absorptionsspektrum der $0,1 \text{ n HCl}$ -igen Lösung mit dem in der Literatur auffindbaren Spektrum [5] verglichen (Tab. 2). Die Übereinstimmung ist befriedigend.

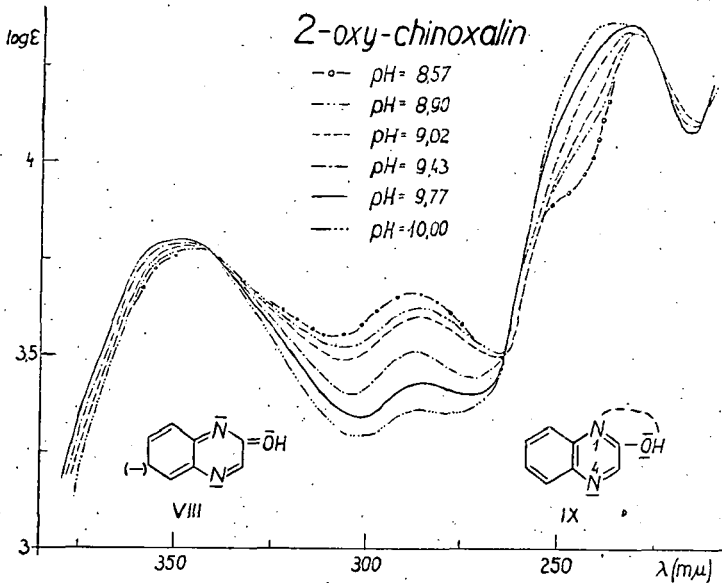


Fig. 2

Im p_H -Bereich von $0,7$ — $7,0$ wurden 11 Absorptionsspektren bei verschiedenen p_H -Werten gemessen, jedoch wurde keine wesentliche Änderung gefunden. Im p_H -Bereich $7,0$ bis $11,0$ wurden 15 Absorptionsspektren (bei $p_H = 7,00, 7,80, 7,87, 7,93, 8,0, 8,57, 8,70, 8,90, 9,02, 9,43, 9,77, 9,81, 10,0, 10,62$) aufgenommen. In der Fig. 2 sind einige Spektren in Abhängigkeit von dem p_H -Wert dargestellt. Fig. 3 stellt eine Feinmessung zwischen 220 und

260 $m\mu$ dar. In den Fig. 2-3 kann man drei [mit Einbeziehung eines nicht ausgeprägten Punktes bei 213 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,12$) vielleicht vier] isobestische Punkte erkennen. Die Angaben sind: 341 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,77$), 264 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,50$), 225 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,27$).

Die p_K -Werte wurden, wie auch beim Chinoxalin und 2-3-dioxy-Chinoxalin, auf Grund der Spektren am Wege zweier Verfahren ermittelt [4]. Fig. 4 gibt ein Beispiel für das erste Verfahren. Hier wurde der ϵ -Wert gegen den p_H -Wert bei den Wellenlängen von 252, 280 und 300 $m\mu$ aufgetragen und die zu dem so erhaltenen Wendepunkte der S-förmigen $\epsilon = f(p_H)$ Kurven gehörenden p_H -Werte wurden als p_K -Werte berücksichtigt. Nach dem zweiten Verfahren stellt man den Differentialquotienten der Kurve $\epsilon = f(p_H)$ bei einer bestimmten Wellenlänge dar. (Die Punkte sind aus den experimentell aufgenommenen Kurven $\epsilon = f(p_H)$ als Differenzquotienten genommen worden.)

Wie aus der Fig. 5 ersichtlich ist, erhält man bei den Wellenlängen von 280 und 300 $m\mu$ vier gegenläufige Kurvenäste, die sich mit zunehmender Steilheit in zwei Punkten schneiden. Die Abszissen dieser Schnittpunkte geben die gesuchten p_K -Werte. Aus den Fig. 4-5 entnommenen fünf Auswertungskurven lassen sich die p_K -Werte zu 9,3 und 8,9 bestimmen.

c) 2-3-dioxy-Chinoxalin. Das Absorptionsspektrum der wäßrigen Lösung hat ein Band mit drei kleinen Maxima zwischen 300 und 350 $m\mu$ und noch ein Maximum bei 260 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,65$). Ein weiteres Maximum etwa bei 200—210 $m\mu$ war nicht ausmeßbar (Fig. 6). In der Literatur kann man die Lage der kleinen Maxima und die zugehörigen $\log \epsilon$ -Werte bei 0,1 n NaOH-ischen Lösungen auffinden. In diesem Lösungsmittel ist das vierte Maximum verschwunden. Tab. 3 gibt einen Vergleich zwischen den Literaturangaben

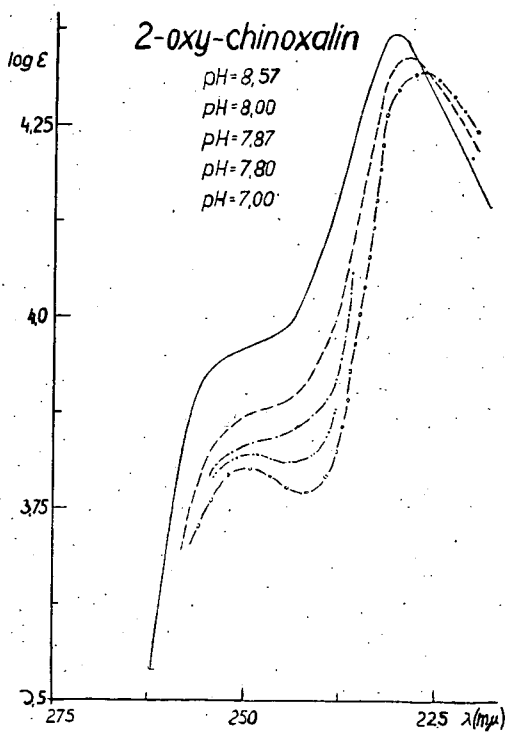


Fig. 3

Tabelle 3

Lagen der Maxima in $m\mu$ und $\log \epsilon$ -Werte	Literatur
315 (4,08) 326 (4,16) 340 (4,04)	[6]
327 (4,22) 341 (4,03)	[7]
315 (4,10) 324 (4,16) 340 (4,01)	—

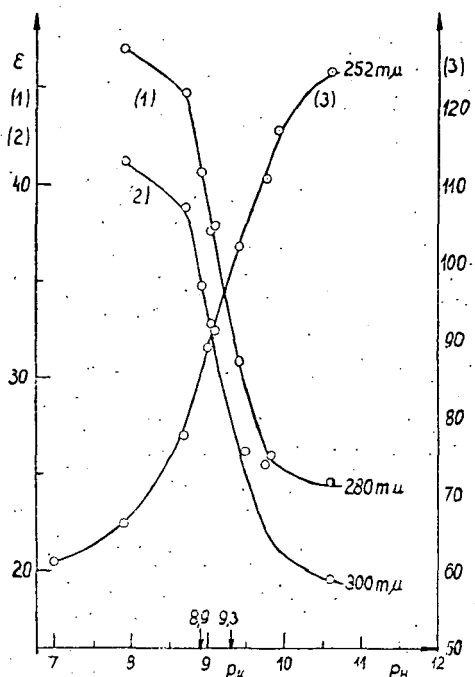


Fig. 4

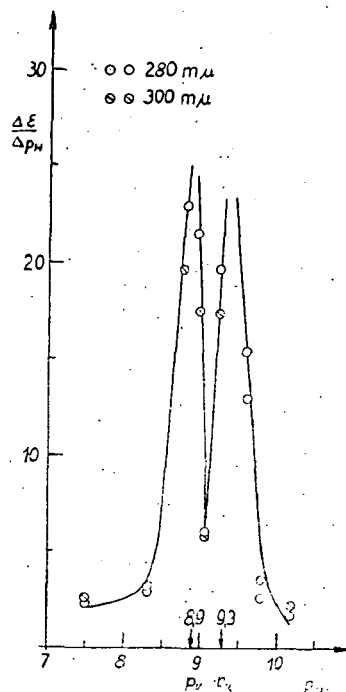


Fig. 5

und den eigenen Messungen. Die befriedigende Übereinstimmung der eigenen Messung mit den Daten von NEWBOLD entspricht einer genügenden Reinheit des benutzten Stoffes. Aus der Fig. 6 geht hervor, daß auch das Absorptionsspektrum des 2-3-dioxy-Chinoxalins eine erhebliche p_H -Abhängigkeit aufweist. Man erkennt drei isobestische Punkte, bei 280 $m\mu$ ($\log \varepsilon = 3,50$), 312 $m\mu$ ($\log \varepsilon = 4,06$) und 384 $m\mu$ ($\log \varepsilon = 3,63$). Es wurden auch die Absorptionskurven von mehreren salzsäurigen Lösungen (0,1 n, 0,01 n, 0,001 n, 0,0001 n) und — wie oben erwähnt — von wäßrigen Lösungen aufgenommen. Mit abnehmender Azidität wurde die spektrale Lage und Struktur der Kurven nicht verändert, aber die Intensität der Lichtabsorption mit der Aziditätsabnahme etwas verstärkt. Eine p_H -Abhängigkeit des Absorptionsspektrums beginnt von $p_H \approx 8$ an. Durch Auswertung der Kurven in Fig. 6 ergibt sich nach dem oben dargestellten Verfahren ein p_K -Wert von 10,5. Es sei bemerkt, daß in dieser Hinsicht die $\log \varepsilon$ - bzw. ε -Werte bei den Wellenlängen von 250, 260, 276, 284 und 300 $m\mu$ verwendet wurden, da die Meßergebnisse zwischen 300 und 350 $m\mu$ wegen der nicht eindeutigen Änderung der kleinen Maxima keine einwandfreie Auswertung ermöglichten.

2. Diskussion der Ergebnisse

Bei *Chinoxalin* ergibt sich nur ein p_K -Wert von 0,7. Wir können annehmen, daß dieser Wert einer Anlagerung zweier Protonen — wie auch bei Phenazin [4] — zugeordnet werden kann, der zugleich der Dissoziation

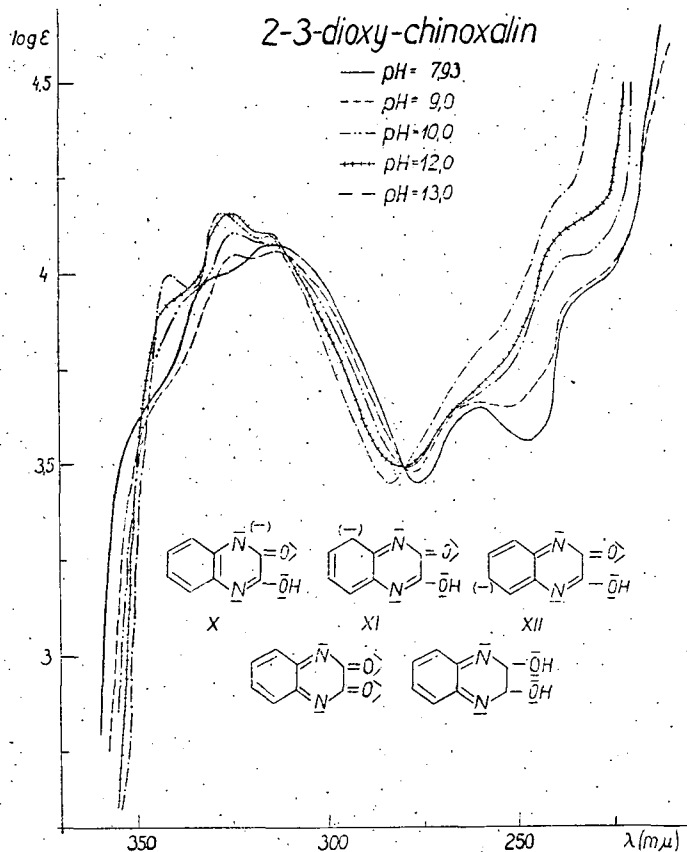


Fig. 6

des zweifach positiven Kations in die freie Base entspricht. Die Dipolstrukturen I—IV (Fig. 1) verstärken die Resonanz und dadurch der Protonenanlagerung entgegenwirken, was dem gefundenen kleineren p_K -Wert entspricht. Die erhaltene kleinere Verschiebung des Absorptionsspektrums in saurigen Lösungsmitteln — die auch für die Kationsäuren des Chinolins [8], Acridins und Phenazins [4] gefunden wurde — bedeutet, daß auch hier die Anregungsenergie der Säure kleiner als die der Base ist. Auch durch die Teilnahme der dipollosen Struktur V (Fig. 1) an der Resonanz des zweifach positiven Kations, gegenüber den entsprechenden Strukturen VI und VII (Fig. 1), die eine Ladungsunsymmetrie aufweisen, ist die obige Überlegung unterstützt.

2-oxy-Chinoxalin zeigt zwei p_K -Werte ($p_K=8,9$ und $9,3$). Man erwartet eine Protonaufnahme bei kleineren p_H -Werten und eine Protonabgabe (Ionisation) bei größeren p_H -Werten. Die kleine bathochromische Verschiebung in saurigen Lösungen weist darauf, daß das N-Atom in 2-oxy-Chinoxalin nicht gesättigt ist, sondern ein Proton aufzunehmen fähig ist. Die erhaltene bathochromische Verschiebung im Bereich der größeren p_H -Werte weist auf

die Möglichkeit der chinoidalen Formen hin. Möglicherweise sind diese zwei bathochromatischen Effekte für die zwei p_K -Werte verantwortlich. Der p_K -Wert von 9,3 würde einem Übergang von der chinoidalen Form VIII zu Form IX (Fig. 2) entsprechen, der p_K -Wert von 8,9 entspricht einer Protonanlagerung am Stickstoff in 4-Stellung. R. C. HIRT und seine Mitarbeiter [1] weisen darauf hin, daß man bei Chinoxalin (und anderen di-aza-Naphtalinen) in nicht polaren Lösungsmitteln (z. B. in Hexanlösungen) nicht ausgeprägte aber gut bemerkbare Absorptionsbanden ausmessen kann, die den Übergängen der — an einer Bindung nicht teilnehmenden — Elektronen des N-Atoms entsprechen. Diese Banden wurden bei Chinoxalin in Hexan wirklich aufgefunden, waren aber bei 2-oxy-Chinoxalin nicht bemerkbar. (Die Absorptionskurve wird später veröffentlicht werden). Unter der Annahme einer Wasserstoffbrücke, zwischen dem Ringstickstoff und der OH-Gruppe (wie Form IX zeigt), wäre diese Erscheinung selbstverständlich. Es sei bemerkt, daß man bei 2-3-dimethyl-5-oxy-Chinoxalin die Existenz einer ähnlichen Wasserstoffbrücke annehmen konnte [9].

Bei 2-3-dioxy-Chinoxalin ist 10,5 der einzige p_K -Wert. Man kann keine Veränderung des Absorptionsspektrums zwischen $p_H=0$ — 8,0 bemerken. Eine Folgerung dieser Tatsachen ist, daß bei dieser Verbindung die N-Atome (möglicherweise unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken) gesättigt und die OH-Gruppen in Lösungen mit entsprechend großen p_H -Werten ionisationsfähig sind. In basischen Lösungen können wir die Formen X—XII (bzw. die diesen Strukturen ähnlichen, nur mit einer =O Bindung in 3-Stellung) und XIII annehmen (Fig. 6). Der chinoidalen Formen wegen nimmt die Anregungsenergie ab, die mit der bathochromischen Verschiebung in Übereinstimmung ist. Auf Grund der Existenz eines einzigen p_K -Wertes kann man voraussetzen, daß der p_K -Wert von 10,5 dem Gleichgewicht zwischen Strukturen XIII und XIV entspricht. (Fig. 6).

3. Meßmethode

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman DU-Spektralphotometer bei 20° C gemessen. Bei der Lösungen wurde zweimal destilliertes Wasser verwendet. In dem Fall von Chinoxalin wurden die verschiedenen p_H -Werte mit HCl eingestellt und mit Verwendung einer Wasserstoffelektrode gemessen. In den übrigen Fällen wurden Pufferlösungen nach Mc ILCAINE und SÖRENSEN verwendet [10] und mit der erwähnten p_H -Meßeinrichtung kontrolliert.

Die Konzentration der sämtlichen Lösungen war 0,0001 mol/l bei Chinoxalin und 2-oxy-Chinoxalin, 0,00005 mol/l bei 2-3-dioxy-Chinoxalin. Es wurden auch einige Absorptionskurven bei verschiedenen anderen Konzentrationen gemessen. Im Falle von 2-3-dioxy-Chinoxalin ergab sich z. B. bei $p_H=9,0$ eine erhebliche Konzentrationsabhängigkeit des Spektrums, die zwischen Konzentrationen von 0,00005 und 0,001 mol/l gefunden wurde. Aber die ungünstige Löslichkeit und der Mangel an entsprechend langen Küvetten verhinderte eine eingehendere Untersuchung dieser Abweichung vom BEERSchen Gesetz.

* * *

An dieser Stelle sei Herrn Professor Á. KISS für das Interesse an diesen Untersuchungen und die Konsultationen, Herrn N. MAREK für die Hilfe bei den p_H -Messungen und die Bereitstellung des p_H -Meßgerätes herzlicher Dank ausgesprochen.

Literatur

- [1] *Hirt, R. C., F. T. King, J. C. Cavagnol*: J. Chem. Soc. 25, 574 (1956).
- [2] *Kuhn, R., F. Bär*: Chem. Ber. 67, 898 (1934).
- [3] *Bohlmann, F.*: Chem. Ber. 84, 863 (1951).
- [4] *Perkampus, H. H., Th. Rössel*: Z. f. Elektrochem. 60, 1102 (1956).
- [5] *Landquist, J. K.*: J. Chem. Soc. 22, 2830 (1953).
- [6] *Newbold, G. T., F. S. Spring*: J. Chem. Soc. 17, 519 (1948).
- [7] *Scudi, J. V., R. H. Silber*: J. Biol. Chem. 156, 343 (1944).
- [8] *Kiss, Á.*: Acta Chem. Hung. 5, 1 (1954).
- [9] *Silk, J. A.*: J. Chem. Soc. 25, 2058 (1956).
- [10] *D'Ans, J., E. Lax*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Springer, Berlin, 1949), 2. Auflage, S. 1952.

ÜBER DIE AUFLÖSUNG DES ELEKTROLYTZINKS IN VERDÜNNTER ÜBERCHLORSÄURE

Von I. CSEH, J. BALOG und L. KISS

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 3. September 1957)

Es wurde die Auflösung des Elektrolytzinks (Zinkgehalt: 99,98%) in 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 n Überchlorsäure bei 25° C untersucht. Die Lösungsgeschwindigkeit ist — abgesehen von der anfänglichen Induktionsperiode. — konstant und abhängig von der Wasserstoffionkonzentration.

Bei der Auswertung wurden titrimetrische und polarographische Methoden verwendet.

1. Einleitung

In dieser Arbeit werden unsere Versuchsdaten, die sich auf die Auflösung des Elektrolytzinks in Überchlorsäure beziehen, und die auf diese Versuchsdaten basierten Folgerungen veröffentlicht. Nach unserer Kenntnis wurde bisher diese Frage noch nicht untersucht.

Die Versuche wurden in verdünnten Lösungen der Überchlorsäure durchgeführt, damit die Verhältnisse einfacher sind. Das ausgewählte Konzentrationsgebiet macht jedoch allgemeine Folgerungen möglich.

Das Elektrolytzink — welches bei den Versuchen Verwendung hatte — enthielt 0,02% Verunreinigungen. Vermutlich übten diese Verunreinigungen auf den Lösungsprozeß eine Wirkung aus, aber diese Wirkung konnte nicht so groß sein, daß unsere Folgerungen falsch wären.

2. Versuchsverfahren

Bei den Lösungsversuchen haben wir Zinkscheiben angewandt, die im Forschungsinstitut für Metallindustrie, Budapest, aus 99,98%-em Elektrolytzink hergestellt wurden. Die Oberfläche der Zinkscheiben (Durchmesser: 2,5 cm) wurde erstens mit grobem, dann mit feinem Schmirgelleinen gleichmäßig abgeschliffen, und dann mit gehärtetem Bienenwachs auf die Achse eines Rührers horizontal angeklebt. Die freie Oberfläche wurde mit CCl_4 entfettet.

Das Umrühren der Lösung lieferte die auf die Achse des Rührers angesetzte Zinkscheibe selbst, mit einer Umdrehungszahl von 350 (± 20) pro Minute.

Die 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 n Lösungen der Überchlorsäure wurden durch Verdünnen der konzentrierten Überchlorsäure (Merck's Qualität) hergestellt.

Die Ausführung der Messungen war das folgende:

Vor allen Versuchen wurde die Oberfläche der Zinkscheibe in 0,01 n HClO_4 15 Minuten lang geätzt, damit eine annähernd gleichmäßige Oberfläche erhalten wird. Nach der Abspülen mit destilliertem Wasser wurde die Zinkscheibe durch einen Gummistopfen in ein Becherglas von 800 ml Volumen eingesetzt. Die Lösung stand während des Versuches mit der Luft in Berührung. Bei allen Versuchen war das Lösungsvolumen 500 ml und die Versuchszeit 16 Stunden. Innerhalb dieser Zeit wurde die Zinkscheibe sechsmal (nach 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 8 Stunden) aus der Lösung herausgenommen und in eine frische Lösung eingetaucht.

Die Lösungskurven wurden folgendermaßen bestimmt:

a) Aus der titrimetrisch gemessenen Säureabnahme berechneten wir die Menge des aufgelösten Zinks.

b) Mit polarographischer Methode bestimmten wir unmittelbar den Zinkgehalt der Lösungen.

3. Versuchsergebnisse

Die Tabelle 1 enthält die Daten der einzelnen Analysen. In der Spalte I befinden sich die aus der Säureabnahme berechneten, in der Spalte II die mit den polarographischen Methoden bestimmten Werte in mg/l.

Tabellé I.

Die zeitliche Veränderung der ausgelösten Zinkmenge (in mg/l);

I: aus der Säureabnahme berechnete, II: polarographisch bestimmte Werte

Zeit in Stun- den	Konzentration der Überchlorsäurelösung							
	0,001 n		0,005 n		0,01 n		0,05 n	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1/4	1,00	2,40	0,80	2,60	1,44	1,86	31,72	2,50
1/2	1,27	2,75	1,00	3,40	5,30	4,02	38,06	5,00
1	3,60	4,30	2,84	5,20	13,30	12,90	42,04	13,30
2	8,14	7,80	9,34	9,20	40,60	25,50	77,60	63,40
4	17,56	16,00	27,70	25,50	133,70	104,50	562,40	455,00
8	29,08	26,00	62,80	59,40	268,70	228,50	1605,20	1263,00
16	31,52	29,00	143,00	120,50	324,90	270,70	1669,00	1350,00

In den Lösungskurven (Fig. 1—4) kann man drei Abschnitte unterscheiden. Nach der anfänglichen kurzen Induktionsperiode folgt eine beinahe lineare Strecke, und dann von der achten Stunde an weicht die Kurve ab. In dieser Hinsicht ist die Lösungskurve im Falle der Säurekonzentration 0,05 n HClO_4 (Fig. 4) am bezeichnendsten, bei 0,005 n HClO_4 dagegen gibt es keine Abweichung. Nach unserer Meinung wird die Abweichung der Kurven durch

die sehr starke Abnahme der Wasserstoffionkonzentration in Lösungen verursacht; darauf weisen auch die titrimetrischen Messungen hin.

Wie aus den Kurven ersichtlich ist, sind die aus der Säureabnahme berechneten Zinkmengen größer als die mit polarographischer Methode bestimmten Werte. Der Unterschied zwischen den zwei Werten steigt mit der Zeit an. Wir nehmen zur Deutung dieser Tatsache einerseits an, daß ein Teil des einmal schon aufgelösten Zinks an der Oberfläche der Scheibe wieder

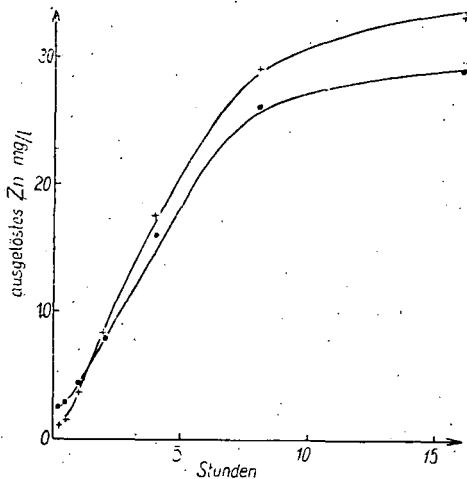


Fig. 1. 0,001 n HClO_4

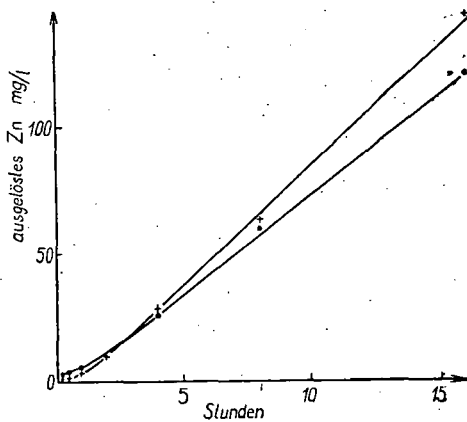


Fig. 2. 0,005 n HClO_4

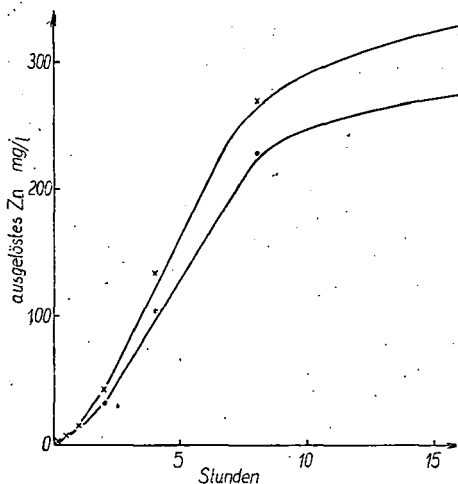


Fig. 3. 0,01 n HClO_4

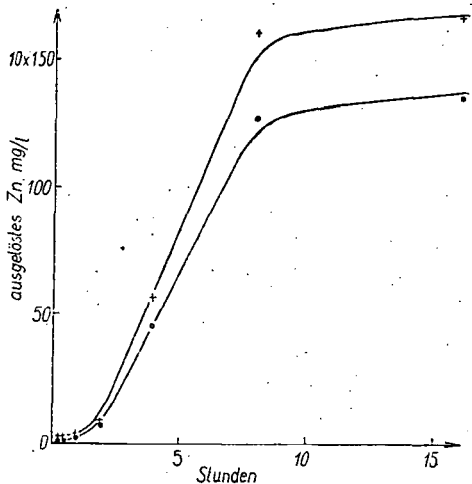


Fig. 4. 0,05 n HClO_4

(•: polarographisch bestimmte, x: aus der Säureabnahme berechnete Werte.)

ausscheidet, andererseits, daß die Titration in verdünnten Lösungen nur mit bedeutendem Fehler durchführbar ist.

Ungefähr zwei Stunden nach dem Beginn des Versuches bildete sich eine grau-schwarze Schicht an der Oberfläche der Scheibe aus, deren Dicke mit der Zeit und der Säurekonzentration zunahm.

Nach M. CENTNERSZWER und J. SACHS [1] sammeln sich in dieser Schicht die Metalle, die das Zink verunreinigen, an, nach anderen Verfassern [2], [3] besteht diese Schicht hauptsächlich aus Blei. Nach unserer Erfahrung ändert sich die in Lösung grau-schwarze Schicht an der Luft zu weiß-grau. Nach der Entfernung von der Oberfläche lösten wir den Rückstand in HCl auf. Während der Auflösung beobachteten wir ein kräftiges Brausen, und es blieb kein unlöslicher Rückstand zurück. Die so hergestellte Lösung wurde polarographisch analysiert, und wurde festgestellt, daß die Schicht in einem Anteil von 80% Zink enthält.

Mit der Erhöhung der Säurekonzentration wurde der Umkreis der Scheibe kräftiger als die Umgebung des Mittelpunktes angegriffen und es wurde kein Lochfraß (pitting) festgestellt.

4. Auswertung der Ergebnisse

Nach unseren Ergebnissen ist die Auflösungs geschwindigkeit des Zinks in Überchlorsäure — mit der Ausnahme der Induktionsperiode — bis zur starken Abnahme der Wasserstoffionkonzentration konstant. Dies stimmt mit der Feststellung von A. SATALOV [4] überein, der die Auflösung des Zinks in Salzsäure untersuchte. Während der Auflösung bilden sich an der Oberfläche keine unlöslichen Korrosionsprodukte, und so kann man die Verminderung der Lösungsgeschwindigkeit nur mit der Abnahme der Wasserstoffionkonzentration erklären.

Bei unseren Versuchen war das Verhältnis des Lösungsvolumens (in ml) und der Metalloberfläche (in cm^2) 100 zu 1, welches im allgemeinen gebräuchlich ist. Die Versuchsergebnisse beweisen, daß dieses Verhältnis in solchen verdünnten Lösungen, wie die unseren waren, nicht genügend ist. Darum sind die Ergebnisse jener Versuche, die mit kleineren Verhältnissen durchgeführt wurden, nicht einwandfrei.

Die Annahme, daß die an der Oberfläche ausgebildete Schicht nur durch das Ausscheiden der Verunreinigungen entsteht, scheint wegen deren relativ größerer Menge und der Resultate der polarographischen Analyse unwahrscheinlich. Nach unserer Meinung enthält die Schicht aus der Lösung sekundär ausgeschiedetes Zink, welches sich an der Luft zu Oxyd, Hydroxyd und Karbonat umsetzt. Nach G. KORTUM und J. O'M. BOCKRIS [5] ist die gleichzeitige Abscheidung eines Metalles und des Wasserstoffes an einer Elektrode möglich, wenn die Abscheidungspotentiale nahe zueinander liegen. Mit Berücksichtigung der Überspannung des Metalls und des Wasserstoffes und auf Grund der Menge des aufgelösten Zinks beträgt in der 0,01 n HCl-Lösung in der achten Stunde des Versuches das Abscheidungspotential des Zinks $-0,830$ V und das des Wasserstoffes $-0,838$ V [6]. Diese Werte unterstützen auch die Möglichkeit der gleichzeitigen Abscheidung des Metalls und des Wasserstoffes. Es gibt hier noch eine Frage: was für eine Wirkung übt

dieses sekundär ausgescheidete Zink auf die Auflösung aus? Man kann annehmen, daß die Zahl der kathodischen Stellen durch das sekundäre Ausscheiden des Zinks nach der Induktionsperiode erhöht wird. Dadurch wird die Ausscheidung des Wasserstoffes erleichtert und die Auflösung begünstigt. Später kann diese Schicht durch Diffusionsprozesse die Auflösung verhindern. Wir beschäftigen uns eingehend mit dieser Frage in unseren Versuchen, die jetzt im Gange sind.

Endlich muß es sich um die Auswertungsmethoden handeln, die bei den Versuchen benutzt wurden. Die polarographische Bestimmung erwies sich genauer und besser anwendbar als die titrimetrische Methode. Einerseits kann man nämlich in verdünnten Lösungen die Titration nur mit bedeutendem Fehler durchführen, und die entstehenden Salze können den Salzfehler des Indikators vergrößern, andererseits braucht man zur polarographischen Bestimmung nur einige ml der Lösung, und so sind die Versuche ohne wesentliche Volumenänderung durchführbar.

* * *

Auch an dieser Stelle wollen wir unseren innigsten Dank Prof. A. KISS für die wertvollen Anleitungen und Anraten äußern.

Literatur

- [1] *Centnerszwer, M., J. Sachs*: Z. phys. Chem. **87**, 692 (1914).
- [2] *Bauer, O., G. Schikorr*: Z. für Metallkunde **26**, 73. (1934).
- [3] *Somkuti, S.*: Dissertation, Univ. Szeged (1943).
- [4] *Satalov, A. Ja.*: Zhur. Priklad. Khim. **28**, 944 (1955).
- [5] *Kortüm, G., J. O'M. Bockris*: Textbook of Electrochemistry (Elsevier Publishing Co., New York, 1951).
- [6] *Cseh, I., J. Balog, L. Kiss*: noch nicht veröffentlichte Angaben.

ON THE KINETICS OF THE DECOMPOSITION OF AMMONIA ON QUARTZ SURFACE

By Z. G. SZABÓ and M. ÖRDÖGH

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

(Received September 10, 1957)

The decomposition of the ammonia has been studied on quartz surface at 640 and 740° C. Experiments at 640° C — that so far is not available in the literature — have been undertaken to a more detailed investigation.

It has been established, that the nitrogen, one of the reaction products has no effect on the reaction at all, the hydrogen, however, influences the course of the process to a great extent owing to its strong adsorption.

Having determined the seemingly apparent order of reaction the most likely rate equation of the process has been established.

The pretreatment with water-vapour and oxygen does not influence permanently the behaviour of the quartz surface. The reaction is greatly inhibited by the presence of oxygen.

The study of the mechanism of the primary act of oxidation processes, more exactly that of the oxygen addition reactions, is from theoretical, as well as from practical point of view, one of the problems of the utmost kinetical importance. To this end was chosen *inter alia* the study of the oxidation of ammonia under possibly homogeneous conditions. It is empirically shown that oxygen undergoes reaction with different substances hardly, or even not directly, only with their decomposition products. Such a process seemed to be the non-catalyzed oxidation of ammonia, too. This might be evidenced also by the experimental fact that the temperature at which the rate of the oxidation of ammonia is readily measurable corresponds approximately to that at which the rate of its decomposition also becomes appreciable.

Although the study of the process $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ is rather extended to different surfaces, literature data on the decomposition on quartz surface are rather scanty. Therefore, it was necessary to study, prior to the oxidation experiments, the decomposition of ammonia on quartz surface at temperatures corresponding to those of oxidation.

The decomposition of ammonia on quartz surface shows an extraordinary sensitivity to the changes in surface of the reaction vessel. This process was investigated by C. N. HINSHELWOOD and R. E. BURK [1] in two different vessels. They obtained for the adsorption capacities very strikingly different data. The reduced rate was *e.g.* in the one bulb the half of that found in the other one. At the nearly same temperatures (1268° and 1261° K) the half period proved to be 9 sec in the one, and 790 sec in the other case. According to the view of the authors the extreme sensitivity of the quartz surface

was responsible for the deviation of their experimental results from those of M. BODENSTEIN and F. KRANENDIECK [2] who had found that the products forming during the reaction, both nitrogen and hydrogen, inhibit the process, while on premixing these gases no inhibiting effect could be observed. HINSHELWOOD and BURK could not reproduce these experiments, on the contrary, they found that hydrogen formerly introduced exerts inhibiting action to the same extent as that formed in the course of the reaction.

M. BODENSTEIN and F. KRANENDIECK studied the heterogeneous decomposition on quartz surface within the temperature range of 780—800° C. In their opinion the decomposition rate of ammonia corresponds neither to mono-, nor to bimolecular reaction, which may be interpreted on the basis of inhibiting influence of the reaction products.

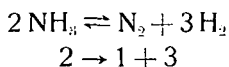
On the other hand, according to the data of HINSHELWOOD and BURK the decomposition of ammonia is a monomolecular process and can be represented by the expression $k[\text{NH}_3]\{1-c[\text{H}_2]\}$. Not only the mixture consisting of nitrogen and hydrogen formed at the reaction but also hydrogen previously introduced *inhibits* the decomposition. Up to the highest (1050° C) temperature studies no indication of homogeneous thermal decomposition of ammonia was observed.

J. A. CHRISTIANSEN and E. KNUTH [3] studied the decomposition at low pressure (2—7 cm Hg) and similarly regarded the process as monomolecular heterogeneous reaction. The rate is dependent, on a large scale, on the pretreatment of the vessel. On introducing water vapour into the reaction products, then suddenly cooling it, the intermediary NH could be, now and then, detected in form of hydroxilamine.

Our experiments were carried out under static conditions at the lowest temperature possible not yet investigated at. The experimental equipment was the kinetic apparatus commonly used, made of natron glass with exception of the quartz reaction wessel. To the stop cocks, as well as to the ground glass joints we applied Apieson grease the tension of which was about 10^{-7} mm Hg.

Preparation of the experimental substances. Ammonia gas was prepared from ammonium chloride with conc. sodium hydroxide. The evolving ammonia was let go through freshly ignited lime. Ammonia thus obtained was of about 99—99,8% purity. Hydrogen, oxygen and nitrogen gases were acquired from tanks, after washing and drying with sodium hydroxide, water, conc. sulphuric acid and calcium chloride respectively. In addition, nitrogen was let go through a tube heated to 350° and filled with copper sponge.

Experimental results. The experiments were carried out at 640° and 740° C. The pressure of the gas introduced into the vessel was approximately 50, 100, 150, 200 mm Hg. From the data available (initial pressure p_0 , total pressure observed, p , rise in pressure Δp) on the basis of equation



the concentration of the ammonia, hydrogen and nitrogen can be calculated for each total pressure.

The reaction rates increased with increasing initial pressure; the increase is linearly proportional to the initial pressure; the half period is about 4 minutes.

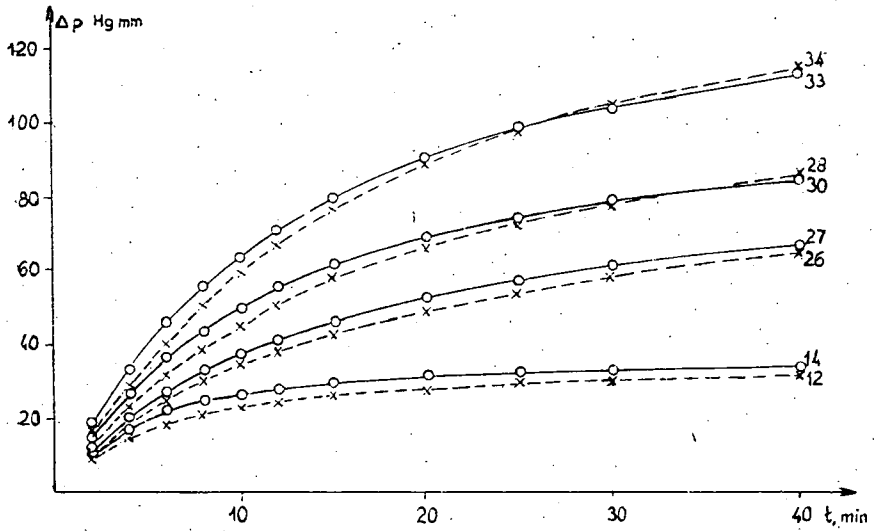


Fig. 1

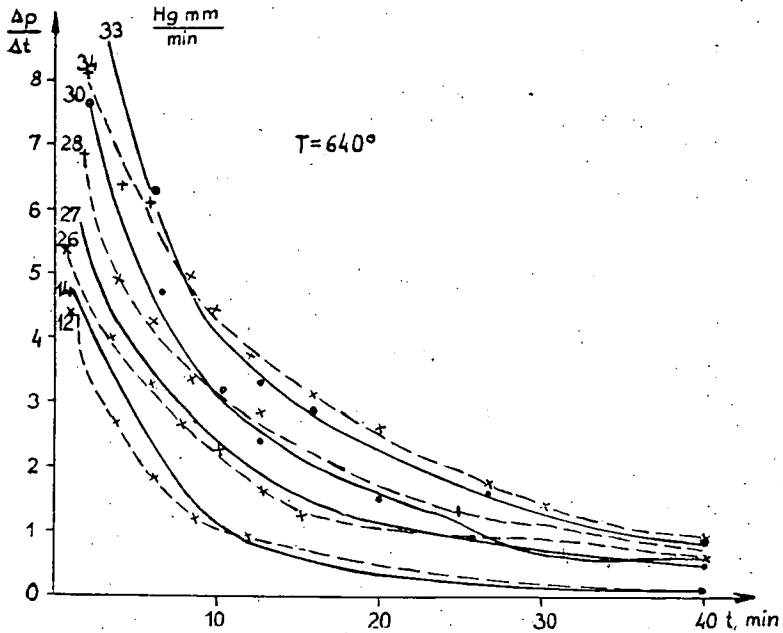


Fig. 2. $T = 640^{\circ}\text{C}$, 12. $p_0 = 45,3$ mm Hg, 14. $p_0 = 49,8$ mm Hg,
 26. $p_0 = 102,3$ mm Hg, 27. $p_0 = 99,9$ mm Hg,
 28. $p_0 = 150,5$ mm Hg, 30. $p_0 = 152,1$ mm Hg,
 33. $p_0 = 200,3$ mm Hg, 34. $p_0 = 197,5$ mm Hg

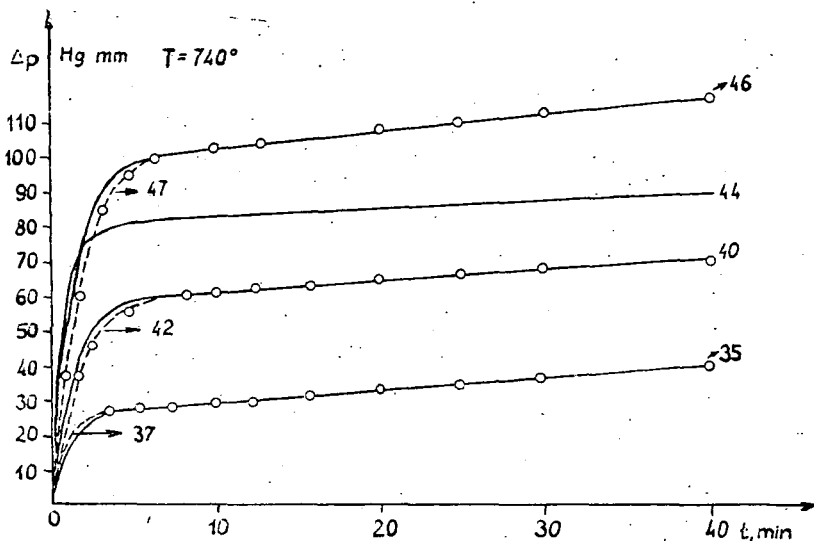


Fig. 3. 35. $p_0 = 50,8$ mm Hg, 37. $p_0 = 49,3$ mm Hg,
40. $p_0 = 101,8$ mm Hg, 42. $p_0 = 101,0$ mm Hg,
44. $p_0 = 151,1$ mm Hg, 46. $p_0 = 199,3$ mm Hg,
47. $p_0 = 201,1$ mm Hg

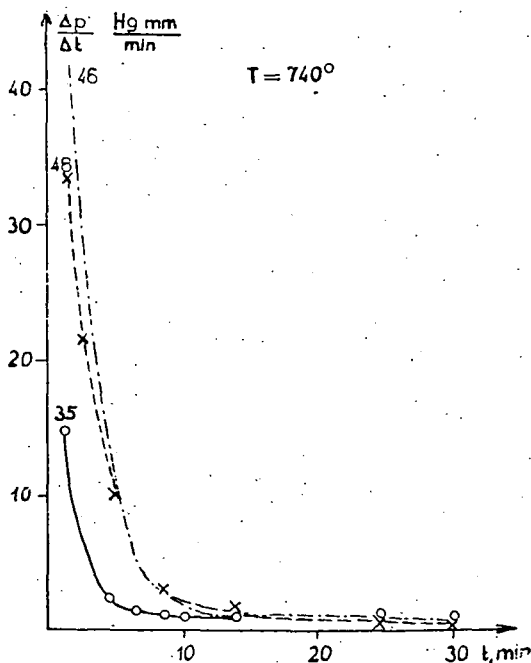


Fig. 4. $T = 740^\circ\text{C}$, 35. $p_0 = 50,8$ mm Hg, 43. $p_0 = 153,8$ mm Hg, 46. $p_0 = 193,3$ mm Hg

The pressure rise (mm Hg)-time (min.) relation is graphically illustrated by the curves of Fig. 1. The dashed and the solid lines represent parallel experiments.

Fig. 2 represents the reaction rate-time relations.

Fig. 3 and 4 similarly illustrate the relations pressure rise-time, reaction velocity-time at 740°C . At this temperature most of the reaction runs down in a few minutes. The pressure rise afterwards is of rather small amount, the reaction rate acquires a low but constant value.

The order of reaction: The matter being about heterogeneous reaction, on the basis of the data obtained the apparent order of reaction was to be found. At 740°C temperature the fraction of the gas, which transforms at a definite time, is independent of pressure thus the reaction seemed

to be of first order at this temperature. At 640°C this fraction varies considerably. However, being the rate not independent of pressure, the order of reaction must be somewhere between 0 and 1. On calculating from Eq.:

$$v = k[\text{NH}_3]^n$$

the value of k and n was tried to find on the way of successive approximation. Since it is the ammonia for which the order is wanted, the value of k may vary within one experiment, it is only important that it must not be dependent upon the pressure.

At 740°C calculating by Eq. $-d[\text{NH}_3]/dt = k[\text{NH}_3]$ we got such a rate constant which was independent of pressure but which decreased within the same experiment.

$k_t = v/[\text{NH}_3]$ Table I. $t = 740^\circ\text{C}$

No.	$p_{0\text{NH}_3}$	2'	4'	6'	8'	10'
38.	49,0	0,212	0,057	0,064	0,019	0,025
36.	52,0	0,217	0,068	0,040	0,031	0,012
41.	100,1	0,262	0,101	0,036	0,018	0,010
44.	151,1	0,257	0,070	0,022	0,007	0,008
48.	153,1	0,204	0,097	0,034	0,018	0,008
45.	200,7	0,185	0,102	0,049	0,024	0,015

Since among the literature data on the decomposition of ammonia on quartz surface the lowest temperature is 780°C and the reaction is even at this temperature of first order, the study of these reactions was not continued. The experiments carried out at 640°C were studied in details. Calculating with equation

$$-\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k[\text{NH}_3]^{\frac{1}{2}}$$

at 640°C we obtained within the experimental errors constant k values:

$k = v/[\text{NH}_3]^{\frac{1}{2}}$ Table II. $t = 640^\circ\text{C}$

No.	$p_{0\text{NH}_3}$	2'	4'	6'	8'	10'	12'
17.	54,3	0,652	0,512	0,419	0,345	0,247	0,197
16.	55,5	0,604	0,509	0,348	0,295	0,264	0,179
27.	99,9	0,600	0,493	0,416	0,348	0,298	0,242
25.	102,8	0,475	0,371	0,311	0,281	0,241	0,199
26.	102,3	0,542	0,443	0,381	0,313	0,274	0,206
29.	149,9	0,555	0,486	0,455	0,379	0,358	0,292
28.	150,5	6,577	0,445	0,385	0,321	0,297	0,235
30.	152,1	0,663	0,514	0,447	0,346	0,312	0,254
32.	178,2	0,603	0,510	0,435	0,380	0,342	0,305
34.	197,5	0,586	0,488	0,483	0,413	0,366	0,319
31.	199,5	0,541	0,468	0,433	0,364	0,319	0,276
33.	200,3	0,678	0,584	0,503	0,403	0,338	0,294

With heterogeneous reaction the extent of adsorption is of decisive importance, which may be weak, medium or strong. All the three cases may be expressed in first approximation by the LANGMUIR's adsorption isotherm. The rate of the chemical reaction is proportional to the fraction of the surface which is covered by the reacting gas; the reaction is in case of weak adsorption of first order, with strong adsorption of zero order, and in the case of moderately strong adsorption, according to the equation: $dx/dt = kp/(1+bp)$, which can be approximately represented by $dx/dt = kp^n$ (where n will be a *real* fraction properly chosen) it is between 1 and 0.

In the case of decomposition of ammonia the latter possibility will be realized, *i. e.*, the adsorption is at 640°C of medial strength.

The effect of reaction products. The dropping of the rate constants within one reaction cannot be brought about by the inverse reaction through the reformation of ammonia.

The adsorption isotherm applied in the calculation of the order of reaction did not take, however, into account the presence of reaction products, although it is well known that the reaction product strongly adsorbing, decreases the apparent order of reaction. It is thus possible that the order of reaction which is first one at 740°C, becomes, at lower temperatures of lower order not because ammonia is adsorbed more strongly — although, undoubtedly also this is, to a certain extent, the cause — but for the reaction products, occupying more and more the sites of ammonia on the surface, act to lower the order.

Hydrogen is adsorbed firmly by quartz surface. The measurements of the ionization potential of the adsorbed hydrogen, further the measurements by electron interference method show that hydrogen is, on the different surfaces, strongly, *quasi* chemically adsorbed [5]. On this basis can be interpreted the strong inhibiting effect of hydrogen, especially when taking into account that hydrogen is formed during the reaction in a rather great amount. This will be, undoubtedly, the cause of the decrease of the rate constants within one reaction.

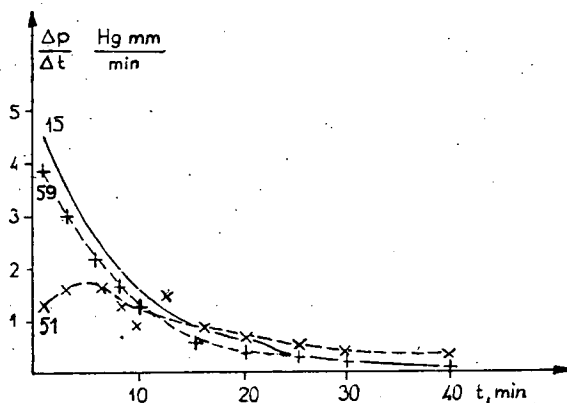


Fig. 5

In order to study the inhibiting effect of hydrogen the decomposition of ammonia was studied in experiments adding excess hydrogen to the reacting gas. In a part of the experiments hydrogen and ammonia were mixed and introduced into the vessel. Then the reaction velocity decreased relating to the experiments carried out with pure ammonia gas.

Afterwards, first hydrogen was introduced into the evacuated vessel and ammonia only after 5—6 min. The rate of reaction then decreased more considerably. These are illustrated in Fig. 5 where the three reaction velocities are plotted as functions of the time. Curve 15 represents the decomposition of pure ammonia, 59, that of ammonia premixed with hydrogen and 51 is that of ammonia in the case when hydrogen was previously introduced into the vessel.

As to the change of the curve of the reaction velocity it was similar to that carried out with pure ammonia, however, the rate was much lower. The rate constants calculated from Eq. $k = v/[\text{NH}_3]$ were, in the first period of the experiment, constant then decreased. These rate constants were independent even of the pressure but were strongly influenced by the amount of added hydrogen. The increase of the concentration of hydrogen decreased the value of the constant and *vice versa*.

Table III.

$$k_e = v/[\text{NH}_3]$$

$$t = 640^\circ\text{C}$$

No.	p_{H_2}	$p_0\text{NH}_3$	2'	4'	6'	8'	10'	$\text{NH}_3:\text{H}_2$
50.	74,2	55,7	0,0275	0,0388	0,0396	0,0379	0,0236	2:3
54.	74,9	98,8	0,0318	0,0358	0,0300	0,0271	0,0308	4:3
52.	75,4	102,1	0,0274	0,0272	0,0246	0,0323	0,0291	4:3
55.	74,6	138,5	0,0323	0,0320	0,0293	0,0264	0,0234	2:1
74.	78,3	146,9	0,0273	0,0221	0,0211	0,0225	0,0222	2:1
76.	155,9	152,5	0,0117	0,0149	0,0142	0,0161	0,0116	1:1
75.	154,7	159,3	0,0103	0,0142	0,0146	0,0143	0,0118	1:1
57.	37,0	52,1	0,0651	0,0548	0,0822	0,0550	0,0579	2:1,5
56.	37,4	53,4	0,0449	0,0481	0,0491	0,0485	0,0488	2:1,5

From these experiments it follows that hydrogen inhibits the reaction by that that from the surface of the catalyst — here the quartz glass — displaces, through its firmer adsorption, the ammonia molecules. It is thus understandable that the rate and the rate constants are at the beginning of the reaction really constant, being only a smaller fraction of the active quartz surface on which the decomposition of ammonia may occur, the other part of it is covered by hydrogen. Hydrogen forming during the decomposition does not increase considerably the amount of hydrogen formerly added; it is

thus clear why its retarding effect is always of the same extent. A considerably amount of ammonia being, however, already decomposed, the shift in the ratio of hydrogen formed in the reaction, as well as of the remaining ammonia, cannot be further on neglected. From here on the inhibiting effect increases. It is to be seen that in the rate equation assumed the first power of the concentration of ammonia is applied. It seems to be evident that in the presence of such a great amount of hydrogen the rate of reaction is controlled by the velocity of diffusion.

Experiments were carried out to make certain whether the course of the reaction is influenced by the presence of nitrogen. These experiments were arranged similarly to those carried out in presence of hydrogen. Nitrogen was formerly introduced into the vessel in such a quantity that would form in the case if the total amount of ammonia would react. There were also experiments carried out in which nitrogen and ammonia were premixed and then introduced into the vessel. The addition of nitrogen did not alter the course and the rate of the reaction in either case.

Nitrogen exerted, however, an inhibiting effect in these experiments, in which the amount of nitrogen formerly added was rather large, about 100 mm Hg, as a consequence of which, the reaction velocity considerably decreased. Nitrogen was, however, in these experiments present, in such a large quantity, as to inhibit as an inert gas, ammonia to diffuse towards the quartz surface, thus slowing down the reaction. Its effect is, accordingly, different than that of hydrogen; the latter occupies the active surface, while nitrogen does not adsorb at least at places of the surface, which are active. Until some 150 mm Hg pressure ($\text{NH}_3 : \text{N}_2 = 2 : 1$) the rate of the reaction is the same as in the case without nitrogen. At the same ratio but at a total pressure of 300 mm Hg nitrogen exerts already an inhibiting effect, the value of the rate is much lower but decreases within one experiment to such a negligible extent that it can be as constant regarded.

Rate equation. Since the experiments showed that it is the hydrogen which among the reaction products, strongly inhibits the course of the reaction, to the detailed discussion of the rate equation also the effect of hydrogen is to be taken into account.

Supposing that ammonia weakly, hydrogen firmly is adsorbed, consequently, the adsorption coefficients of the two substances differ from each other considerably, the following equation can be applied:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}}$$

i. e., the rate is inversely proportional to the pressure of the reaction product. Calculating, however, on the basis of this equation, the experiments carried out at different pressures did not show a satisfactory agreement.

It is yet to be supposed that both, ammonia and hydrogen strongly adsorb, although not to the same extent, taking into consideration the fact too, that the rate is proportional to the total pressure, we arrive at the equation

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{k p_{\text{H}_3\text{N}}}{b_{\text{H}_3\text{N}} p_{\text{H}_3\text{N}} + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} p_0$$

On transforming the equation

$$\frac{b_{\text{H}_3\text{N}}}{k} + \frac{b_{\text{H}_2}}{k} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_3\text{N}}} = p_{\text{e}}/r$$

$$\xi + A\eta = B$$

This equation — the calculating of the single constants — cannot be solved exactly. Assuming, however, ξ as constant we obtain also for η constant values as within one experiment, as between the different series at varying initial pressure. Thus the kinetics of the decomposition can be described really by the equation above.

In order to study, whether the treatment with water vapour influences the action of the wall, *i. e.*, whether it causes a permanent change in the case if it is let stand for a long time in the vessel, some 15 mm Hg water vapour were introduced and let stand at the temperature of the experiments. Thereafter the vessel was pumped out as usually then the decomposition reaction studied again. The rate of decomposition rose something but not considerably.

Thereafter, when the rate of decomposition again became stabilized about 280 mm Hg oxygen were introduced into the evacuated vessel and let stand for three days similarly at the temperature (650°) of the experiments. Then, after pumping out of oxygen, it was found that the rate of the next decomposition reaction increased more than twice of that of the former one. This phenomenon may be attributed to that that oxygen has oxidized, during that rather long time and at high temperature, the impurities

present in the vessel, it exerted, however, on the surface no lasting effect, which could retard the reaction after having oxygen evacuated. The very presence of oxygen in the decomposition reaction of ammonia does exert a considerable retarding effect. Fig. 6 illustrates the rate of a reaction in comparison with one, to which 28 mm Hg oxygen was added. As it is shown, in presence of oxygen the reaction hardly sets in and becomes only later appreciable.

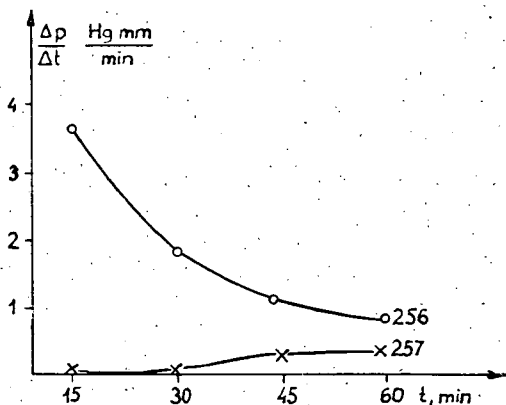


Fig. 6

References

- [1] Hinshelwood, C. N., R. E. Burk: *J. Chem. Soc.* **127**, 1105 (1925).
- [2] Bodenstein, M., F. Kranendieck: *Nernstfestschrift* (Halle a. S., 1912), p. 99.
- [3] Christiansen, J. A., Knuth Eggert: *Kong. Dansk. Vidensk. Selsk., Mat.-fysiske Medd.* **13**, Nr. 12—18. S.-Ref. Zblatt. **I**, 1172 (1936).
- [4] Schwab, G. M., H. S. Taylor, R. Spence: *Catalysis from the Standpoint of Chemical Kinetics* (D. van Nostrand, New York, 1937), p. 223.
- [5] Schwab, G. M., H. S. Taylor, R. Spence: *Catalysis from the Standpoint of Chemical Kinetics* (D. van Nostrand, New York, 1937), p. 254.

ON THE NON-CATALYTIC OXIDATION OF AMMONIA

By M. ÖRDÖGH and Z. G. SZABÓ

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

(Received September 10, 1957)

The homogeneous non-catalytical oxidation of ammonia has been investigated in quartz reaction vessel. The course of the experiments was followed by analysis.

In reaction mixtures containing great amount of ammonia the reaction proceeds slower, than in the presence of small quantity of ammonia and of much oxygen; the rate of the reaction shows between 40—50% ammonia content a sharp spring.

The pressure curve of the process has been calculated. The decomposition of the ammonia molecule on the wall was assumed to be the first step of the oxidation as the activation energy of any other elementary reaction between the ammonia and oxygen molecules is so much greater that in the presence of a wall such a homogeneous elementary process cannot take place. The products formed in the heterogeneous decomposition of the ammonia — hydrogen gas and other radicals — drive the reaction to easier steps.

According to earlier experiments ammonia cannot be ignited in the air. If great quantity of ammonia flows from a suitable long tube, although it may be inflamed, its flame is of weak light and readily expires. It burns in oxygen atmosphere with a yellow flame. A quietly burning inverted flame of yellow-green colour can be got, if an oxygen inlet glass tube with upwards bended end is inserted in a bulb filled with ammonia and the oxygen flow ignited [1].

The literature is widely extensive with respect to the catalytic oxidation of ammonia but the homogeneous oxidation of ammonia has, indeed, received much less attention in the research work. There are only quite recently publications of H. WISE, M. F. FRECH [2], E. R. STEPHENS and R. N. PEASE [3], as well as of J. VERWIMP and A. van TIGGELEN [4] dealing with this problem.

Studying the slow non-catalytic reaction between ammonia and oxygen STEPHENS and PEASE have found that the amount of the reacted substance rapidly increases with decreasing initial concentration of the ammonia. Consequently, there are reasons to assume that ammonia itself acts as inhibitor in its own oxidation. With ammonia-rich mixtures the reaction velocity is approximately proportional to the product of the concentration of ammonia and oxygen, while in the case of ammonia-lean mixtures Eq.

$$\frac{dP}{dt} = k \frac{[O_2]^2}{1 + [NH_3]/[O_2]} \quad (1)$$

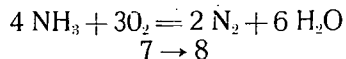
describes roughly the relation. On conducting the experiments in unpacked, as well as in vessels packed with quartz tubes, no considerable effect of the variation of the surface on the rate of reaction has been found. However, on

covering the surface either of the empty, or that of the packed vessel with potassium chloride they found that while the rate of the oxidation of the ammonia-rich mixtures does not change considerably the rate of those ammonia-lean, *i. e.*, the otherwise rapid reactions considerably decreased. According to the view of the authors, these conclusions must be, however, due to the great experimental difficulties, somewhat provisional.

According to H. WISE and M. F. FRECH the first step of the oxidation reaction of ammonia is the dehydrogenation of the ammonia molecule, which is followed by the oxidation of hydrogen thus formed. Correspondingly, they assume the presence of free hydrogen, as intermediary product.

Examining the same process J. VERWIMP and A. van TIGGELEN have found that between the slow and the rapid reaction a sharp transition exists depending on the ratio of ammonia/oxygen. The apparent activation energy of the reaction is 50 kcal, which agrees to that of the process taking place in the ternary mixture of ammonia-hydrogen-oxygen. Kinetic consideration of the results leads us again only to qualitative conclusions.

The examination of the homogeneous oxidation of ammonia by static methods involved much difficulties. The overall equation of the reaction is



This already shows the source of the main experimental difficulty, that from 7 volums gas becomes only 8 volums and assuming that the reaction will not be completed, there is only a small pressure change to expect. The difficulties are yet increased by the fact that 6 volums are water of the final 8 volums, the condensation of which could not be avoided. Neither the continuous decrease of the temperature of the capillary tube of the vessel has led to the rise in pressure expected, instead the lowering of that set in. Similarly could not made use of the heating of the capillaries outside.

For this very reason, the experiments were arranged as to attain the possible least condensation of water formed. In addition the data of the pressure measurements were completed with analysis.

Although at the examination of the oxidation reaction the composition of the reaction mixtures varied within a rather wide range (10% NH₃ + 90% O₂ — 90% NH₃ + 10% O₂), there have been only cases examined containing only 60, 50, 40, 30% NH₃, because with reaction mixtures containing 90, 80, 70% NH₃ and the corresponding oxygen, besides the oxidation also decomposition of ammonia takes place. Consequently, it interferes with the study. With cases containing 20 and 10% ammonia the reaction is extraordinary rapid, and due to the small amount introduced into the reaction also the pressure change is small, thus large experimental errors are to be expected. This error still occurs in the analysis. Accordingly we can account for the largest scale of conversion but at the same time — and this is important from the point of view of the analyses — for not very high rate of reaction in cases containing 60, 50, 40, 30% ammonia. Hence only latter cases were taken into consideration (Fig. 1).

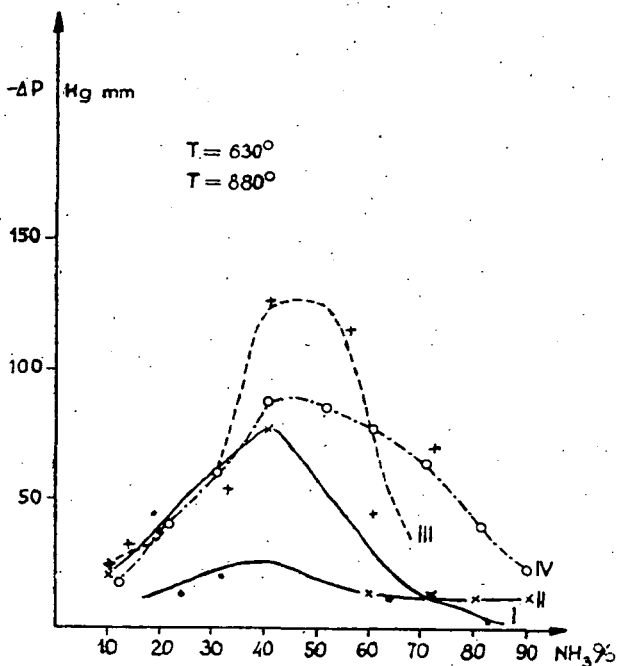


Fig. 1. $t = 60$ min. I: $P_0 = 130-140$ mm Hg (78-86), II: $P_0 = 350$ mm Hg (166-206), III: $P_0 = 400$ mm Hg (69-77) ||-III.: $T = 630^\circ\text{C}$. IV: $P_0 = 280$ mm Hg (38-47), $T = 880^\circ\text{C}$.

The experiments were carried out in the apparatus used also for examining the decomposition of ammonia, the vessel was made similarly of quartz, but it was provided with an outlet tube to which the analysing bulb with stop cock can be joined.

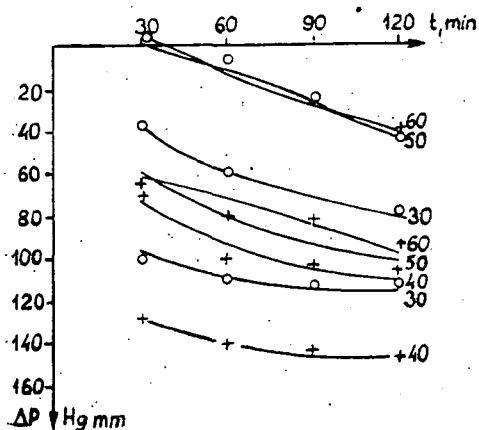


Fig. 2

The results obtained by following the pressure change led, as already mentioned, to rather much uncertainties. Let us consider now the agreement between the data obtained from the pressure change and from the analysis. The values of the pressure change were plotted at different points of time, further the amount of water formed was computed on the basis of the data of the titrations, and the theoretical pressure values were similarly plotted in the case if the total amount of water formed would condense.

Thus we arrived, within the limits of experimental errors — at parallels (Fig. 2) which indicate that the difference between the two amounts of water is constant.

This is a phenomenon striking enough, as with mixtures of different compositions the quantity of water formed varies within a wide range. Should the total amount of water formed really condense the pressure change would vary between 60—140 mm. The pressure change observed cannot thus be the result of the condensation of water formed in a great mol ratio, all the less, as with gradual decreasing of the temperature of the outlet capillary tube it was taken care of the possible retardation of the condensation of water. Accordingly, it must be assumed that the quartz surface, at the high temperatures of the experiments, is able to bind, in some way, a rather great amount of water.

This assumption could not, however, be evidenced by the oxidation experiments, thus in order to examine it, separate experiments were conducted. The vessel thoroughly evacuated about 900°C was connected through a stop cock with a bulb containing with twice distilled water. Some 20—30 mm water vapour was introduced into the vessel. After waiting a longer time, and closing the stop cock the bulb was weighed. The difference of the two measurements gave the quantity of water disappeared during the course of the experiment. Knowing the volume and temperature of the system the quantity of water could be calculated, which fills the vessel and joined capillaries in form of saturated vapour. This quantity of water was subtracted from the loss in weight but still remained a quantity more or less (in the first experiments 4—5 mg, further less and less, 1—2 mg) the disappearance of which could only be interpreted assuming that water can be found by quartz surface at such a high temperature. Quantitative conclusions could, however, not be drawn from the experiments, since our apparatus was not for such purposes built, thus we worked with rather large experimental errors. It should be noted that from 10—150 mm Hg ammonia and from about the same amount of oxygen introduced during the oxidation experiments, only as much water has been formed, as much disappeared during the course of the former experiments with water, also in the case if the reaction is brought to completion. Accordingly, under such conditions no exact data might be expected from the results of pressure measurements, it is more adequate to control the advancement of the reaction by analysis.

The initial total pressure of the experiments was 330—350 mm Hg, temperature 620 — 630°C . On determining the amount of ammonia left in the reaction mixture frozen in at 30', 60', 90' and 120' respectively, the results obtained are summarized in Table I.

Table I.

No.	Temperature °C	p_0 mm Hg	NH ₃ %	Remaining NH ₃ %	Consumed NH ₃ mm Hg	Time min.
165.	625	343,9	90,3	76,74	—	30
166.	630	336,5	89,6	75,40	—	60
167.	625	357,0	87,2	72,82	—	90
168.	625	354,7	85,6	72,37	—	120
169.	630	340,0	78,1	75,49	—	30
170.	625	340,3	78,2	73,27	—	60
171.	625	355,7	77,7	70,00	—	90
172.	625	336,4	80,3	71,84	—	120
173.	625	339,6	67,4	68,03	—	30
174.	625	332,6	71,5	72,23	—	60
177.	625	343,3	67,7	70,98	—	90
176.	625	333,1	71,1	65,08	—	120
178.	620	338,3	59,4	74,50	51,1	30
179.	625	343,7	57,4	68,13	63,4	60
180.	620	333,6	62,0	67,46	66,7	90
181.	625	331,2	60,5	62,61	75,3	120
182.	620	337,3	51,4	73,07	46,3	30
183.	630	349,5	50,3	62,83	65,9	60
184.	625	340,4	50,2	58,62	70,7	90
185.	625	345,2	46,3	50,11	79,7	120
189.	620	334,6	39,7	22,68	102,6	30
188.	630	337,8	38,8	14,03	112,8	60
191.	625	339,0	40,5	15,76	115,5	90
192.	625	344,8	39,9	14,27	117,8	120
193.	630	335,8	31,0	22,93	80,1	30
194.	625	319,7	33,6	18,59	87,4	60
195.	625	354,5	30,3	14,52	91,8	90
196.	620	347,6	30,1	14,29	89,6	120
197.	630	335,6	19,7	24,05	—	30
200.	630	344,6	20,4	17,69	—	60
206.	620	325,2	21,0	16,50	—	90
198.	620	352,7	19,7	16,89	—	120
216.	620	345,8	10,4	19,14	—	5
217.	620	347,5	9,8	15,42	—	10
218.	620	340,5	9,3	10,83	—	15

The data obtained were turned into mm Hg. With the aid of this it could be calculated what rise in pressure should have obtained in the case if water took part in the building up of total pressure, with a pressure corresponding to the temperature of the experiment ($\Delta p = \text{mm Hg ammonia decreased}/4$). Since the initial total pressure could not be equally chosen in some of the experiments, and at the same time, because of the small pressure changes relative small deviations may cause great errors, in the total pressure change and rate-curves calculated on the basis of titration, always reduced values (divided by initial total pressure) were plotted.

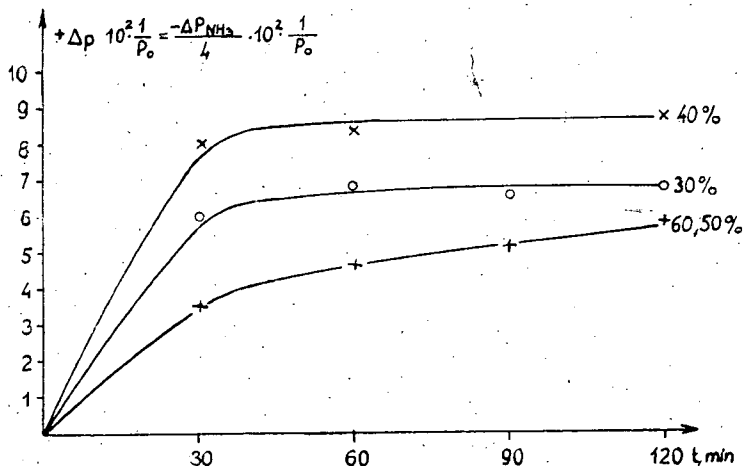


Fig. 3

In the cases dealing with 60 and 50 percent, as it is seen, the curves roughly cover each other. The greatest change observable was found in the case of the composition concerned, at 40 percent.

Fig. 4 represents the rate curves calculated on the basis of the above data, similarly in form of reduced values.

Fig. 5 illustrates the variation of the pressure of ammonia with time. As the curves show, the concentration of ammonia decreases most sharply in the first 30', thereafter only smoothly. The reaction runs most rapidly with the 30 per cent mixture. The character of our measurements permits only rough approximation for the order of reaction; the order for ammonia was found to be of second. It is supported by the mathematical treatment, too, carried out with curve p_{NH_3} , as a result of which the curves may be best represented by Eq.

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{1 + c p_{\text{NH}_3} t}, \quad (2)$$

where p_0 = initial pressure of ammonia, p_{NH_3} = actual pressure of ammonia at the time t , c = constant. This equation is the substance formula of a second order reaction. From this equation was determined the value of c for the mixtures of different percentages and for four experimental points (30', 60',

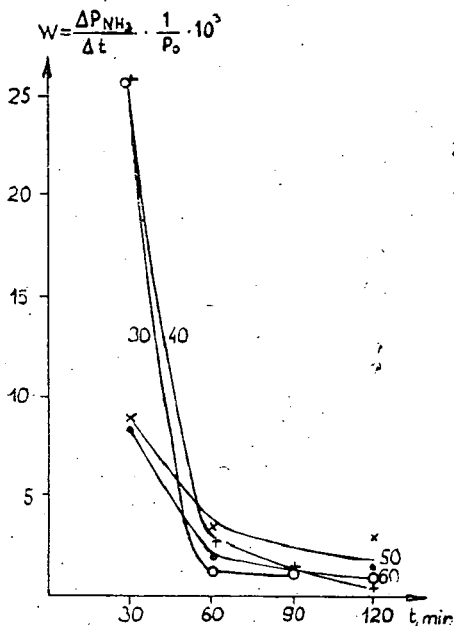


Fig. 4

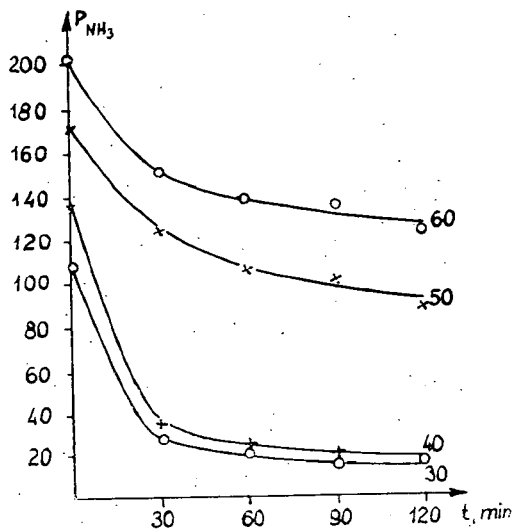


Fig. 5

90', 120'). The average values of c obtained for the 4 points of time were applied in each experiment to determine the most proper values of c . This was carried out by the method of the least squares. Following tables summarize the data obtained dealing with 60, 50, 40, 30 percent ammonia and the corresponding oxygen.

Column 3 of the tables contains the values of p_i calculated by applying the values of c listed in column 6. Column 4 contains the values of c calculated on the basis of Eq. (2), and column 5 the mean values of them, column 6 those calculated by the method of the least squares.

Table II.

Time	$c \cdot 10^5$			P_{NH_3}	
	On basis of Eq. (2)	Mean	Calculated	Found	Calculated
30'	5,6			150,2	168,7
60'	3,8	3,6	3,2	137,9	145,1
90'	2,7			134,6	127,4
120'	2,4			126,0	113,5

60% NH₃

Table III.

Time	$c \cdot 10^5$			p_{NH_3}	
	On basis of Eq. (2)	Mean	Calculated	Found	Calculated
30'	7,3			123,7	134,3
60'	6,2	5,6	5,2	104,1	111,0
90'	4,7			99,3	94,6
120'	4,3			90,3	82,5

Table IV.

Time	$c \cdot 10^4$			p_{NH_3}	
	On basis of Eq. (2)	Mean	Calculated	Found	Calculated
30'	7,9			32,0	37,97
60'	6,4	5,9	6,3	21,8	26,45
90'	4,9			19,1	15,59
120'	4,3			16,8	12,03

Table V.

Time	$c \cdot 10^4$			p_{NH_3}	
	On basis of Eq. (2)	Mean	Calculated	Found	Calculated
30'	9,8			25,7	29,63
60'	7,4	8,0	8,1	18,4	17,23
90'	6,8			14,0	12,14
120'					9,38

The data of the tables show that the agreement between the calculated and the empirical values of p_i is, with mixtures containing 40 and 30 per cent of ammonia, better than with those containing 60 and 50 per cent. It should be noted that in the case of 30% only the calculated value of p_i was taken at 120', being the empirical value obviously incorrect. Thus on calculating c , here only three points were taken into account, while the fourth p_{NH_3} based on the foregoing examples, was calculated theoretically. The variation of c with the composition can be seen in the following Table.

The values of c may be, as it is shown, sharply divided, in two parts; the first contains mixtures of 50 and 60 per cent ammonia, while to the other belong those of 40 and 30 per cent. It is another striking observation that, as shown by the curves of Fig. 4, the reaction rate sharply breaks between the composition of 40 and 50 per cent. The rate increases to a great extent.

Table VI.

NH ₃ %	$c \cdot 10^4$
60	0,32
50	0,52
40	6,3
30	8,1

With mixtures of 30 per cent, the rate is still greater but relating to that of 40% does not increase considerably. In the case of mixtures containing 10, 20 and to a certain extent 30 per cent ammonia the reaction runs so rapid that already after 5' reaction time a rather small amount of ammonia is left which does not differ much from that remaining after 30'. Here one must account for rather large experimental errors being the least amount of ammonia to be determined 0,2—0,3 mg only. Consequently, in the case of such a small concentration of ammonia the determination of the initial rates is, with our measuring methods, not possible. It might be assumed that with different compositions, two kinds of mechanism should be taken into account, which would result in such a great change of rate. However, the fact that although the rates are rather different and the values of c are also separated in two parts, but the equation of the pressure curve holds in both cases,

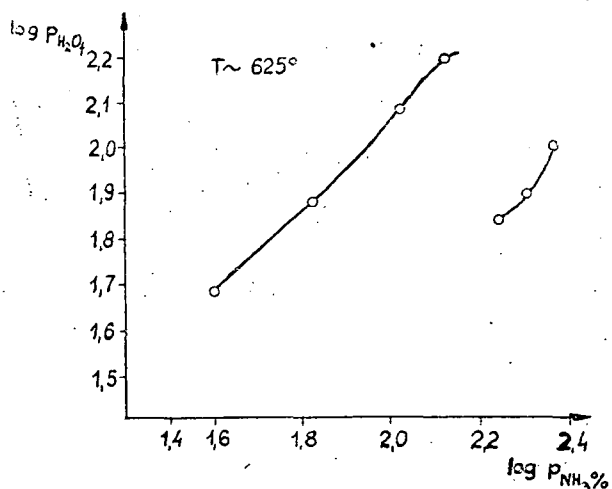


Fig. 6

renders likely the assumption that in spite of the great differences these are only in degree. The observation of J. VERWIMP and A. van TIGGELEN [4] too, who examining the same reaction at different temperature and under different experimental conditions, although similarly found the break in rate with about 50 per cent ammonia content, the activation energy of the reaction was in all of the cases 49 500 cal. Corresponding to Fig. 6 of their publication the logarithm of the formed amount of water was plotted, under our experimental conditions, against the logarithm of the initial pressure of ammonia (Fig. 6). Though our experiments were carried out at a temperature higher by 100° we obtained a curve of rather similar shape. The exact composition, where the rate changes, was not determined, it was only observed that the change takes place somewhere between 40 and 50 per cent content of ammonia.

STEPHENS and PEASE give account in their paper [3] dealing with the oxidation of ammonia on the experiment, in which they observed that the increase of the surface of the vessel (packed with quartz fragments) did not influence the rate of the reaction. On the contrary, the covering of the surface of the vessel either packed or unpacked, with potassium chloride, with mixtures containing a small amount of ammonia, consequently, where the reaction would proceed most rapidly, the rate considerably decreased. For its interpretation it was assumed that the reaction starts on the walls and the chain breaks down at the same place.

In this relation we carried out experiments, and observed that no reaction takes place in a new reaction vessel fully heated out. In order to justify this observation the evacuated reaction vessel was kept at 1000° for three days, then introduced a mixture of ammonia-oxygen (1:1). No reaction took place. On reproducing the reaction already a slight pressure change (2—3 mm Hg) could be observed. On the occasion of the third filling the reaction run usually. These experiments are in agreement with those of F. BERNREUTHER and M. BODENSTEIN [5] carried out in order to study the formation of hydrochloric acid. These authors attributed the phenomenon to the complete lack of adsorbed substance on the carefully heated and evacuated surface. Thus the lack of reaction at the first admission of hydrogen both and chlorine made waterfree at very low temperature is owing to the annihilation of the chlorine atom formed — the active centres — on the walls. On the course of further experiments, however, as the hydrochloric acid end product, which is adsorbed more readily than the chlorine atom, saturated more and more the walls, so decreased the possibility of the recombination of the chlorine atoms on the walls, the reaction rate continuously increased up to the fourth experiment, which led to explosion.

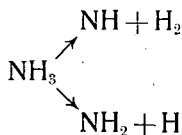
Based on the similarity, also from our experiments it could be concluded that the active centres of the reaction break down on the clean water-free walls, therefore the reaction fails to set in at the first admission. Further on, however, the adsorption of the end products — first of all that of water — decreases the rate of recombination of the active centres, thus the reaction sets in with a continuously increasing rate. This seems, however, to contradict the mentioned conclusions of STEPHENS and PEASE. The contradiction perhaps might be solved assuming that the active centres formerly formed in one of the steps of the reaction (presumably OH and O) collide with the NH₂ and

NH radicals, respectively, with ammonia on the walls, while other intermediates (presumably OH and O again) break down on the walls. Consequently, the walls play, during the course of the reaction, a very important and varying role.

Based on our experiments carried out in order to study the non catalytic oxidation of ammonia the following establishments could be made.

The activation energy of any elementary process between ammonia and oxygen molecule is so great that no elementary reaction of such a nature can be set in presence of the wall, since the products deriving from the decomposition of ammonia on the wall — hydrogen gas and other radicals — offer to the reaction easier ways to develop.

The two possible forms of the primary acts are:



the first one of which is more likely rendering possible to understand why some authors have found in the system hydrogen too. Presumably also $\text{NH} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{OH}$, and parallel with it, due to the high temperature of the reaction, runs $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ too. The effect obtained through covering the surface with potassium chloride points to the presence of oxygen atoms.

Consequently, the above establishments mean certain limits from the point of view of the rôle of the oxygen molecule in the primary acts and of the extent of activation energies required, as well.

References

- [1] *Gmelins: Handbuch der anorganischen Chemie*, Volume N (Verlag Chemie G. M. B. H., Berlin), p. 643.
- [2] *Wise, H., M. F. Frech: J. Chem. Phys.* **21**, 948 (1953).
- [3] *Stephens, E. R., R. N. Pease: J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1188 (1950); **74**, 3480 (1952).
- [4] *Verwimp, J., A. van Tiggelen: Bull. Soc. Chim. Belges* **62**, 205 (1953).
- [5] *Bernreuther, F., M. Bodenstein: S. B. preuss. Akad. Wiss., physik.-math. Kl.* **VI**, 333 (1933).

ON THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF BORON

By M. T. BECK

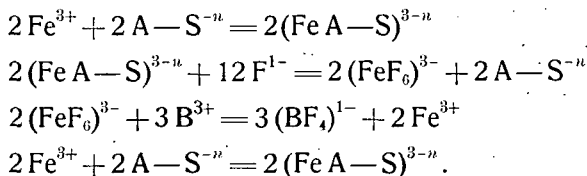
Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

(Received September 10, 1957)

It has been established that the method suggested by MONNIER, RUSCONI and WENGER cannot lead to reliable results. Namely, the boron content of the solution is only in part responsible for the changes of extinction and they are strongly influenced by the buffercapacity of the sample.

The pH of the medium has a very important role in analytical procedures based on complex formation. On the basis of our former work [1] we made the MONNIER, RUSCONI and WENGER's method for determination of boron [2] the subject of a critical examination.

The principle of this method is that the ferric-sulphosalicylic acid complex is partially decolorized by fluoride ion and the increasing of absorbancy due to the effect of borax solution is measured:



The authors mentioned in their paper that "the colour is a function of the pH value, and it is necessary therefore, to work to a definite hydrogen ion concentration. With this object in view we have added phenolphthalein to the borax solutions, followed by hydrochloric acid, 2N, until the indicator is just decolorized." However, it is evident that this procedure cannot eliminate the change of pH during the determination, because the pH of ferric-sulphosalicylic acid prepared according to the instruction is 1,67.

Consequently, it follows that the change of absorbancy can not be attributed to the effect of the boron alone, but the boron and the change of pH are jointly responsible for it.

The effect of pH and concentration of boron on the absorbancy of ferric-sulphosalicylic acid-NaF system was studied. The colorimetric measurements were carried out with Pulfrich photometer, for the pH determinations Radiometer PHM Type 22 instrument was used. First of all we took down — following the authors' instructions — the calibration curve, and the change of pH was determined simultaneously. As from the paper cited it is

not clear that the original calibration curve at what wavelength was taken down, the measurements were carried out with three filters: S_{42} , S_{47} and S_{50} . Table I contains the result of these experiments.

Table I

ml 0,2% borax	pH	Absorbancy		
		S_{42}	S_{47}	S_{50}
0	3,50	0,189	0,166	0,149
4	3,73	0,481	0,413	0,355
6	3,88	0,583	0,607	0,442
8	3,90	0,655	0,681	0,520

Further, we carried out analogous experiments for studying the effect of pH. In these experiments instead of 0,2 per cent borax solution 0,2 per cent NaHCO_3 solution was applied the pH of which was equal to that of the borax solution. The data are summarized in Table II.

Table II

ml 0,2% NaHCO_3	pH	Absorbancy		
		S_{42}	S_{47}	S_{50}
0	3,50	0,189	0,166	0,149
3	4,00	0,312	0,335	0,241
5	4,78	0,981	1,180	0,780
8	5,89	2,950	2,950	2,340

Comparing the data of the tables it is evident that the boron determination according to MONNIER, RUSCONI and WENGER's method cannot give reliable results because for the change of absorbancy observed the boron content of the solution is partly responsible, and these are significantly influenced by the pH of the final solution which is determined by the buffer capacity of the solution examined. An other inconvenient problem, discernible from the data of tables, under the above conditions the indicator properties of ferric-sulphosalicylic acid complex has to be taken in consideration as well.

Experiments were carried out at constant pH, however, the changes of absorbancy observed were so slight that an advantageous method on the basis of principle suggested by the authors is not to be expected.

References

- [1] Szabó, Z. G., M. T. Beck: *Anal. Chem.* **25**, 103 (1953).
 [2] Monnier, D., Y. Rusconi, P. Wenger: *Anal. Chim. Acta* **1**, 13 (1947).

ON THE DETERMINATION OF TRIETHYLENETETRAMINE

By S. GÖRÖG and M. T. BECK

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

(Received September 10, 1957)

Methods are described for the determination of triethylenetetramine (TETA) by spectrophotometric way and by colorimetric titration based on formation its coloured cupric complex.

The reaction between TETA and KMnO_4 has been studied, and a method described for the determination of the change of amount of TETA in oxidation reaction.

Introduction

Recently, we studied the catalytic effect of ferrictriethylenetetramine complex. Namely, this complex is an extremely effective catalyst of the decomposition reaction of H_2O_2 [1].

It was observed that during the reaction the catalytic activity of the complex rapidly decreased [2]. We supposed that the reason of the decreasing of the catalytic activity is the oxidation of TETA by hydrogen peroxide. This process takes place simultaneously with the decomposition reaction. Consequently, it was necessary to determine the change in the concentration of TETA and to demonstrate the variation in its oxidation state during the decomposition reaction.

The pH-metric titration of TETA generally applied for the determination of polyethylene-polyamines was not suitable for our purposes, because the concentration of TETA in our experiments was 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l only, and at such a low concentration the titration curves are inconvenient for further consideration.

We have attempted to develop a method for the determination of TETA based on the formation of its cupric complex.

Experimental

Reagents. Eastman Kodak TETA technical quality was distilled over sodium at reduced pressure. All other reagents used were c. p. grade.

Instruments. The spectrophotometric measurements were carried out with Beckman B spectrophotometer; for the colorimetric titrations Pulfrich photometer was applied.

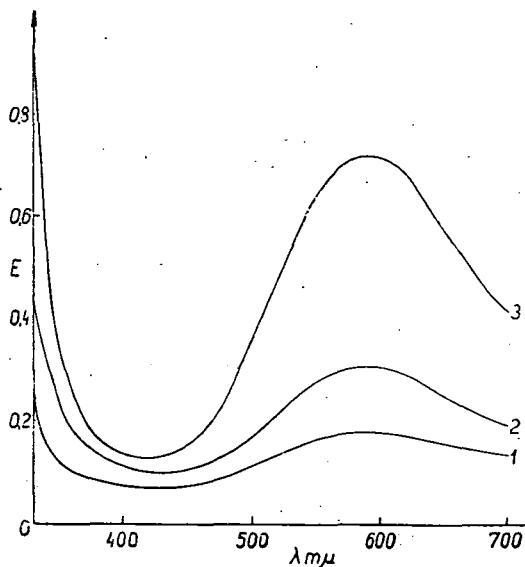


Fig. 1. The spectra of solutions of Cu(II)-TETA complex.

$$\begin{aligned}
 [\text{CuSO}_4] &= 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\
 [\text{TETA}] &= 1.) 10^{-3} \text{ mol/l} \\
 &2.) 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\
 &3.) 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}
 \end{aligned}$$

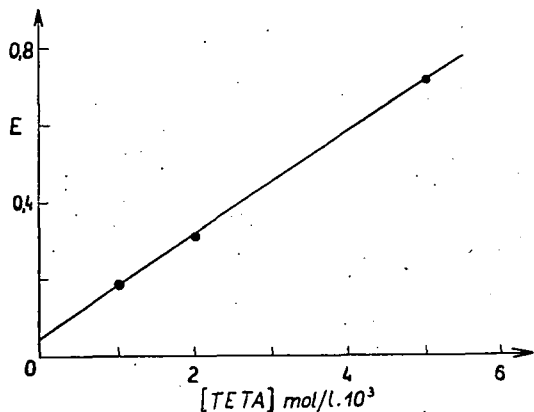


Fig. 2. The validity of the BEER'S law.

$$\begin{aligned}
 [\text{CuSO}_4] &= 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\
 \lambda &= 590 \text{ m}\mu
 \end{aligned}$$

Results and Discussion

The cupric ion forms a very stable ($pK = 20,1$), intensively blue coloured complex with TETA, in which the ratio of Cu and TETA is 1:1 [3]. On the Fig. 1 the spectra of solutions are depicted in which the concentration of cupric ion is constant and the amount of TETA is varied.

The absorbancy as a function of concentration of TETA is shown graphically in Fig. 2. The obeying of BEER'S law is evident, consequently the TETA can be determined colorimetrically.

Another possibility for the determination is the colorimetric titration of TETA by standard cupric sulphate solution. During the titration the absorbancy of the solution increases to the equivalent point. After the equivalent point the absorbancy remains constant, as the own colour of the cupric ion is negligible compared with the intensive colour of the complex.

In these experiments the stock solution of TETA was introduced to a cuvette. On the cuvette there was a mark at 100 ml. To the solution distilled water was added to 100 ml, and then was titrated with 0,01 mol/l CuSO_4 solution.

After the addition of each portions of titrant the absorbancy was measured with Pulfrich photometer using filter S-57.

It is necessary to correct the values of absorbancy measured owing to the dilution of solution during the titration. For that

purpose the values of absorbancy data were multiplied by a factor $\frac{100+x}{100}$ where x is the volume of titrant added.

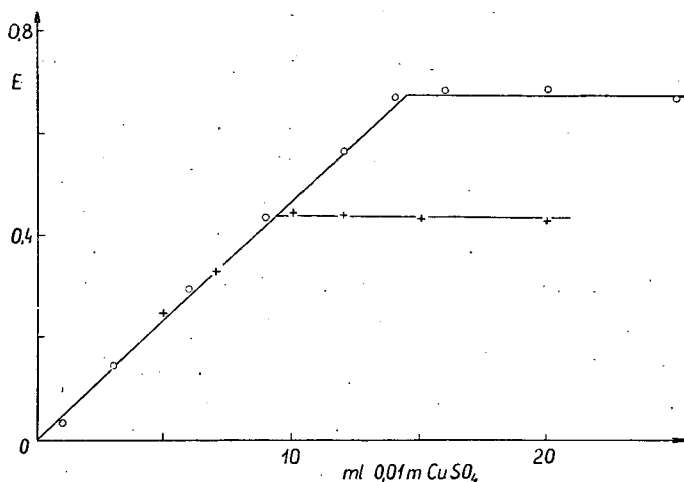


Fig. 3. Colorimetric titration of TETA (Filter: S-57)

Fig. 3 shows that the titration curves are very suitable for the determination of equivalent point. The maximum error is 2–3%. The lower limit of the determination is $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l TETA.

In order to follow the change of concentration of TETA during the decomposition reaction some experiments were carried out by the above spectrophotometric method. The composition of reaction mixture was:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}_2] &\approx 10^{-1} \text{ mol/l} \\ [\text{TETA}] &= 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \\ [\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] &= 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \\ \text{pH} &= 10,0. \end{aligned}$$

5 ml portions of this solution were pipetted in 0, 10, 30 minutes of the reaction and then introduced to a 50 ml measuring flask, containing 25 ml 0,01 molar CuSO_4 solution. Then the flask was filled up to the mark with water. The absorbancy of these solutions were determined between the wavelength 330–620 $\text{m}\mu$. The change was observable but not considerable. The reason of the absence of an essential change of the spectra is that the number of primer amine groups — according to the VAN SLYKE determination — did not decrease during the reaction¹. From the above experiments we cannot get quantitative data for the oxidation of TETA during the reaction.

In order to obtain quantitative data for the extent of oxidation of TETA, we studied the possibility of permanganometric determination. Reaction between the TETA and KMnO_4 in sulphuric acid medium is very slow. The time of complete reaction is 10–12 hours. During the reaction formation of

¹ The authors wish to express their gratitude to Mrs. É. FODOR for the VAN SLYKE determination.

MnO₂ precipitate was observed, Mn(II) can catalyse the reaction. In the presence of 2 ml 0,1 mol/l MnSO₄ in 60 ml volume the reaction takes place 3—4 hours. Firstly, we studied the permanganate consumption of different amounts of TETA. In these experiments fixed amounts of 4 N H₂SO₄ (20 ml), and 0,2 N KMnO₄ (20 ml) were mixed with varying amounts of TETA (up to 5 ml 0,005 M). Let stand it for about 12 hours KJ was added, then the J₂ was titrated by 0,2 N thiosulphate solution.

Fig. 4 shows that the amounts of KMnO₄ consumed are proportional to the TETA concentration. According to numerous experiments, under the above conditions one mole of TETA consumes 35 ± 1 equivalence of KMnO₄.

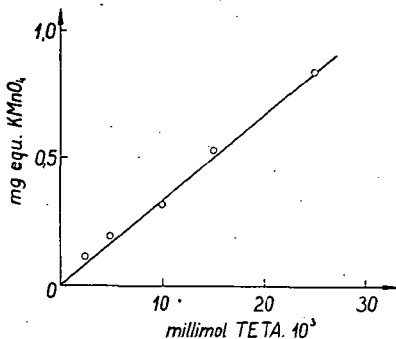


Fig. 4. The KMnO₄ consumption of TETA

In the following experiments a reaction mixture was composed:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{O}_2] &\approx 10^{-1} \text{ mol/l} \\
 [\text{TETA}] &= 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \\
 [\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] &= \text{a) } 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}^2 \\
 &\quad \text{b) } 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \\
 &\quad \text{c) } 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \\
 \text{pH} &= 10,0.
 \end{aligned}$$

From time to time 5 ml portions of this solution were taken and the KMnO₄ consumptions were determined by the above method. Before the addition of measured amounts of KMnO₄ the excess of H₂O₂ was decomposed by dilute KMnO₄ solution. The permanganate consumption of portions decreases gradually. The difference between the original (35) and actual values (Δ) is characteristic of the extent of oxidation of TETA by the H₂O₂ in the decomposition reaction. The values of Δ as a function of time is graphically shown in Fig. 5.

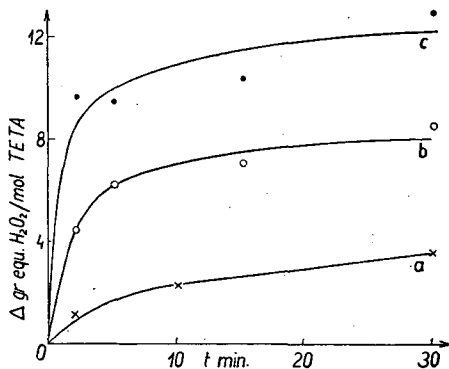


Fig. 5. The oxidation of TETA by H₂O₂ in the presence of different amounts of Fe(III)

With increasing concentration of Fe(III) the extent and velocity of oxidation of TETA increases, consequently the Fe(III)-TETA complex can catalyse both the decomposition of hydrogen peroxide and the oxidation of TETA by H₂O₂.

References

- [1] Wang, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 4715 (1955).
- [2] Beck, M. T., S. Görög: Magyar Kémiai Folyóirat (in press).
- [3] Jonassen, H. B., A. W. Meibohm: J. Phys. Chem. **55**, 726 (1950).

² Blank, as impurity of the other reagents.

ON THE EXTENSION OF THE CONCEPT OF THE FOUR STAGE MECHANISM. I. GENERAL CONSIDERATIONS

By P. HUHN and T. BÉRCES

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

(Received September 12, 1957)

The authors dealt with the application of the method of the four stage mechanism in such cases, in which the condition laid down in the existence of the rate controlling process in each of the starting, chain, branching and rupturing reaction categories is not fulfilled. They suggest an idea, which seems to be applicable in the case of non-branching chain reactions, namely the postulate of the equality of the two reaction rates, with which the active radicals propagating the chain transform themselves in each other.

They illustrate how the idea can be explained regarding the thermal decomposition of the sulphuric oxychloride to establish the system of rate equations based on the mechanism supported by previous investigations published in the literature.

In the kinetic characterization of complex chemical processes Z. G. SZABÓ [1]—[3] introduced a method with the four stage mechanism, which renders possible to bring into correlation the concentrations of the particles fundamentally important from the viewpoint of the proceeding of the reaction, *i. e.*, those of the reacting substance and the active radicals. The method characterizes the course of the process by means of two differential equations, which correlate the two differential quotients $\frac{dn}{dt}$ and $\frac{dc}{dt}$ of the concentrations of the active radicals and the reacting substance with the concentrations in question n and c in the following way:

$$\frac{dn}{dt} = k_1 c^\lambda + k_3 cn - k_4 n^\mu, \quad (1)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^\lambda + k_2 cn, \quad (2)$$

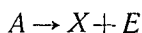
where the terms $k_1 c^\lambda$, $k_2 cn$, $k_3 cn$, $k_4 n^\mu$ on the right sides of the equations denote the rates of the starting, chain, branching and rupturing reactions respectively, λ , $\mu = 1, 2$ depending on whether the starting and rupturing reactions are of first or second order.

The condition of the characterizability of a process by equations of type (1) and (2) is the existence of a rate controlling process in each of the categories starting, chain, branching and rupturing reactions, which denotes the existence of a significantly slowest reaction among successive elementary

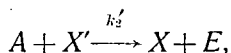
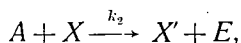
processes, and that of a remarkable fastest among the simultaneous ones. In case of fulfilment of this condition the explanation of the kinetics is considerably simplified by the possibility of the selection of one of the different types of active radicals as their representant, whose concentration's change can be regarded as expressing the change of the concentration of the active radicals in general.

If the condition introduced with the selectibility of the rate controlling processes is not fulfilled, there are some modifications to be made in treating the system of the rate equations of the mechanism, and in different ways, depending on whether the non-selectibility of the rate controlling process takes place in a category of successive reactions or in that of simultaneous ones. The modification denotes the extension of the scheme and to carry it out on the basis of the experiences available at present there are no general methods, it can occur in any case under taking into account the mechanism of the process. *E.g.*, investigating the decomposition of ozon catalysed by chlorine [4], where two elementary reactions of commensurable rate took place among simultaneous rupturing reactions, the extension was possible by representing the rupturing reaction category by two rate components in such a way that the type of the system of the rate equations remained unchanged, *i.e.*, suitable to treat it in the same manner as the original system of differential equations of the four stage mechanism.

Recently the kinetic investigations in the Institute for Inorganic and Analytical Chemistry of the University, Szeged, in the study of the thermal decomposition of the sulphuric oxychloride [4] led to results, the interpretation of which showed the presence of reactions of commensurable rate in both successive and simultaneous reaction categories. The discussion of the kinetics in the case of such a reaction seems to require in the first consideration the completion of the system of the rate equation with a further differential equation. With the aim of illustrating the relations it should be taken into account the scheme expressing the proceeding of the chain by the alternation of the reactions of two different radicals, *i.e.*, in which the starting reaction



is followed by both alternating elementary reactions of the chain



the rates of which are commensurable (X and X' denote the active radicals, E end product molecules, A the initial substance). In this case the faster reaction of the chain do not involve the immediate regeneration of the radicals propagating the slower chain step, consequently the total concentration of the active radicals can not be substituted by the concentration of the active radicals playing role in the slower step of the chain. Thus for basis that feature of the distribution is to be taken that the concentrations of the different types of the active radicals are commensurable, which requires to take into account both the concentration changes of the two active radicals and to

treat the course of the reaction by means of a system of three differential equations

$$-\frac{dc}{dt} = P_1(c, n_1, n_2), \quad (3)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = P_2(c, n_1, n_2), \quad (4)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = P_3(c, n_1, n_2), \quad (5)$$

where n_1 and n_2 denotes the concentrations of the active radicals X and X' respectively, P_1, P_2, P_3 are polinomials composed of simple expressions at most of third order of their variables.

Fulfilling certain conditions, however, the possibility of a treatment according to an analogous system of rate equations as that of the four stage mechanism (1)—(2) may be given, even in the case of this commensurability of the alternating chain reactions. Thus for example in the case of non-branching chains a simple connexion can be established between the concentrations of the two types of active radicals, when the chain length is sufficiently large. The ground of this connexion is the assumption that one of the active radicals exerts in the chain the same conversion as the other, the formulation of which $k_2cn_1 = k'_2cn_2$ gives simply $n_1 : n_2 = k'_2 : k_2$. Hence, denoting by n the total concentration of the active radicals, one gets according to a simple calculation

$$n_1 = \frac{k'_2}{k_2 + k'_2} n \quad \text{and} \quad n_2 = \frac{k_2}{k_2 + k'_2} n. \quad (6)$$

The substitution of these expressions allows the reduction of equations (4) and (5) to a single equation

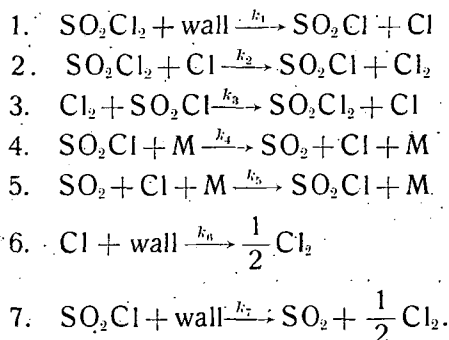
$$\frac{dn}{dt} = \frac{d(n_1 + n_2)}{dt} = P_2(c, n) + P_3(c, n), \quad (7)$$

where $P_2(c, n)$ and $P_3(c, n)$ denote the polinomials arising from the P_2 and P_3 of equations (4) and (5) by the substitutions (6).

The above consideration can not be regarded of course as the solution of the question in general, since the very variable feature of the chemical processes may lead in many other ways to the necessity of a similar extension. In spite of this variability the content of the idea expressed in the equation $k_2cn_1 = k'_2cn_2$ — by its suitable reevaluation — may be applied under more general conditions of non-branching chain reactions for carrying out the extension of the scheme. The essential content of the above equality is namely not only the agreement of the contributions of the two types of active radicals in the conversion, but the fact too that within the chain there is no generation of radicals. (In fact, k_2cn_1 is the rate of the transformation $X \rightarrow X'$, k'_2cn_2 that of the regeneration $X' \rightarrow X$.) In this formulation the application of the idea can be tried in general in the treating of non-branching chain reactions in order to reduce the system of the rate equations corresponding to (3)—(5) in the manner treated above. From this trial such a

representation of the rate equations of the reaction is to be expected which though being not of the same type as the system (1)—(2) of the four stage mechanism, at any rate has the property of characterizing the change of the concentrations of the active radicals by only one variable.

Further it will be explained, how the application of the above idea in the formulation of the rate equations of the thermal decomposition of sulphuric oxychloride succeeded. This process is according to the previous investigations of Z. G. SZABÓ and T. BÉRCES [5] a fairly complicated non-branching chain reaction, the mechanism of which can be assumed based on the statements of the mentioned publication with the following elementary reactions:



Taking these elementary steps into account the condition explained above can be applied regarding the rates of reactions 2., 3., 4. and 5. and can be formulated as follows:

$$k_2[\text{SO}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}] + k_5[\text{SO}_2][\text{Cl}][\text{M}] = k_3[\text{Cl}_2][\text{SO}_2\text{Cl}] + k_4[\text{SO}_2\text{Cl}][\text{M}] \quad (8)$$

Denoting $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = c$, $[\text{Cl}] = n_1$, $[\text{SO}_2\text{Cl}] = n_2$, $n_1 + n_2 = n$ it is easily seen that

$$n_1 = \frac{k_3[\text{Cl}_2] + k_4[\text{M}]}{\{k_3[\text{Cl}_2] + k_4[\text{M}]\} + \{k_2c + k_5[\text{SO}_2][\text{M}]\}} n \quad (9)$$

and

$$n_2 = \frac{k_2c + k_5[\text{SO}_2][\text{M}]}{\{k_2[\text{Cl}_2] + k_4[\text{M}]\} + \{k_2c + k_5[\text{SO}_2][\text{M}]\}} n, \quad (10)$$

taking them into account the original system

$$-\frac{dc}{dt} = k_1c + k_2cn_1 - k_3[\text{Cl}_2]n_2, \quad (11)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = k_1c - k_6n_1, \quad (12)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_1c - k_7n_2 \quad (13)$$

of the rate equations of the process can be substituted by the following system of two differential equations:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_2c\{k_3[Cl_2] + k_4[M]\} - k_3[Cl_2]\{k_2c + k_5[SO_2][M]\}}{\{k_3[Cl_2] + k_4[M]\} + \{k_2c + k_5[SO_2][M]\}} n, \quad (14)$$

$$\frac{dn}{dt} = 2k_1c - \frac{k_6\{k_3[Cl_2] + k_4[M]\} + k_7\{k_2c + k_5[SO_2][M]\}}{\{k_3[Cl_2] + k_4[M]\} + \{k_2c + k_5[SO_2][M]\}} n. \quad (15)$$

(In the equation regarding to c the negligibility of k_1c is a consequence of the great chain length, which is shown by the fact that the initial rate of the reaction is so low as not to measure.)

This system of the rate equations is of the type discussed in the previous considerations, since having expressed the concentrations $[Cl_2]$, $[SO_2]$ and $[M]$ by the concentration of the sulphuric oxychloride it will contain only two variables, the time-dependence of which can be derived by the integration of the system according to the initial conditions $c_{t=0} = c_0$ and $n_{t=0} = 0$. The system (14)–(15) of differential equations is also suitable to carry out the usual procedures, which are applicable in the treatment of the system (1)–(2) of the four stage mechanism. Especially, it can be integrated by numerical methods, and this numerical integrations can be repeated varying its rate constants as parameters as long as the curves $c = c(t)$ and

$-\frac{dc}{dt} = w = w(t)$ of the integration agree with the analogous ones of the experiments.

The conception explained above can be applied in the case of other reactions too and offers the possibility to simplify their rate equations' system to an identical or similar type, as it is in the original conception of the four stage mechanism. Although the direction followed at the derivation of the rate equations is not identical with the selection method of the four stage mechanism, inasmuch as it tries to reduce the whole system of the rate equations to a simplified form, it contains still a significantly similar feature, namely the representation of the whole process only by two concentrations. At the same time all the methods are applicable in the numerical integration of the system which are developed up to the present in the kinetic investigations based on the four stage mechanism.

* * *

The authors wish to express their gratitude to Professor Z. G. SZABÓ, Fellow of the Hungarian Academy of Sciences, for his kind interest and suggestions.

References

- [1] Szabó, Z.: A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei 1, 11 (1952).
- [2] Szabó, Z. G.: Z. Elektrochemie 59, 1038 (1955).
- [3] Szabó, Z.: Magyar Kémiai Folyóirat 56, 109 (1950).
- [4] Huhn, P., F. Tüdös, Z. Szabó: A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei 5, 409 (1950).
- [5] Szabó, Z. G., T. Bérces: Z. phys. Chem. N. F. 12, 168 (1957).

ON THE EXTENSION OF THE CONCEPT OF THE FOUR STAGE MECHANISM. II. APPLICATION IN THE ANALYSIS OF AN EXPERIMENTAL KINETIC CURVE

By T. BÉRCES and P. HUHN

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

(Received September 12, 1957)

The authors carried out the kinetic analysis of an experiment group of the thermal decomposition of the sulphuric oxychloride. Having established the system of rate equations of the reaction the way is illustrated, in which the repeated integration of the rate equations with the variation of the rate constants as parameters leads to significant results; explaining on the one hand the kinetics of the process all along the whole reaction period, determining on the other hand the values of the rate constants in a very sharp splitting. By a number of calculated kinetic curves the way is presented in which the variation of the parameters leads to a better and better approach of experiments. The results are compared with the statements of the previous investigations, and the reason of discrepancies is discussed as well.

In the first part of the paper [1] the system of rate equations was stated, which expresses the kinetics of the thermal decomposition of the sulphuric oxychloride. Owing to the great chain length the contribution of the rupturing reactions in the formation of the end product molecules SO_2 and Cl_2 can be regarded negligible, thus equation (8) of the first part expresses the agreement of the rates $\frac{d(\text{SO}_2)}{dt}$ and $\frac{d(\text{Cl}_2)}{dt}$, consequently $(\text{SO}_2) = (\text{Cl}_2) = c_0 - c$ can be taken, where c_0 denotes the initial concentration of the sulphuric oxychloride, thus the system can be written in the following form:

$$\frac{dn}{dt} = 2k_1c - \frac{k_6\{k_3(c_0 - c) + k_4(2c_0 - c)\} + k_7\{k_2c + k_5(c_0 - c)(2c_0 - c)\}}{\{k_3(c_0 - c) + k_4(2c_0 - c)\} + \{k_2c + k_5(c_0 - c)(2c_0 - c)\}} n, \quad (1)$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_2c\{k_3(c_0 - c) + k_4(2c_0 - c)\} - k_5(c_0 - c)\{k_2c + k_5(c_0 - c)(2c_0 - c)\}}{\{k_3(c_0 - c) + k_4(2c_0 - c)\} + \{k_2c + k_5(c_0 - c)(2c_0 - c)\}} n. \quad (2)$$

To be able to integrate this system by means of numerical methods it is advisable to introduce a system of new variables by a suitable transformation, which renders uniform the range of their variation. According to the experiences of the first calculations in the procedure the transformation

$$\frac{c}{c_0} = x, \quad \frac{k_1 n}{c_0} = u \quad \text{and} \quad c_0 t = \tau$$

was found suitable (for units mol, lit and sec). Substituting these variables into equations (1) and (2) one gets:

$$\frac{du}{d\tau} = \frac{2k_1k_4}{c_0} x - \frac{\frac{k_6}{c_0} \left\{ \frac{k_3}{k_4} (1-x) + (2-x) \right\} + \frac{k_7}{c_0} \left\{ \frac{k_2}{k_4} x + \frac{k_5}{k_4} c_0 (1-x)(2-x) \right\}}{\left\{ \frac{k_3}{k_4} (1-x) + (2-x) \right\} + \left\{ \frac{k_2}{k_4} x + \frac{k_5}{k_4} c_0 (1-x)(2-x) \right\}} u, \quad (3)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\frac{k_2}{k_4} x \left\{ \frac{k_3}{k_4} (1-x) + (2-x) \right\} - \frac{k_3}{k_4} (1-x) \left\{ \frac{k_2}{k_4} x + \frac{k_5}{k_4} c_0 (1-x)(2-x) \right\}}{\left\{ \frac{k_3}{k_4} (1-x) + (2-x) \right\} + \left\{ \frac{k_2}{k_4} x + \frac{k_5}{k_4} c_0 (1-x)(2-x) \right\}} u. \quad (4)$$

For better arrangement in the sequence of the single calculations on machine, as well as to reduce their number, a further rearrangement of the system is advantageous, namely to write the system by separating the expression

$$\alpha = \frac{\frac{k_3}{k_4} (1-x) + (2-x)}{\left\{ \frac{k_3}{k_4} (1-x) + (2-x) \right\} + \left\{ \frac{k_2}{k_4} x + \frac{k_5}{k_4} c_0 (1-x)(2-x) \right\}},$$

or in a more suitable expanding in terms of $(1-x)$ (verified by the viewpoints of calculation technics)

$$\alpha = \frac{1 + \left(\frac{k_3}{k_4} + 1 \right) (1-x)}{\frac{k_5}{k_4} c_0 (1-x)^2 + \left(1 + \frac{k_3}{k_4} + \frac{k_5}{k_4} c_0 - \frac{k_2}{k_4} \right) (1-x) + \left(1 + \frac{k_2}{k_4} \right)}$$

in the following form:

$$\frac{du}{d\tau} = \frac{2k_1k_4}{c_0} x - \left\{ \frac{k_6}{c_0} \alpha + \frac{k_7}{c_0} (1-\alpha) \right\} u \equiv \frac{2k_1k_4}{c_0} x - \left\{ \frac{k_6 - k_7}{c_0} \alpha + \frac{k_7}{c_0} \right\} u, \quad (5)$$

$$-\frac{dx}{d\tau} = \left\{ \frac{k_2}{k_4} \alpha x - \frac{k_3}{k_4} (1-\alpha)(1-x) \right\} u. \quad (6)$$

This form of the system is very suitable to carry out its numerical integration at given values of its rate constants by the method of RUNGE and KUTTA.

For this purpose the range of the variation of the variable τ expressing the reaction's length of time (a value about 3) will be divided into parts, and the changes Δx and Δu of the variables $x = x(\tau)$ and $u = u(\tau)$ resp. along the single intervals $(\tau, \tau + \Delta\tau)$ of the distribution will be determined by

$$\Delta u = \frac{1}{6} (\Delta u_1 + 2\Delta u_2 + 2\Delta u_3 + \Delta u_4),$$

$$\Delta x = \frac{1}{6} (\Delta x_1 + 2\Delta x_2 + 2\Delta x_3 + \Delta x_4),$$

where the meaning of Δx_i and Δu_i ($i=1, 2, 3, 4$) — denoting the right sides of (5) and (6) for sake of simplicity by $f(x, u)$ and $g(x, u)$ resp. — is given by

$$\begin{aligned}\Delta u_1 &= f(x, u) \Delta \tau, & \Delta x_1 &= -g(x, u) \Delta \tau, \\ \Delta u_2 &= f\left(x + \frac{1}{2} \Delta x_1, u + \frac{1}{2} \Delta u_1\right) \Delta \tau, & \Delta x_2 &= -g\left(x + \frac{1}{2} \Delta x_1, u + \frac{1}{2} \Delta u_1\right) \Delta \tau, \\ \Delta u_3 &= f\left(x + \frac{1}{2} \Delta x_2, u + \frac{1}{2} \Delta u_2\right) \Delta \tau, & \Delta x_3 &= -g\left(x + \frac{1}{2} \Delta x_2, u + \frac{1}{2} \Delta u_2\right) \Delta \tau, \\ \Delta u_4 &= f(x + \Delta x_3, u + \Delta u_3) \Delta \tau, & \Delta x_4 &= -g(x + \Delta x_3, u + \Delta u_3) \Delta \tau.\end{aligned}$$

The beginning of the integration is determined by the initial condition $x_{t=0}=1$ and $u_{t=0}=0$, its continuation by the formulae above. Regarding the choice of the value of $\Delta \tau$ along the range $0 < \tau < 3$, i. e., regarding the density of the distribution there holds the rule that a distribution can be considered suitable, when the result of the approximative integration carried out by its means agrees with that yielded by an other distribution twice as fine — apart from an error negligible in comparison with that of the experiments.

The aim followed by the numerical integration of the system (5) and (6) is to bring into accordance the kinetics of the reaction with its mechanism mentioned in the first part of the paper. Due to the fact that the previous investigations of the reaction did not give all the values of the rate constants by means of the kinetic analysis of the reaction, as a matter of fact they were determined partly by thermodynamical considerations, it seemed suitable to base the following analysis of the process on the statements of the previous studies obtained from the kinetic analysis carried out by the application of the steady state method. As the kinetic analysis mentioned

resulted only in the determination of $\frac{2k_1 k_4}{k_7}$, $\frac{2k_1 k_3 k_5}{k_7 k_2}$, $\frac{k_3 k_6}{k_2 k_7}$, i. e., three complexa of the rate constants, there remained to determine the values of the other constants of the equations (5) and (6) the way connected with the numerical integration of the system of the rate equations varying its constant complexa as parameters, as long as the kinetic curves $x = x(\tau)$ and $-\frac{dx}{d\tau} = w = w(\tau)$

cover the analogous experimental ones. (As the expression $-\frac{dx}{d\tau}$ is proportional to $-\frac{dc}{dt}$ the rate of the reaction, it can be regarded as the reaction rate in a new system of units, thus for sake of simplicity the curve $w = w(\tau)$ will be called also as the rate curve of the process.)

In the following the variation method will be illustrated in comparison with the experiments carried out at the temperature 300° C and at the initial pressure 60 mm Hg ($c_0 = 1,6787 \cdot 10^{-3}$ mol/lit). Concerning the values of the constant complexa in question the previous investigations of Z. G. SZABÓ and T. BÉRCES [2] furnished the following data as results of the kinetic analysis (for units mol, lit and sec):

$$\frac{2k_1 k_4}{k_7} = 0,691, \quad \frac{2k_1 k_3 k_5}{k_7 k_2} = 174, \quad \frac{k_3 k_6}{k_2 k_7} = 0.20.$$

Besides these three data a further estimation is possible based on the initial slope of the curve $w = w(\tau)$ deducible from the equations (5) and (6) according to the initial conditions in the form

$$\left(\frac{d}{d\tau} \left(-\frac{dx}{d\tau} \right) \right)_{\tau=0} = \frac{2k_1 k_2 k_4}{c_0 (k_2 + k_4)} \quad (7)$$

The comparison with the experiments gives $\frac{2k_1 k_2 k_4}{(k_2 + k_4)c_0} = 4,6$. Based on these informations regarding the values of the rate constant — completed with some statements of BODENSTEIN, LAUNER and WINTER referring to the rate of the elementary reactions [3], [4] — the integration of the system has been begun with the following values:

$$\frac{2k_1 k_4}{c_0} = 4,8; \quad \frac{k_2}{k_4} = 9,2; \quad \frac{k_3}{k_4} = 1,5; \quad \frac{k_5}{k_4} c_0 = 2,8; \quad \frac{k_6}{c_0} = 2,4; \quad \frac{k_7}{c_0} = 3,5$$

and continued with such variations in the system of the parameters, which resulted in the covering of the experimental curve $w = w(\tau)$ by the corresponding calculated one up to the neighborhood of the rate maximum. This introducing section of the procedure is illustrated in Tables I and II and by Fig. 1.

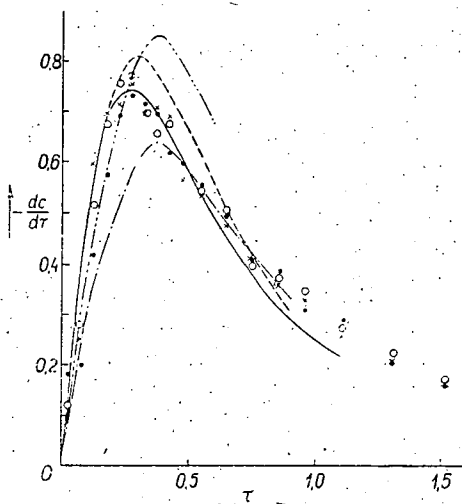


Fig. 1. Comparison of the empirical and calculated kinetic rate curves by plot of the data of Tables I and II.

Experimental data: \circ exp. 35. \times exp. 37. \bullet exp. 38.
Calculated curves: \cdots table II a) $- \cdot -$ table II b)
 — table II c) $- - -$ table II d)

Regarding the viewpoints of the first variations within the system of parameters the equation of SEMENOV [5] expressing the development of the chains

$$n = \frac{n_0}{g} (1 - e^{-gt}) \quad (8)$$

Table I.
 The empirical kinetic curves $x = x(\tau)$ and $w = w(\tau)$ of the experiments
 carried out at $T = 320^\circ \text{C}$ and at the initial pressure
 $p_0 = 60 \text{ mm Hg}$ ($c_0 = 1,6787 \cdot 10^{-3} \text{ mol/lit}$).

τ	exp. 35.		exp. 37.		exp. 38.	
	x	w	x	w	x	w
0,00	1,000		1,000		1,000	
0,05	0,995	0,119	—	—	0,992	0,179
0,10	0,982	0,278	0,986	0,252	0,982	0,199
0,15	0,956	0,516	0,943	0,596	0,961	0,417
0,20	0,922	0,675	0,908	0,695	0,932	0,576
0,25	0,884	0,755	0,872	0,715	0,897	0,695
0,30	0,845	0,774	0,834	0,755	0,860	0,731
0,35	0,810	0,695	0,799	0,695	0,834	0,715
0,40	0,777	0,655	0,763	0,708	0,799	0,695
0,45	0,743	0,675	0,728	0,682	0,768	0,616
0,50	0,710	—	0,701	0,566	0,738	0,596
0,60	0,655	0,546	0,646	0,536	0,682	0,556
0,70	0,604	0,506	0,598	0,477	0,632	0,496
0,80	0,564	0,397	0,557	0,407	0,591	0,407
0,91	0,526	0,377	0,521	0,357	0,552	0,387
1,01	0,491	0,348	0,488	0,328	0,521	0,308
1,21	0,436	0,273	0,436	0,258	0,463	0,288
1,41	0,391	0,223	0,395	0,204	0,422	0,204
1,61	0,357	0,169	0,362	0,164	0,389	0,164
1,81	—	—	—	—	0,358	0,154
1,91	0,320	0,122	0,328	0,113	—	—
2,01	—	—	—	—	0,334	0,119
2,32	0,280	0,099	0,293	0,088	—	—
2,42	—	—	—	—	0,308	0,060
2,72	—	—	0,274	0,048	—	—
2,82	0,278	0,079	—	—	—	—

Table II

The results of the numerical integration carried out at the values of the constant complexa below:

	$\frac{2k_1k_4}{c_0}$	$\frac{k_5}{k_4}$	$\frac{k_3}{k_4}$	$\frac{k_5}{k_4} c_0$	$\frac{k_6}{c_0}$	$\frac{k_7}{c_0}$
a)	6,0	9,2	1,8	2,8	3,2	4,8
b)	6,0	2,5	0,4	2,8	3,2	4,8
c)	10,0	3,0	0,46	2,8	5,3	8,0
d)	9,0	3,0	0,46	2,8	4,0	6,0

(The values of w given in the spaces between the rows of the concentration data denote the average rate of the change of x in the corresponding intervals.)

τ	a)		b)		c)		d)	
	x	w	x	w	x	w	x	w
0,0	1,0000		1,0000		1,0000		1,0000	
0,1		0,4062		0,3207	0,9703	0,2966	0,9719	0,2810
0,2	0,9188		0,9359		0,9065	0,6385	0,9072	0,6475
0,3		0,8021		0,6061	0,8326	0,7389	0,8282	0,7897
0,4	0,7584		0,8147		0,7614	0,7121	0,7496	0,7864
0,5		0,7664		0,5798	0,6982	0,6321	0,6789	0,7071
0,6	0,6051		0,6987		0,6442	0,5398	0,6187	0,6024
0,7				0,4559	0,5987	0,4555		0,4562
0,8			0,6075		0,5604	0,3831	0,5275	
0,9				0,3382	0,5281	0,3234		0,3105
1,0			0,5399		0,5006	0,2751	0,4655	
1,1								0,2176
1,2							0,4220	

presents a very applicable basis (where n_0 is the rate of the creation of the active radicals, g the rate constant of their rupturing reaction regarded as monomolecular). Although in the case studied now the equation (5) expressing the development of the chain differs significantly from that of SEMENOV

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - gn \quad (9)$$

involving (8), some comparison is still possible, which enables us to designate the right direction of the variation within the set of the constants $\frac{2k_1k_4}{c_0}$, $\frac{k_6}{c_0}$ and $\frac{k_7}{c_0}$. The basis of this comparison is the correspondence of the

expressions $\left\{ \frac{k_6}{c_0} \alpha + \frac{k_7}{c_0} (1-\alpha) \right\}$ and $\frac{2k_1k_4}{c_0} x$ to the terms g and n_0 of the

SEMENOV's equation. Thus, considering that in equation (8) the decreasing of the term e^{-gt} is responsible for the rate of approaching the stationary state, at first it seems that the place of the rate maximum of the calculated kinetic rate curves $w = w(\tau)$ can be governed by the variation of the constants k_6 and k_7 .

On the other hand the (8)-like expression $u_{\text{stat.}} = \frac{2k_1 k_4}{c_0 g} x$ (where the coefficient of u in (5) is denoted by g) shows that at given values of the other constants the increasing of u in the initial section of the curve is the higher the greater the value of $\frac{2k_1 k_4}{c_0}$ is, consequently it can be said that the increasing of $k_1 k_4$ against k_6 and k_7 results in such kinetics, in which the maximal value of the rate also increases compared with the earlier one. At the same time this behaviour of the expression of $u_{\text{stat.}}$ exerts its effect also along the whole descending section of the rate curve, which is in the neighborhood of the rate maximum similar as explained before, however, it turns to the opposite direction due to the more rapid decreasing of x in the earlier period.

It is natural that the effect of the variation of the parameters appears not quite in such a simple way in the structure of the corresponding kinetic curves, and thus the determination of the subsequent variations can occur more exactly only based on the comparison of the kinetic curves $x = x(\tau)$ and $w = w(\tau)$ with the preceding ones. The explanation of this statement can be given in the circumstance that the further parameters taking place in the procedure, however not discussed hitherto, have no such a definite effect as the previous ones. As these constants playing role in the expressions of α and $(1-\alpha)$ they have the effect of involving some deviations compared with the feature of the above conclusions concerning equation (8) and (9), which deviations, however, have also special characteristics, and enable to carry out refinements in the system of the parameters allowing to govern the procedure in the direction of more exact covering of the experimental kinetic curves by the calculated ones. These very relations are not suitable to be judged correctly by qualitative analysis of equations (5) and (6); within them the right orientation can be based only on the comparison of the different calculated kinetic curves.

The continuation of the procedure in this phase is illustrated in Tables III and IV and by Figures 2 and 3. Table II contains the kinetic curves $x = x(\tau)$ and $w = w(\tau)$ determined at two different system of the parameters, Table IV shows quite detailed the carrying out of the integration at such values of the parameters which resulted in covering of the empirical and calculated data. In this latter the data of the column $x_{\text{contr.}}$ and $u_{\text{contr.}}$ denote the results of the calculations made by the density $\Delta\tau = 0,05$ of the distribution (with the exactness of five decimal ciphers) belonging to the same point of the distribution. They show at any rate the agreement of the two calculations to a degree of error negligible in comparison with that of the experiments. (In the case studied the error of the experiments regarding x is about 1%.) Contemporaneously it can be also stated that the calculated curves and the experimental results are in very good agreement.

Table III

The results of the numerical integration carried out at the values of the parameters below:

	$\frac{2k_1k_4}{c_0}$	$\frac{k_3}{k_4}$	$\frac{k_5}{k_4}$	$\frac{4_3}{k_4} c_0$	$\frac{k_6}{c_0}$	$\frac{k_7}{c_0}$
a)	8,1	2,4	0,16	2,2	3,6	5,5
b)	9,0	2,4	0,16	2,2	4,3	6,6

τ	a)		b)	
	x	w	x	w
0,0	1,0000		1,0000	
0,1	0,9758	0,2425	0,9738	0,2616
0,2	0,9183	0,5753	0,9141	0,5970
0,3	0,8454	0,7287	0,8411	0,7296
0,4	0,7696	0,7580	0,7670	0,7406
0,5	0,6983	0,7131	0,6989	0,6807
0,7	0,5800	0,5913	0,5875	0,5572
0,9	0,4942	0,4292	0,5064	0,4053
1,1	0,4323	0,3093	0,4471	0,2967
1,4	0,3680	0,2142	0,3839	0,2106
1,8	0,3125	0,1387	0,3277	0,1404
2,2	0,2757	0,0927	0,2893	0,0959

Comparing the results of the previous kinetic analysis with those of the present calculations, obtainable from the values of the parameters of the last calculation, it can be seen that they differ fairly from each other. In fact the data of the last calculation give for the values z_1 , z_2 and z_3

$$z_1 = \frac{2k_1k_4}{k_7} = 1,9 \text{ instead of } 0,691; \quad z_2 = \frac{2k_1k_3k_5}{k_2k_7} = 138 \text{ instead of } 174;$$

$$z_3 = \frac{k_3k_6}{k_2k_7} = 0,128 \text{ instead of } 0,20.$$

The discrepancies arise from the divergency of the two methods of the kinetic analysis, as a matter of fact the previous investigations are based on the steady state method taking into account only the rate curve of the reaction in its approximate rate equation representation $w = F(c)$, even this curve only along the descending section of the experimental rate curve, whereas the present analysis is supported by the covering of both kinetic curves of the

Table IV.

The result of the numerical integration at the following values of the parameters:

$$\frac{2k_1 k_4}{c_0} = 9,5; \quad \frac{k_2}{k_3} = 2,7; \quad \frac{k_3}{k_4} = 0,15; \quad \frac{k_5}{k_4} c_0 = 2,2; \quad \frac{k_6}{c_0} = 11,5; \quad \frac{k_7}{c_0} = 5,0.$$

τ	w	x	$x_{\text{contr.}}$	w_{it}	u	$u_{\text{contr.}}$	α
		1,0000	1,00000		0,0000	0,00000	0,2703
	0,0000	1,0000		9,5000	0,4750		0,2703
0,0—	0,3467	0,9827		6,2904	0,3145		0,2748
0,1	0,2287	0,9771		7,2014	0,7201		0,2762
	0,5229			4,4313			
	0,2790			6,8192			
		0,9721	0,97214		0,6819	0,68188	0,2774
	0,4944	0,9474		4,5959	0,9117		0,2835
0,1—	0,6560	0,9393		2,7618	0,8200		0,2855
—0,2	0,5884	0,9133		3,3016	1,0121		0,2915
	0,7182			1,6982			
	0,6169			3,0702			
		0,9104	0,91052		0,9889	0,98939	0,2921
	0,7006	0,8754		1,8267	1,0802		0,2997
0,2—	0,7510	0,8728		0,8110	1,0295		0,3002
—0,3	0,7146	0,8389		1,1352	1,1015		0,3069
	0,7472			0,2647			
	0,7298			0,9973			
		0,8374	0,83753		1,0886	1,08917	0,3072
	0,7377	0,8005		0,3386	1,1055		0,3139
0,3—	0,7273	0,8010		—0,1784	1,0797		0,3138
—0,4	0,7106	0,7663		0,0087	1,0895		0,3194
	0,6940			—0,4296			
	0,7179			—0,0717			
		0,7656	0,76573		1,0814	1,08203	0,3195
	0,6883	0,7312		—0,3796	1,0624		0,3245
0,4—	0,6517	0,7330		—0,6065	1,0511		0,3243
—0,5	0,6462	0,7010		—0,5077	1,0306		0,3285
	0,6097			—0,6941			
	0,6490			—0,5504			
		0,7007	0,70080		1,0264	1,02685	0,3285
	0,6070	0,6704		—0,6670	0,9931		0,3320
0,5—	0,5640	0,6725		—0,7398	0,9894		0,3318
—0,6	0,5636	0,6443		—0,6921	0,9572		0,3347
	0,5233			—0,7476			
	0,5643			—0,7131			

τ	w	x	$x_{\text{contr.}}$	w_{it}	u	$u_{\text{contr.}}$	α
		0,6443	0,64432		0,9551	0,95541	0,3347
	0,5222	0,5921		-0,7325	0,8819		0,3392
0,6—	0,4426	0,6000		-0,7275	0,8823		0,3386
-0,8	0,4490	0,5545		-0,6534	0,8244		0,3417
	0,3855			-0,6853			
	0,4485			-0,6966			
		0,5546	0,55467		0,8158	0,81667	0,3417
	0,3815	0,5165		-0,6222	0,7536		0,3436
0,8—	0,3252	0,5221		-0,5443	0,7614		0,3434
-1,0	0,3327	0,4881		-0,5466	0,7065		0,3456
	0,2863			-0,4826			
	0,3306			-0,5478			
		0,4885	0,48855		0,7062	0,70671	0,3456
	0,2864	0,4599		-0,4767	0,6585		0,3454
1,0—	0,2475	0,4638		-0,4018	0,6660		0,3454
-1,2	0,2530	0,4379		-0,4191	0,6224		0,3458
	0,2201			-0,3509			
	0,2513			-0,4116			
		0,4383	0,43829		0,6239	0,62395	0,3458
	0,2209	0,4052		-0,3580	0,5702		0,3462
1,2—	0,1827	0,4109		-0,2847	0,5812		0,3461
-1,5	0,1896	0,3814		-0,3099	0,5309		0,3462
	0,1570			-0,2259			
	0,1871			-0,2955			
		0,3822	0,38214		0,5352	0,53473	0,3462
	0,1588	0,3584		-0,2495	0,4978		0,3460
1,5—	0,1353	0,3619		-0,2037	0,5046		0,3461
-1,8	0,1391	0,3405		-0,2201	0,4692		0,3458
	0,1188			-0,1659			
	0,1377			-0,2105			
		0,3409	0,34085		0,4721	0,47160	0,3458
	0,1197	0,3170		-0,1831	0,4355		0,3453
1,8—	0,0995	0,3210		-0,1435	0,4434		0,3454
-2,2	0,1032	0,2996		-0,1630	0,4069		0,3449
	0,0855			-0,1005			
	0,1018			-0,1494			
		0,3002	0,30014		0,4123	0,41123	

experiments $x = x(\tau)$ and $w = w(\tau)$ with the solution of the exact rate equations' system derived from the mechanism assumed of the reaction all along the whole reaction period. Due to the differences in the characteristics of the analysing methods the discrepancy can be regarded as expressing the more exactness of the latter method, and the values of α_1 , α_2 and α_3 as refinements of the previous results.

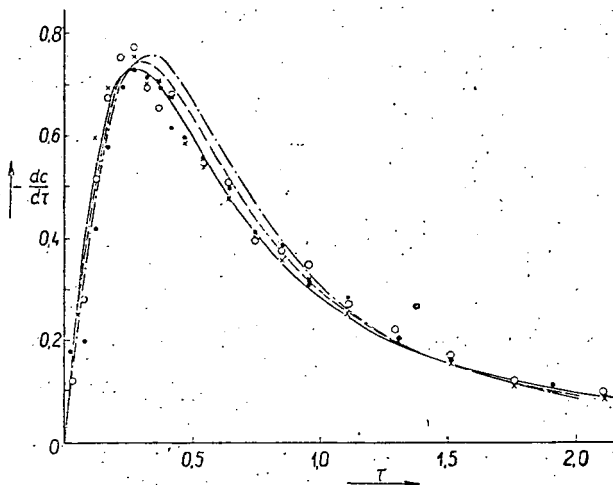


Fig. 2. Comparison of the empirical and calculated kinetic curves $w = w(\tau)$ by plot of the data of Tables I, III and IV.
 Experimental data: \circ exp. 35. \times exp. 37. \bullet exp. 38.
 Calculated curves: - · - table III a) - - - table III b)
 — table IV.

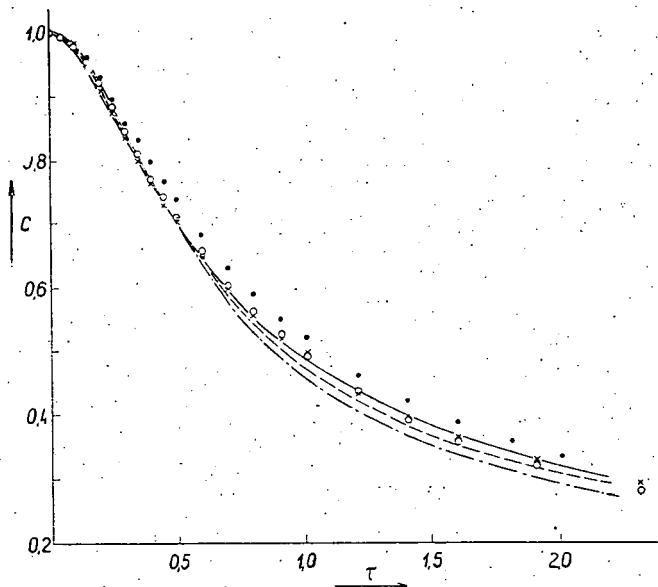


Fig. 3. Comparison of the empirical and calculated kinetic curve $x = x(\tau)$ by plot of the data of Tables I, III and IV.
 Experimental data: \circ exp. 35. \times exp. 37. \bullet exp. 38.
 Calculated curves: - · - table III a) - - - table III b)
 — table IV.

Comparing the results of the recent analysis with that of the earlier one can be stated as follows. It is doubtless that this new method of treatment requires a greater apparatus than the steady state method applied in the previous investigation, at the same time also its results overgrow those of the BODENSTEIN's method. First it leads nearer to the real values of the constants, thus to the concentration of the active radicals. Further it can explain the kinetics of the reaction along both the ascending and descending section of the rate curve. Finally it offers a very good splitting for the seven rate constants determining two of them immediately, the five others split into four simple complexa (against the three complexa α_1 , α_2 and α_3 furnished by the steady state method), thus requires further considerations (of thermodynamical or similar nature) to obtain a total splitting only in the relation of one of the rate constants. The explanation of the kinetics along a wider range and the determination of the rate constants in a sharper splitting can be regarded on the one hand a more effective support of the mechanism, on the other hand its more profound interpretation.

The authors feel themselves bound to express their thanks to Professor Z. G. SZABÓ, Fellow of the Hungarian Academy of Sciences, for his kind interest and valuable suggestions.

References

- [1] Huhn, P., T. Bérces: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 95 (1957).
- [2] Szabó, Z. G., T. Bérces: Z. phys. Chem. N. F. 12, 168 (1957).
- [3] Bodenstein, M., H. Launer: Z. phys. Chem. Abt. B 48, 286 (1940).
- [4] Bodenstein, M., N. Winter: Abh. preuss. Akad. Wiss. phys. — math. Kl(1), (1936).
- [5] Semenov, N.: Chemical Kinetics and Chain Reactions (Clarendon Press, Oxford, 1935).

DIRECT DETERMINATION OF SELENITE BY MEANS OF POTASSIUM FERRICYANIDE¹

By F. SOLYMOSI

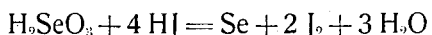
Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

(Received September 12, 1957)

A new method for the determination of selenite has been elaborated applying potassium ferricyanide as measuring solution. This method proved to be considerably simpler and more rapid than the iodometric and permanganometric determinations applied so far. It has been established that selenite-ferricyanide reaction proceeds even at a higher temperature and high base concentration, extraordinary slowly, but on adding a few drops of osmium tetroxide catalyst, it may become under suitable experimental conditions instantaneous. The effect of the different ions on the exactness of the determination has been submitted to a careful investigation.

A great part of the determinations of selenous acid is based on its reduction to selenium. Some of the procedures regard the gravimetric determination of selenium as a following step, while some of them carry on the analysis iodometrically. These latter determinations are to be found in the literature — owing to their sensitivity — in different forms, different reducing agents (sulphurdioxide, hydrazine, KJ, KBr, HCl, etc.), different methods in the back measuring of iodine, even different measuring solutions (arsenite, thiosulphate) are used [1].

SCHULEK and KÖRÖS [2] elaborated a new method for the determination of selenium. The sources of error resulting from the equilibrium reaction:



have been eliminated by the authors. Namely the determination was led back to that of BrCN after the hydroxylamine reaction through the oxidation of SeCN by Br₂. The conditions have also been examined in details under which the different side reactions can be eliminated.

The oxidation of selenous acid to selenic acid is a considerably slower process than the reduction of a metal to selenium. Potassium permanganate and potassium bromate have so far been used as oxidation measuring solutions. Since, however, the quantitative oxidation of the selenous acid takes in an acidic medium even 10—40 min. these measurements are rather long-winded. The oxidation of potassium permanganate in an acidic medium takes similarly a longer time. Although the rate of reaction may be considerably increased by increasing the temperature and the alkaline concentration, because

¹ Published in Hungarian in Magyar Kémiai Folyóirat 63, 313, (1957).

of the decomposition of potassium permanganate in an alkaline medium the results will not be exact as pointed out by a number of authors.

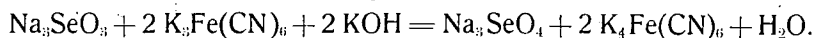
Recently I. M. ISSA and his coworkers [3] have dealt with the potassium permanganometric measurement of selenite: at a high (70–80°C) temperature in a slightly alkaline, at room temperature in a strongly alkaline medium. In their indirect method — that is according to the authors a much more precise than the former ones — potassium permanganate was measured after 10–15 min. standing by formic acid.

The rapid and exact determination of selenous acid by this methods is very rare. The iodometric procedures involve of very many steps, they are, therefore, long-winded and very sensitive. The oxidation determinations are simpler, but exact results can be only indirectly achieved (10–40 min.).

The present determination is similarly an oxidations procedure. Since potassium permanganate, proved to be not suitable for rapid and exact determination another measuring solution was applied. In acidic media cer (IV) sulphate and bichromate could be used, these oxidize, however, selenous acid slower than bromate and potassium permanganate. In alkaline media hypohalogenites and ferricyanide could be used. The corresponding stability, ready treatment and the high redox potential achievable by increasing the alkaline concentration, point to the application of ferricyanide.

Examination of the ferricyanide—selenite reaction

Although the redox reactions of ferricyanide in acidic and alkaline media have already been studied in details by numerous authors and several analytical procedures have been elaborated applying ferricyanide, no reference is made in the literature on the ferricyanide-selenite reaction²



The redox potential of selenate/selenite is, in an alkaline medium, 0,05 mV, and that of ferricyanide/ferrocyanide 0,40 mV. On the basis of these two relatively similar values of potentials it would be expected that the reaction will proceed rather slowly. Thus in an 1–2 n alkaline medium there could be, either after a rather long time, no considerable change observed. It was mentioned, however, that the redox potential of ferricyanide steeply increases with the increasing alkaline concentration [4]. Accordingly, at a higher alkaline concentration the increase of the rate of the reaction would be expected. Such an increase was really observed, however, even at 5 n sodiumhydroxide concentration the reaction proceeds very slowly, so that the quantitative reaction requires at 1,5:1 ratio of ferricyanide-selenite about 18 hours. The rate of the reaction can be accelerated by heating in the presence of double quantity of ferricyanide, however, at 70°C, at 5 n alkaline concentration the reaction does not proceed, either in 15–20 min. quantitatively.

The rate of the reaction can be, accordingly, increased to a great extent, only by application of a suitable catalyst. The ferricyanide-arsenite reaction

² After the submission for publication of the manuscript to the Magyar Kémiai Folyóirat was published in the Z. anal. Chem. 156, 273 (1957) the article of G. S. DESHMUKH and M. G. BAPAT, which deals also with this problem.

was accelerated, as described in a recent paper of the author [5], by the application of a few drops of 0,01 Mol osmium tetroxide. The rate of the reaction ferricyanide-selenite could be similarly accelerated by osmium tetroxide. The effect of osmium tetroxide, alkaline concentration and temperature was in the above way examined in the reaction ferricyanide-arsenite in details.

To a known amount of selenite sodium hydroxide of different concentrations were added, the solution heated to the corresponding temperature and after adding a few drops of osmium tetroxide a smaller than the equivalent quantity of ferricyanide was introduced from the buret. (The 1—2° C decrease thus occurred was taken into account.) Since we wished to establish, first of all, the conditions under which the reaction will be instantaneous we noticed to completing of the reaction only. The end point was most readily indicated electrometrically, with the most simple method, the dead-stop titration. Two Pt electrodes were dipped into the solution which was polarized by 150—200 mV. The electrodes were depolarized by the ferricyanide/ferrocyanide system and the current obtained measured by means of a microammeter. In the moment of the reaction of ferricyanide the current stops and the gauge shows the remaining current only. Accordingly, the time elapsed between the introduction of ferricyanide into the solution and the steps of the current were measured. The constant uniform stirring of the solution was secured by a magnetic stirrer. The measurements are summarized in Table I.

The data show that the ferricyanide-selenite reactions is greatly accelerated by osmium tetroxide. The effect of the alkaline concentration and of

Table I.

Taken 0,1 m $K_3Fe(CN)_6$ ml	Taken 0,1 n Na_2SeO_3 ml	NaOH concentration mol/l	Time of reaction sec	Temperature °C	Drops of OsO_4
3,00	3,40	1,25	660	25	1
3,00	3,40	2,50	300	25	1
3,00	3,40	5,00	90	25	1
3,00	3,40	1,25	170	25	3
3,00	3,40	2,50	112	25	3
3,00	3,40	5,00	25	25	3
3,00	3,40	1,25	85	45	3
3,00	3,40	2,50	25	45	3
3,00	3,40	5,00	8	45	3
3,00	3,40	1,25	52	75	3
3,00	3,40	2,50	10	75	3
3,00	3,40	5,00	2	75	3

the temperature can similarly be seen, according to which at a corresponding higher alkaline concentration and at a higher temperature the reaction rate is great which renders possible the direct titration of selenite.

According to our examinations in contrast with the other ferricyanide reactions, ferrocyanide formed in this process does not effect at all the rate of the oxidation of selenite.

For sake of completeness we studied the effect of the kind of alkali on the reaction rate. Namely the measurements of SCHOCH and FELSING [6] have shown that the redox potential of ferricyanide/ferrocyanide depends on the concentration of the potassium ions according to the following equation:

$$E = E_0 + 0,0591 \log \frac{[\text{Feic}][\text{K}^+]^x}{[\text{Feoc}]} \quad (x = 0,725 - 0,75).$$

Table II.

Taken 0,1 m $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ml	Taken 0,1 m Na_2SeO_3 ml	KOH concentration mol/l	Time of reaction sec	Temperature $^\circ\text{C}$	Drops of OsO_4
3,50	4,10	1,70	50	20	3
3,50	4,10	3,30	35	20	3
3,50	4,10	5,00	12	20	3
3,50	4,10	1,25	145	20	1
3,50	4,10	5,00	40	20	1
3,50	4,10	2,50	80	20	1
3,50	4,10	1,25	9	45	3
3,50	4,10	2,50	~ 2	45	3
3,50	4,10	1,25	~ 2	75	3
3,50	4,10	5,00	~ 2	77	3

Thus it could be expected that on using potassium hydroxide instead of sodium hydroxide the reaction rate will increase considerably. The data referring are enlisted in Table II. According to the measurements in a KOH solution of the same concentration as that of sodium hydroxide the rate of the reaction is really considerably greater.

Description of the procedure

With the knowledge of the optimum conditions of the reaction the following procedure is suggested for the direct determination of selenite with ferricyanide.

The reagents required: 0,1 Mol potassium ferricyanide
0,01 Mol osmium tetroxide
NaOH solution.

A sodium hydroxide solution of corresponding concentration is added to a solution containing 30–150 mg of selenite so that the potassium hydroxide concentration of the solution is 3,5–5 n. The suitable initial volume is 20–30 ml. The solution is heated to 55–65°C and after the addition of 3 drops of osmium tetroxide the solution is titrated by ferricyanide. The end point can be observed most readily by the dead-stop technique. In the end point owing to the depolarizing effect of the ferricyanide/ferrocyanide system a considerable current is obtained that may be well distinguished from the initial current. The current can be well measured with the aid of a sensitive ammeter. The determination takes a few minutes only, but care is to be taken that the alkaline concentration does not decrease in the end point below 2,5 n, and the temperature below 40°C. In case if the alkalisation is carried out by potassium hydroxide the measurement is similar to the above one but the alkaline concentration is sufficient to choose 2–3 n. Table III. illustrates the exactness of the determination. Our measurements were controlled by the classical method of SCHRENK and BROWING [7]. The selenite was oxidized by excess sodium permanganate in the presence of 12 g sodium hydrophosphate in a sulphuric acidic medium. After 40 min. standing the concentration of the selenic acid was calculated from the quantity unreacted of potassium permanganate. The error of determination is not more than 0,15–

Table III.

Taken 0,1 n Na ₂ SeO ₃ ml	Found	Δ ml	NaOH concentration mol/l	Temperature °C	Drops of OsO ₄
4,49	4,49	0,00	4,0	50	3
4,49	4,48	0,01	4,0	50	3
8,88	8,89	0,01	4,0	60	3
8,88	8,88	0,00	4,0	60	3
10,20	10,18	0,02	5,0	65	3
10,20	10,19	0,01	5,0	65	3
13,37	13,35	0,02	5,0	68	3
13,37	13,35	0,02	5,0	65	3
15,61	15,60	0,01	5,0	68	3
15,61	15,59	0,02	5,0	68	3

–0,2%. 1 ml 0,1 n ferricyanide corresponds to 8,64 mg Na₂SeO₃. The end point may be indicated potentiometrically. The degree of the jump of the potential depends on the alkaline concentration.

The effect of interfering ions

The exactness of the determination has been submitted to careful examination in the presence of different ions. The substances of lower redox potential which may be oxidized by ferricyanide interfere, of course, the determination.

Besides, some complex forming substances interfere too, which during complex formation decrease the extent of catalysis or eliminate it practically. Such an interfering action is exerted by ammonia that can be present only at about a concentration of 0,02 n. Then, in the case if ferricyanide does not undergo a reaction, it is suitable to add another drop of osmium tetroxide thus controlling the reality of the end point. If the ammonia concentration of the solution is higher than the above one, ammonia is to be removed. The removal can be readily carried out in an alkaline medium by heating. A similar effect is exerted by the tellurite and tellurate compounds which act, already at low concentration, as to inactivate osmium tetroxide.

The mercuric and thallic ions do not interfere with the determination but in the presence of these substances the dead-stop end point indication cannot be applied. The end point may be indicated in these cases potentiometrically.

* * *

Thanks are expressed to Prof. Z. G. SZABÓ for his encouragement and valuable advices.

References

- [1] *Hillebrand, W. F.*: Applied Inorganic Analysis (J. Wiley and Sons, New York, 1953).
- [2] *Schulek, E., E. Körös*: Z. anal. Chem. **139**, 20 (1953).
- [3] *Issa, I. M., S. A. Eid, R. M. Issa*: Anal. Chim. Acta **11**, 275 (1954).
- [4] *Buriel—Martí, F. et al.*: Anal. Chim. Acta **10**, 301 (1954).
- [5] *Solymsi, F.*: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 318 (1956).
- [6] *Schoch, F. P., W. A. Felsing*: J. Am. Chem. Soc. **38**, 1928 (1916).
- [7] *Schrenk, W. T., B. L. Browing*: J. Am. Chem. Soc. **48**, 2550 (1926).

RESOLUTION OF DL-PROLIN AND DL-HYDROXY-PROLIN

By Ö. KOVÁCS, M. HALMOS, G. BERNÁTH

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 18, 1957)

Successful attempts to resolve DL-prolin and DL-hydroxy-prolin, respectively, as their 3,5-dinitro-benzoates with the use of brucin, in satisfactory yields and in an adequate optical purity, are described.

In the course of our research work it arose the necessity to evolve a reliable, reproducible and identically developed method for the chemical resolution of both DL-prolin (I) and DL-hydroxyprolin (II).

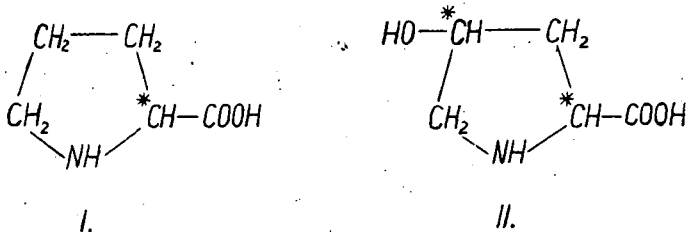


Fig. 1

FISCHER and ZEMPLÉN [1] were the first in describing the chemical resolution of DL-prolin (I), on separating *m*-nitrobenzoyl-DL-prolin by cinchonine. Another description originates from VELLUZ, AMIARD and HEYNÉS [2], who resolved the 3,5-dinitrobenzoate of the compound in question with D(−) threo-1-(*p*-nitrophenyl)-2-amino-propane-1,3-diol. The separation of DL-hydroxy-prolin (II) based on similar principles was published simultaneously as well [2]. This latter compound was, in form of its phenyl-ureo derivative, resolved with quinine earlier by LEUCHS and BREWER [3], and, respectively, by LEUCHS and BORMANN [4].

While the use of earlier methods [1], [3], [4] is impeded by certain properties of the intermediates (poor crystallization and, respectively, difficulties of decomposition), the applicability of the recent process [2] is limited by the expensiveness of the resolving agent.

Considering the mentioned points of view, the 3,5-dinitrobenzoyl derivatives [2] easy to prepare and ready to crystallize have been chosen as intermediates whereas brucin, a cheap substance has been used as a resolv-

ing agent. The corresponding D-3,5-dinitrobenzoyl brucin salt as well as L-3,5-dinitrobenzoyl brucin salt of L-hydroxy-prolin of both compounds studied was successfully isolated while the L-modification of L-prolin contained by the mother liquor was re-converted into the L-3,5-dinitrobenzoyl derivative without crystallization. In the case of the L-prolin derivative 3,5-dinitrobenzoate was refined until an adequate rotation value was attained [2]. By this way, we succeeded in obtaining optically pure D- and L-prolin with values $[\alpha]_D^{20} = +81^\circ$ and -82° , respectively, in overall yields of 46,5 and 43%, respectively (referred to the half amount of initial DL-substances), further D- and L-hydroxy-prolin with values $[\alpha]_D^{20} = +77,0^\circ$ and $-76,0^\circ$, respectively, in overall yields of 45,2 and 44,8%, respectively.

Experimental

DL-prolin (I), prepared from diethyl malonate and acryl nitrile according to ALBERTSON and FILLMAN [5], m. p. 210—211°C.

3,5-Dinitrobenzoyl-DL-prolin, prepared from 3,5-dinitrobenzoyl chloride and DL-prolin, according to reference [2], in 92% yield, m. p. 221—222°C [2].

3,5-Dinitrobenzoyl-D-prolin. The filtered solution of 15,84 g of 3,5-dinitrobenzoyl-DL-prolin in 100 ml of acetone was treated with the filtered solution of 24,0 g of brucin.4H₂O in 100 ml of acetone. On removing the solvent by distillation, the residual reddish yellow crystalline substance was dissolved in 450 ml of hot water, filtered and allowed to stand at room temperature, then at +3°C overnight. Recrystallization from water afforded (from 18,37 g of yellow platelets) 17,54 g of 3,5-dinitrobenzoyl-D-prolin brucinate, m. p. 111—112°C. $[\alpha]_D^{22} = +31,5^\circ$ (c: 1,018; waterfree ethanol). Analysis of substance dried for 3 hours at 80°C under a pressure of 30 mm Hg. Calculated from formula C₃₅H₃₇O₁₁N₅, N 9,95; found 9,94%.

The solution of 17,54 g of 3,6-dinitrobenzoyl-D-prolin brucinate in 486 ml of hot water was made slightly alkaline with a 1,0 N solution of sodium hydroxyde, the precipitated brucin base (8,4 g) filtered on standing for a few hours at +3°C and the residual brucin base removed by extracting the aqueous solution with 3 × 200 ml portions of ether. On removing ether, the aqueous solution was adjusted with concentrated hydrochloric acid to pH 6, allowed to stand for 24 hours at +3°C, the yellow crystals (4,1 g; m. p. 174—176°C) filtered and the mother liquor concentrated to 75 ml (yield: further 1,95 g of substance). Recrystallization from water afforded 4,9 g (62%) of 3,5-dinitrobenzoyl-D-prolin of adequate purity, m. p. 179°C [2]. $[\alpha]_D^{30} = +94,8^\circ$ (c: 1,292; 50% ethanol).

D-prolin (I), prepared by hydrolysis with 5 N hydrochloric acid and liberated with Amberlite IR—4B ion exchange resin, by the VELLUZ method [2], in 82% yield, m. p. 215—220°C (decomp.). $[\alpha]_D^{20} = +81^\circ$ (c: 0,500, H₂O) [1], [2].

3,5-Dinitrobenzoyl-L-prolin. On concentrating the mother liquor obtained in the previous operations, containing mainly 3,5-dinitrobenzoyl-L-prolin to a volume of 200 ml, the precipitated crystalline substance (0,42 g; m. p. 135—

150°C) was filtered, the filtrate made alkaline with 1,0N sodium hydroxyde and allowed to stand for a few hours at +3°C. The precipitated brucin base (11.06 g) was filtered, the aqueous phase extracted with 3 × 100 ml portions of ether, adjusted with concentrated hydrochloric acid to pH 6, allowed to stand a few hours at +3°C, the crystalline substance filtered (4,26 g; m. p. 172—174°C) and the mother liquor concentrated to one third of original volume, thus affording further 2,37 g of substance. On repeated recrystallisation from water, yield 4,46 g (59%) of 3,5-dinitrobenzoyl-L-prolin of satisfactory purity, m. p. 178—179°C [2]. $[\alpha]_D^{24} = -94.7^\circ$ (c: 1,015; 50% ethanol).

L-prolin (I) prepared as the D-modification. Yield 79%, m. p. 220—222°C (decomp.). $[\alpha]_D^{20} = -82^\circ$ (c: 0,500, H₂O) [1], [2].

DL-hydroxy-prolin (II), prepared by the GAUDRY and GODIN method [6] from allyl chloride and diethyl malonate, m. p. 255°C.

3,5-Dinitrobenzoyl-DL-hydroxy-prolin. 3,5-Dinitrobenzoyl chloride (9,0g) was added in small portions, under continuous stirring at 0°C to the solution of 5 g of DL-hydroxy-prolin in 50 ml of 1,0N sodium hydroxyde. An alkaline medium was maintained during the reaction by adding dropwise further quantities of 1,0N sodium hydroxide (total further addition: 30 ml of 1,0N sodium hydroxyde). On termination of the reaction (about 150 minutes), the yellow liquid was acidified with concentrated hydrochloric acid (17 ml), the aqueous phase allowed to stand until solidification of the precipitate (24 hours). On filtering and washing with some cold water and with 2 × 25 ml portions of ether afforded 11,78 g of 3,5-dinitrobenzoyl-DL-hydroxy-prolin as white crystals, m. p. 203—206°C (95%) [2].

3,5-Dinitrobenzoyl-D-hydroxy-prolin. 3,5-dinitrobenzoyl-DL-hydroxy-prolin (14 g) and 20,02 g of brucin.4H₂O was dissolved in 250 ml of hot water, filtered, allowed to cool, a seed crystal added and allowed to stand for a day at room temperature. The mother liquor decanted carefully from the settled crystals forming yellow platelets, suspended in 40 ml of ethanol and filtered (16,2 g). On recrystallization from 130 ml of hot water afforded 13 g (84%) of 3,5-dinitrobenzoyl-D-hydroxy-prolin brucinate, m. p. 147—150°C. $[\alpha]_D^{20} = +54^\circ$ (c: 0,500; abs. ethanol).

The obtained amount (13 g) of D-brucinate was dissolved in 55 ml of 1,0N sodium hydroxyde, cooled, the precipitated brucin base filtered and the brucin extracted with 2 × 10 ml of 1,0N sodium hydroxide. On acidifying the aqueous phase with 12 ml of concentrated hydrochloric acid, extracting the acid solution with 6 × 100 ml portions of ethylacetate, drying the organic phase and removing the solvent by distillation, 3,5-dinitrobenzoyl-D-hydroxy-prolin was obtained in form of a solid foam. Yield: 5,16 g (89%). $[\alpha]_D^{20} = +147^\circ$ (c: 1,004; 50% ethanol).

D-Hydroxy-prolin (II). 3,5-dinitrobenzoyl-D-hydroxy-prolin was refluxed with 90 ml of 5 N hydrochloric acid, allowed to stand for 4 hours, the separated 3,5-dinitro-benzoic acid collected and the filtrate extracted with 2 × 120 ml portions of ether. Having evaporated the decolorized aqueous phase, under reduced pressure to dryness, the residue was dissolved in 10 ml hot water,

then decolorized again and to the clear hot solution the mixture of 50 ml of abs. ethanol and 3 ml of fresh distilled anilin was added. After standing for a day at 0°C the separated crystals filtered, washed with waterfree ethanol and ether and dried, yield 2,67 g, m. p. 265—266°C (decomp.). The obtained substance was dissolved in 9 ml of hot water, filtered and crystallized by adding of 40 ml of ethanol, allowed to stand for 3 hours at 0°C, filtered and washed with waterfree ethanol and ether, yield 2,26 g of pure D-hydroxyprolin (65%), m. p. 274—275°C (decomp.). $[\alpha]_D^{20} = +77^\circ$ (c: 1,001; H₂O) [2], [3].

3,5-Dinitrobenzoyl-L-hydroxy-prolin. Mother liquor obtained from resolution combined with the washing alcohol of D-brucinate was inoculated with 3,5-dinitrobenzoyl-L-hydroxy-prolin brucinate and the solution was kept for 8 hours at 0°C. The separated crystals were filtered without washing and dried, yield 15,27 g. Recrystallization of the filtered product from 120 ml of water after cooling for 8 hours gave 12,4 g (80%) pure, yellow colored 3,5-dinitrobenzoyl-L-hydroxy-prolin, m. p. 95—108°C. $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$ (c: 1,020; abs. ethanol).

The obtained amount (12,4 g) of L-brucinate was treated further as described under the heading of the D-modification, to afford 5,14 g (93%) of solid foam 3,5-dinitrobenzoyl-L-hydroxy-prolin. $[\alpha]_D^{20} = -145^\circ$ (c: 1,112; 50% ethanol).

L-Hydroxy-prolin (II). Hydrolysis with 5 N hydrochloric acid of the product obtained in the previous step was fulfilled as described under the heading of the D-modification, to afford 1,72 g crude L-hydroxy-prolin, m. p. 264—265°C (decomp.). The substance was dissolved in 5 ml of hot water, filtered and crystallized by adding of 30 ml of ethanol, allowed to stand for 8 hours at 0°C, filtered and washed with waterfree ethanol and ether, yield 1,34 g of pure L-hydroxy-prolin (61%), m. p. 273—274°C (decomp.). $[\alpha]_D^{20} = -76^\circ$ (c: 1,001; H₂O) [1], [4].

* * *

The authors wish to express their thanks to Miss C. LANG for the microanalyses.

This work was supported by the "Factory of Fine Chemicals", Budapest.

References

- [1] Fischer, E., G. Zemplén: Ber. **42**, 2989 (1909).
- [2] Velluz, L., G. Amiard, R. Heynés: Bull. Soc. Chim. France 1015 (1954).
- [3] Leuchs, H., J. F. Brewer: Ber. **46**, 986 (1913).
- [4] Leuchs, H., K. Bormann: Ber. **52**, 2086 (1919).
- [5] Albertson, M. F., J. L. Fillman: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2818 (1949).
- [6] Gaudry, R., C. Godin: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 139 (1954).

MODIFIED SYNTHESIS OF DL-ORNITHINE

By Ö. KOVÁCS and I. VINCZE

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 18, 1957)

A convenient modified synthesis was evolved for the synthesis of DL-ornithine, applying dimethyl acetaminomalonate as an intermediate.

Numerous syntheses are described in recent literature [1]—[10] suitable for the preparation of the important aminoacid DL-ornithine. On subjecting these methods to a critical examination, three of them [8]—[10] which appeared to be promising, were tested in detail. The ALBERTSON and ARCHER method [10] was found to be most reliable and conductable economically also in large scale. The original yield of this method was raised by some per cents through certain modification [11]. However, in the second step of this otherwise excellent process β -acetamino- β -carbethoxy- α -piperidone forms which, as a poorly crystallising compound, cannot usually be converted into the end product without further refining. Its recrystallisation requires a long time and is connected with serious losses of material.

In order to overcome this difficulty, we made use of an observation of HELLMANN and LINGENS [12] according to which it is more practical to prepare and apply dimethyl acetamino malonate (III a) in place of the corresponding diethyl derivate. Namely, when at the preparation of the acetamino malonate derivative generally used as one of the reactants in aminoacid syntheses, dimethyl malonate is applied instead of diethyl malonate, the end product is obtained in higher yields and in an easier processable and refinable form. By the best evolved method available in literature [13], starting from malonate and preparing acetamino malonate by reducing iso-nitrosomalonate in anhydrous acetic acid by reduction with acetic acid and pulverized zinc, diethyl acetamino malonate can be produced in an overall yield of only 75%. On starting from dimethyl malonate, in turn, the corresponding end product is obtained in an overall yield of 96% [12]. Practical experiences gathered during the careful reproduction of both methods [12], [13] about 25—30-times proved yields of only 56—60% with diethyl malonate, against 63—65% with dimethyl malonate.

Dimethyl malonate required for preparing the starting material was produced by the modified method of REIMER and DOWNES [14], through the esterification of diethyl malonate with potassium methoxide as catalyst. This method proved more suitable than the LEUCHS and THEODORESCU [15] reaction catalysed by ammonia. Dimethyl malonate obtained in this way was treated with nitrous acid by the known method [12] and converted into the

converted into III a in a 67% yield by the TÓTH and JANZSÓ method [16]. M. p. 127° C.

Dimethyl β-cyano ethylacetamino-malonate (III b). On dissolving 0,14 g of metallic sodium in 68 ml of waterfree methanol, 30 g of finely pulverized dimethyl acetamino-malonic acid (III a) was added, then 9,65 g of acrylonitrile dropwise added in 30 minutes under vigorous stirring at a temperature between 0 and -5° C. On stirring further for an hour at room temperature, the precipitated crystals were filtered by suction at -10° C, washed with some waterfree methanol at 0°. M. p. 124—125° C. Yield 35 g (86,5%). Analysis: C₁₀H₁₄O₅N₂. Calcd. C 49,59; H 5,83; N 11,57; found C 50,01; H 6,22; N 11,68%.

β-Carbomethoxy-β-acetamino-α-piperidone (IV). 30 g of dimethyl-cyano ethylacetamino-malonate (III b) was reduced in 130 ml of methanol over 7 g of Raney-nickel at 65—75° C under an initial pressure of 50 atm. The theoretical amount of hydrogen was consumed in 45 minutes. On distilling the filtrate *in vacuo*, 25 g of crude product was obtained. Recrystallising from methanol afforded 23,6 g substance of m. p. 185—187° C (90%). Analysis: C₉H₁₄O₄N₂. Calcd. C 50,47; H 6,59; N 13,18. Found: C 50,95; H 7,03; N 13,44%.

DL-ornithine monohydrochloride (V). On refluxing 5,86 g of β-carbomethoxy-β-acetamino-α-piperidone (IV) for 4 hours in 25 ml of concentrated hydrochloric acid, the solution was evaporated to dryness *in vacuo*, the residue taken up with 12 ml of hot ethanol, 3,5 ml of concentrated ammonia added, the precipitated crystals filtered by suction, boiled with 2 x 10 ml of ethanol. Yield: 4,39 g of DL-ornithine monohydrochloride (95%), m. p. 232° C [8]-[10].

This work was supported by the "Factory of Fine Chemicals", Budapest. The authors wish to express their thanks to Miss C. LÁNG for the microanalyses.

References

- [1] Gagnon, P. E., J. L. Boivin: *Canad. J. Research* **26 B**, 503 (1948).
- [2] Fischer, E., K. Raske: *Chem. Ber.* **38**, 3607 (1905).
- [3] Adamson, D. W.: *J. Chem. Soc.* 1564 (1939).
- [4] Gaudry, R.: *Canad. J. Research* **27 B**, 21 (1949).
- [5] Fischer, E.: *Chem. Ber.* **34**, 454 (1901).
- [6] Sørensen, S. P. L.: *Chem. Zbl.* **II**, 33 (1903).
- [7] Fischer, E., G. Zemplén: *Chem. Ber.* **42**, 1022 (1909).
- [8] Clutton, R. F., R. Schoenheimer, D. Rittenberg: *J. Biol. Chem.* **132**, 227 (1940).
- [9] Tox, S. W., W. S. Dunn, H. P. Stoddard: *J. Org. Chem.* **6**, 410 (1941).
- [10] Albertson, N. F., S. Archer: *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 2043 (1945).
- [11] Vincze, I. W., P. Dobó, J. Tóth: communications not published.
- [12] Hellmann, H., F. Lingens: *Z. physiol. Chem.* **297**, 283 (1954).
- [13] Sorm, F.: *Laboratorní chemické predpisy (Prirodovedecké vydavatelství, Praha, 1952)*, p. 29—33.
- [14] Reimer, M., H. R. Downes: *J. Amer. Soc.* **43**, 945 (1921).
- [15] Leuchs, H., G. Theodorescu: *Chem. Ber.* **43**, 1251 (1910).
- [16] Tóth, J., G. Janzso: *Acta Phys. et Chem. Szeged.* **3**, 125 (1957).

DATA ON THE REDUCTION OF DIMETHYL ISONITROSO-MALONATE (DIMETHYL MESOXALIC OXIME)

By J. TÓTH and G. JANZSÓ

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 18, 1957)

Acetamino malonates are important initial substances in the synthesis of α -amino-carboxylic acids occurring in nature. As dimethyl acetamino malonate proved to be the best suitable compound for this purpose, it seemed worth to examine and modify the synthesis of this substance.

Dialkyl acylamino-malonates are compounds of great importance when synthesizing aminocarboxylic acids. Numerous amino-carboxylic acids occurring in nature may be obtained by syntheses starting from the intermediate mentioned above [1]—[3]. Owing to the reactivity and easyness of preparation of dialkyl acylamino-malonates, aminoacid syntheses starting from these compounds lend themselves readily to the large scale industrial production of the corresponding aminoacids as well.

Diethyl acetamino-malonate is used, in general, most frequently. In syntheses of aminoacids evolved recently [4], [5] at modifications of earlier syntheses, however, dimethyl acetamino-malonate is preferred (III). Namely, according to reference [5] the acetamino compound (III) may be prepared

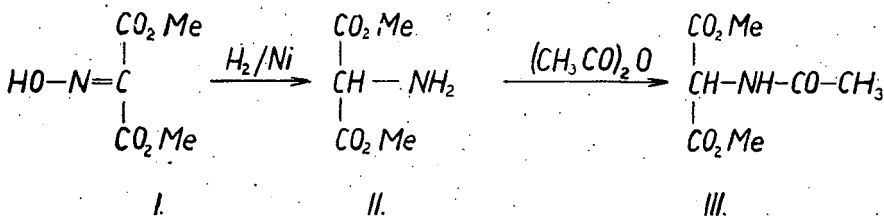


Fig. 1

from dimethyl malonate in a yield of 96%, against the 75% yield of the synthesis starting from the diethyl derivative. While the isonitroso intermediate of the diethyl derivative is a not distillable oil, the isonitroso intermediate of the corresponding dimethyl compound presents a readily crystallizing substance which can readily be isolated and refined. Aminoacid intermediates obtained with the use of dimethyl acetamino-malonate (III) proved to be all

compounds more readily processable and refinable than the derivatives of the corresponding diethyl compound [4].

The synthesis of dimethyl acetamino-malonate starts, similarly to, the diethyl analogue, with treating by nitrous acid of the corresponding malonate [5], [6]. The process is ended by the reduction of the nitroso group and acylation of the amino group formed.

No difficulties were encountered when preparing the isonitroso derivative (I) [5] in a yield of 98%. Reduction of dimethyl isonitroso-malonate was carried out by pulverized zinc and glacial acetic acid in a yield of about 60% [3].

Owing to the fact that reduction by zinc in a glacial acetic medium is rather expensive and inconvenient, it seemed practical to attempt reduction by catalytically activated hydrogen since *e. g.*, the reduction of the corresponding diethyl derivative under similar conditions is known [3], although it does not appear to be a process easily controllable.

The catalytic reduction of the isonitroso intermediate of the diethyl derivative was carried out several times by the authors. However, values of yield were rather unreliable, due to the obstacles in refining the isonitroso derivative. Beside some experiments showing fair yields in accordance with reference [3], quite negative tests occurred as well, although the experimental conditions were kept strictly equal during isonitroso-treatment and reduction.

As the isonitroso derivative of dimethyl malonate (I) proved to be a crystalline substance readily refinable, in contrast to the corresponding diethyl derivative, the authors set the aim to conduct the reduction of (I) by catalytically activated hydrogen. Owing to the convenient purification process of the starting substance, it was expected to attain reliably higher yields than with the diethyl derivative.

Aminomalonates (*e. g.* II) contain an amino group of extreme reactivity. As the amino groups already reduced react with the carboxylate groups of other malonate molecules and become acylated, the yield is appreciably reduced. Thus, it seemed practical to conduct reduction in the presence of anhydrous acetic acid in a glacial acetic acid medium, over palladium catalyst on active carbon, at room temperature and at 60° C, respectively, under atmospheric pressure. It was expected that the formed amino-derivative will be acylated during reduction. The attempts were, however, unsuccessful since the hydrogen uptake stopped at about 30%. Tests carried out under systematically varied conditions similarly failed. As it was presumed that certain contaminations affecting the sensitive palladium catalyst were responsible for this failure, reductions were conducted in a methanolic medium over Raney nickel. It was expected that reduction at room temperature will not facilitate the course of the mentioned side reaction. According to expectations, the reaction system took up the calculated quantity of hydrogen in about 5 hours at room temperature under an initial pressure of 60 atm when the reduction was conducted over less sensitive Raney nickel. It is very important to process quickly the reduction product. Of numerous variations, the most suitable procedure was to remove catalyst by filtering, and then reflux the reaction mixture with anhydrous acetic acid. On evaporating the reaction mixture dimethyl acetamino-malonate was obtained.

A great number of tests confirmed that this type of reduction is, in contrast to the reduction of the diethyl derivative, reliably reproducible and can be carried out in satisfactory yields. Aminoacid synthesis starting from dimethyl acetamino-malonate presents thus the advantages mentioned above.

Experimental

Dimethyl acetamino-malonate (III): 1. The solution of 16,1 g (0,1 mole) of dimethyl isonitroso-malonate (I) in a mixture of 102 ml of anhydrous acetic acid and 60 ml of glacial acetic acid is reduced over 1 g of palladium on active carbon (16%) at room temperature under atmospheric pressure. Hydrogen consumption of the system in 48 hours 1080 ml (against calculated 4480 ml). On removing catalyst by filtration, the reaction mixture was evaporated *in vacuo*, the recrystallising oil rubbed with ether and filtered by suction. Yield 5,6 g (33,6%) of III, m. p. 120—124° C.

2. The solution of 32,6 g of I in 100 ml of glacial acetic acid was reduced over 2 g of palladium on active carbon (16%) at room temperature under atmospheric pressure. In 36 minutes the system consumed 300 ml of hydrogen (against 8960 ml calculated) and did not take up more, even when processed at 60—70° C. Attempts to isolate III from the reaction mixture failed.

3. The solution of 100 g of I in 150 ml of methanol was reduced over 40 g of Raney nickel at room temperature under a pressure of 60 atm for 5 hours. Consumed 27,6 l of hydrogen (against 27,8 l calculated). On removing catalyst by filtration and clarifying the liquid, the reaction mixture was distributed into 5 portions and processed by various methods.

a) On evaporating the reaction mixture under reduced pressure, 40 ml of anhydrous acetic acid was added under cooling, and the system allowed to stand for 24 hours. Then the excess of anhydrous acetic acid was removed by evaporation under reduced pressure. The residual oil quickly recrystallized, crystals were filtered by suction to afford 19 g of crude III, m. p. 115° C. On recrystallizing from 25 ml of ethanol, yield 8 g of pure III (34,1% referred to pure product), m. p. 127° C.

b) Another portion of the reaction mixture was allowed to stand at room temperature for a day with 40 ml of anhydrous acetic acid, evaporated under reduced pressure, and the obtained crystalline substance (19,4 g, m. p. 118° C) recrystallized from 25 ml of ethanol to give 9 g of III (yield 38,3% referred to pure product), m. p. 127° C.

c) The third portion of reaction mixture was refluxed for 30 minutes with 32 ml of anhydrous acetic acid (temperature of water bath 85—90° C). On allowing to stand at room temperature for 24 hours and evaporation, 25 g of crystalline substance, m. p. 117° C was obtained which afforded, on recrystallisation from 25 ml of ethanol, 9,5 g of III, m. p. 127° C (yield 40,4% referred to pure substance).

d) The fourth portion of reaction mixture was kept with 40 ml of anhydrous acetic acid at 2—3° C for 24 hours and evaporated as previously described, to afford 29,5 g of crude III, m. p. 119° C. On recrystallisation

from 25 ml. of ethanol, yield 9 g of III, m. p. 127° C (38,3% referred to pure product).

e) The fifth portion of reaction mixture was refluxed with 32 ml of anhydrous acetic acid for an hour in a bath of 80—90° C, allowed to stand for 24 hours and evaporated to give 23,5 g of crystalline substance, m. p. 119° C. Recrystallisation from 25 ml of ethanol afforded 15,8 g of III of unobjectionable purity, m. p. 127° C (yield 67%).

* * *

This work was supported by the "Factory of Fine Chemicals", Budapest.

References

- [1] *Atkinson, R. O., F. Poppelsdorf, G. Williams: J. Chem. Soc.* 580 (1953).
- [2] *Albertson, N. F., S. Archer: J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 2043 (1945).
- [3] *Snyder, H. R., C. W. Smith: J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 350 (1944).
- [4] *Kovács, Ö., I. Vincze: Acta Phys. et Chem. Szeged* **3**, 122 (1957).
- [5] *Hellmann, H., F. Lingens: Z. physiol. Chem.* **297**, 283 (1954).
- [6] *Reimer, M., H. R. Downes: J. Amer. Chem. Soc.* **43**, 945 (1921); *Leuchs, H., G. Theodorescu: Ber.* **43**, 1251 (1910).

USE OF CERIUM (IV) SALTS IN ORGANIC OXIDATION PROCESSES

By G. BERNÁTH and Ö. KOVÁCS

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 16, 1957)

On the basis of theoretical considerations the possibility of using cerium (IV) salts in organic oxidation processes arose.

Up to the present, cerium (IV) salts had been sporadically applied for preparative purposes in organic oxidation processes. However, their general use in organic oxidation processes seems to be promising since

1. oxidation by these agents proceeds in one step, thus, under given conditions, the reaction can be easily controlled,
2. the redox potential of the agents is high,
3. the rate of oxidation can be varied within broad limits by changing the nature of salt and acid, further by varying the concentration of acid applied,
4. processes may be promoted by ultraviolet light, facilitating by this way any oxidative operations under mild conditions,
5. it is possible to apply other catalysts as well,
6. the bond $>C=C<$ is resistant against the agents,
7. no decarboxylation was observed, even when brutal experimental conditions were applied,
8. also a selective oxidative action may be secured in the simultaneous presence of several functional groups.

Experiments conducted so far by the authors confirmed the above conclusions drawn from literature data. Data of these experiments will be discussed in a next paper.

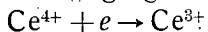
Organic oxidation processes may be classified on the basis of their progress in three groups [1]:

1. Delivery of oxygen,
2. Uptake of hydrogen,
3. Uptake of electrons.

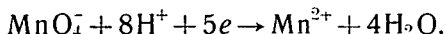
Certain oxidation processes as *e.g.* the oxidation of ethanol to acetaldehyde may be interpreted by direct oxidation as well as by the WIELAND theory of dehydrogenation [2]. Ionic oxidizing agents may be considered as substances taking up electrons [3]. Numerous representatives of this latter group are often used in organic chemistry as oxidizing agents. In the present communication, the suitability of cerium (IV) salts so far almost neglected in the practice of organic preparative work will be discussed.

The use of cerium (IV) salts in organic oxidation processes seems practical, since

1. cerium is a one-step oxidizing agent:



thus, it may be expected that the oxidation process can easier be controlled than in the case of multiple electron leaps, as *e. g.* with permanganate:



2. the system cerium (IV)-cerium (III) has a high redox normal potential.

The prerequisite of the progress of an oxidation process is that the redox potential of the ionic oxidizing agent determined by the equation

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}} \cdot f_{\text{ox}}}{C_{\text{red}} \cdot f_{\text{red}}}$$

should exceed the redox potential and, respectively, the apparent redox potential of the organic substance [4], [5].

Numerous research workers dealt with the redox potential of the system cerium (IV)-cerium (III) in the case of various salts and acids [6]—[9]. It was found [10] that the maximum redox potential of the system cerium (IV)-cerium (III) appears with $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$ — HClO_4 .

1-8 N solution of HClO_4	$E = 1,70$ - $1,87$ V.
1-8 N solution of HNO_3	$E = 1,61$ - $1,56$ V.
1-8 N solution of H_2SO_4	$E = 1,44$ - $1,42$ V.
1 N solution of HCl	$E = 1,28$ V.

This observation was later interpreted theoretically as well [11]—[13].

While the redox potential of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ changes but slightly from 8 N H_2SO_4 to pH 1, a quick decrease appears with rising values of pH [14]

pH	1	1,95	3,05	4,00	4,90	6,10	7,70	9,10	9,55
E	1,460	1,401	1,357	1,154	0,898	0,607	0,320	0,217	0,163 V

These data show that potential values determining the course of the oxidation reaction may be varied between extremely broad limits by selecting adequate salts and acids, respectively, and by varying the concentration of acid.

3. applicability of catalysts.

In addition to the above mentioned factors, there exist also other ones affecting the rate of the oxidation processes carried out with the use of cerium (IV) salts. Certain authors are of the opinion [15]—[17] that rare earth contaminations present in cerium salts do not influence the rate of the oxidation reaction. However, it was recently stated that the presence of chromic sulphate catalyses the process [18].

In certain ionic reactions the rate of reaction is appreciably reduced by the presence of cerium (III) salts [19].

Osmium tetroxide [20] and iodine monochloride [21] are often applied as catalysts. The promoting action of ultraviolet light on oxidation reactions of this type has also been observed [22]—[26].

On taking all these facts into consideration, it is possible to conduct oxidation reactions under extremely mild conditions.

In the next chapters a survey is given of organic cerimetric determinations and kinetical investigations which may serve as a basis for drawing conclusions as regards reactions which may be carried out and experimental conditions affecting these reactions. Finally the sporadic cases of application in preparative operations will also be mentioned.

Analytical applications

Cerium (IV) salts are extensively used for analytical purposes. LANGE [27] proposed the application of cerium (IV) sulphate as a measuring solution as early as in 1861. However, the wide-spread use in inorganic quantitative analysis began only at about 1900, as a consequence of the observation of JOB published in 1899 [28] according to whom $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ is resistant against potassium permanganate even in an acid medium.

Application of cerium salts for the quantitative determination of organic substances appears to be rather new. A general feature of these methods [29] is to use an excess of cerium (IV) and to oxidize the organic molecules to carbon dioxide, formic acid and water, or quite recently [30], [31] splitting formic acid as well into carbon dioxide and water, and measuring the excess of cerium by titration.

BENRATH and RULAND determined in 1920 various organic acids with the use of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ [15] and found that by raising the concentration of H_2SO_4 or adding neutral sulphates, the rate of the oxidation reaction is reduced in the case of tartaric, oxalic, malonic and citric acids (cf. Table I).

Table I

0,20 g tartaric acid, 1,826 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in 150 ml water	
Quantity of H_2SO_4	Duration of reaction
1,104 g = X	22 minutes
3 X	30 minutes
4 X	39 minutes
6 X	62 minutes
10 X	142 minutes
20 X	no reaction in 360 minutes

With anthracene, however, the reaction was promoted by raising the concentration of sulphuric acid (cf. Table II).

Table II

50 ml of sulphuric acid of various concentration + 1 g of anthracene + 20 ml of 0,1 N $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ at room temperature under continuous stirring:

Concentration of H_2SO_4	Duration of reaction
10%	12 hours
20%	6 hours
30%	4 hours
52%	10 minutes!

The increase of concentration of sulphuric acid promoted the oxidation process also with formic, fumaric and maleinic acids. Oxidation can be carried out solely in an acid medium, due to the correlation of the potential of the system $\text{Ce}^{++} - \text{Ce}^{3+}$ with pH values and to the solubility of cerium

salts [32], [33]. According to KOLTHOFF, a medium containing 0,5—1,0 N acid is most suitable [34]. Namely, numerous compounds which are readily oxidized under the given conditions of acidity, yield precipitates at lower acidity values [35]—[38] or form complexes with Ce^{4+} ions [39]—[41].

The specific oxidizing action of $Ce(SO_4)_2$ follows from the observation of WILLARD and YOUNG [42] that fumaric and maleinic acids, readily oxidized by $KMnO_4$, proved to be resistant to $Ce(SO_4)_2$ even under relatively brutal experimental conditions whereas benzoic acid, resistant to other oxidizing agents, was readily decomposed by $Ce(SO_4)_2$. WILLARD and YOUNG applied boiling for 30 minutes in a medium of 10—30% sulphuric acid. Under these conditions only a negligible portion of maleinic or fumaric acid present may have reacted.

FURMAN and WALLACE [43] determined in 1930 hydroquinone by oxidation to quinone. As they set the aim to stop the reaction at a given stage of oxidation, titration in the presence of a redox indicator was carried out.

The reaction proceeds as well to the presumed quinone state in the case of oxidizing leuco-malachite green with $Ce(SO_4)_2$ [44]. It seems worth to mention the GORDON method of determining lactic acid [45] according to the equation:

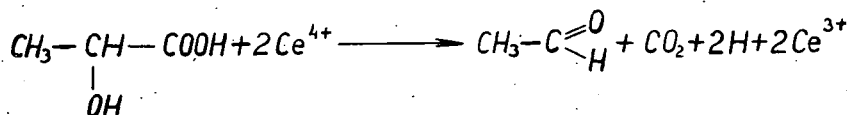


Fig. 1

By this method, 0,4 mg lactic acid may be determined with a mean error ranging below 5%. During the course of these reactions, from practical point of view, no side reactions occur. This feature encourages the ever spreading use of cerium (IV) salts in organic analysis [46]—[49].

Kinetical investigations

The kinetics of the oxidation of aliphatic alcohols by $Ce(SO_4)_2$ was studied by FROMAGEOT [50]. The oxidation of 2,3-butandiol [51] and ethanol [52] to acetaldehyde under the action of $Ce(ClO_4)_4$ was investigated but recently. BERNATH pointed out [15] the catalytic action of ultraviolet light in the oxidation process of alcohols.

On examining the kinetics of the oxidation of acetaldehyde and of aliphatic ketones with the use of $Ce(SO_4)_2$, SHORTER and HINSHELWOOD found [17], [53] that the capability of enolization is closely correlated with oxidability.

CONANT and ASTON [54] oxidizing iso-butylaldehyde with $Ce(SO_4)_2$, observed that mainly α -oxidation affording α -hydroxy-isobutylaldehyde takes place whereas the expected isobutyric acid formed only in 20%.

Further, the photochemical and kinetical investigations emphasizing the vigorous catalytic action of ultraviolet light, should not be neglected, since the application of this latter is wide-spread in the determination of various organic substances [55]—[58].

Use in preparative operations

In certain cases of electrolytic oxidation, minute amounts (about 2%) of cerium (IV) salts are added as oxygen transmitters [59].

This process may be interpreted by presuming that Ce(IV) is reduced when it oxidizes the organic molecule, to be re-oxidized anodically [60]. *E. g.* an anthracene suspension is electrolytically oxidized in a medium of 30% H_2SO_4 . Maximum yield may be secured (90%) by the addition of 2% of cerium salt as catalyst [61]. This action of cerium salts was applied earlier in several industrial operations [62], [63].

SMITH and associates [64], on studying the structure of vitamin E, oxidized in 1941 derivatives of p-hydroxy-chroman and p-hydroxy-cumaran by cerium (IV) sulphate. On the basis of the observations of FURMAN [43] mentioned previously as carrying out the oxidation of hydroquinone to quinone by cerium (IV) sulphate, it was expected that oxidation will proceed only to the quinone state also with p-hydroxy-chroman and p-hydroxy-cumaran derivatives. In the case of 2,2,5,7,8-pentamethyl-6-hydroxy-chroman the process proceeded, as expected:

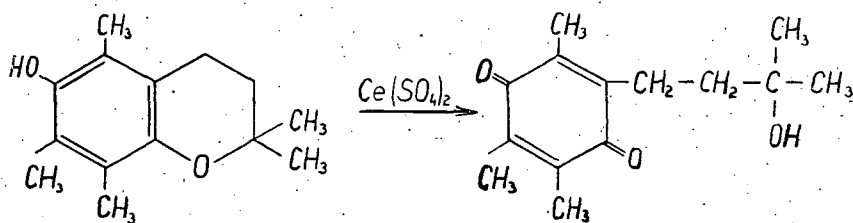


Fig. 2

On addition of the theoretically calculated quantities of 0,1—0,01 N $Ce(SO_4)_2$, the reaction proceeded quantitatively in 2—3 minutes in a medium of 50% ethanolic 1,0 N H_2SO_4 .

A similar reaction was observed as well with the corresponding cumaran derivative:

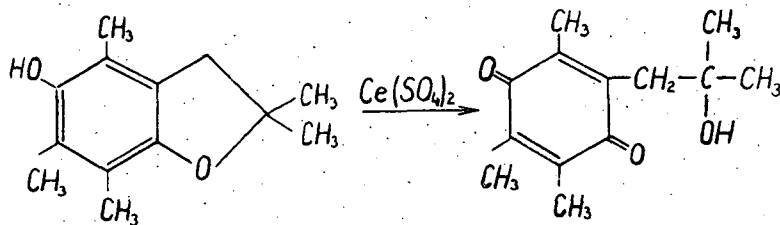


Fig. 3

Reactions conducted with homologues proved that on addition of the calculated quantities of $Ce(SO_4)_2$ the process proceeds only to the quinone state. This fact points to the specific oxidizing action of $Ce(SO_4)_2$ since oxidation processes of this type could not satisfactorily be conducted with any other oxidizing agent [65].

Oxidation with $Ce(ClO_4)_4$ was applied by HUSTON and associates for establishing the structure of compounds [66]. Namely, the position of the double bond in isomeric unsaturated esters was determined by oxidation of the unsaturated esters to glycol esters and subjecting the product to oxidation by $Ce(ClO_4)_4$. Oxidizing 1-ethyl-2-methyl-2,3-dihydroxybutyric ethylate by $Ce(ClO_4)_4$, the following reaction was observed:

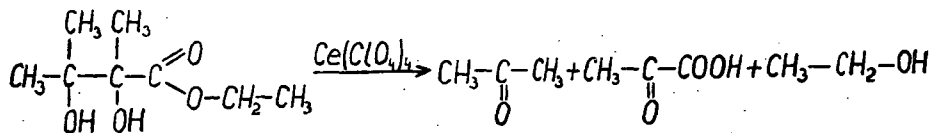


Fig. 4

The same method was applied by HUSTON [67] in another case with a similar aim:

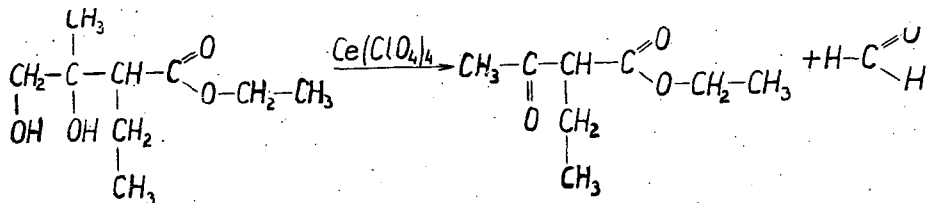


Fig. 5

The use of $Ce(ClO_4)_4$ in oxidation processes offers various advantages, due to its high redox potential [68]. This follows from the comparison of the experimental conditions of two different ways of determining glycerol. In order to attain complete oxidation, boiling for an hour is required in the presence of $Ce(SO_4)_2$ [69], whereas with $Ce(ClO_4)_4$ the same reaction proceeds at 50°C in only 15 minutes [70].

From the point of view of selectivity it must be noted that according to CUTHILL and ATKINS [71], tartaric acid forms quantitatively at the oxidation of glycerol.

* * *

This work is a part of a thesis submitted to the Faculty of Natural Sciences applying for the title Graduate in Chemistry 1956.

References

- [1] *Hückel, W.*: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie VI. u. VII. Aufl. (Akad. Verlag, Leipzig, 1954) Vol. 2, p. 698.
- [2] *Wieland, H., A. Bertho*: Ann. Chem. **467**, 95 (1928).
- [3] *Gilman, H.*: Organic Chemistry, (John Wiley and Sons, N. Y., 1953), Vol. IV., p. 1214.
- [4] *Conant, J. B.*: Chem. Rev. **3**, 1 (1927).
- [5] *Conant, J. B., M. F. Pratt*: J. Amer. Chem. Soc. **48**, 3178 (1926).
- [6] *Kuntz, A. H.*: J. Amer. Chem. Soc. **53**, 98 (1931).
- [7] *Jones, E. G., F. C. Soper*: J. Chem. Soc. 802 (1935).
- [8] *Noyes, A. A., C. S. Garner*: J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1265 (1936).
- [9] *Sherril, M. S., C. B. King, R. C. Spooner*: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 170 (1943).
- [10] *Smith, G. F., C. A. Getz*: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10**, 191 (1938).
- [11] *Moore, R. L., R. C. Anderson*: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 167 (1945).
- [12] *Hardwick, T. J., L. Robertson*: Canad. J. Chem. **29**, 818 (1951).
- [13] *Hardwick, T. J., L. Robertson*: Canad. J. Chem. **29**, 828 (1951).
- [14] *Bondareva, T. N., A. G. Stromberg*: Zhur. obshechi Khim. **26**, 666 (1955).
- [15] *Benrath, A., K. Ruland*: Z. anorg. Chem. **114**, 267 (1920).
- [16] *Willard, H. H., P. Young*: J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1322 (1928).
- [17] *Shorter, J., C. Hinshelwood*: J. Chem. Soc. 3276 (1950).
- [18] *Sharma, N. N., R. C. Mehrotra*: Analyt. Chim. Acta **13**, 419 (1955).
- [19] *Csányi, L., F. Solymosi*: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **8**, 260 (1957).
- [20] *Glew, K.*: Z. analyt. Chem. **95**, 305 (1933).
- [21] *Willard, H. H., P. Young*: J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3260 (1933).
- [22] *Benrath, A.*: Z. wiss. Phot. **14**, 220 (1915).
- [23] *Renz, C.*: Z. anorg. Chem. **110**, 104 (1920).
- [24] *Renz, C.*: Helv. Chim. Acta **4**, 961 (1921).
- [25] *Dain, B. Ya, A. A. Kachan*: Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. **67**, 85 (1949).
- [26] *Weiss, J., D. Porret*: Nature **139**, 1019 (1937).
- [27] *Lange*: J. prakt. Chem. **82**, 129 (1861).
- [28] *Job, A.*: Compt. rend. **128**, 101 (1899).
- [29] *Smith, G. F.*: Cerate Oxidimetry, (G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1942), p. 88—123.
- [30] *Sharma, N. N., R. C. Mehrotra*: Analyt. Chim. Acta **11**, 417 (1954).
- [31] *Sharma, N. N., R. C. Mehrotra*: Ibid. **11**, 507 (1954).
- [32] *Sidgwick, N. V.*: The Chemical Elements and Their Compounds Vol. I. (Oxford University Press, 1950), p. 451.
- [33] *Meyer, R. J.*: Chem. Ber. **37**, 140 (1904).
- [34] *Kolthoff, I. M.*: Potentiometric titrations (N. Y. 1949), p. 280.
- [35] *Semjakin, F. M., T. V. Vasedcsenko*: Chem. Abstr. **29**, 7216 (1935).
- [36] *Wenger, P., R. Duckert, C. P. Blancpain*: Helv. Chim. Acta **20**, 1427 (1937).
- [37] *Fernandes, L.*: Chem. Abstr. **20**, 1041 (1926).
- [38] *Semjakin, F. M.*: Chem. Abstr. **31**, 3813 (1937).
- [39] *Semjakin, F. M., A. N. Bel*: Chem. Abstr. **32**, 4470 (1938).
- [40] *Jefferson, A. M.*: J. Amer. Chem. Soc. **24**, 540 (1902).
- [41] *Fouchet, A.*: Chim. analyt. **36**, 234 (1954).
- [42] *Willard, H. H., P. Young*: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 132 (1930).
- [43] *Furman, N. H., J. H. Wallace*: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1443 (1930).
- [44] *Swain, C. G., K. Hedberg*: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3373 (1950).
- [45] *Gordon, J. J., J. H. Quastel*: Biochem. J. **33**, 1332 (1939).
- [46] *Takehaski, T., C. Hayase*: Chem. Abstr. **47**, 11 097 (1953).
- [47] *Takehaski, T., K. Kimoto, M. Kimoto*: Chem. Abstr. **47**, 12 127 (1953).
- [48] *Takehaski, T., K. Kimoto, S. Minami*: Chem. Abstr. **47**, 9861 (1953).
- [49] *Rózsa, P.*: Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 220 (1953).
- [50] *Fromageot, C.*: J. Chim. phys. **24**, 516 (1927).
- [51] *Duke, F. R., R. F. Bremer*: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5179 (1951).
- [52] *Ardon, M.*: J. Chem. Soc. 1811 (1957).
- [53] *Shorter, J.*: J. Chem. Soc. 3425 (1950).
- [54] *Conant, J. B., J. G. Aston*: J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2783 (1928).
- [55] *Fromageot, C.*: Bull. Soc. chim. France, **41**, 1585 (1927).

- [56] *Barnejee, T.*: Chem. Abstr. **42**, 5777 (1948).
[57] *Barnejee, T.*: Chem. Abstr. **40**, 3344 (1946).
[58] *Gopala Rao, G., G. Aravamudan*: Z. analyt. Chem. **145**, 426 (1955).
[59] *Fichter, F.*: Organische Elektrochemie (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1942), p. 14.
[60] *Brockman, C. J.*: Electro-organic Chemistry (John Wiley and Sons, N. Y., 1926), p. 14.
[61] *Fontana, A., F. M. Perkin*: Z. Elektrochem. **11**, 99 (1904).
[62] D. R. P. 152 063.
[63] D. R. P. 158 609.
[64] *Smith, L. I., P. M. Rouff, S. Wavzonek*: J. Org. Chem. **6**, 236 (1941).
[65] *Smith, L. I., H. H. Hoehn, A. G. Whitney*: J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1863 (1940).
[66] *Huston, R. C., G. L. Goerner*: J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2504 (1946).
[67] *Huston, R. C., G. L. Goerner, H. H. György*: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 389 (1948).
[68] *Young, P.*: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **24**, 152 (1952).
[69] *Fulmer, E. I., R. J. Hickey, L. A. Underkofler*: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **12**, 729 (1940).
[70] *Smith, G. F., F. R. Duke*: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **13**, 558 (1941).
[71] *Cuthill, R., C. Atkins*: J. Soc. Chem. Ind. (London) **57**, 89 (1938).

STUDIES ON THE CONVENIENT PREPARATION OF PURE Δ_2 -CHOLESTENE

By I. TÖMÖSKÖZI and F. URESCH

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

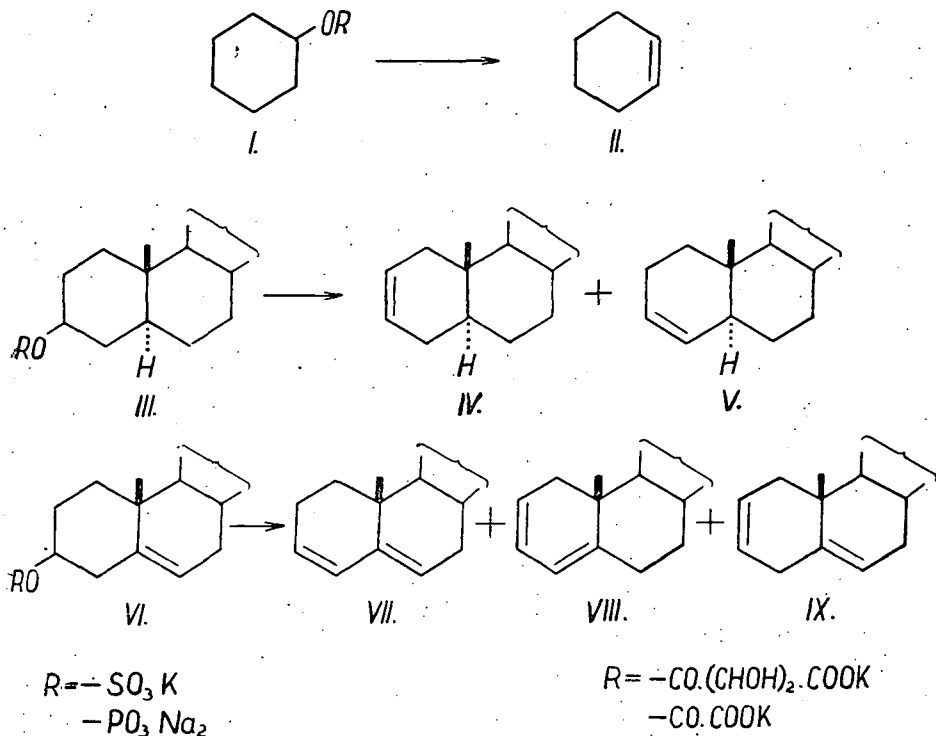
(Received September 19, 1957.)

Several methods for the preparation of Δ_2 -cholestene (IV) and — parallel to it — of $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII) described in literature were subjected to a critical study, with special respects to the quick production of the end product and to the reproducibility of the process. In order to improve the SOBEL and ROSEN method [11], a simple method was evolved for the convenient preparation of Δ_2 -cholestene (IV) of adequate purity.

In the course of researches carried out in this Institute, the necessity of preparing large quantities of Δ_2 -cholestene of adequate purity (IV) arose. As the homogeneity of cholestene as well as the quickness and cheapness of preparation were factors of equal importance in our research plan, it seemed practical to subject methods described so far in literature to a critical survey and, respectively, to compare the physical constants of cholestenes prepared by simple thermolytic methods with those of Δ_2 -cholestene of "standard" purity in order to decide whether cholestenes obtained by this way are suitable for our purposes. At the survey of literature it appeared advisable to consider also the possibilities of preparing $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene from cholesterol, since methods of this type are described in literature parallel to those referring to cholestene [9], [11], [14], [17], [36], [50].

Methods of preparing Δ_2 -cholestene and constants of products are summarized in Table I. It can be seen that observations are different as regards the melting point and rotatory power of Δ_2 -cholestene.

The fluctuation of physical constants indicates the presence of a mixture of isomers (Δ_2 -cholestene and Δ_3 -cholestene) [7], [9], [17], [50]. This is confirmed by the observation that cholestene prepared by pyrolysis or thermolysis shows, in general, lower values of melting point and rotatory power [6], [11], [14], [17], [50], even when refining operations more careful than in the case of cholestene prepared by ionic elimination are applied. This may be obviously interpreted by the fact that in reactions proceeding at higher temperatures, molecules are capable of converting into isomers less stable at room temperature, while under the milder conditions of ionic elimination statistically less molecules may arrive to states adequately rich in energy. Thermic methods proved to be doubtlessly simpler processes requiring less labour and readily lending themselves to the preparation of larger batches as



well. Our experiments were conducted with the aim to combine the advantages which appear promising and to evolve a simple method for producing large quantities of pure Δ_2 -cholestene (IV). For this purpose, several methods listed in Table I. [1]—[4], [8], [11], [15], [17] were reproduced. It was attempted further to remove Δ_3 -cholestene (V) from Δ_2 -cholestene (IV) prepared by the thermic method, by the refining process through the dibromide [7] to an extent that the value of the physical constants of the pure product free of contaminations should attain the data of melting point and rotatory power of Δ_2 -cholestene (IV) prepared by ionic elimination [2].

Dehydrohalogenation [1]—[4] by quinoline as a method yielding products of the highest purity attained so far, was chosen for the preparation of "authentic" Δ_2 -cholestene (IV). On reproducing 1. the FIESER and DOMINGUEZ method [8], 2. the SOBEL and ROSEN method [11], 3. the SCHOPPEE method [15] and 4. the NACE method [17] for producing cholestene, the obtained crude Δ_2 -cholestene was each time converted into the *dibromide* [7] which was repeatedly recrystallised from acetone. Then a treatment with zinc dust in a glacial acetic acid medium was applied to recover the olefin [7] which latter was repeatedly recrystallised from acetone. Δ_2 -cholestene purified by this method showed on mixing with the "standard" Δ_2 -cholestene no depression of melting point. The purified cholestene had m. p. higher than 72°C and rotatory power exceeding $+67^\circ$. Attempts to raise m. p. and $[\alpha]_D$

values by chromatography of crude Δ_2 -cholestene prepared from potassium cholesterol sulphate, using a neutral alumina column (activity II.) and repeated recrystallisation failed. The purest product showed m. p. 70°C and $[\alpha]_D +64,5^\circ$, *i. e.* values much below those of Δ_2 -cholestene purified through the dibromide. Since the thermolysis of potassium cholestanyl sulphate, when combined with purification through the dibromide [7], afforded Δ_2 -cholestene (IV) of satisfactory purity, it seemed worth to deal with further simplifications of this process. Chlorosulphonic acid was applied in place of pyridinium sulphur trioxide inconvenient in operations. By this technique, two steps of the original reaction were combined without affecting the yield and the values of the physical constants of the crude Δ_2 -cholestene obtained. As a further modification, it was attempted to produce olefins by heating substances with inorganic salts. In this phase, our tests were extended to the preparation of cyclohexene from cyclohexanol and, respectively, of cholestadiene from cholesterol as well. The heat treatment of

1. cyclohexanol, cholestanol, cholesterol with KHSO_4 ,
2. 3α -chlorcholestane, 3-chlorcholesterol with Na_3PO_4 , potassium oxalate and potassium tartrate,
3. 3β -chlorcholestane with sodium phosphate, potassium oxalate or potassium tartrate yielded
 1. cyclohexene (II), Δ_2 -cholestene (IV), $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII),
 2. Δ_2 -cholestene (IV) and $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII), respectively,
 3. a sticky mass not studied further.

As olefin preparation with KHSO_4 appeared most suitable from the point of view of labour requirement, attempts were made to refine crude Δ_2 -cholestene through the dibromide [7]. Olefin recovered from the dibromide showed on admixture with "standard" Δ_2 -cholestene no depression of m. p.

In the case of $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII) deviations of characteristic constants (see Table II) are apparently higher than with Δ_2 -cholestene. In order to facilitate orientation it must be considered that the formation of the second double bond multiplies the number of possible isomers, in comparison to Δ_2 -cholestene [$\Delta_{2,5}$ -cholestadiene (VIII), $\Delta_{2,4}$ -cholestadiene (IX), $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII)] and the appearance of these isomers is responsible for the variations in the values of melting point and, to a greater extent, of $[\alpha]_D$ as well.

Considering the known rule [33] that a double bond between atoms C_4 and C_5 results in dextrorotation whereas a double bond between atoms C_5 and C_6 leads to levorotation, it may be easily understood, that the presence of even minimum amounts of $\Delta_{2,4}$ -cholestadiene (IX) of an approximately identical but opposite rotatory power can appreciably affect the $[\alpha]_D$ values of the isomer mixture. The presence of $\Delta_{2,5}$ -cholestadiene (VIII) in the mixture of isomers may be explained by the fact [42] that, in contrast to attempts of isomerisation and against expectations, it did not convert into conjugated diene and its partial isomerisation was effected only under rather vigorous conditions (heating in sealed tube at $320\text{--}340^\circ\text{C}$ for 6 hours).

For the preparation of "authentic" $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII) the SOBEL and ROSEN method appeared to be the most suitable one [11]. Comparison of cholestadiene obtained by heating cholesteryl chloride with trisodium

phosphate, sodium oxalate and potassium tartrate, respectively, with the "authentic" $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII) was considered superfluous. Namely, the mentioned reactions of much lower yields and more inconvenient operation are in every respect more disadvantageous than the methods of preparing $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII) with chlorosulphonic acid or with potassium hydrosulphate. Besides, the reactions take place at higher temperatures where *e.g.* the decomposition of oxalate is rather appreciable.

Potassium cholesteryl sulphate was prepared in an excellent yield by reacting cholesterol with chlorosulphonic acid [11]. $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII) produced by thermolysis with capryl alcohol proved to be in every respect equivalent to "authentic" diene. No depression of melting point was observed on the admixture of $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII) obtained by heating cholesterol with potassium hydrosulphate, to $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII) prepared by the SOBEL and ROSEN method [11]. (This is in accordance with the observation of the mentioned authors, in connection with the melting point of $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII) prepared by heating potassium cholesteryl sulphate in a sealed tube.) On heating with hydrochloric acid, the original substance was recovered. When treating with metallic sodium in an amylic alcoholic medium, no uptake of hydrogen was observed [33] and the original substance was isolated.

Experimental

3 β -cholestanol (III; R = —H). Cholesterol of commercial purity was hydrogenated by the NACE method [50] in a 1:2 mixture of glacial acetic acid and cyclohexane at room temperature under atmospheric pressure, in the presence of ADAMS platinum catalyst. Yield: 95%, m. p. 138–139°C. $[\alpha]_D^{21} = +22,3^\circ$ ($c = 1,97$; CHCl_3). Faint LIEBERMANN-BURCHARD colour test.

3 α -chloro-cholestane. Prepared by the RUZICKA method [48]. On repeated recrystallisation from acetone, prismatic crystals, m. p. 103–104°C. $[\alpha]_D^{20} = +30,6^\circ$ ($c = 2,30$; CHCl_3).

3 β -chloro-cholestane [35]. The solution of 7,75 g of cholestanol in 20 ml of waterfree ether was treated, under cooling, with small portions of 3 g thionyl chloride in 10 ml of ether; the mixture was allowed to stand for 24 hours at room temperature, the solvent removed and the residue recrystallised from acetone. Yield: 7,4 g prismatic crystals (91%), m. p. 114°C. $[\alpha]_D^{20} = +26,5^\circ$ ($c = 2,28$; CHCl_3).

Cholesteryl chloride (β) [35]. Prepared similarly to the previous compound, by treating cholesterol in an ethereal medium by thionyl chloride. Yield: 80%, m. p. 97°C. $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$ ($c = 2,37$; CHCl_3).

β -cholestanyl tosylate (III; R = —p—SO₂·C₆H₄·CH₃). Prepared by the STOLL method [10]. Yield: 86%, m. p. 134–135°C (decomposition). $[\alpha]_D^{21} = +6,5^\circ$ ($c = 2,41$; CHCl_3).

α -cholestanyl tosylate. Prepared by the NACE method [17]. Yield: 50%, m. p. 104–135°C. $[\alpha]_D^{21} = +12^\circ$ ($c = 2,57$; CHCl_3).

Potassium cholestanyl sulphate (III; R = —SO₃K). Pyridinium sulphur trioxide was prepared by the BAUMGARTEN method [49], on treating waterfree

pyridine with chlorosulphonic acid. However, the process could not be reproduced to a satisfactory extent in any attempts. Replacing chlorosulphonic acid by sulphur trioxide, the operation was more inconvenient but the yield and the quality of product appreciably improved.

Potassium cholestanyl sulphate was obtained in almost quantitative yields by the SOBEL and SPOERRI method [11a, 11b]. M. p. 228—234°C (decomposition), against 236°C in literature [11], [11a], [11b].

In order to avoid the inconvenient preparation of pyridinium sulphur trioxide, the production of $\text{Py}^{(+)}-\text{SO}_3^{(-)}$ was combined with preparing cholestanyl sulphate in the same step in that 10 g of cholestanol were dissolved in a three-neck flask in a mixture of 15 ml of waterfree pyridine and 50 ml of waterfree carbon tetrachloride (in the absence of pyridine tar was formed). The mixture was cooled by a salt and ice mixture below 0°C. Under vigorous stirring, 4 g of chlorosulphonic acid was dropwise added to the mixture in the three-neck flask equipped with reflux condenser closed by a calcium chloride tube, dropping funnel and stirrer. After the addition of chlorosulphonic acid, ice cooling was replaced by water bath and the temperature gradually raised, the mixture being kept for 30 minutes at 100°C. On cooling, the solution of 5 g potassium hydroxide in 30 ml of water was added, the formed white precipitate filtered by suction and washed with warm methanol to afford 11,5 g (88%) of product with m. p. 223—224°C (decomposition), against 236°C in literature [11], [11a], [11b]. On recrystallisation from 70% methanol, m. p. 223—224°C (decomposition).

Potassium cholesteryl sulphate (VI; $\text{R} = -\text{SO}_3\text{K}$). Prepared similarly to the previous compound, by the SOBEL and SPOERRI method [11b], and by the modified process. Yield: 78—86%, m. p. 214° and 215°C respectively (decomposition).

Δ_2 -cholestene (IV). The dehydrohalogenation of 3 α -chlorocholestane and 3 β -chlorocholestane, respectively, with quinolene was carried out by the FÜRST and PLATTNER method [1]. On repeated recrystallisation from acetone, the produced Δ_2 -cholestene showed a m. p. 74—75°C. $[\alpha]_D^{20} = +67,2^\circ$ (CHCl_3). Calcd. C 87,49; H 12,51%. Found C 87,65; H 12,60%.

Using the FIESER and DOMINGUEZ method [8], Δ_2 -cholestene was prepared from cholestanol in an overall yield of 15%. On repeated recrystallisation from acetone, m. p. 69—70°C. $[\alpha]_D^{20} = +64,3^\circ$ (CHCl_3).

No depression of m. p. was observed on admixture of "authentic" Δ_2 -cholestene prepared by the FÜRST and PLATTNER method [1].

Methanolysis of α - and β -cholestanyl tosylate according to NACE [17] afforded Δ_2 -cholestene in yields of 70% and 5%, respectively. M. p. 71—72°C in both cases, whereas $[\alpha]_D^{20}$ was +67° in the case of Δ_2 -cholestene prepared from α -tosylate, and +66° (CHCl_3) in the case of that from β -tosylate, respectively. On admixture of "authentic" cholestene, neither of the products showed depression of m. p.

The thermolysis of potassium cholestanyl sulphate in capryl alcohol containing sodium caproxide [11] gave Δ_2 -cholestene in yields of 75—80%. On recrystallisation from acetone repeated three times, the product showed

m. p. 69,0—69,5°C, $[\alpha]_D^{20} = +64,7^\circ$ ($c = 2,05$; CHCl_3). A slight depression of m. p. (up to 0,5°C) appeared on admixture of "authentic" Δ_2 -cholestene.

Preparations of cholestene obtained by the above described methods were converted to dibromide by the BARTON and ROSENFELDER method [7] and recrystallised from ethylacetate-methanol and further from acetone, repeated three times (on further repetitions the value of m. p. and $[\alpha]_D$ did not change any more). Subsequently, the glacial acetic acid solution of the dibromide was treated with zinc dust [7] at the temperature of the water bath and cholestene recovered by this way recrystallised from acetone.

Preparations of 2,3-dibromo-cholestane obtained by different methods and Δ_2 -cholestene afforded by the treatment with zinc dust and glacial acetic acid showed the following physical constants:

Method	1,2-dibromo-cholestane m. p. $[\alpha]_D$ °C	Δ_2 -cholestene m. p. $[\alpha]_D$ °C
FÜRST and PLATTNER [1]	125 +76,5°	75 +67,4°
FIESER and DOMINGUEZ [8]	125 +75,9°	73 +67°
SOBEL and ROSEN [11]	124 +75,9°	72,5 +67,1°
SOBEL and ROSEN (modified)	124 +75,8°	73 +67°
SCHOPPEE [15]	125 +75,0°	74 +67,4°
NACE [17] (from α -tosylate)	123 +74°	72 +65°
NACE [17] (from β -tosylate)	124 +74°	71-72 +65,4°

Pyrolysis of cholestanol with potassium hydrosulphate. Cholestanol (1,94 g) was rubbed in a porcelain mortar with 2 g of potassium hydrosulphate, then heated in a sealed tube for 4 hours at 190—195°C. A brownish oily substance separated and, on cooling, water condensed on the walls of the tube. The oily mass was separated from inorganic substance, by 50 ml of chloroform clarified by carbon, filtered and the solvent removed *in vacuo*. The solution of the residue in petroleum ether was poured onto a column of neutral alumina (activity II) eluted with pentane and recrystallised from acetone. Yield: 0,75 g (40,5%) of Δ_2 -cholestene, m. p. 73,5—77,0°C. $[\alpha]_D^{20} = +67 \pm 1^\circ$ ($c = 2,77$; CHCl_3). Calcd. C 87,49; H 12,51%. Found C 87,52; H 12,47%.

Thermolysis of potassium cholesteryl sulphate. Thermolysis by the SOBEL and ROSEN method [11] at 185°C in capryl alcohol with sodium caproxide afforded $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene in 80% yield, m. p. 79,5—80,0°C. $[\alpha]_D = -120,3^\circ$ (CHCl_3) against m. p. 79,5—80,0°C and $[\alpha]_D = -123,2^\circ$ (CHCl_3) in literature [11].

Pyrolysis of cholesterol with potassium hydrosulphate. On heating 2 g of cholesterol with 2 g of potassium hydrosulphate for 4 hours at 230—240°C in a sealed tube, 1,34 g (64%) of product was obtained, m. p. 78—79°C. $[\alpha]_D = -83,6^\circ$ ($c = 1,97$; CHCl_3). By heating the product with hydrochloric

acid, the original substance was recovered. On treating the solution of the product in amyl alcohol, no uptake of hydrogen was observed [33]. No depression of m. p. was observed when mixed with "authentic" $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene.

Cyclohexene (II) from cyclohexanol. On heating 10 g of cyclohexanol with 10 g of potassium hydrosulphate in a distilling apparatus in an oil bath of 130–150°C, cyclohexene and some water distilled and the reaction was terminated in 40–50 minutes. The aqueous cyclohexene was dried over sodium sulphate and rectified in a column filled up with Raschig rings. Yield: 8 g (approximately 80%), b. p. 82,5°C. Consumption of Br: 99,2%.

Δ_2 -cholestene (IV) from 3 α -chloro-cholestane. The mixture of 2 g portions of 3 α -chloro-cholestane with 3 g portions of a) trisodium phosphate, b) potassium oxalate and c) potassium tartrate was rubbed as described previously and subsequently heated in a sealed tube for 2 hours at 120°C, then for further 4 hours at 200°C. The product was processed as follows. The sticky mass was dissolved in 20 ml of chloroform, clarified with carbon, filtered, the solvent removed, the residual brownish oil dissolved in a 4:1 mixture of ethanol:acetone, clarified with carbon, filtered, the filtrate concentrated and allowed to crystallize in an ice box. Yields of Δ_2 -cholestene were a) 0,78 g (42%), m. p. 65–68°C, b) 0,22 g (12%), m. p. 64–68°C, c) 0,28 g (15%), m. p. 64–67°C. A similar treatment of 3 β -chloro-cholestane did not give Δ_2 -cholestene and on raising the temperature to 300–350°C, and heating the sealed tube for 8 hours, a sticky mass formed which we were unable to identify. As by the method previously used, cholestene could not be isolated from this mass, its further examination was not attempted.

$\Delta_{3,5}$ -cholestadiene (VII) from 3-chloro-cholesterol. A similar pyrolysis of 2 g portions of 3-chloro-cholesterol with 3 g portions of a) trisodium phosphate, b) potassium oxalate and c) potassium tartrate afforded a) 0,191 g (10,5%) of $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene, m. p. 75–78°C, b) an amorphous brown dust the processing of which seemed to be unpromising, and c) 0,12 g (6–7%) of $\Delta_{3,5}$ -cholestadiene, m. p. 75–79°C.

* * *

This work was supported by the Hungarian Academy of Science. The authors wish to express their thanks to Dr. ÉVA FODOR—VARGA and Miss C. LANG for the microanalyses.

Table I.

M. p. °C	[α] _D	Method	M. p.	[α] _D	Literature
			of dibromide		
66—68	+58,5	Reductive desulphuration of Δ_1 -cholesten-3-one ethylthioacetal	—	—	[12]
67—68	+60,3	Heating epicholestanyl tosylate in piperidine	—	—	[13]
67—68	+62	Pyrolysis of cholestanyl benzoate at 400°C	—	—	[6]
68—69	+64	CHUGAEV decomposition of β -cholestanyl- S-methyl xanthates	—	+42	[14]
68—69	+64,4	Thermolysis of potassium cholestanyl sulphate in capryl alcohol containing caproside	—	—	[11]
69	+64	Methanolysis of epicholestanyl tosylate	—	—	[10]
75	+67,4	3-Bromo-cholestane + quinolene . .	—	—	[1]
75	+67,4	3-Chloro-cholestane + quinolene . .	125	+75,27	[2]
69	+64,07	3-Chloro-cholestane + quinolene . .	—	—	[3], [4]
69—70	+63	2-Bromo-cholestane-3-ol + zinc dust, glacial acetic acid	125	+75	[8]
69—70	+64	3 α -chloro-cholestane acetolyzed . . .	—	—	[15]
		3 β -chloro-cholestane acetolyzed . . .	—	—	[15]
70,5—72	+64	3 β -cholestanyl tosylate, subjected for 3 days to methanolysis	—	+46	[17]
—	+59	3 β -cholestanyl tosylate, subjected for 6 hours to methanolysis	—	+45	[17]
73—74	+67	Reduction of Δ_2 -cholestene-6-ene .	—	—	[16]
74,5—75	+69	Pyrolysis of cholestanyl benzoate at 400°C	124-124,5	+76	[7]
75	+63,9	Cholestane-3-ol, boiled with acid clay	122	+81,1	[5]
74,5—75	+69	3 α -cholestanyl from dimethylamine by HOFFMANN degradation	—	—	[9]
64—68	+64	Pyrolysis of cholestanol by sodium orthoborate			[18]

Table II

No.	Method	M. p. °C	$[\alpha]_D$	Literature
1.	Cholesterol + copper sulphate	80	-104	[19] [20]
2.	Cholesterol + zinc dust (distilled)	68,75	+1,45-—53	[21]
3.	Cholesterol + kieselguhr	79	-47	[22]
4.	Cholesteryl chloride + sodium ethylate	79—80	-65,9	[19]
5.	Cholesteryl chloride + calcium oxide	79	-61,55	[23]
6.	Cholesteryl chloride + quinolene	77	-86,09	[24]
7.	Cholesteryl chloride + zinc oxide	79—80	-116,2	[24]
8.	Cholesteryl chloride + potassium cholesterolate	79—80	—	[24]
9.	Cholesteryl bromide + NaI in acetone	77—78	-65,4	[25]
10.	Cholesteryl bromide + NaI + piperidine acetate, in acetone	78—79	-103	[25]
11.	Cholesteryl phenyl urethane (dist.)	75	—	[32]
12.	Methyl cholesteryl xanthate (dist.)	79—80	—	[26] [28]
13.	Cholesterol + phosphoric acid	79—80,5	—	[19]
14.	Monocholesteryl phosphate (heated)	76	-68,99	[29]
15.	Dicholesteryl phosphate (heated)	78,2	-77,53	[29]
16.	Allo- or epiallocholesterol + HCl	80	-112	[30]
17.	Epicholesterol + HCl	76—77	-78,3	[31]
18.	Reduction of 7-ketocholesterylene semicarbazone	78—79	-63,75	[32]
19.	K-cholesteryl sulphate treated for 1 hour with caproxide-sodium in caprylalcohol at 177°C	80	-123,2	[11]
20.	HOFMANN degradation of cholest-5-ene-3 β - trimethylammonium iodide	77—78	—	[9]
21.	Pyrolysis of cholesteryl-S-methyl xanthate at 20 mm and 220°C for 3 hours	80	-122	[35]
22.	4,5-Dibromo-cholestane	75,9—80	-103,24	[37]
23.	Cholesteryl chloride + quinolene	79,5—80	-100,33	[38]
24.	Pyrolysis of benzyl cholesteryl carbamate at 150°C for 2 hours	78,5—80	-112	[39]
25.	Reduction of 6-chloro-3-benzyl oxy- Δ_4 -chole- stane with aluminium amalgam	80—81	-129,6	[40]
26.	Cholesteryl-p-toluene sulphonate + KCN	76—77	-96,5	[41]
27.	Thermic decomposition of alkyl and aryl chole- steryl xanthates	78—80	-90—-110	[36]
28.	Pyrolysis of cholesteryl-2-naphtyl carbonate	78—79	-120,7	[42]
29.	Treatment of 3 α ,5-dioxy-cholestane carbonate with concentrated HCl	79—80	-111	[43]
30.	3 β -Cl-cholest-5-ene + triethanolamine	77—78	-116	[44]
31.	Δ_4 -cholestene-3-one-3 benzyl thioenolether + Raney nickel	78—79	-101	[45]
32.	Epi-cholesteryl tosylate in waterfree methanol + potassium acetate	79—80	-115,5	[46]
33.	3 β -Dimethylamino-cholest-5-ene, HOFMANN degradation	82,5—83	-130, \pm 3	[47]
34.	Pyrolysis of methylcholestanyl sulphate	70—74	-81	[34]

References

- [1] Fürst, A., Pl. A. Plattner: *Helv. Chim. Acta* **32**, 275 (1949).
- [2] Hattori, K., T. Kawasaki: *Chem. Zbl.* **II**, 281 (1938), *J. Pharm. Soc. Japan* **57**, 160 (1937).
- [3] Mauthner, J.: *Monatsh.* **30**, 635 (1909).
- [4] Marker, R. E., O. Kamm, D. M. Jones, L. W. Mixon: *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1363 (1937).
- [5] Hattori, K., T. Kawasaki: *Chem. Zbl.* **II**, 2847 (1937), *J. Pharm. Soc. Japan* **57**, 115 (1937).
- [6] Barton, D. H. R., W. J. Rosenfelder: *J. Chem. Soc.* 2459 (1949).
- [7] Barton, D. H. R., W. J. Rosenfelder: *Ibid.* 1048 (1951).
- [8] Fieser, L. F., X. A. Dominguez: *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1704 (1953).
- [8a] Fieser, L. F., X. A. Dominguez: *Ibid.* **75**, 4837 (1953).
- [8b] Corey, E. J.: *Ibid.* **75**, 4832 (1953).
- [9] Haworth, R. D., J. McKenna, R. G. Powell: *J. Chem. Soc.* 1110 (1953).
- [10] Stoll, W.: *Z. physiol. Chem.* **246**, 1 (1937).
- [11] Sobel, A. E., M. J. Rosen: *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 3536 (1941).
- [11a] Natelson, S., S. P. Gottfried: *Ibid.* **61**, 971 (1939).
- [11b] Sobel, A. E., P. E. Spoerri: *Ibid.* **63**, 1259 (1941).
- [12] Striebel, P., Ch. Tamm: *Helv. Chim. Acta* **37**, 1094 (1954).
- [13] King, L. C., M. J. Bigelow: *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3338 (1952).
- [14] O'Connor, G. L., H. R. Nace: *Ibid.* **74**, 5454 (1952).
- [15] Schoppee, C. W.: *J. Chem. Soc.* 1138 (1946).
- [16] Blumschy, L., E. Hardegger, H. L. Simon: *Helv. Chim. Acta* **29**, 199 (1946).
- [17] Nace, H. R.: *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5937 (1952).
- [18] Nace, H. R., R. O'Connor: *Ibid.* **77**, 1578 (1955).
- [19] Mauthner, J., W. Suida: *Monatsh.* **17**, 34 (1896).
- [20] Heilbron, I. M., R. A. Morton, W. A. Sexton: *J. Chem. Soc.* 50 (1928).
- [21] Fantl, P.: *Monatsh.* **47**, 256 (1926).
- [22] Steinkopf, W.: *J. prakt. Chem.* **100**, 70 (1920).
- [23] Mauthner, J., W. Suida: *Monatsh.* **24**, 666 (1903).
- [24] Steinkopf, W., E. Blumer: *J. prakt. Chem.* **84**, 466 (1911).
- [25] Wagner—Jauregg, T., L. Werner: *Z. physiol. Chem.* **213**, 119 (1911).
- [26] Tschugaev, L., A. Gasteff: *Chem. Ber.* **42**, 4633 (1902).
- [27] Tschugaev, L., A. Fomin: *Ann. Chem.* **375**, 293 (1910).
- [28] Bose, A. C., W. Doran: *J. Chem. Soc.* 2246 (1929).
- [29] Müller, E., I. H. Page: *J. Biol. Chem.* **101**, 128 (1933).
- [30] Schoenheimer, R., E. A. Evans: *Ibid.* **114**, 568 (1936).
- [31] Marker, R. E., O. Kamm, T. S. Oakwood, I. F. Laucius: *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1950 (1936).
- [32] Stavely, H. E., W. Bergmann: *J. Org. Chem.* **1**, 567 (1937).
- [33] Bergmann, W., F. Hirschmann: *J. Org. Chem.* **4**, 40 (1939).
- [34] Price, C. C., G. Berti: *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1207 (1954).
- [35] Marker, R. E.: *Ibid.* **57**, 1755 (1935).
- [36] O'Connor, G. L., H. R. Nace: *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2118 (1953).
- [37] Eck, J. C., R. L. Van Peurse, E. W. Hollingsworth: *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 171 (1939).
- [38] Mauthner, J., W. Suida: *Monatsh.* **24**, 648 (1903).
- [39] McKay, A. F., G. R. Vavasour: *Canad. J. Chem.* **31**, 688 (1953).
- [40] Spring, F. S., G. Swain: *J. Chem. Soc.* 83 (1941).
- [41] Baker, R. H., E. N. Squire: *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1487 (1948).
- [42] Tsou, K. C.: *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 6108 (1954).
- [43] Plattner, Pl. A., A. Fürst, F. Koller, W. Lang: *Helv. Chim. Acta* **31**, 1455 (1948).
- [44] Vavasour, G. R., H. J. Breker, A. F. McKay: *Canad. J. Chem.* **30**, 933 (1952).
- [45] Rosenkratz, G., St. Kaufmann, J. Romo: *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3686 (1949).
- [46] Schmid, H., K. Kägi: *Helv. Chim. Acta* **35**, 2195 (1952).
- [47] Bertho, A., H. Baumgart: *Ann. Chem.* **581**, 140 (1953).
- [48] Ruzicka, L., M. W. Goldberg, H. Brüngger: *Helv. Chim. Acta* **17**, 1389 (1934).
- [49] Baumgarten, P.: *Chem. Ber.* **59**, 1168 (1926).
- [50] Nace, H. R.: *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2379 (1951).

THE SELECTIVE HYDROLYSIS OF \pm 3 α , 6 β -DIACETOXY-TROPANE

By I. W. VINCZE, G. JANZSÓ, I. TÖMÖSKÖZI and K. L. LÁNG

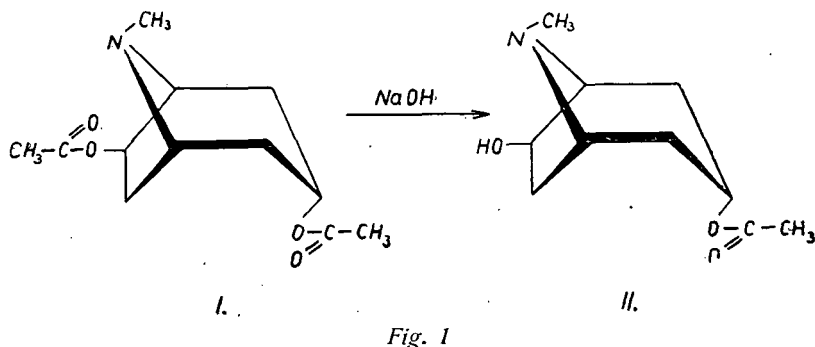
Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 18, 1957)

The selective hydrolysis of 3 α , 6 β -diacetoxy-tropane afforded 3 α -acetoxy-6 β -oxy-tropane. The optimum temperature and duration of the reaction were established by calculations on the basis of titrations.

The selective esterification of the hydroxyl group attached to the C₃ atom is a decisive step in the synthesis of tropane alkaloids containing an O function in position C₆. In connection with the synthesis of scopolamine and valeroidine, several unsuccessful attempts are described in literature, the majority of which failed since 3 α , 6 β -dihydroxy-tropane could not be selectively acylated [1], [3].

The process in question was carried out first in 1955 in this Institute indirectly by preparing 6 β -hydroxy-tropinone-6-phenyl carbamate. Reduction of this compound followed by acetylation in position 3 and thermic decomposition of the phenyl carbamate bond afforded 3 α -acetoxy-6 β -oxy-tropane (II), the important starting material for synthesizing both alkaloids [4]. In our



first series of syntheses we were obliged to use this long and rather inconvenient chain of reactions [5], [6].

Recently, however, we observed that 3 α , 6 β -diacetoxy-tropane (I) loses under the experimental conditions of the KUNTZ hydrolysis first only its acetyl group in position C₆, completely deacetylated-product being isolable but after a treatment of longer duration. In order to produce the maximum quantity of monoacetyl compound (II), a series of titrations was carried out

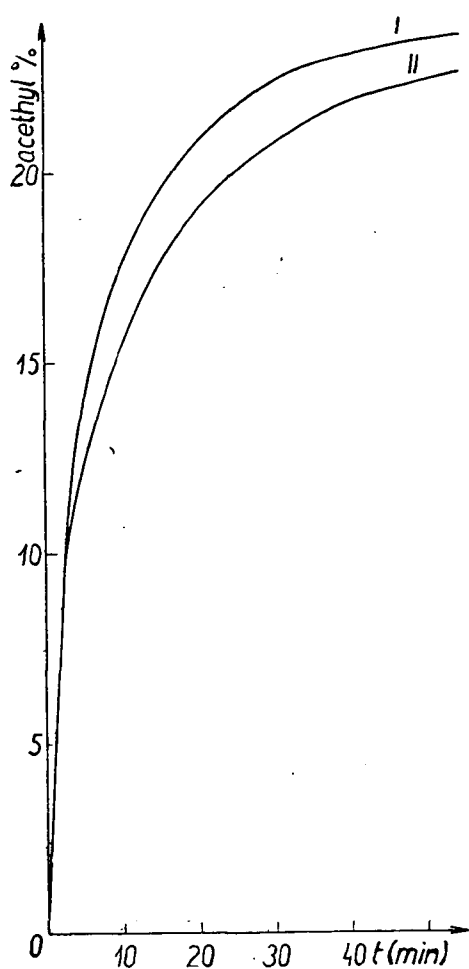


Fig. 2

at different temperatures. By calculations conducted on the basis of the results obtained, we were able to establish the optimum temperature and duration for this reaction.

The curves plotted on the basis of titration results indicate that, in the interval studied, the hydrolysis is, from the point of view of preparation, not affected decisively by temperature.

A bimolecular velocity equation was used at our calculations since the excess of alkali (40%) seemed to exclude the application of the pseudomonomolecular equation. Thus, making use of the formula

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{0,434}{A-B} \log \frac{B(A-c)}{A(B-c)}$$

where t is time in minutes, A the initial concentration of NaOH in millimoles/liter, B the concentration of 3 α , 6 β -diacetoxy-tropane (I) in millimoles/liter, c the actual concentration of acetyl in millimoles/liter, we obtained, on the basis of the values of curve I of Fig. 2 measured at 30,6°C, for the mean values of k

$$\bar{k} = 5,99 \cdot 10^{-4} (\pm 0,24 \cdot 10^{-4}) \text{ min}^{-1}$$

whereas use of titration values obtained at 19,9°C (curve II of Fig. 2) afforded

$$\bar{k} = 4,68 \cdot 10^{-4} (\pm 0,45 \cdot 10^{-4}) \text{ min}^{-1}.$$

In these calculations, we considered the initial section (first 20 minutes) of titration curves where no appreciable amounts of deacetylated product formed in later periods were present.

According to experiences gathered in preparative experiments, when hydrolysis is stopped in any period after the initial section of twenty minutes, always three types of products appear. Namely, besides initial compound I and expected product II, also 3 α , 6 β -dihydroxy-tropane, the completely deacetylated product, is present. We set the aim to calculate the duration of reaction at which a maximum conversion is attained, *i.e.*, at which a maximum quantity of II is present with a minimum amount of deacetylated product.

Quantities of acetyl determined by titrations at $30,6^{\circ}\text{C}$ were plotted in millimoles/liter against the time, in curve I of Fig. 3. Curve II was obtained from values c calculated by the equation originally used for deriving values of \bar{k} , on substituting known values for \bar{k} . The difference of curves I and II, namely, curve III indicates in any moment the quantity of $3\alpha, 6\beta$ -dihydroxy-tropane, as a product of the further hydrolysis of II formed.

Thus, in accordance with preparative experiments, it can be stated that it is practical to stop hydrolysis in the 65th minute of reaction although the quantity of monoacetyl compound shows further rise. However, unhydrolysed I can be instantaneously retransferred in the reaction, and $3\alpha, 6\beta$ -dihydroxytropone formed in rising quantities can be isolated from the reaction mixture only with difficulty, being available for the preparation of II solely after acetylation.

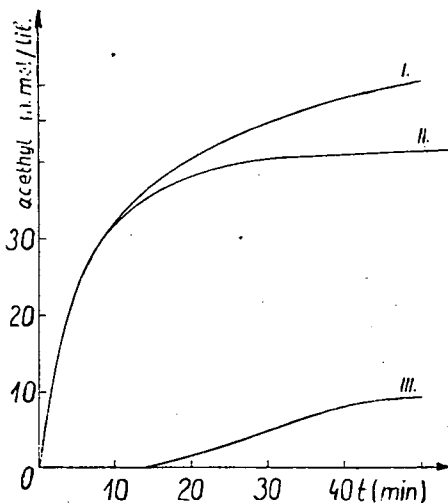


Fig. 3

Experimental

$\pm 3\alpha$ -acetoxy, 6β -oxy-tropone (II). 24 g of I was dissolved in a mixture of 700 ml of acetone and 1700 ml of 0,1 N sodium hydroxyde. The solution was kept at 30°C and 65 minutes after combining the solvents, the liquid was neutralized with 1,0 N hydrochloric acid to accurately pH 7, acetone and water removed from the reaction mixture under reduced pressure, at a temperature below 70°C . On dissolving the residue in 250 ml of distilled water, the solution was adjusted with potassium carbonate to pH 10, extracted with 2×100 ml and 6×50 ml portions of chloroform, the chloroformic solution dried over sodium sulphate evaporated to dryness under reduced pressure, and the residue treated with some waterfree ether to afford 15,6 g of white crystalline II, m. p. $116-117^{\circ}\text{C}$ (yield 78%). Evaporation of the ethereal solution yielded further 3,84 g of a brownish oil identical with I, which could be converted by hydrolysis. (Conversion 96%). Completely deacetylated $3\alpha, 6\beta$ -dihydroxy-tropone insoluble in chloroform was extracted by butanol from the aqueous residue of the chloroformic extract, yield 0,18 g of substance with m. p. 181°C .

Experimental conditions of titrations. 0,5028 g of $3\alpha, 6\beta$ -diacetoxy-tropone dissolved in a mixture of 15 ml acetone and 35 ml of 0,1 N sodium hydroxide was kept in thermostat, samples of 1 ml being taken in intervals of five minutes. In order to suppress hydrolysis, 2 ml ethanol was added to each sample, then titrated with 0,01 N ethanolic hydrochloric acid in the presence of phenolphthalein as indicator.

References

- [1] Robinson, R.: J. Chem. Soc. 762 (1917).
- [2] Preobrazhenski, N. A., I. A. Rubstov, T. F. Dankova, N. P. Pavlov: Zhur. obshchei Khim. 15, 952 (1945).
- [3] Stoll, A., E. Jucker, E. Lindenmann: Helv. Chim. Acta 37, 495, 649 (1954).
- [4] Fodor, G., J. Tóth, I. Koczor, I. Vincze: Chem. and Ind. 1260 (1955).
- [5] Fodor, G., J. Tóth, I. Koczor, P. Dobó, I. Vincze: Chem. and Ind. 764 (1956).
- [6] Vincze, I., J. Tóth, G. Fodor: J. Chem. Soc. 1349 (1957).

EINE SPONTANE PARTIELLE DESACETYLISIERUNG BEI GLUCOSAMIN-DERIVATEN

Von L. ÖTVÖS und A. BORBÁS

Institut für Organische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 25. September 1957)

Die Triacetylderivate der eine freie Aminogruppe enthaltenden Glucosamine erleiden in einer äthanolischen Lösung eine partielle Desacetylisierung. Die Alkoholyse verläuft selektiv am neben dem NH_2 befindlichen Sauerstoffatom. Die Geschwindigkeit der Desacetylisierung hängt von der Natur des Glucosids bzw. des angewandten Alkohols. Der Mechanismus des Prozesses ist wahrscheinlich von einem intramolekularen Typ.

Die C1 Konformation des Glucosamins (und der eine identische Raumstruktur aufweisenden Glukose) wurde durch eine $\text{O} \rightarrow \text{N}$ Acylwanderung bei dem β -Äthyl-3, 4, 6-triacetylderivat des Glucosamins bestätigt [1]. Die C_3 -O-Acetylgruppe kann auf das Stickstoffatom schon bei Zimmertemperatur bei einer meßbaren Geschwindigkeit übergeführt werden. Diese Änderung wird durch eine wesentliche Veränderung des optischen Drehungswertes angezeigt [2]. Eine ähnliche Mutarotation wurde auch in Wasser, Methanol bzw. Äthanol beobachtet, in den letzteren Fällen lieferte jedoch das Reaktionsgemisch bei der Verarbeitung das β -Äthyl-4, 6-diacetyl-N-acetyl-D-glucosaminid als Produkt der Acylwanderung nur mit einer niedrigen Ausbeute. Zu gleicher Zeit konnte aber eine, nur zwei Acetyl-Gruppen enthaltende Verbindung mit vorzüglicher Ausbeute isoliert werden, die in äthanolischer Lösung den gleichen Drehungswert anzeigte. Aus den Analysenergebnissen und Reaktionen dieses Produktes folgt, daß es ein Derivat der drei möglichen (I, II, III) Di-O-acetyl-derivative des β -Äthyl-D-glucosaminids darstellt.

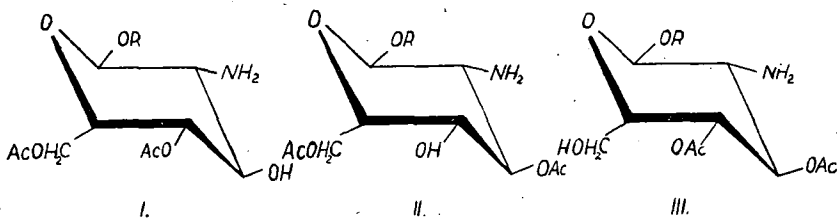


Fig. 1

Das Entscheiden zwischen den Strukturen I, II bzw. III wird durch eine Titration mit Überchlorsäure ermöglicht. Da die erhaltene Substanz zuerst mit einer großen Geschwindigkeit 1 Mol Überchlorsäure verbrauchte, später

jedoch mit einer kleineren Geschwindigkeit einen den vizinalen Aminoalkoholen kennzeichnenden Nachverbrauch erwies, muß man Formel I für die Struktur der Substanz annehmen. Im Falle der Struktur II bzw. III kann nämlich, infolge der Abwesenheit benachbarter freier Amino- bzw. Hydroxylgruppen, kein Verbrauch an Überchlorsäure stattfinden. Im weiteren wurde die Reaktion verallgemeinert, indem die Veränderung auch auf die Benzylglucosid-derivate ausgedehnt wurde. Die Verbindungen lieferten von den Salzen der Ausgangssubstanzen unterschiedliche Salze. Ihre Acetylisierung zu den gleichen Tetraacetylderivaten, ferner die Überführung durch partielle Acetylisierung zu Di-O-acetyl-N-acetylderivaten bestätigt, daß die übrigen strukturellen Einzelheiten der Verbindungen mit denen der Ausgangsstoffen (IV) sowie der durch Acylwanderung entstandenen Substanz vollkommen übereinstimmen¹.

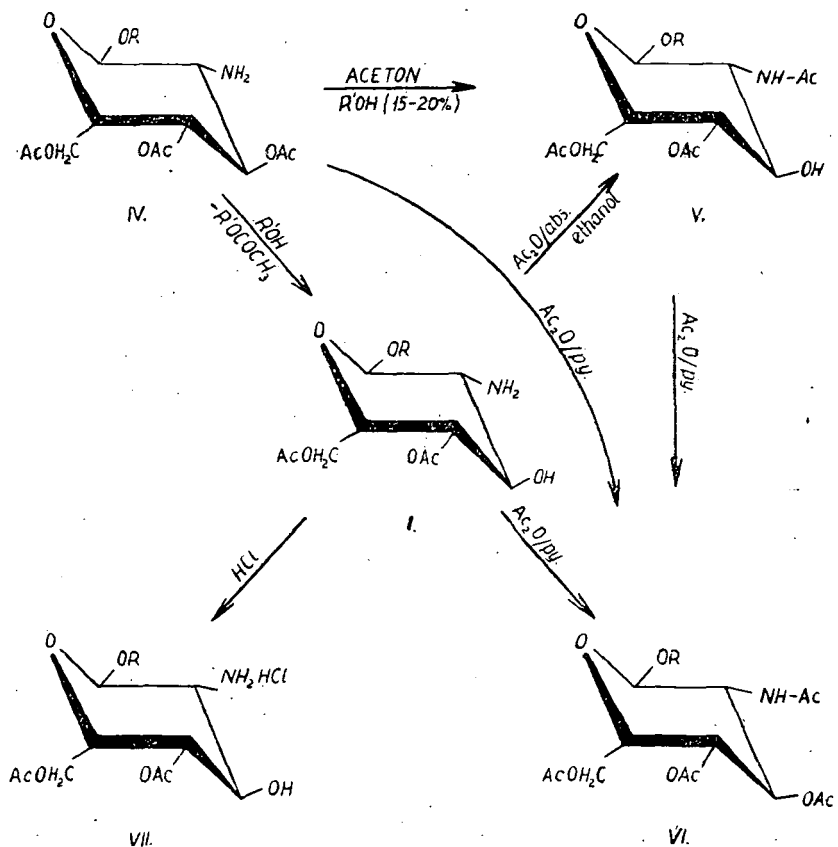


Fig. 2

¹ Ein ergänzender Versuch wurde inzwischen durchgeführt, indem die Behandlung des β -Äthyl-4, 6-diacetyl-D-glucosaminid-HBr mit Acetyl bromid das Hydrobromid des Ausgangsstoffes, des β -Äthyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminids lieferte.

Aus den bereits angeführten Erwägungen folgt, daß es sich in diesem Fall um eine, bei den Aminolkaoholen bisher unbekannte, spontane partielle Desacetylisierung handelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Natur des Glucosids und des angewandten Alkohols abhängig. In dieser Beziehung wurden die folgenden Zusammenhänge beobachtet.

Folge der Reaktionsgeschwindigkeiten:

1) in Abhängigkeit von der Natur des Glucosids:

Methyl > Äthyl > Benzyl,

2) in Abhängigkeit von dem Lösungsmittel:

Methanol > Äthanol > Propanol.

Obwohl die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der Veränderung von der Konzentration auf einen zweifellos monomolekularen Charakter deutet, die Zahlenwerte der nach dieser Ordnung berechneten Konstanten zeigen in der Anfangsphase der Veränderung — mit Ausnahme des Benzylglucosids — eine abnehmende Tendenz, die der reversiblen Acylwanderungsreaktion als begleitender Veränderung zugeschrieben werden soll. Nach dieser Anfangsperiode, die von dem Glucosid bzw. Lösungsmittel abhängig 100—200 Minuten dauert, verläuft die Reaktion gemäß einer der regelmäßigen monomolekularen Ordnung entsprechenden Konstante. Bei dem Benzylglucosid zeigt die Acylwanderung einen minimalen Wert an, für den wahrscheinlich stereochemische Ursachen verantwortlich sind. Im Falle dieses Glucosids fanden wir vom Anfangspunkt der Veränderung an eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den nach der für die pseudomonomolekulare Reaktion charakteristischen monomolekularen Ordnung berechneten und den gefundenen Konstanten. Das Diacetyl-benzylglucosaminid wurde aus einer äthanolischen Lösung mit einer, für das Gleichgewichtsgemisch berechnet, fast quantitativen Ausbeute isoliert, was der Annahme widerspricht, daß Acylwanderung und Alkohololyse in diesem Falle mit gleichen Geschwindigkeiten verläuft.

Die Konstanten, welche ohne Rücksichtnahme der Anfangsperioden berechnet wurden, sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt².

Tabelle I
Werte der Geschwindigkeitskonstanten
in 99,5 %
Äthanol bei 27° C

Angewandte Verbindungen	$k \cdot 10^3$
β -Methyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid	2,02
β -Äthyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid	1,36
β -Benzyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid	1,20

Tabelle II
Werte der Geschwindigkeitskonstanten
bei 27° C des β -Äthyl-3, 4, 6-triacetyl-
D-glucosaminids

Angewandte Lösungsmittel	$k \cdot 10^3$
Methanol	8,26
Äthanol	1,36
Propanol	1,15

Es kann angenommen werden, daß die Reaktion intramolekularer Natur ist, weil die Reaktion selektiv die in Lage C₂O befindliche Acetylgruppe betrifft. Der Reaktionsmechanismus steht wahrscheinlich der Wanderung des Acylradikals sehr nahe. Letztere verläuft, wie schon früher bestätigt wurde [3], [4],

² Zum Vergleich: Bei β -Benzyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid in Methanol beträgt der Wert von $k \cdot 10^3$ 6,13.

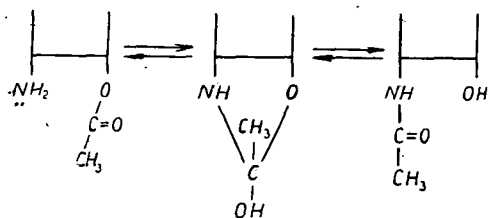


Fig. 3

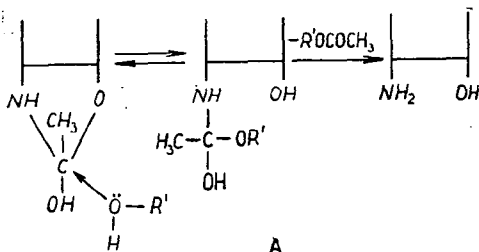
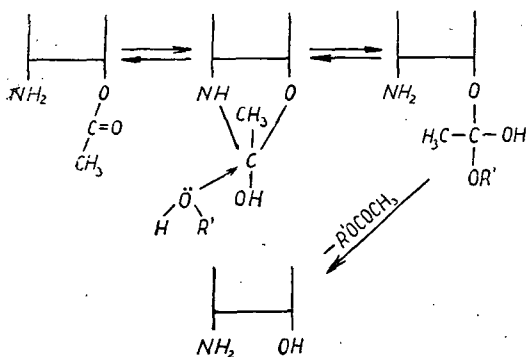


Fig. 4



B.

Fig. 5

durch ein Zwischenprodukt Orthosäureäster-Amid (s. Fig. 3). Es ist wahrscheinlich, daß das primäre Zwischenprodukt der Desacetylierung auch über eine Oxazolidinringstruktur — entsprechend der Fig. 3 — verfügt. Dieses Zwischenprodukt wird jedoch durch den als Lösungsmittel angewandten Alkohol zu einem aliphatischen Orthosäureäster-Amidderivat (A) bzw. zu einem sauerem Orthosäure-äthylästerderivat umgewandelt (B). In beiden Fällen erhält man ein instabiles sekundäres Zwischenprodukt, das unter Abgabe eines Acetylacetatmoleküls eine freie Amino- und Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung liefert:

Falls der vorangehend angeführte Mechanismus zutrifft, ist die Reaktion nicht nur für die in der Nähe der Aminogruppe befindliche Acetylgruppe spezifisch, sondern betreffs des stereochemischen Verlaufes der Acylwanderung [5]—[7], auch stereospezifisch. Unsere weiteren Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Experimenteller Teil

β -Äthyl-4, 6-diacetyl-D-glucosaminid-hydrochlorid (VII). Die Lösung von 0,291 g (0,001 Mol) β -Äthyl-4, 6-diacetyl-D-glucosaminid (I) in 15 ml abs. Dioxan

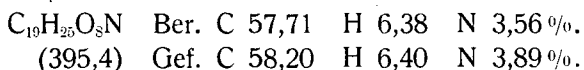
wurde mit 1 ml 2 n Salzsäure (0,002 Mol) in Dioxan versetzt, worauf sich gleich weiße Nadeln aus. Nach 4 Stunden wurden die Kristalle abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 0,26 g. Schmp. 212—213° C (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = -41^\circ$ (1,504 %ige methanolische Lösung).

$C_{12}H_{21}O_7N \cdot HCl$ (327,8) Ber. Cl^- 9,35 Acetyl 26,24 %.

Gef. Cl^- 9,80 Acetyl 25,25 %.

β -Benzyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid (IV). Zu einer erwärmten Suspension von 23,82 g (0,05 Mol) des Hydrobromids [8] in 500 ml Chloroform wurde 25 ml 1,97 n Natriumäthylat (0,0493 Mol) unter Rühren hinzugefügt das NaBr abfiltriert, mit Chloroform ausgewaschen und die vereinigten

Chloroform-Auszüge i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das Produkt wurde aus Äther-Chloroform (7:3) umkristallisiert. Ausb.: 13,8 g (55%). Schmp. 141° C. $[\alpha]_D^{20} = -22^\circ$ (1,000% proz. Lösung in Äthanol; Extrapoliert).



Alkoholyse von β -R-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid (IV) zu β -R-4, 6-diacetyl-D-glucosaminid. Eine einprozentige äthanolische Lösung von Benzyl-glucosaminid oder eine zweiprozentige äthanolische Lösung von Methyl- und Äthyl-glucosaminid wurden in 1-dm-Rohr von Zeit zu Zeit polarimetriert. Aus diesen Lösungen konnte β -Äthyl-4, 6-diacetyl-D-glucosaminid mit einer Ausbeute von 51% [1] und β -Benzyl-4, 6-diacetyl-D-glucosaminid mit einer Ausbeute von 66% isoliert werden. Es wurde kein kristallisiertes Produkt aus Methyl-glucosaminid erhalten.

Die kinetischen Messungen ergaben folgende Werte:

β -Methyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid in abs. Äthanol

Zeit (min)	$2[\alpha]_D^{27}$	$k \cdot 10^3$
0	+ 36°	
5	+ 33°	7,10
10	+ 30°	7,02
20	+ 28°	4,88
40	+ 26°	3,09
80	+ 22°	2,22
130	+ 14°	2,27
190	+ 9°	1,99
300	- 1°	1,88
400	- 8°	1,84
500	- 16°	1,86
600	- 25°	2,11
900	- 34°	1,94

Endwert - 50°

β -Äthyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid in abs. Methanol

Zeit (min)	$2[\alpha]_D^{27}$	$k \cdot 10^3$
0	+ 17°	
5	+ 12°	13,8
10	+ 8°	12,9
20	0°	13,0
40	- 13°	13,0
60	- 20°	10,5
80	- 29°	12,6
110	- 33°	10,3
160	- 39°	8,83
235	- 46°	8,11
300	- 50°	7,85
360	- 53°	8,17
500	- 55°	7,22

Endwert - 57°

β -Äthyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid in abs. Äthanol

Zeit (min)	$2[\alpha]_D^{27}$	$k \cdot 10^3$
0	+ 22°	
10	+ 19°	3,73
20	+ 16°	3,80
40	+ 14°	2,57
100	+ 7°	2,02
160	+ 4°	1,55
230	- 5°	1,73
350	- 11°	1,47
500	- 16°	1,24
800	- 30°	1,26
1000	- 36°	1,23
1450	- 46°	1,22
1800	- 50°	1,17

Endwert - 60°

β -Äthyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid in Propanol

Zeit (min)	$2[\alpha]_D^{27}$	$k \cdot 10^3$
0	+ 22°	
15	+ 19°	2,36
30	+ 17°	2,00
60	+ 14°	1,62
180	+ 6°	1,14
240	0°	1,24
300	- 4°	1,20
400	- 10°	1,16
500	- 15°	1,12
1160	- 45°	1,30
1430	- 49°	1,22
1600	- 52°	1,25
3200	- 58°	1,11

Endwert - 64°

β -Benzyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid
in abs. Methanol

Zeit (min)	$[\alpha]_D^{27}$	$k \cdot 10^3$
0	-26°	
25	-29°	5,59
40	-31°	6,14
60	-33°	6,05
135	-41°	6,26
165	-42°	7,09
240	-44°	6,35
420	-47°	5,41
Endwert -49°		

 β -Benzyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid
in abs. Äthanol

Zeit (min)	$[\alpha]_D^{27}$	$k \cdot 10^3$
0	-22°	
30	-23°	1,03
90	-26°	1,06
150	-28°	1,34
230	-30°	1,21
360	-34°	1,26
420	-37°	1,43
600	-39°	1,21
800	-42°	1,16
1200	-47°	1,20
2400	-51°	1,15
Endwert -55°		

β -Benzyl-4, 6-diacetyl-D-glucosaminid (I). Eine Lösung von 10,0 g (0,0251 Mol) β -Benzyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid (IV) in 1000 ml wasserfreiem Äthanol wurde 3 Tage lang stehen gelassen und i. Vak. zu 50 ml eingedampft. Nach 4 Stunden schieden sich unter Eiskühlung weiße Kristallen aus, die abfiltriert und mit 10 ml abs. Alkohol und 2×3 ml abs. Aceton gewaschen wurden. Ausb. 4,75 g. Schmp. 153° C. Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge wurde noch weitere 1,12 g desselben Stoffes erhalten. Gesamtausb. 66% d. Th., $[\alpha]_D^{20} = -59^\circ$ (1,002 proz. Lösung in Äthanol).

$C_{17}H_{23}O_7N$ Ber. Acetyl 24,46 C 57,77 H 7,28 N 3,96%.
(353,4) Gef. Acetyl 24,30 C 57,73 H 6,56 N 3,99%.

β -Benzyl-4, 6-diacetyl-N-acetyl-D-glucosaminid (V). Eine Lösung von 4,70 g (0,0133 Mol) β -Benzyl-4, 6-diacetyl-D-glucosaminid (I) in 200 ml abs. Äthanol wurde mit 4 ml (0,04 Mol) Acetanhydrid versetzt und 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde dann i. Vak. zur Trockne eingedampft, mit einer Gesamtmenge von 80 ml Äthanol abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Ausb. 3,52 g. Die vereinigten Mutterlaugen wurden aufgearbeitet, wobei man weitere 0,46 g Substanz gewann. Gesamtausb. 3,98 g (76%). Schmp. 163° C. $[\alpha]_D^{20} = -56^\circ$ (1,052 proz. Lösung in Äthanol).

$C_{19}H_{25}O_8N$ Ber. C 57,71 H 6,38%.
(395,4) Gef. C 58,18 H 6,99%.

β -Benzyl-3, 4, 6-triacetyl-N-acetyl-D-glucosaminid (VI). a) Aus β -Benzyl-3, 4, 6-triacetyl-D-glucosaminid (IV). 0,39 g (0,0025 Mol) Base wurde in 10 ml Pyridin gelöst und mit 0,94 ml (0,01 Mol) Acetanhydrid versetzt. Nach eintägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde sie 30 min auf Wasserbad erwärmt, i. Vak. zur Trockne eingedampft und das Produkt (1,07 g 98%) aus 12 ml Äthanol umkristallisiert. Schmp. 167° C. $[\alpha]_D^{20} = -44^\circ$ (1,002-proz. Lösung in abs. Äthanol).

$C_{21}H_{47}O_9N$ Ber. C 57,66 H 6,22 N 3,20%.
(437,4) Gef. C 57,82 H 6,82 N 3,17%.

b) Aus β -Benzyl-4, 6-diacetyl-D-glucosaminid (I). 0,70 g (0,00198 Mol) Substanz wurde in 10 ml Pyridin gelöst, drei Stunden lang auf dem Wasserbad mit 0,94 ml (0,01 Mol) Acetanhydrid acetyliert und wie oben, aufgearbeitet. Ausb. 0,70 g (81 %). Schmp. 167°C , $[\alpha]_D^{27}$: -43° (1,000 Proz. Lösung in abs. Äthanol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{47}\text{O}_9\text{N}$ Ber. C 57,66 H 6,22 %.

(437,4) Gef. C 57,99 H 6,76 %.

Gesamt-Acetyl: 39,34 O-Acetyl 29,51 %.

Gesamt-Acetyl: 39,14 O-Acetyl 29,40 %.

c) Aus β -Benzyl-4, 6-diacetyl-N-acetyl-D-glucosaminid (V). 0,40 g (0,00105 Mol) (I)-N-acetyl Derivat wurde in 10 ml Pyridin gelöst, mit 0,56 ml (0,0049 Mol) Acetanhydrid versetzt, 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und wie in Punkt a) aufgearbeitet. Schmp. und $[\alpha]_D$ sind mit denen des aus a) und b) erhaltenen Produktes identisch.

* * *

Die Verfasser sprechen Herrn Akademiker Dr. G. FODOR für die sachgemäße Leitung der Versuche, Frau É. FODOR—VARGA und Frau K. LAKOS—LÁNG für die Durchführung der Analysen, ferner Frl. M. TOLVAY für ihre technische Mithilfe ihren aufrichtigen Dank aus.

Literatur

- [1] Fodor, G., L. Ötvös: Chem. Ber. **89**, 701 (1956).
- [2] Fodor, G., L. Ötvös: Acta Chim. Hung. **5**, 205 (1954).
- [3] Fodor, G., J. Kiss: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3495 (1950).
- [4] Koczka, K.: Kandidatsdissertation, 1955.
- [5] Fodor, G., J. Kiss, K. Koczka, K. Nádor: Acta Physiol. Hung., Suppl. **3**, 27 (1952).
- [6] Fodor, G., K. Nádor: Nature **169**, 462 (1952); J. Chem. Soc. **721** (1953).
- [7] Fodor, G.: Nature **170**, 278 (1952).
- [8] Fodor, G., L. Ötvös: Ann. Chem. **604**, 29 (1957).





INDEX

A. Budó—J. Dombi—R. Horvai: Beiträge zur Frage der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz	3
I. Ketskeméty—L. Gargya—E. Salkovits: Über eine neue photoelektrische Meßeinrichtung zur Untersuchung der Fluoreszenzpolarisation	16
M. Zöllei: Über eine chemische Sensibilisierungsmethode der mit Sintern hergestellten CdS-Schichten	21
J. Láng: Die Eigenschaften von PbSe-Schichten mit Ag-Zusatz in der Luftatmosphäre	27
J. I. Horváth—J. Gyulai: Ergänzung zu unserer Arbeit »Über die Erhaltungssätze des elektromagnetischen Feldes in bewegten Dielektriken«	33
B. Vasvári: Eine klassische Wechselwirkung zwischen den Gitterschwingungen von Kristallen und den kollektiven Schwingungen des Elektronengases	35
F. J. Gülde—M. I. Bán: Electronic Structure of Cr(III) Hexacyanide Complex Ion by the LCAO Method	42
M. I. Bán: Absorption Spectra of Some Aromatic Compounds Calculated by means of the Electron Gas Method	49
E. Tombác: Über die p_{H} -Abhängigkeit der Lichtabsorption von Chinoxalinen	56
I. Cseh—J. Balog—L. Kiss: Über die Auflösung des Elektrolytzinks in verdünnter Überchlorsäure	64
Z. G. Szabó—M. Ördögh: On the Kinetics of the Decomposition of Ammonia on Quartz Surface	69
M. Ördögh—Z. G. Szabó: On the Non-Catalytic Oxidation of Ammonia	78
M. T. Beck: On the Colorimetric Determination of Boron	89
S. Görög—M. T. Beck: On the Determination of Triethylenetetramine	91
P. Huhn—T. Bérces: On the Extension of the Concept of the Four Stage Mechanism. I. General Considerations	95
T. Bérces—P. Huhn: On the Extension of the Concept of the Four Stage Mechanism. II. Application in the Analysis of an Experimental Kinetic Curve	100
F. Solymosi: Direct Determination of Selenite by means of Potassium Ferricyanide	112
Ö. Kovács—M. Halmos—G. Bernáth: Resolution of DL-Prolin and DL-Hydroxy-Prolin	118
Ö. Kovács—I. Vincze: Modified Synthesis of DL-Ornithine	122
J. Tóth—G. Janszó: Data on the Reduction of Dimethyl Isonitroso-Malonate (Dimethyl Mesoxalic Oxime)	125
G. Bernáth—Ö. Kovács: Use of Cerium(IV) Salts in Organic Oxidation Processes	129
I. Tömösközi—F. Uresch: Studies on the Convenient Preparation of Pure Δ_2 -Cholestene	137
I. W. Vincze—G. Janszó—I. Tömösközi—K. L. Láng: The Selective Hydrolysis of \pm 3 α , 6 β -Diacetoxy-Tropane	147
L. Ötvös—A. Borbás: Eine spontane partielle Desacetylisierung bei Glucosamin-Derivaten	151

A kiadásért felelős: Budó Ágoston
1957

A kézirat nyomdába érkezett: 1957. november. Megjelenés: 1957. december

Példányszám: 550

Ábrák száma: 71

Terjedelem: 14 (A/5) iv

Készült kézi szedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601–54 és az MNOSZ 5602–50 Á szabványok szerint

Szegedi Nyomda Vállalat 57—4419

F. v.: Vincze György

TOMI PRIORES :

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
” ” ” ” ”	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
” ” ” ” ”	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
” ” ” ” ”	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
” ” ” ” ”	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
” ” ” ” ”	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series,	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.

6