

TRAVAUX CHIMIQUES

PARUS

AU

BULLETIN INTERNATIONAL

DE L'ACADÉMIE POLONAISE
DES SCIENCES ET DES LETTRES

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES
SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES

CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1938

Publié par l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, sous la direction
de M. K. Dziewoński, Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques
et Naturelles (Cracovie, Institut de Chimie Organique de l'Université, rue
K. Olszewski 2).

Nakładem Polskiej Akademii Umiejętności.
Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

TRAVAUX CHIMIQUES

PARUS

AU

BULLETIN INTERNATIONAL

DE L'ACADÉMIE POLONAISE
DES SCIENCES ET DES LETTRES

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES
SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES

ANNÉE 1937

Biblioteka Jagiellońska



1002157965

CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1938

47

REVUE DE CHIMIE

REVUE DE CHIMIE
REVUE DE CHIMIE
REVUE DE CHIMIE
REVUE DE CHIMIE

8507

// w



Table des matières.

	Page
R. Grinbaum and L. Marchlewski: Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLII). Datiscetin, Morin and Quercetin	1
W. Świętosławski and S. Pieszczyk: On the Application of a Comparative Method of Measurements to the Determination of Critical Temperatures of Individual Liquids and their Mixtures	13
K. Dziewoński und L. Sternbach: Untersuchungen in der Pyrenreihe (I)	22
W. Świętosławski and E. Ramotowski: Contribution to the Study of the Influence of the Expansion of Vapours on the Efficiency of Distillation	27
Wl. Bednarczyk and L. Marchlewski: Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLIII)	36
R. Grinbaum and L. Marchlewski: Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLIV)	52
R. Grinbaum and L. Marchlewski: Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLV). Derivatives of Phenantrene and Indole	66
Wl. Bednarczyk and L. Marchlewski: Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVI)	83
J. Dąbrowski and L. Marchlewski: Studies on Flax Cellulose	97
B. Skarżyński: Studies on the Hydrolysis of Saccharose and Maltose under the Influence of Saccharase and Maltase by the Spectrographic Method	113
A. Kocwa: Weitere Synthesen in der Pyrazolochinolinreihe (I)	128
F. Górski: Polarimetric Titrations of Hydroxy-acids	135
S. Pieńkowski: Sur la fluorescence d'octohydrofluorocyclène	140
B. Twarowska: Contribution à l'étude de la fluorescence et de l'absorption du biacénaphthylidène (C ₂₄ H ₁₈)	149
Z. Lewkowicz: Die Abhängigkeit der Ausbeute der Fluoreszenz von Biacénaphthylidenlösungen von der Wellenlänge des anregenden Lichtes	156
S. Mrozowski: Über den Einfluß der Zusatzgase und des Magnetfeldes auf den Polarisationsgrad der Fluoreszenz des Joddampfes	166

	Page
H. Lachs und Wl. Piekiełny : Über die Oxydation von Schwefeldampf unter niedrigem Druck	183
G. Birstein und M. Blumenthal : Zur Kinetik des Kristallisationsprozesses	205
B. Kamiński : On the Relation between Surface Phenomena and the Dissociation Constant of Weak Electrolytes in Aqueous Solutions	228
B. Kamiński : Thermodynamical Considerations on the Dielectric Potential and Surface Tension	237
K. Dziewoński und L. Gizler : Bildung und Umwandlungen des Fluorocyclens (Tafeln 8—9)	246
Wl. Bednarczyk und L. Gizler : The Absorption of Ultraviolet Light by Fluorocyclene and Products of its Transmutations	261
B. Skarżyński : Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums des Vitamins C	268
F. Rogoziński : Contributions au dosage du magnésium	283
F. Rogoziński : Sur le dosage gravimétrique de la chlorophylle	289
M. Centnerszwer und J. Borowicz : Studien zur Elektrolyse kolloider Silberlösungen	296
W. Świętosławski , L. Keffler und J. Salcewicz : Preliminary Measurements of the Heat Produced by the Internal Deformation of a Block of Lead Influenced by its Own Weight	312
K. Dziewoński , W. Gumulka und J. Moszew : Weitere Studien über die Darstellung und Umwandlungen der 2-Arylo-4-aryl-amino-chinoline	321
A. Kocwa : Weitere Synthesen in der Pyrazolochinolinreihe (II)	337
K. Dziewoński und P. Trzęsiński : Untersuchungen in der Pyrenreihe (II)	345

Table des matières par noms d'auteurs

contenues dans le Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres
(Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. — Série A. Sciences Mathématiques).

Travaux Chimiques.

Année 1937.

Le nombre inscrit à la suite de chaque Mémoire indique la page.

Chimie physique.

- Bednarczyk (Wl)** and **Gizler (L)**. The Absorption of Ultraviolet Light by Fluorocyclene and Products of its Transmutations 261.
- Bednarczyk (Wl)** and **Marchlewski (L)**. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLIII) 36.
- Bednarczyk (Wl)** and **Marchlewski (L)**. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVI) 83.
- Birstein (G)** u. **Blumenthal (M)**. Zur Kinetik des Kristallisationsprozesses 205.
- Grinbaum (R)** and **Marchlewski (L)**. Absorption of Ultraviolet Light by Organic Substances (XLII). Datiscetin, Morin and Quercetin 1.
- Grinbaum (R)** and **Marchlewski (L)**. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLIV) 52.
- Grinbaum (R)** and **Marchlewski (L)**. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLV). Derivatives of Phenantrene and Indole 66.
- Kamiński (B)**. On the Relation between Surface Phenomena and the Dissociation Constant of Weak Electrolytes in Aqueous Solutions 228.
- Kamiński (B)**. Thermodynamical Considerations on the Dielectric Potential and Surface Tension 237.
- Lewkowiez (Z)**. Die Abhängigkeit der Ausbeute der Fluoreszenz von Biacnaphthylidenlösungen von der Wellenlänge des anregenden Lichtes 156.
- Mrozowski (S)**. Über den Einfluß der Zusatzgase und des Magnetfeldes auf den Polarisationsgrad der Fluoreszenz des Joddampfes 166.
- Pieńkowski (S)**. Sur la fluorescence d'octohydrofluorocyclène 140.
- Świętosławski (W)** and **Pieszczek (S)**. On the Application of a Comparative Method of Measurements to the Determination of Critical Temperatures of Individual Liquids and their Mixtures 13.
- Świętosławski (W)** and **Ramotowski (E)**. Contribution to the Study of the Influence of the Expansion of Vapours on the Efficiency of Distillation 27.
- Świętosławski (W)**, **Keffler (L)** and **Salcewicz (J)**. Preliminary Measurements of the Heat Produced by the Internal Deformation of a Block of Lead Influenced by its Own Weight 312.
- Twarowska (B)**. Contribution à l'étude de la fluorescence et de l'absorption du biacénaphthylidène ($C_{21}H_{16}$) 149.

- Centnerszwer (M)** und **Borowicz (J)**. Studien zur Elektrolyse kolloider Silberlösungen 296.
- Dąbrowski (J)** and **Marchlewski (L)**. Studies on Flax Cellulose 97.
- Dziewoński (K)** und **Gizler (L)**. Bildung und Umwandlung des Fluorocyclens (Tafeln 8—9) 246.
- Dziewoński (K)**, **Gumułka (W)** und **Moszew (J)**. Weitere Studien über die Darstellung und Umwandlungen der 2-Arylo-4-aryl-aminochinoline 321.
- Dziewoński (K)** und **Sternbach (L)**. Untersuchungen in der Pyrenreihe (I) 22.
- Dziewoński (K)** und **Trzebiński (P)**. Untersuchungen in der Pyrenreihe (II) 345.
- Górski (F)**. Polarimetric Titrations of Hydroxy-acids 135.
- Kocwa (A)**. Weitere Synthesen in der Pyrazolochinolinreihe (I) 128.
- Kocwa (A)**. Weitere Synthesen in der Pyrazolochinolinreihe (II) 337.
- Lachs (H)** und **Piekielny (W)**. Über die Oxydation von Schwefeldampf unter niedrigem Druck 183.
- Rogoziński (F)**. Contributions au dosage du magnésium 383.
- Rogoziński (F)**. Sur le dosage gravimétrique de la chlorophylle 389.
- Skarżyński (B)**. Studies on the Hydrolysis of Saccharose and Maltose under the Influence of Saccharase and Maltase by the Spectrographic Method 113.
- Skarżyński (B)**. Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums des Vitamins C 268.
-

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE POLONAISE DES SCIENCES ET DES LETTRES
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES
SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES
TRAVAUX CHIMIQUES
1937

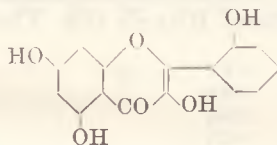
Absorbowanie światła nadfioletowego przez substancje organiczne. XLII. Datiscetyna, moryna i kwercetyna.—
Absorption of Ultraviolet Light by Organic Substances.
XLII. Datiscetin, Morin and Quercetin.

Note

de M^{lle} **R. GRINBAUM** et **L. MARCHLEWSKI** m. t.,

présentée le 7 Décembre 1936.

Flavon, flavonol, as well as their derivatives isolated from plants have been so far, as we know, studied only qualitatively¹⁾ in relation to their ability to absorb light of short waves. Of the natural colouring matters of this series, datiscetin especially was of interest to us as its structure was cleared up in this laboratory by the research of Marchlewski and his co-workers Korczyński and Leśkiewicz²⁾. Datiscetin is formed by the decomposition of datiscin, isolated from *Datisca Cannabina* roots, grown in Punjab. It is 3, 5, 7, 2'-tetra-hydroxy-flavon:



and this formula was later confirmed by a synthesis carried out by Kalff and Robinson³⁾.

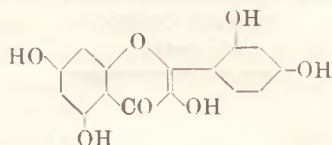
Closely related to datiscetin is morin and both these substances differ markedly from other natural colouring matters of this series.

¹⁾ Shibata, Kimotsuki, *Acta phyto-chim.* I, 92. Hattori, *Acta phyto-chim.* IV. Tokyo. Through *Chemisches Zentralblatt* **1923**, 244 and **1928**, 1090.

²⁾ *This Bull.* **1906**, 95. **1907**, 124. **1914**, 218.

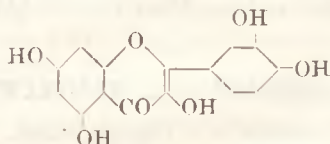
³⁾ *Chem. Soc. London* **127**. 1968 (1925).

They contain in ortho position a OH group in the 2-phenyl- γ -pyron nucleus.



It was, therefore, interesting to compare the optical properties of datiscetin, morin and also of quercetin, which constitutionally differs markedly from the two first mentioned.

Quercetin is an isomer of morin of the following constitution:



A. Datisctin

There was examined optically a datiscetin preparation which was purified by crystallization from dilute acetic acid. M. p. 272° C.

The extinction was determined by using the Spekker-Hilger apparatus and the source of light was a spark between iron tungsten electrodes. There were examined solutions of datiscetin in 96% alcohol: one of them contained per litre 0.0001 mol and the other 0.00005 mol, the former in a 1 cm layer and the second in a 2 cm layer. The results obtained agreed fairly well showing that the substance follows Beer's law. The averages were:

α	ϵ	$\log \epsilon$	λ
0.1	1000	3.000	4500
0.2	2000	3.301	4350
0.3	3000	3.477	4280
0.4	4000	3.602	4195
0.5	5000	3.699	4125
0.6	6000	3.778	2932, 3135, 3975
0.7	7000	3.845	2872, 3230, 3910
0.8	8000	3.903	2832, 3335, 3812
0.9	9000	3.954	2278, 2355, 2796, 3440, 3740
1.0	10000	4.000	2263, 2378, 2770,
1.1	11000	4.041	2245, 2433, 2740,
1.2	12000	4.079	2225, 2445, 2720,
1.3	13000	4.114	2462, 2706,
1.4	14000	4.146	2472, 2700,
1.5	15000	4.176	2489, 2693,
1.6	16000	4.201	2511, 2685,
1.7	17000	4.230	2678, 2678.

The above results were utilized for the construction of the molecular extinction curve reproduced in fig. 1. It shows two maxima at 2640 and 3750 Å and two minima at 2312 and 3132 Å.

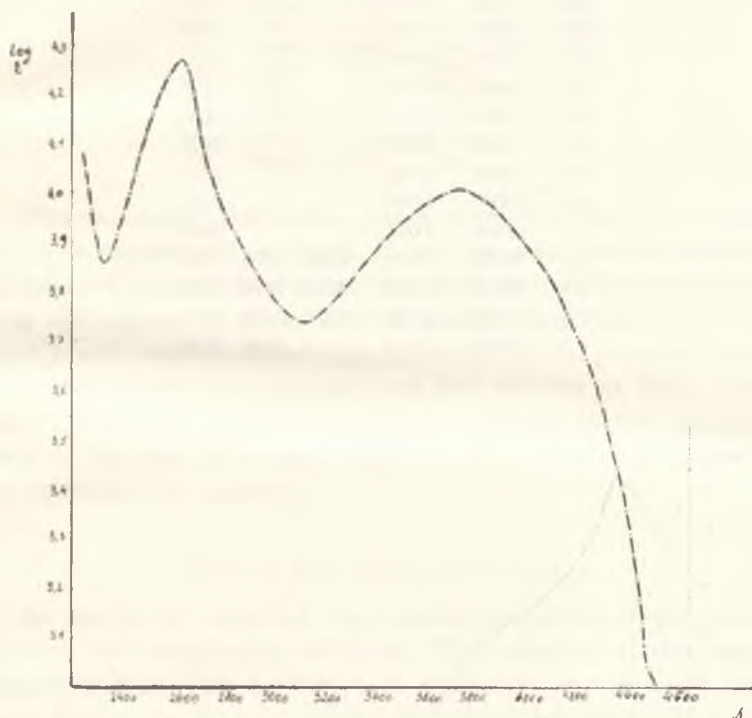


Fig. 1.

Tetra-acetyl-datiscetin

This derivate of datiscetin was prepared according to the prescription of Korczyński and Marchlewski. M. p. 138°. Alcoholic solutions were examined. The first solution contained per litre 0.0001 mol, thickness of layer 1 cm; the second contained per litre the same quantity but was examined in a 2 cm layer.

The readings were (1 cm layer):

α	ε	$\log \varepsilon$	λ
0.1	1000	3.000	
0.2	2000	3.301	
0.3	3000	3.477	
0.4	4000	3.602	3335
0.5	5000	3.698	3225
0.6	6000	3.778	3155
0.7	7000	3.845	3105
0.8	8000	3.903	2975
0.9	9000	3.954	2822
1.0	10000	4.000	2695
1.1	11000	4.041	2645
1.2	12000	4.079	2260, 2298, 2598
1.3	13000	4.114	2253, 2330, 2565
1.4	14000	4.147	2248, 2384, 2545
1.5	15000	4.176	2445, 2528



Fig. 2.

For the 2 cm layer, the readings were:

α	ε	$\log \varepsilon$	λ
0.1	500	2.699	4650
0.2	1000	3.000	4425
0.3	1500	3.176	4320
0.4	2000	3.301	4260
0.5	2500	3.398	4225
0.6	3000	3.477	3370, 3635, 4160
0.7	3500	3.544	3300, 3765, 4100
0.8	4000	3.602	3250,
0.9	4500	3.653	3220,
1.0	5000	3.698	3190,
1.1	5500	3.740	3168,
1.2	6000	3.778	3150,

The molecular extinction curve corresponding to the above values is represented in fig. 2. It will be seen that the extinction caused by the acetyl derivate as compared with datiscetin-extinction is in the region of about 4000 Å smaller, but then it increases rapidly and reaches almost the extinction of the parent substance. The curve shows two maxima and two minima at 2495, 3960 Å resp. 2280, 3470 Å. The introduction of two acetyl groups in place of the two hydrogen atoms of the hydroxyl groups alters the spectrum but slightly.

Tetra-benzoyl-datiscetin

As was to be expected, the optical properties of the benzoyl derivate are considerably different. The influence of the benzene rings is evident. This derivative of datiscetin was obtained by the method given by Korczyński and Marchlewski. M. p. 191°. The substance is with difficulty soluble in alcohol and in order to get clear solutions for the optical investigation, we prepared the standard solution of the concentration 0.001 mol by dissolving the needed quantity of the substance in 5 ccm of optically pure chloroform, then the solution was filled up to 100 ccm and diluted with alcohol in order to get concentrations suitable for the optical examination. Three solutions were examined. One of them contained per litre 0.00005 mol and was examined in a 0.5 cm layer, the second contained 0.000025 mol and was examined in a 1 cm layer, the third contained 0.0001 mol and was examined in a 0.5 cm layer. The averages of the readings for the two first named solutions were:

α	ε	$\log \varepsilon$	λ
1.0	40000	4.602	2556
1.1	44000	4.643	2242, 2538
1.2	48000	4.681	2261, 2517
1.3	52000	4.716	2278, 2494
1.4	56000	4.748	2310, 2462
1.5	60000	4.778	2346, 2435

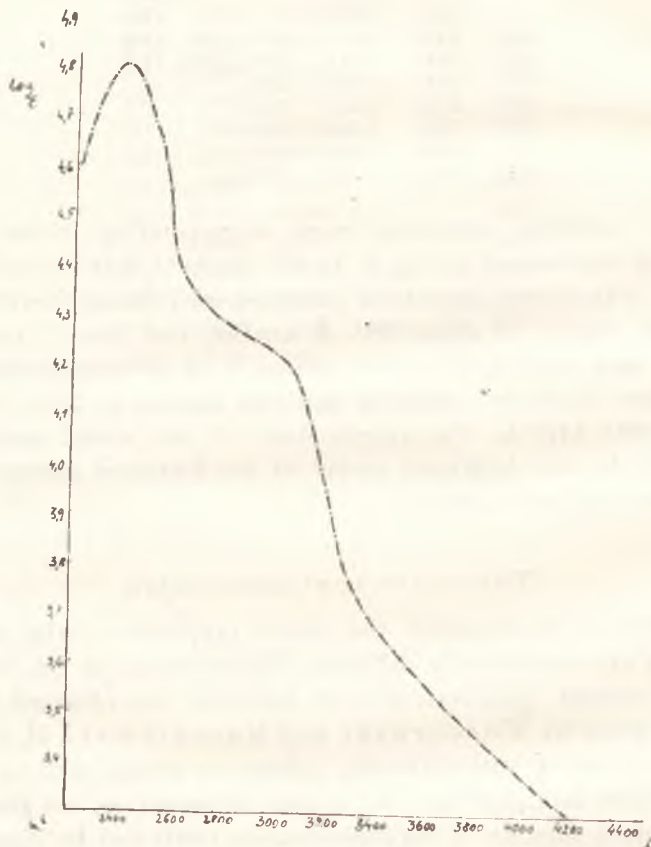


Fig. 3.

The third solution gave:

α	ε	$\log \varepsilon$	λ	α	ε	$\log \varepsilon$	λ
0.1	2000	3.301	4300	0.9	18000	4.255	2916
0.2	4000	3.602	3600	1.0	20000	4.301	2745
0.3	6000	3.778	3300	1.1	22000	4.342	2685
0.4	8000	3.903	3248	1.2	24000	4.380	2630
0.5	10000	4.000	3200	1.3	26000	4.415	2610
0.6	12000	4.079	3165	1.4	28000	4.447	2592
0.7	14000	4.146	3145	1.5	30000	4.477	2580
0.8	16000	4.204	3085				

All the above values were made use of in the construction of the molecular extinction curve represented in fig. 3. This curve varies from the two foregoing ones very considerably. Only one distinct maximum is visible which in comparison with the corresponding daticetin band is shifted towards the more refrangible part of the spectrum; it is located at 2395 Å, an indication of a maximum is recorded at about 3100 Å.

Tetra-benzo-sulfoyl-daticetin

This substance was also prepared according to the prescription of Korczyński and Marchlewski, m. p. 188°. The solutions were prepared by using mixtures of chloroform and alcohol, exactly in the same manner as described in the case of the benzoyl derivate.

Solution 1. Concentration 0.00005 mol, thickness of layer 2 cm,

α	ϵ	$\log \epsilon$	λ
0.3	3000	3.477	3218
0.4	4000	3.602	3175
0.5	5000	3.698	3150
0.6	6000	3.778	2785, 2885, 3125
0.7	7000	3.845	2749, 3005, 3105
0.8	8000	3.903	2715,
0.9	9000	3.954	2685,
1.0	10000	4.000	2652,
1.1	11000	4.042	2622,
1.2	12000	4.079	2595,
1.3	13000	4.114	2580,
1.4	14000	4.146	2572,
1.5	15000	4.176	2560,

In order to get more details for the middle part of the curve, the same solution was examined in a 1 cm layer:

α	ϵ	$\log \epsilon$	λ
0.1	2000		
0.2	4000		
0.3	6000	3.778	4020
0.4	8000		
0.5			
0.6			
0.7			
0.8			
0.9	18000	4.255	2630
1.0	20000	4.302	2418
1.1	22000	4.340	2330
1.2	24000	4.380	2312
1.3	26000	4.415	2285
1.4	28000	4.447	2260
1.5	30000	4.477	2250

Curve 4 has been constructed using all the above values. It shows a maximum at 3070 Å and a minimum at 2825 Å.



Fig. 4.

B. Morin

We used an old sample from our collection. This sample was many years ago purchased from the firm Joh. Rud. Geigy in Bâle. It showed distinct crystalline structure and melted at 287° C. We recrystallized it five times from diluted alcohol and obtained crystals melting at 290° C.

Optically examined were alcoholic solutions, one containing 0.0001 mol per litre, in a 1 cm layer and another containing 0.00005 mol, in a 2 cm layer.

As an average, the following values were obtained:

α	ε	$\log \varepsilon$	λ
0.1	1000	3.000	4698
0.2	2000	3.301	4533
0.3	3000	3.477	4445
0.4	4000	3.602	4355
0.5	5000	3.698	4300
0.6	6000	3.778	2980, 3235, 4225
0.7	7000	3.845	2903, 3327, 4165
0.8	8000	3.903	2822, 3333, 4123
0.9	9000	3.954	2789, 3387, 4080
1.0	10000	4.000	2336, 2437, 2773, 3441, 3990
1.1	11000	4.041	2326, 2475, 2756, 3490, 3935
1.2	12000	4.079	2490, 2735, 3542, 3890
1.3	13000	4.114	2508, 2712, 3575, 3832
1.4	14000	4.146	2525, 2695,
1.5	15000	4.176	2556, 2678,
1.6	16000	4.204	2590, 2662,



Fig. 5.

Fig. 5 represents the molecular extinction of morin. It shows two maxima at 2630 and 3715 Å and two minima at 2387 and 3135 Å. By comparing the curves of datiscetin and morin, one finds that the absorptions of these substances are very much alike. In fig. 6 all the absorption curves are given in order to facilitate the comparison.

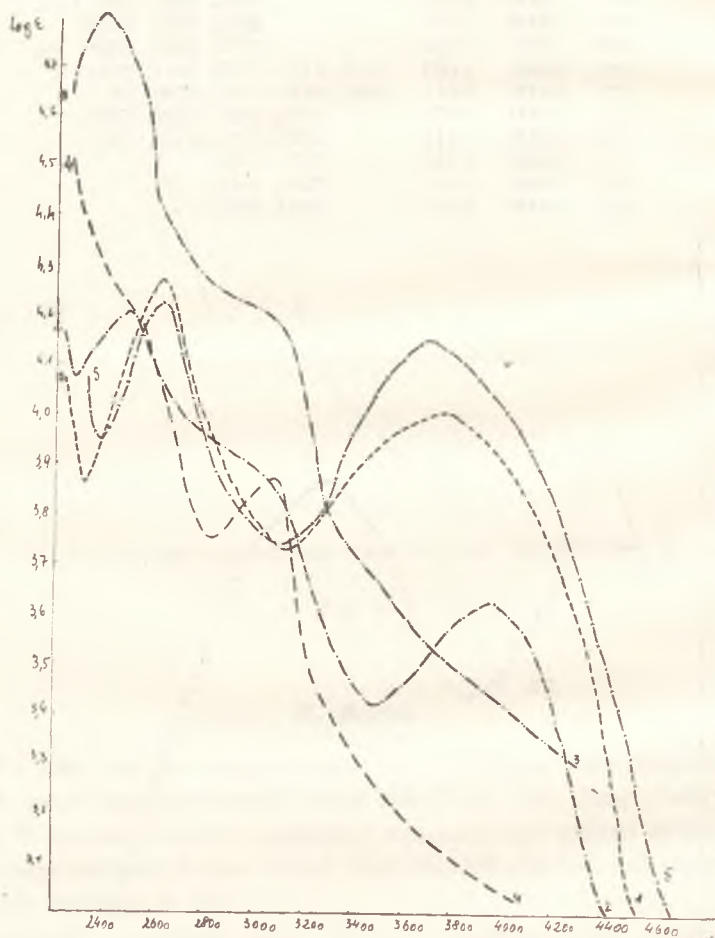


Fig. 6.

C. Quercetin

Quercetin was obtained by hydrolytic decomposition of quercitrin, which many years ago was purchased from the firm »Kahl-

baum«. The raw product was crystallized first from acetic acid and then three times from diluted alcohol. M. p. 315°. The optical examination was carried out by using alcoholic solutions. One of them contained per litre 0.0001 mol and was examined in a 0.5 cm layer and the second contained 0.00005 mol and was examined in a 1 cm layer. The results obtained in these two series agreed very well and the averages were:

α	ϵ	$\log \epsilon$	λ
0.3	6000	3.778	4125
0.4	8000	3.903	2915, 3155, 4060
0.5	10000	4.000	2800, 3300, 4025
0.6	12000	4.079	2335, 2410, 2745, 3395, 4010
0.7	14000	4.146	2295, 2445, 2715, 3445, 3980
0.8	16000	4.204	2471, 2680, 3480, 3955
0.9	18000	4.255	2490, 2642, 3515, 3940
1.0	20000	4.301	2515, 2610, 3550, 3915
1.1	22000	4.342	3600, 3885
1.2	24000	4.380	3652, 3845
1.3	26000	4.415	
1.4	28000	4.447	

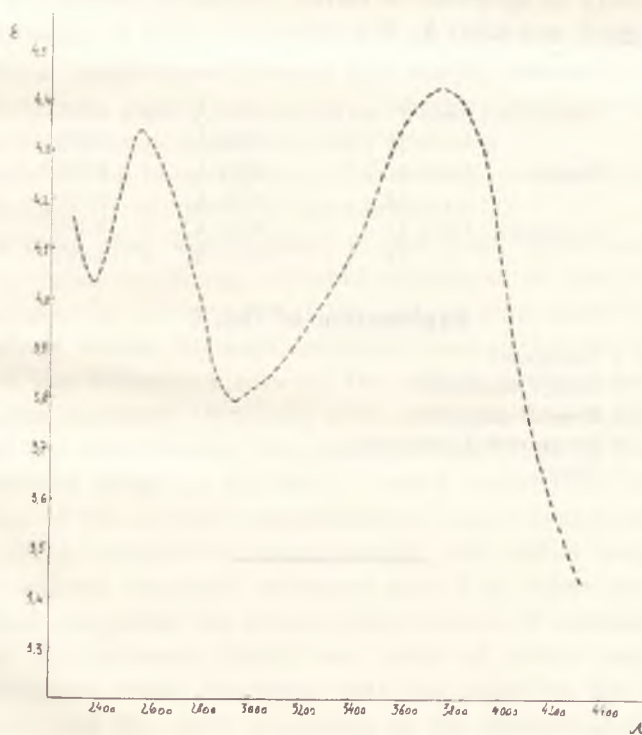


Fig. 7.

The above values are represented in fig 7. The curve shows two maxima at 2555 Å and 3755 Å and two minima at 2362 and 2940 Å.

Conclusions

Datiscetin and morin which are constitutionally closely related possess very similar spectra. The two maxima shown by their molecular extinction curves are placed at closely approaching wave lengths and the extinctions are also very much alike. The quercetin spectrum differs from the foregoing inasmuch as the extinction of the less refranged band shows a higher extinction than the band placed in the more refrangible part of the spectrum. Otherwise all three colouring matters show similar absorptions due to the common 2-phenyl- γ -pyron nucleus. The hydroxyl groups influence, however, not only the positions of the maxima but also the extinctions. This conclusion is corroborated by results obtained by the study of apigenin, a flavon derivative, which shows the maxima 2655 and 3390 Å. We hope to be able to return to this subject in the near future.

Datiscetin:	Band I	maximum	2640 Å,	log ϵ	4.265	
	»	II	»	3750 Å,	»	4.005
Morin:	Band I	»	2630 Å,	»	4.230	
	»	II	»	3715 Å,	»	4.165
Quercetin:	Band I	»	2555 Å,	»	4.337	
	»	II	»	3755 Å,	»	4.425.

Explanation of fig. 6

- Curve 1 Datiscetin
 » 2 Acetyl datiscetin
 » 3 Benzoil datiscetin
 » 4 Benzo-sulfoil datiscetin
 » 5 Morin.
-

O zastosowaniu metody porównawczej do oznaczania temperatur krytycznych cieczy i ich mieszanin. — On the Application of a Comparative Method of Measurements to the Determination of Critical Temperatures of Individual Liquids and their Mixtures.

Note

de MM. **W. ŚWIĘTOSŁAWSKI** m. t. et **S. PIESZCZEK**,

présentée le 8 Février 1937.

Two years ago, Harand (1) described a method of determining the critical temperature in short and fine capillaries. In a series of experiments carried out in our Laboratory, we have found that the method is very convenient, safe and easy.

Therefore we have improved Harand's procedure by applying the principle of comparative measurements (2).

The main idea was to place in the same apparatus several capillary tubes containing different substances or their mixtures. In this case the observation of the critical phenomena occurring successively in the different capillary tubes allows the determination of the differences between the critical temperatures of the substances examined. Obviously such a comparative measurement is more accurate because the determination of the difference of temperatures lying not far apart is much easier than the determination of the critical temperature of each liquid separately. When using comparative measurements, the critical temperature of one selected standard substance should be taken as a basis.

When comparing the critical temperatures of substances with that of the reference liquid, two kinds of errors may occur: the systematic error, connected with the value for the standard substance, and the error committed in the determination of the difference between the critical temperatures of the substance

examined and that of the standard. It is clear that the first error causes the shifting of the data by a certain amount in one or the other direction for the whole series of the liquids examined. The second error would modify the individual results only.

It is evident that the critical temperature of the standard liquid should be determined with high accuracy, using different methods of examination. These measurements should be made at several laboratories, above all at the National Bureaus. Anyhow, it is obvious that it would be necessary to select a number of standards covering the whole temperature scale, so that only measurements of small differences between the critical temperature of the liquid examined and the critical temperature of the standard, whose critical point is the nearest to that of the substance, might be determined.

In many cases it is possible to use two standards so that the critical temperature of the substance examined lies between those of the standards. In this case the critical temperature of the examined substance ought to be compared with the critical temperatures of both standard substances. However, at present the question cannot be considered as definitely solved for practical purposes and requires further investigation.

The purpose of the present work is to apply the comparative method for the investigation of carbon disulphide and acetone. These liquids are particularly interesting because of the displacement of the azeotropic concentrations in their mixtures caused by change of pressure.

The binary azeotropic mixture (CS_2 — CH_3COCH_3) obtained by careful rectification under normal pressure has the composition: CS_2 —66% and CH_3COCH_3 —34%. According to Wreński's rule (3), the azeotropic point is displaced with the increase of pressure in the direction of higher concentrations of the substance having larger latent heat of vaporisation. Hence the concentration of acetone in azeotropic mixtures obtained by rectification under increased pressure and temperature is higher.

The experiments undoubtedly confirm Wreński's rule. However, the substances mentioned above are interesting for the reason that the critical temperature of acetone is lower than that of carbon disulphide. Hence, the curves

$$L = f(T),$$

in which L is the molar heat of vaporisation, should intersect at a temperature T_1 at which the heat of vaporisation of acetone L_1 becomes equal to that of carbon disulphide L_2 . Above this temperature the heat of vaporisation of acetone L_1 is lower than that of carbon disulphide L_2 .

$$L_1 < L_2;$$

therefore the curve representing the change of the azeotropic concentration of acetone with increase of temperature reaches a maximum at T_1 , and then decreases when approaching the critical point.

In the present work the critical temperatures of the mixtures of acetone and carbon disulphide only have been measured.

The components: acetone and carbon disulphide, purified as well as possible, were used as reference liquids. Since the critical temperatures of the azeotropic mixture and those of the mixtures very close to it differed by somewhat more than 3° from the critical temperature of pure acetone, the measurement consisted in determining the difference between the critical temperature of the mixture and that of acetone. But in the course of the present work it has been found more convenient to compare the critical temperatures of mixtures close to each other in composition. Hence, as a rule three or four capillary tubes were used, one of which contained acetone and the remaining — mixtures of acetone and carbon disulphide arranged according to the increasing concentrations of the latter component. In this way it was possible to compare the critical temperatures of the mixtures. They differed by 0.1° to 0.4° C.

The accuracy with which the concentration of the mixture having the lowest critical temperature was determined, depends upon the accuracy in determining the critical temperatures. In the apparatus used, the error is of the order of 0.1° to 0.3° C. Greater precision of the method seems to be important: a matter for future research.

Device for Measuring Critical Temperatures.

When designing the apparatus for the present work, the possibility of simultaneous observations of several capillary tubes was emphasized and this is a new feature of our method, as compared with those formerly described.

Figure 1 represents the scheme of the apparatus that proved most convenient for the present work. It consists of a brass ball

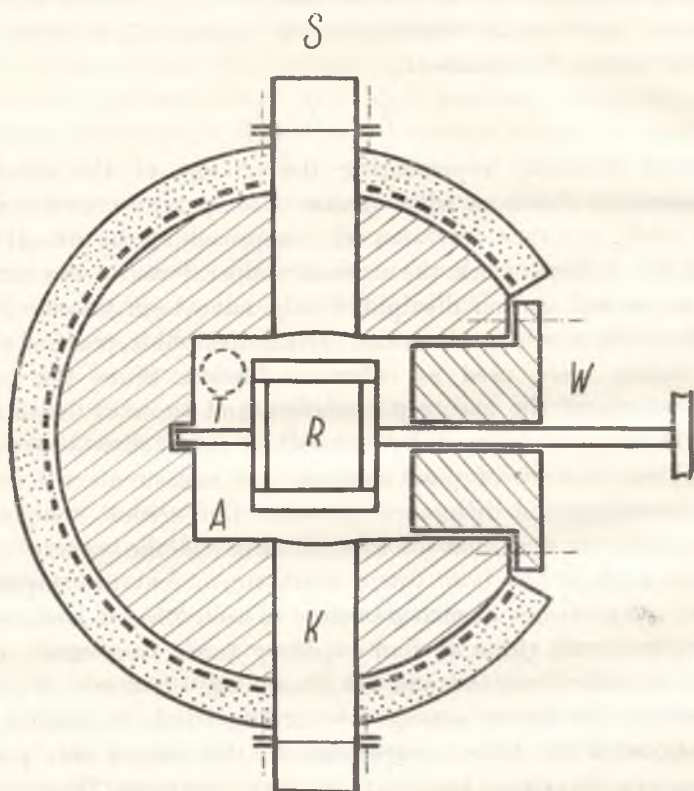


Fig. 1. Apparatus for Determining Critical Temperatures by the Method of Comparative Measurements.

11 cm in diameter, with a cylindrical chamber *A* bored inside. Into this chamber a metal frame *R* (fig. 2) is introduced, which serves to place the capillary tubes in.

The frame is fitted with an axle, one end of which is placed in the bearing inside the ball, the other passes through the part *W*, that covers the opening. On the end of the axle there is a wheel which renders possible the rotation of the frame, when necessary.

The rotation has a double purpose: one of them is to mix the contents of the capillaries which is possible owing to the very small surface tension near the critical temperature of the liquid;

the other is to stir the air in the apparatus in order to have uniform temperature in the chamber A.

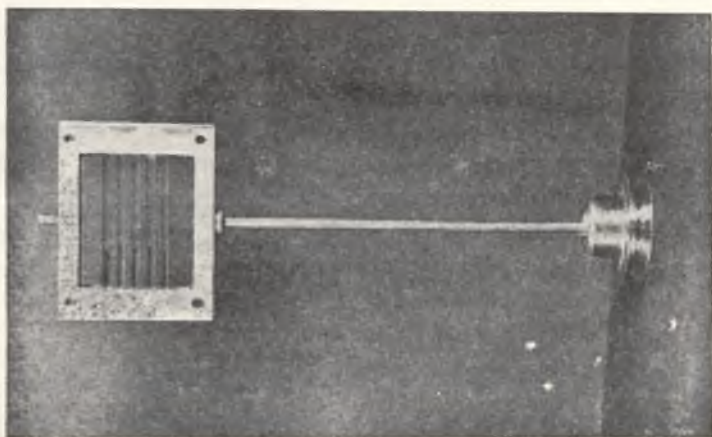


Fig. 2. Metal Frame with Capillary Tubes Containing Several Mixtures and the Standard Substance.

The dimensions of the frame were rather small in order to diminish the air space *A*. At the same time the use of a heavy apparatus made of brass, a very good heat conductor, permitted the maintenance of a constant temperature in the whole system. When using a frame of dimensions 28×30 mm, the size of the air space is so insignificant that the temperature inside the apparatus becomes uniform even without stirring. It is clear that in this case it takes a somewhat longer time than with stirring. To permit the observations of the capillary tubes two channels were bored in the ball, closed with mica windows, to avoid the troublesome circulation of air. In front of one of the observation channels a microscope having a magnifying power of 24 times was placed, on the opposite side there was an electric lamp *S* illuminating the system.

The measurements of temperature were executed with a mercury thermometer (200° — 250°) having a scale graduated to 0.1° C. The thermometer was fastened on a stopper in an opening in the upper part of the ball. The thermometer bulb was placed always at the middle of the capillary tubes. The readings on the thermometer perhaps do not correspond exactly to the temperature

inside the capillary tubes, but since it was not absolute measurement, the matter was only to keep identical conditions of experiment when comparing the temperatures among themselves.

Electric resistance heating was applied in order to ensure readiness in regulating the temperature and possibility of keeping it constant for some time. For this purpose, the ball was covered with a thin layer of asbestos and then wrapped with nickel-chrome wire; the outside layer of insulation was 1 cm in thickness. The whole device was placed in a wooden box filled with asbestos wool. For regulation a slide rheostat was used. Using a voltage of 220 V the amperage 1.5 amp. was sufficient.

Experimental Procedure and Results.

When determining the critical temperatures of each of the substances and mixtures, the meniscus method was used which was considered to be the simplest one. The method is based on the observation of the disappearing and reappearing of the meniscus.

The tubes were prepared and filled as described by Harand, with some modifications, involving small changes of the dimensions of the capillary tubes used. The most convenient for our purposes proved to be tubes of 0.1 mm to 0.08 mm internal diameter and 3.1 cm to 3.4 cm in length.

When using the comparative method of measurements, the most important thing is to keep the same conditions in all experiments. The rate of heating and stirring of the capillary contents was always the same. In case of a pure individual liquid the stirring does not affect the results, however, in case of mixtures its rôle is important.

In table I, a series of values obtained for the mixtures of acetone and carbon disulphide is given. T_d represents the temperature at which the meniscus disappears, T_r that at which it reappears, and T_c the mean value for the critical temperature. The reported weight percents of acetone correspond to the total contents of the tube.

The first four columns of the table contain the data for acetone as a reference liquid. In the first series of measurements a secondary standard was used, viz., the azeotropic mixture (CS_2 — CH_3COCH_3) under 1 atm. (CS_2 —66%, CH_3COCH_3 —34%). Pure carbon disulphide was not convenient as a standard, on account of the rather large

differences between its critical temperature and those of the mixtures examined.

TABLE I

ACETONE				MIXTURES					
Mark of capill. tubes	T_d	T_r	T_c	Mark of capill. tubes	T_d	T_r	T_c	Weight per c. acetone	N
12	237.6	237.0	237.3	8	247.2	246.2	246.7	35.8	1
12	237.7	237.2	237.4	12	243.4	242.4	242.9	38.8	2
12	237.6	237.2	237.4	14	242.1	241.8	241.9	42.4	3
12	237.8	237.3	237.5	24	240.2	239.8	240.0	46.1	4
12	237.8	237.4	237.6	27	238.4	237.6	237.9	52.0	5
12	237.8	237.3	237.5	42	237.8	237.4	237.6	53.4	6
34	238.2	237.6	237.9	148	234.9	234.2	234.5	66.8	7
34	238.0	237.4	237.7	153	234.8	234.0	234.4	69.7	8
34	238.2	237.6	237.9	141	235.0	234.4	234.7	70.4	9
34	238.3	237.7	238.0	128	235.2	234.4	234.8	71.6	10
34	237.8	237.4	237.6	119	234.6	233.8	234.3	72.1	11
34	237.8	237.4	237.6	137	235.0	234.2	234.6	73.5	12
34	237.7	237.3	237.5	134	235.0	234.0	234.5	74.6	13
34	237.9	237.5	237.7	51	235.2	234.4	234.8	76.2	14
22	237.9	237.7	237.8	74	235.3	234.4	234.7	79.5	15
22	238.0	237.7	237.8	87	235.5	234.6	234.9	81.6	16
22	238.0	237.6	237.8	94	235.5	234.5	235.0	83.2	17
22	237.8	237.4	237.6	83	235.6	234.8	235.2	83.7	18
22	237.9	237.6	237.7	90	235.8	235.0	235.4	84.0	19
22	237.7	237.1	237.4	55	236.4	235.4	235.9	92.7	20
22	237.8	237.2	237.5	62	237.4	236.5	236.9	95.2	21

It might be mentioned that the heating of the same capillary tube for several times caused a gradual decomposition, accompanied by with a yellowing of substance. For instance, a mixture containing 66% of carbon disulphide darkened after eight-fold heating and its critical temperature increased by 1.4°C.

Since the mixtures examined were never heated more than four times and our experiments showed that in these conditions the decomposition mentioned above does not occur, this phenomenon could not affect appreciably the results obtained.

The critical temperatures were measured only for mixtures containing more than 34% of acetone (the composition of azeotropic mixture under 1 atm.), because the azeotropic concentration at the

critical conditions, as compared with that under one atmosphere could only be displaced so that the concentrations of acetone rise.

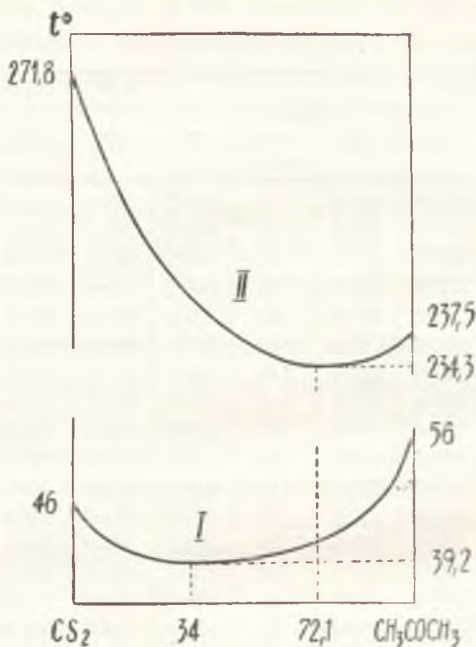


Fig. 3. The Isobar (I) under 1 atm. and the Curve of Critical Temperatures (II) of the Mixtures of Acetone and Carbon Disulphide.

This supposition was checked by our experiments, since the limits for the lowest critical temperature include mixtures containing 66.8% to 79.5% of acetone. The differences in critical temperatures for these mixtures are very small and are included in the limits from 0.3° to 0.1°. Under these conditions the accurate determination of the composition of the mixture having the lowest critical temperature is a very difficult problem, because the error of the method was of the same order.

On the basis of the data reported above, the composition of the azeotropic mixture was estimated by the graphical method as 72.1% of acetone, which corresponds to minimum critical temperature 234.3° C. This value is by 3.2° C. below the critical temperature of acetone.

In figure 3 there are given two curves: curve I represents the isobar of the boiling points of binary mixtures acetone-carbon

disulphide under the pressure of 1 atm., curve II gives the relation between the critical temperatures and the composition of these mixtures the critical pressures of these mixtures being unknown. Curve I is quoted from a paper of J. Zawidzki (5). Obviously these two curves cannot be directly correlated, but the shape of curve II proves the existence of azeotropic mixture at the critical conditions.

The detailed study of the phenomenon of azeotropy described above requires the determination of several isobars for intermediate pressures.

Summary.

1. A comparative method of measuring critical temperatures of liquid individual substances and mixtures is described.

2. An apparatus suitable for simultaneous measurements of critical temperatures of several substances is described.

3. A series of mixtures composed of carbon disulphide and acetone are examined by this method and the most probable composition of the azeotrope (72.1% of acetone) at critical conditions is reported. It is shown that under these conditions the lowering of critical temperature is 3.2° C., when compared with that of acetone.

4. When the critical temperature of acetone as a reference liquid is taken as 237.5° C., the critical temperature of the azeotropic mixture of carbon disulphide and acetone is equal to 234.3° C.

Laboratory of Physical Chemistry, Warsaw, Polytechnic Highschool.

References.

- 1) J. Harand, *Monatsh.*, **65**, 153 (1935).
 - 2) W. Świątosławski, *Ebulliometry*. Kraków. 1935. § 29.
 - 3) M. Wrewski, *Z. phys. Chem.*, A **83**, 551 (1913).
 - 4) R. V. Merriman, *Trans. Ch. Soc. Lond.*, **103**, 1, 1799 (1913).
 - 5) J. Zawidzki, *Z. phys. Chem.*, A **35**, 1293 (1900).
-

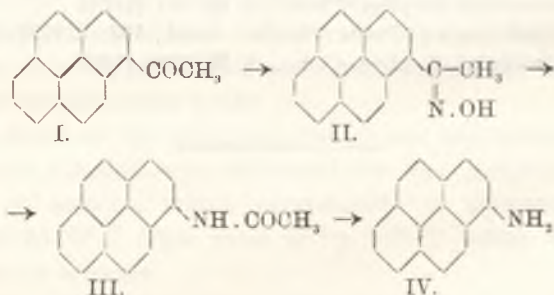
Studia nad pyrenem. — Untersuchungen in der Pyrenreihe (I).

Note

de MM. K. **DZIEWOŃSKI** m. t. et L. **STERNBACH**,

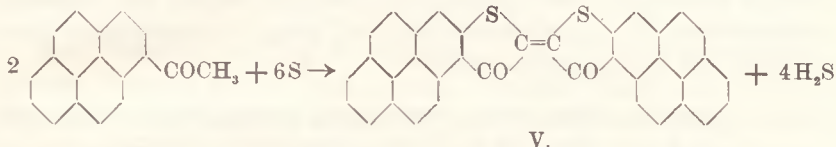
présentée le 8 Février 1937.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf den in Nitrobenzol gelösten Kohlenwasserstoff Pyren ($C_{16}H_{10}$) in Anwesenheit von sublimiertem Aluminiumchlorid erhält man, wie wir feststellen konnten, als Hauptprodukt der Reaktion eine Verbindung von der Formel des Acetopyrens ($C_{16}H_9COCH_3$, I., grünlich-gelbe Blättchen, F. 94°). Die Stellung der Acetylgruppe im Pyrenkern des Ketons bestimmten wir durch Beckmann'sche Umlagerung seines Oxims (II., farblose Nadeln, F. 198°) in das Acetaminopyren (III., farblose Nadeln, F. 260°) und Verseifung desselben zum 3-Aminopyren (IV., gelbe Blättchen F. 117°), einer in der Literatur ¹⁾ beschriebenen Verbindung. Auf Grund dieser Umwandlungen entspricht also dem untersuchten Produkt die Formel des 3-Acetopyrens oder Methyl-3-pyrenylketons.

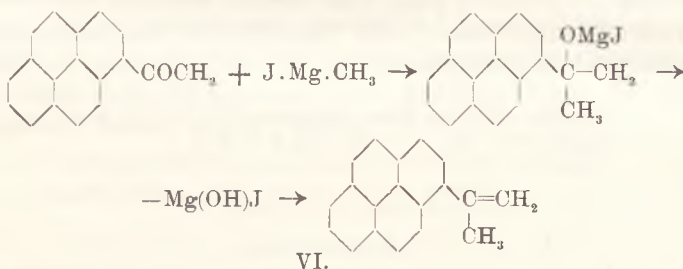


¹⁾ Mon. f. Chem. 2, 582. 1881.

Beim Verschmelzen des Ketons mit Schwefel nach der an diesem Orte ¹⁾ von uns beschriebenen Methode erhält man einen braunvioletten Farbstoff (V., violette Stäbchen, F. oberh. 400°) von Tiöindigotypus, dessen Konstitution durch die Formel des Bis-4,3-pyren-tiöphenindigos wiedergegeben wird.



3-Acetopyren reagiert mit Methylmagnesiumjodid in ätherischer Lösung unter Bildung einer Additionsverbindung, die nach Zerlegung mit Salzsäure einen neuen Kohlenwasserstoff: das Isopropenyl-3-pyren liefert (VI., C₁₉H₁₄, grünlichgelbe Blättchen, F. 61—62°).



Beide Hauptprodukte der beschriebenen Reaktionen (I. und VI.) geben mit Pikrinsäure färbige, kristallinische Additionsprodukte.

Versuchsteil.

3-Acetopyren (I).

C₁₆H₉.COCH₃

Die Lösung von 50·5 g Pyren und 30 ccm Acetylchlorid in 350 ccm Nitrobenzol versetzt man unter ständigem Röhren bei 18—23° portionsweise mit 50 g pulverisiertem, sublimiertem Aluminiumchlorid. Nach 8 Stunden wird die dickflüssige Masse mit 400 ccm Benzol verdünnt, filtriert und das Additionsprodukt am Filter so lange mit Benzol durchgewaschen, bis die ablaufende

¹⁾ Dieses Bull. 1930. 198.

Flüssigkeit eine nur mehr schwache Färbung aufweist. Nach dem Trocknen wird das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedene, nach dem Erkalten erstarrende, grüne Masse aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 44 g. Grünlichgelbe Blättchen, F. 94°. Die Substanz ist schwer löslich in Ligroin, leichter in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Benzol und höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen; in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit orangegelber Farbe.

Analyse: 0.0249 g Sbst., 0.0807 g CO₂, 0.0103 g H₂O.
C₁₈H₁₂O. — Ber. C 88.49, H 4.96. — Gef. C 88.39, H 4.63.

3-Acetopyren-oxim (II).



Eine Lösung von 6 g Acetopyren und 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 250 ccm Alkohol versetzt man mit 3 g wasserfreier Soda und erhitzt 16 Stunden lang zum Sieden. Hernach verdünnt man das Gemisch mit Wasser und kristallisiert das ausgeschiedene Reaktionsprodukt aus Alkohol um. Farblose Nadeln, F. 198°.

Analyse: 0.0335 g Sbst., 1.54 ccm N (17.5°, 751 mm).
C₁₆H₁₃ON. — Ber. N 5.40. — Gef. N 5.34.

3-Acetaminopyren (III).



Durch die Lösung von 2.8 g Acetopyrenoxim in 20 ccm Essigsäureanhydrid leitet man etwa 20 Minuten lang Chlorwasserstoffgas hindurch. Das nach dieser Zeit erstarrte Gemisch wird mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Reaktionsprodukt aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 1.7 g. Farblose Nadeln F. 260°.

Analyse: 0.0213 g Sbst., 1.019 ccm N (19°, 751 mm).
C₁₆H₁₃ON. — Ber. N 5.40. — Gef. N 5.53.

3-Aminopyren (IV).



Ein Gemisch von 1.5 g Acetaminopyren, 100 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Alkohol erhitzt man 6 Stunden lang zum Sieden. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Chlorhydrat wird mit verd. Sodalösung zerlegt und das freie, ölig ausgeschiedene Amin nach dem Erstarren aus verd. Methylalkohol umkristallisiert. Gelbe

Blättchen, F. 117°. Das Produkt erwies sich als mit dem 3-Aminopyren¹⁾ identisch.

Analyse: 0·0385 g Subst., 2·272 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{16}H_{11}N$. — Ber. N 6·45. — Gef. N 6·59.

3-Acetopyrenphenylhydrazon.

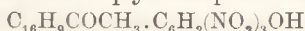


Ein Gemisch von 2 g Acetopyren, 1 ccm Phenylhydrazin und 20 ccm Eisessig erhitzt man einige Minuten lang zum Sieden. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Reaktionsprodukt bildet, nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol, längliche sechsseitige Blättchen, F. 168°.

Analyse: 0·0258 g Subst., 1·946 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{24}H_{18}N_2$. — Ber. N 8·38. — Gef. N 8·57.

3-Acetopyren-pikrat.

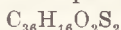


Man vereinigt alkoholische, gesättigte Lösungen von 2 g Acetopyren und 2 g Pikrinsäure und erhitzt hernach das Gemisch zum Sieden. Nach dem Erkalten scheidet sich das Pikrat in langen, orangegelben Nadeln aus. F. 160°.

Analyse: 0·0289 g Subst., 2·213 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{24}H_{15}O_8N_3$. — Ber. N 8·88. — Gef. N 8·80.

Bis-4,3-pyren-tiophenindigo (V).



Ein Gemisch von 24·4 g Acetopyren und 8 g Schwefel erhitzt man 2—3 Stunden lang auf 230—260°. Die erstarrte Masse wird nach dem Erkalten einige Male mit Alkohol, Xylol und Chinolin ausgekocht, wobei Verunreinigungen und unverändertes Ausgangsprodukt in Lösung gehen, während das Reaktionsprodukt als schwarzviolette, kristallinische Pulver zurückbleibt. Zwecks weiterer Reinigung behandelt man den Farbstoff mit einer siedenden alkalischen Lösung von Natriumhydrosulfit in verd. Alkohol (1 g Farbstoff, 15 g Natriumhydrosulfit, 100 ccm 5%-ige Natronlauge und 300 ccm Alkohol), wobei er mit violetter Farbe verküpt wird. In die noch heiß schnell filtrierte Lösung bläst man Luft ein und kristallisiert den wieder ausgeschiedenen Farbstoff aus Chinolin um. Braun-violette Nadelchen von Metallglanz. F. oberh. 400°.

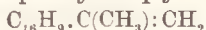
¹⁾ a. o. O.

Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Färbung. Der Farbstoff gibt in einer alkalischen Lösung von Natriumhydro-sulfit in mit Wasser verdünntem Pyridin oder Alkohol eine violette Küpe, aus der Baumwolle blaugrau angefärbt wird.

Analyse: 0·0212 g Sbst., 0·0614 g CO₂, 0·0055 g H₂O. — 0·1156 g Sbst., 0·0970 g BaSO₄.

C₃₈H₁₈O₂S₂. — Ber. C 79·37, H 2·96, S 11·78. — Gef. C 78·99, H 2·90, S 11·52.

Isopropenyl-3-pyren (VI).



Die aus 6 g Methyljodid und 1 g Magnesiumspänen in 100 ccm Äther erhaltene Lösung von Methylmagnesiumjodid versetzt man portionsweise mit 8 g pulverisiertem Acetopyren und erhitzt hernach eine Stunde lang zum Sieden. Darauf versetzt man die Reaktionsmasse mit Salzsäure, trennt die ätherische Schicht ab, dampft den Äther ab und behandelt den Rückstand mit 100 ccm siedendem Ligroin (Kp. 50—70°). Nach dem Erkalten scheidet sich aus dem Ligroin unverändert gebliebenes Acetopyren aus, während das Reaktionsprodukt in Lösung bleibt. Das Ligroin wird abdestilliert, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Aus dem nach einiger Zeit ausgeschiedenen Pikrat wird der Kohlenwasserstoff mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Grünlichgelbe Blättchen, F. 61·5—62·5°, sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Analyse: 0·03015 g Sbst., 0·1038 g CO₂, 0·0150 g H₂O.

C₁₉H₁₄. — Ber. C 94·18, H 5·82. — Gef. C 93·89, H 5·57

Isopropenyl-3-pyren-pikrat.



Man vereinigt gesättigte alkoholische Lösungen von 0·5 g Kohlenwasserstoff und 0·5 g Pikrinsäure und kocht kurz auf. Nach dem Erkalten scheidet sich das gebildete Pikrat in roten Nadeln (F. 146—147·5°) aus.

Analyse: 0·0362 g Sbst., N 2·845 ccm N (18°, 741 mm).

C₂₃H₁₇O₇N₃. — Ber. 8·91. — Gef. N 8·98.

Kraków, Universitätsinstitut f. organ. Chemie.

Badania nad wpływem rozprężania par na wydajność destylacji. — Contribution to the Study of the Influence of the Expansion of Vapours on the Efficiency of Distillation.

Note

de MM. **W. ŚWIĘTOSŁAWSKI** m. t. and **E. RAMOTOWSKI**,

présentée le 8 Février 1937.

In all theoretical considerations on the phenomena occurring in distillation columns, direct contact between liquid and vapour phases has been emphasised as a necessary condition for the efficiency of the distillation process. It has always been supposed that in the column during the very short time of contact of liquid and vapour on the plate, equilibrium between the two phases or a state near to equilibrium is attained. Much less attention has been paid to the processes taking place in the vapour phase. However, the temperature, as well as the pressure of the vapour, decreases when passing from a given plate to the next upper one. It is clear that both these factors produce partial condensation of the less volatile components, the more so as the vapour contains sprayed liquid.

The lowering of temperature is partly due to the expansion of vapour, partly to the contact of vapour with liquid and with cooler parts of the column, since the upper plate is cooler than its neighbouring plate below.

It seems that there have been no experiments performed which might prove that one of the main factors in the work of the column is also the process of condensation of vapour caused by decrease of temperature when passing from one part of the column to another, and not only the direct exchange of components caused by interaction of both phases.

The development of ebulliometric technique renders possible direct comparison of distillations, done in two ways: 1) when applying a relatively large expansion of vapour on passage from the lower to the upper part of the column and 2) without any expansion of vapour.

For this purpose a special glass apparatus (fig. 1) has been designed. It consists of the still pot and four dephlegmators. Each dephlegmator is placed somewhat higher than the preceding one. For distilling by the first method, the dephlegmators are connected with each other by means of tubes with capillary narrowings. These narrowings cause a relatively considerable difference in pressure between two neighbouring dephlegmators. The apparatus works in the following way.

The vapours of the liquid boiling in the pot *B* (fig. 1) pass through the first dephlegmator, which is furnished at the top with a test-tube filled with mercury T_1 , serving as a medium for the thermometer which measures the temperature of condensation of the vapours leaving the given dephlegmator (1).

As filling for the dephlegmator a glass chain attached to stopper *Z* was used. In this way the filling can be easily taken

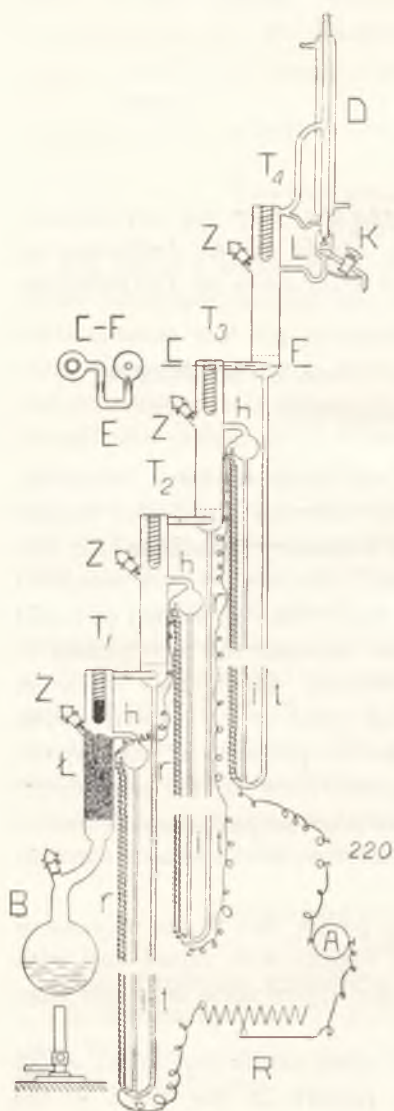


Fig. 1.

out and washed if necessary. This system of filling is frequently used in America.

The vapour leaving the first dephlegmator passes through the narrowing of the joining tube and enters the next dephlegmator where there is a lower pressure. In this way the saturated vapour expands and partly condenses. Besides, the vapour is cooled by contact with the walls and the liquid flowing down from the upper parts of the dephlegmator. The phlegm obtained in the second dephlegmator (T_2) is directed back to the first one through the tubes t and r and the vessel h . For this purpose it is vaporised by means of an electric heater in the reflux tube r . This heating of the phlegm causes the mixture of the vapour and liquid to be forced out of the tube r to the vessel h where the vapour separated from the liquid enters the corresponding dephlegmator and the liquid returns into the tube i .

The difference in pressure between the two neighbouring dephlegmators can be estimated from the difference of levels of the liquid in the tubes t and i . The same processes as described above take place in the dephlegmators T_2 , T_3 and T_4 .

From the last, in our apparatus the fourth dephlegmator the vapour passes to the cooler D where it is condensed and the liquid flows down through the drop counter L . From there it can be directed by means of stop-cock K (2) either to the reflux tube and the dephlegmator or partly or totally to the receiver.

When the apparatus works with the narrow joining tubes, a superpressure in each dephlegmator as compared with that in the next higher one is maintained. It is obvious that the highest pressure is in the still pot and it decreases on the way upwards. The cross section of the joining tubes, the intensity of the heating of the still pot and that of the bent reflux tubes connecting the lower part of each dephlegmator with the upper part of the preceding one, are arranged so that the difference in pressure between the neighbouring parts of the apparatus is equal to a value which corresponds to the difference 75—90 cm of levels ($t-i$) in each reflux tube.

Due to the pressure difference, a difference in temperature of condensation of vapours, which amounts from 3.5 to 4.5° C is observed. In the case of carbon tetrachloride the difference in the temperatures of condensation of vapours in the first and the last dephlegmator was equal to about 14° C.

In order to compare distillations carried out in the way described above with ordinary distillation, the joining tubes were removed, thus giving free communication between the parts of the apparatus.

Our previous researches have proved that the purest commercial samples of CCl_4 (preparations of I. G. Schering-Kahlbaum), when distilled by the two methods mentioned above would give fractions differing too little from each other to show distinctly the difference in the efficiency of distillation. For this reason preparations contaminated with 0.538% and 1.922% of chloroform were used.

Ebulliometric study (3) of pure carbon tetrachloride as well as of samples contaminated with chloroform of different concentrations, were carried out in order to obtain data on which the analysis of the fractions obtained by distillation might be based. For this purpose the boiling point of carbon tetrachloride as a function of its chloroform contents was studied by means of the differential ebulliometer (4). The differences between the boiling and condensation temperatures of each mixture were also determined. By plotting the boiling temperature T_1 or the difference between the boiling and condensation temperatures Δt against the concentration of chloroform, two curves were obtained. In this way it was possible to determine the chloroform contents in each fraction collected by both methods of distillation. The results of the addition of chloroform of the IV-th degree of purity ($\Delta t = 0.007^\circ$) to carbon tetrachloride having the initial difference Δt_1 between boiling and condensation temperatures equal to 0.009°C (5) are given below.

TABLE I

Dosing No.	B. P. T_1	C Temp. T_2	$T_1 - T_2$ Δt	CHCl_3 added $a\%$	$\frac{a\%}{\Delta t - 0.009}$
0	76.682	76.673	0.009	0	—
1	76.674	76.648	0.026	0.049	2.88
2	76.655	76.602	0.053	0.131	2.97
3	76.641	76.552	0.089	0.224	2.80
4	76.534	76.282	0.252	0.737	3.03
5	76.374	75.922	0.452	1.423	3.02

Table I shows that the addition of 0.003% of chloroform produces an increase of 0.001°C in the difference between the boiling point and condensation temperature.

In possession of the above data, two distillations of CCl_4 were carried out by both the described methods. For direct comparison of efficiency, all other conditions (intensity of heating, rate of receiving etc.) were kept the same in both distillations. The results obtained are described below.

A. Rectification of Carbon Tetrachloride

The carbon tetrachloride, preparation of Schering-Kahlbaum, used as the initial substance, was tested for purity in the differential ebullimeter. The difference between the boiling point and condensation temperature was equal to 0.037°C. The distribution of temperatures and pressures in the dephlegmators when distilling with the expansion method is given in the table below.

Distillation with use of narrow joining tubes.

Temperatures of dephlegmators	Superpressure in cm. of CCl_4 ($t-i$)
$T_1 = 89.86^\circ$	82
$T_2 = 86.31^\circ$	110
$T_3 = 81.56^\circ$	130
$T_4 = 75.94^\circ$	

The total superpressure in the pot *B* was 322 cm. of CCl_4 or 510.3 cm. of water, that is about 0.5 atm.

Distillation without adiabatic expansion.

Temperatures of dephlegmators	Superpressure in cm. of CCl_4 ($t-i$)
$T_1 = 76.05^\circ$	0
$T_2 = 75.93^\circ$	0
$T_3 = 75.79^\circ$	0
$T_4 = 75.67^\circ$	0

In either distillation 600 cm.³ of CCl_4 were taken, and 6 fractions, 100 cm.³ each, were received. The rate of distillation was constant and equal to 50 g. per hour.

In table II there are listed the results of the ebulliometric test on purity of the fractions, the barometric ebullimeter filled

with the initial preparation being used for comparison. The correction for the pressure caused by the vapour of CCl_4 in the differential ebulliometer was taken into account.

TABLE II

Fraction N ^o	1	2	3	4	5	6
Temper. difference Δt with use of joining tubes	0.133	0.037	0.007	0.002	0.003	0.003
Same difference without joining tubes	0.102	0.041	0.013	0.006	0.005	0.007

From table II it is obvious that distillation with the use of narrow joining tubes yielded fractions of higher purity: so fractions N^o 4 and N^o 5 are of the highest (V-th) degree of purity.

B. Distillation of CCl_4 containing 0.538% of CHCl_3 .

Carbon tetrachloride delivered by „Mikrochemia” (Warsaw) was used for the distillation. The difference between its boiling point and condensation temperature amounted in this case to 0.010° C. To this preparation 0.538 weight per cent of chloroform ($\Delta t = 0.007^\circ$) was added.

For either distillation a charge of 1000 cm.³ was used, eight fractions 100 cm.³ each and one 200 cm.³ being obtained. The results of examination of the degree of purity of each of the fractions received, are given in table III.

TABLE III

Fraction N ^o	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temper. difference Δt with use of joining tubes	0.795	0.590	0.368	0.091	0.022	0.010	0.001	0.001	0.000
Same difference without joining tubes	0.800	0.409	0.307	0.186	0.057	0.016	0.011	0.004	0.004

It is clear that distillation with the use of narrow joining tubes is more efficient. Beginning with fraction N^o 7, the product was of very high degree of purity; the impurities were mainly

collected in the first fractions. It is interesting that the fractions N^o 1 obtained in either distillation are of almost equal purity, the product of distillation without expansion containing only 0.015% more chloroform.

C. Distillation of CCl₄ contaminated with 1.922% of CHCl₃.

The carbon tetrachloride used for distillation was characterised by the difference $\Delta t = 0.012^{\circ}$ C., the chloroform by $\Delta t = 0.007^{\circ}$ C. 1000 cm.³ of the substance were used in either distillation and 8 fractions 100 cm.³ each and one 200 cm.³ of distillate were collected.

Table IV represents the results of the purity test of the fractions obtained in two distillations with and without narrow joining tubes.

TABLE IV

Fraction N ^o	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temper. difference Δt with use of joining tubes	2.89	1.83	1.328	0.266	0.144	0.030	0.009	0.000	0.000
Same difference without joining tubes	2.50	1.73	0.975	0.546	0.214	0.094	0.029	0.011	0.011

The last fractions N^o 8 and 9 obtained in the distillation with expansion of vapours are purer than when distilled without it, and vice-versa the fractions collected at the beginning contain more chloroform. Both these facts prove the higher efficiency of distillation with the use of an apparatus allowing the production of a difference in pressure in the neighbouring parts of the column.

The relative boiling points of the fractions obtained by the distillation of carbon tetrachloride containing about 2% of chloroform are listed below. The boiling points are recalculated for constant pressure. These results served also for the calculation of the chloroform contents in each fraction.

From the figures of table V it is obvious that the boiling points of the fractions obtained in distillation with expansion are higher than those of the corresponding fractions obtained

TABLE V

Fraction N ^o	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Boiling temperatures on arbitrary scale with use of joining tubes	1.19	2.23	2.931	3.418	3.568	3.643	3.667	3.677	3.683
Boil. temp. on same scale without joining tubes	1.34	2.36	3.247	3.367	3.547	3.631	3.665	3.673	3.679

by ordinary distillation. It is noteworthy that the fractions received at the beginning of distillation are more contaminated with chloroform which depresses their boiling points, and vice-versa, the fractions received at the end of distillation are purer than those distilled without the narrow tubes. The above data prove that expansion increases the efficiency of distillation. It must be noted that the experiments were carried out at pressures higher than normal (about 0.5 atm.). In many distillation columns there are higher superpressures than those used in the present work, hence the influence of expansion is probably more marked.

Summary.

In order to examine the influence of expansion of vapours on the efficiency of distillation, an apparatus consisting of four dephlegmators, connected by means of narrow joining tubes, was constructed.

The vapours pass from one dephlegmator to the next through the narrow tubes; this produces a difference in pressure and an expansion of vapours when passing from one part of the apparatus to the other. Rectifications of pure commercial carbon tetrachloride and of carbon tetrachloride contaminated with 0.538% and 1.922% of chloroform were carried out. As a result, preparations of the highest degree of purity were obtained.

The investigations prove that the expansion of vapours increases considerably the efficiency of distillation.

Laboratory of Physical Chemistry, Warsaw, Polytechnic Highschool.

References.

- 1) This device is used by us in all apparatus for ebulliometric and tonometric researches (W. Świątosławski, *Ebulliometry*, Kraków, Polish Academy of Sciences, 1936).
 - 2) W. Świątosławski, *Ebulliometry*, § 11.
 - 3) W. Świątosławski, *Ebulliometry*, chapter V and VII.
A. Zmaczyński, *Roczniki Chem.*, **16**, 485 (1936).
 - 4) W. Świątosławski, *Ebulliometry*, § 4.
 - 5) W. Świątosławski, *Ebulliometry*, § 37.
-

Absorbowanie światła nadfioletowego przez niektóre substancje organiczne (XLIII). — Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLIII).

Note

de MM. **WŁ. BEDNARCZYK** et **L. MARCHLEWSKI** m. t.,

présentée le 8 Mars 1937.

The present study is a continuation of former studies on the absorption of ultraviolet light by carbohydrates¹). It was shown that quite pure carbohydrates whether of the aldo-hexose group or the aldo-pentose group do not cause selective absorption, but continuous; facts which led to the conclusion that these sugars do not contain aldehyd groupings. Of the ketoses so far only *d*-fructose was investigated and it was found that this sugar causes selective absorption with a band of the maximum at 2800 Å. In view of the great difficulty in purifying sugars in general and fructose in particular the results hitherto obtained were not considered final and we undertook to investigate this problem by renewed experiments. As starting materials we used fructoses of various origin and subjected them to further purifying procedures.

d-Fructose, Schuchardt. The product was recrystallized once from ethanol, m. p. 99—100° C. Solutions in methanol were prepared containing 0.4 and 0.2 mols per litre, the thicknesses of layers *d* were 2 resp. 4 cm. The readings agreed very well and the averages were:

α	λ	ε	$\log \varepsilon$
0.2	4067	0.250	—0.60
0.3	3133	0.375	—0.43
0.4	2959, 2562, 2351	0.500	—0.30
0.5	2827, 2710, 2258	0.625	—0.20

¹) This Bull. 1926, 255, 1228, 257, 1928, 263, 1928, 271, 1929, 111, 1933, 397, 1933, 397, 409, 1935, 137.

By means of these figures the absorption curve I a, fig. 1 was drawn, it shows a band at 2770 Å.

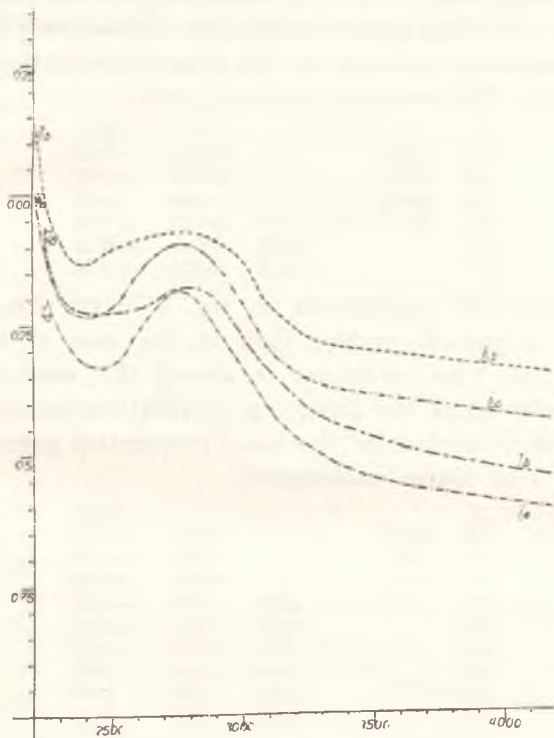


Fig. 1.

The same preparation was examined in aqueous solution, using the same concentrations and thicknesses of layers. It was found (averages):

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.2	5010,	0.250	-0.60
0.3	4020,	0.375	-0.43
0.4	3103,	0.500	-0.30
0.5	2993, 2538, 2301	0.625	-0.20
0.6	2880, 2663, 2257	0.750	-0.12
0.7	2233	0.875	-0.06
0.8	2218	1.000	0.00

To these values corresponds the curve II a in fig. 1. It will be seen, that in aqueous solution the absorption is somewhat stronger and the band shifts somewhat towards the red end of the spectrum. Maximum at 2800 Å. The original laevulose preparation was next

„purified” by dissolving it in methanol and precipitating it from this solution by absolute ethanol and this operation was repeated three times. The final product melted at $99.5-100.5^{\circ}$ C. For the optical investigation solutions of the same concentration as before were prepared. The methanol solution gave:

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.2	5262,	0.250	-0.60
0.3	3281,	0.375	-0.42
0.4	2996,	0.500	-0.30
0.5	2907, 2683, 2320	0.625	-0.20
0.6	2260	0.750	-0.12
0.7	2252	0.875	-0.06

The results are represented in fig. 1, curve I b. The absorption is in general greater than in the case of the former preparation and the maximum is almost the same as in the methanol solution of the foregoing preparation, namely 2780 \AA .

The aqueous solution of the same preparation gave: (Concentration and d of course unchanged).

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.3	5118,	0.375	-0.42
0.4	3452,	0.500	-0.30
0.5	3085,	0.625	-0.20
0.6	2997, 2459, 2349	0.750	-0.12
0.7	2280	0.875	-0.06
0.8	2253	1.000	0.00
0.9	2236	1.125	0.05
0.0	2222	1.250	0.10
1.1	2215	1.375	0.14

These absorptions are recorded in fig. 1 curve II b. It will be seen that the aqueous solution absorbs again stronger than the methanol sol., the maximum corresponds to the maximum of curve I b viz. 2800 \AA .

d-Fructose Merck. M. p. 100° . This preparation examined in methanol solution using the same conc. and thicknesses of layers gave:

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.10	5115,	0.125	-0.90
0.15	3511,	0.187	-0.73
0.20	3175,	0.250	-0.60
0.25	3112,	0.312	-0.51
0.30	3067,	0.375	-0.43
0.35	3030, 2505, 2406	0.437	-0.36
0.40	2964, 2565, 2385	0.500	-0.30
0.45	2888, 2602, 2363	0.562	-0.25
0.50	2799, 2685, 2348	0.625	-0.20
0.55	2333	0.687	-0.10

The curve representing the above readings is reproduced in fig. 2 curve III₁. It shows a maximum at 2745 \AA .

The original product was next treated in the same manner as the Schuchardt preparation, viz. it was dissolved in methanol and precipitated with ethanol m. p. 102° C.

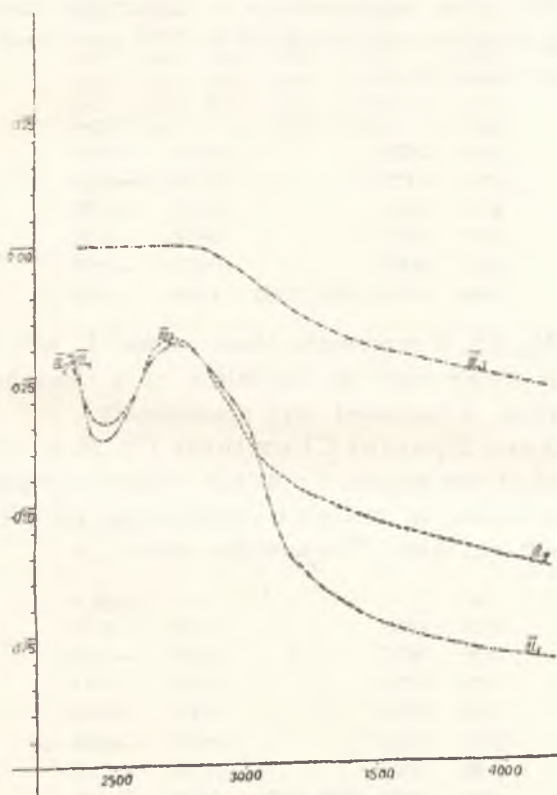


Fig. 2.

The absorptions were: (Curve III₂, fig. 2). Maximum at 2730 Å.

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.15	5117,	0.187	-0.73
0.20	3947,	0.250	-0.60
0.25	3371,	0.312	-0.51
0.30	3102,	0.375	-0.43
0.35	2999,	0.437	-0.36
0.40	2935, 2555, 2390	0.500	-0.30
0.45	2869, 2600, 2362	0.562	-0.25
0.50	2811, 2644, 2324	0.625	-0.20
0.55	2300	0.687	-0.16
0.60	2281	0.750	-0.13
0.65	2261	0.812	-0.09
0.70	2251	0.875	-0.06
0.75	2242	0.937	-0.03

The next preparation was purified by dissolving the original product in methanol and precipitating with ethanol and this operation was repeated 6 times. The final substance melted at 104.5—105.5° C. The measurements of absorption were carried out by using solutions containing 0.2 and 0.1 mol. $d=2$ and 4 cm. The average values were:

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.15	5090,	0.375	-0.42
0.20	4417,	0.500	-0.30
0.25	3505,	0.625	-0.20
0.30	3177,	0.750	-0.12
0.35	3023,	0.875	-0.06
0.40	2774, 2556, 2362	1.000	0.00

Curve III₃, fig. 2 represents these values. It will be noticed that there is visible only an indication of a band but the general absorption is increased very considerably.

Laevulose, Special Chemicals Co. M. p. 105—106° C.

This product was examined optically without any purifications, using two solutions in methanol containing per litre 0.4 and 0.2 mol. $d=2$ and 4 cm. The averages were:

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.15	4600,	0.187	-0.73
0.20	3657,	0.250	-0.60
0.25	3378,	0.312	-0.51
0.30	3255,	0.375	-0.43
0.35	3128,	0.437	-0.36
0.40	3076,	0.500	-0.30
0.45	3033, 2520, 2376	0.562	-0.25
0.50	2993, 2618, 2337	0.625	-0.20
0.55	2952, 2658, 2314	0.687	-0.16
0.60	2912, 2698, 2283	0.750	-0.13
0.65	2849, 2718, 2263	0.812	-0.09

To the above values corresponds the curve IV₁, fig. 3. Maximum 2780 Å.

Laevulose from inulin, Special Chemicals Co. M. p. 105—106° C.

Similarly as in the case of the foregoing preparation it was examined optically in methanol solution without further treatment. The concentrations and layer thicknesses were as before. The averages were:

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.20	3430,	0.250	-0.60
0.25	3290,	0.312	-0.51
0.30	3191,	0.375	-0.43
0.35	3141,	0.437	-0.36
0.40	3078,	0.500	-0.30
0.45	3039, 2482, 2391	0.562	-0.25
0.50	3001, 2567, 2364	0.625	-0.20
0.55	2956, 2622, 2344	0.687	-0.16
0.60	2924, 2667, 2333	0.750	-0.13
0.65	2871, 2710, 2326	0.812	-0.09

Curve IV₂ represents the above values.

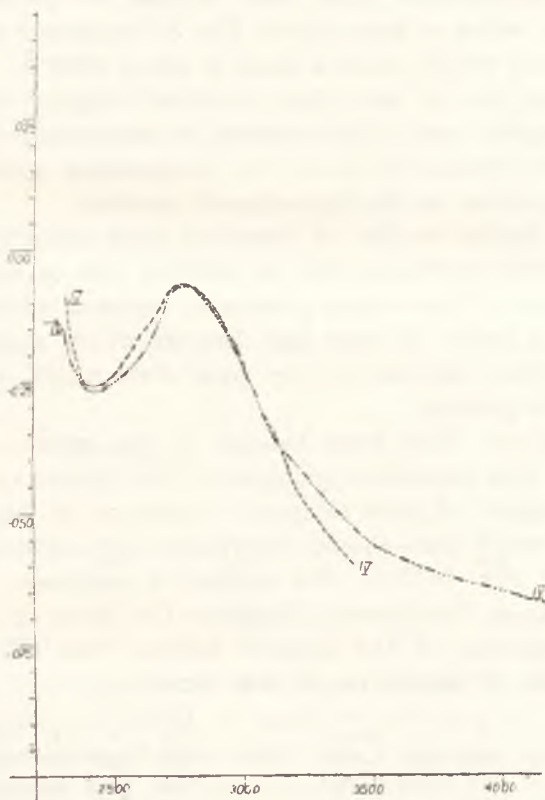


Fig. 3.

It will be seen from the reproduced extinction curves that both laevulose preparations produced by the Special Chemicals Cy. show very similar absorptions with the maximum at 2790 A.

Comparing all the results obtained in studying the various laevulose preparations one arrives at the conclusion that the present mode of purifying this substance does not settle the question whether laevulose possesses selective absorption or not. The preparation showing nearly continuous absorption, fig. 2, curve III₃ absorbs at the same time light of longer wave length to such an extent that suspicion arises concerning its purity, despite the fact that it was subjected to a method of purification which seems to be free from criticism.

As to the observed band itself it must be pointed out that its position varies to some extent. The Schuchardt preparations give products which cause a band at about 2780 Å; the Merck preparations give a band that is shifted slightly towards the more refrangible part of the spectrum, its maximum being at about 2750 Å; the special Chemicals Co. preparations give a band in the same position as the Schuchardt product.

Should further studies of laevulose show definitely selective absorption the conclusion will be justified—that at least some of the molecules of this sugar possess in aqueous solution ketonic structure. A study of other keto hexoses which might be more accessible than levulose in the pure state might also help in settling this problem.

Melibiose. This biose belongs to the group of reducing sugars and from experience gathered in this laboratory with other reducing sugars of this category it was to be expected that melibiose would not absorb ultraviolet light selectively. This expectation was fulfilled. We studied a melibiose preparation purchased from the Special Chemicals Co. Its m. p. was 85° C. The concentration of the aqueous solution was 0.25 molar and the thickness of layer 2 cm. It was found:

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$	α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.2	4230	0.4	-0.40	0.6	2410	1.2	0.08
0.3	3335	0.6	-0.20	0.7	2339	1.4	0.15
0.4	2925	0.8	-0.10	0.8	2267	1.6	0.20
0.5	2632	1.0	0.00				

These values are represented by the extinction curve 1, fig. 4.

Under the influence of hydroxyl ions the spectrum of melibiose changes considerably. We examined a solution prepared by mixing equal parts of 0.25 mol solution of the sugar with 0.5 n NaOH.

The pH of this mixture was 13.02 (estimated potentiometrically). The optical measurements were begun one hour after mixing the solutions. The result was:

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$	α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.0	4700,			0.8	— —	2369	3.2 0.50
0.1	3785,			0.9	— —	2359	3.6 0.56
0.2	3508,			1.0	— —	2355	4.0 0.60
0.3	3370,			1.1	— —	2351	4.4 0.64
0.4	3303, 2770, 2451	1.6	0.20	1.2	— —	2345	4.8 0.68
0.5	3246, 2913, 2418	2.0	0.30	1.3	— —	2342	5.2 0.72
0.6	3166, 3002, 2388	2.2	0.38	1.4	— —	2337	5.6 0.75
0.7	3119, 3056, 2377	2.4	0.45	1.5	— —	2332	6.0 0.78

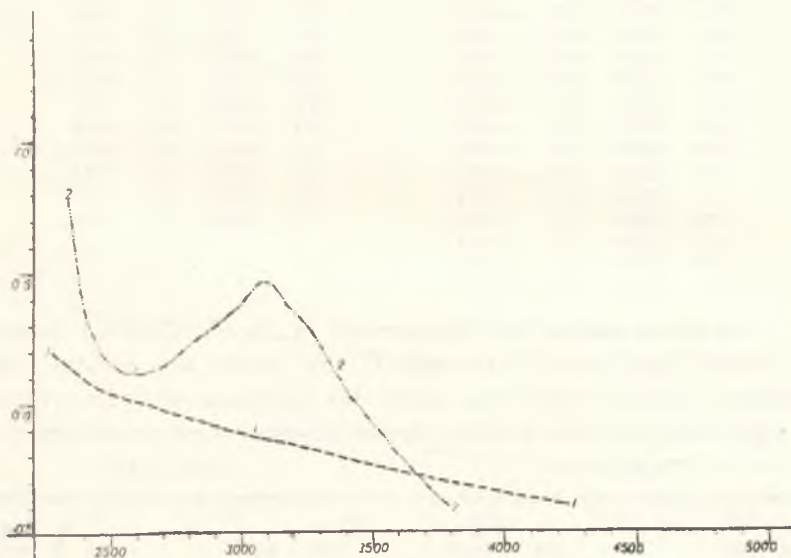


Fig. 4.

Curve 2, fig. 5 represents the above values. It will be seen that the addition of NaOH to melibiose changes the originally continuous spectrum of this sugar into a selective one, causing a band to appear with the maximum at 3085 Å.

Cellobiose. It was already shown by Gabryelski and Marchlewski¹⁾ that this sugar absorbs ultraviolet light continuously. We undertook the study of the alteration of the spectrum under the spectrum the influence of hydroxyl ions. The cellobiose

¹⁾ This Bull. loc. cit.

was obtained by us from cotton wool using well-known prescriptions. M. p. 225° C.

For the optical investigation a solution of 0.5 mol cellobiose in 0.25 n NaOH was used. The pH of this mixture amounted to 11.85 (potentiometrically). In the tables given to below c represents the concentration, d as usual the thickness of layers and t the time which elapsed from the moment of mixing the liquids.

TABLE I

Conc. 0.5 m, $b = 2$ cm, $t = 30'$

α	λ	ε	$\log \varepsilon$
0.2	5200	0.2	-0.70
0.3	3570	0.3	-0.52
0.4	3300	0.4	-0.40
0.5	3110	0.5	-0.30
0.6	2730	0.6	-0.22
0.7	2528	0.7	-0.16
0.8	2427	0.8	-0.10
0.9	2390	0.9	-0.05
1.0	2356	1.0	0.00
1.1	2353	1.1	0.04
1.2	2346	1.2	0.08
1.3	2338	1.3	0.11
1.4	2334	1.4	0.15
1.5	2327	1.5	0.18

TABLE II

Conc. 0.5 m, $d = 1$ cm, $t = 1$ h 30'

α	λ	ε	$\log \varepsilon$
0.5	4050	1.0	0.00
0.6	3740	1.2	0.08
0.7	3535	1.4	0.15
0.8	3330	1.6	0.20
0.9	3165	1.8	0.25
1.0	2988	2.0	0.30
1.1	2835	2.2	0.34
1.2	2730	2.4	0.38
1.3	2507	2.6	0.41
1.4	2462	2.8	0.45
1.5	2428	3.0	0.48

The above values are represented in fig. 5. Curve 1 relates to table I and curve 2 to table II. No bands are evident; the alkaline solution which was under the influence of hydroxyl ions longer than the other solution shows however stronger absorption.

TABLE III

 $c = 0.5$ m, $d = 5$ cm, $t = 3$ h 30'

α	λ	ε	$\log \varepsilon$	
0.2	3935,	0.8	-0.10	
0.3	3605,	1.2	0.08	
0.4	3500,	1.6	0.20	
0.5	3415,	2.0	0.30	
0.6	3370, 2641, 2522	2.4	0.38	
0.7	3338, 2732, 2442	2.8	0.45	
0.8	3305, 2805, 2402	3.2	0.50	
0.9	3280, 2876, 2383	3.6	0.56	
1.0	3265, 2904, 2368	4.0	0.60	
1.1	3225, 2938, 2355	4.4	0.64	
1.2	3195, 2975, 2345	4.8	0.68	
1.3	3178, 2998, 2338	5.2	0.72	
1.4	3150, 3034, 2330	5.6	0.75	
1.5	3120, 3066, 2325	6.0	0.78	
1.6		2318	6.4	0.81
1.7		2315	6.8	0.83
1.8		2310	7.2	0.86
1.9		2304	7.6	0.88
2.0		2297	8.0	0.90

TABLE IV

 $c = 0.2$ m, $d = 0.5$ cm, $t = 10$ h

α	λ	ε	$\log \varepsilon$	
0.2	4950,	2	0.30	
0.3	3685,	3	0.48	
0.4	3480,	4	0.60	
0.5	3425,	5	0.70	
0.6	3370, 2752, 2593	6	0.78	
0.7	3340, 2802, 2520	7	0.84	
0.8	3310, 2852, 2477	8	0.90	
0.9	3270, 2880, 2442	9	0.95	
1.0	3266, 2915, 2415	10	1.00	
1.1	3247, 2950, 2398	11	1.04	
1.3	3219, 2965, 2387	12	1.08	
1.3	3196, 2996, 2382	13	1.11	
1.4	3162, 3030, 2373	14	1.15	
1.5	3125, 3053, 2367	15	1.18	
1.6		2358	16	1.20
1.7		2351	17	1.23
1.8		2348	18	1.25
1.9		2342	19	1.28

Curve 3, fig. 5 represents the values of table III and curve 4 of table IV. It will be seen that in both cases selective absorption appears, with the maxima at 3100 Å. The more prolonged duration of the hydroxyl ion action causes at the same time a stronger general absorption. The same conclusion may be drawn from curves 5, 6 and 7. Curve 5 corresponds to a solution which was under the influence of OH ions for 33 h, curve 6 for 75 h and 7 for 195 h. The maxima of the band shift at the same time somewhat towards the extreme ultraviolet.

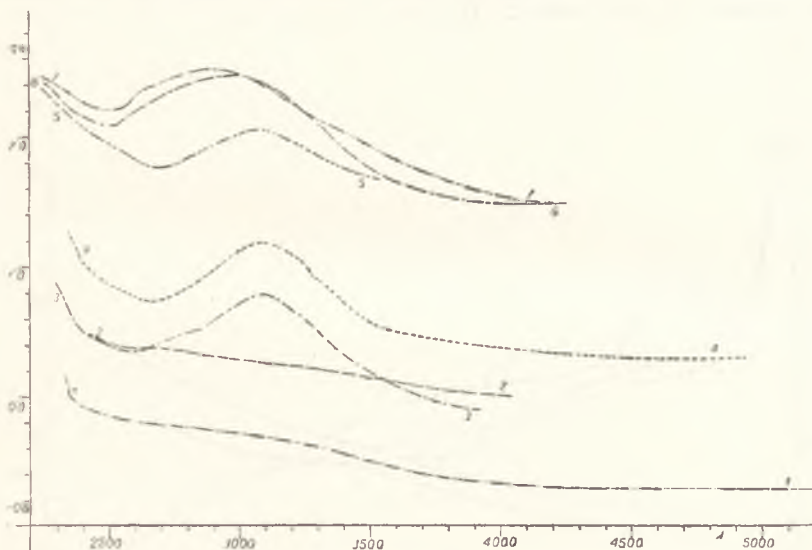


Fig. 5.

Trehalose. This non-reducing sugar we owe to the kindness of prof. E. Winterstein of Zürich. It was to be expected that this substance would not cause selective absorption in aqueous solutions. Under the influence of hydroxyl ions this biose undergoes decomposition into two molecules of glucose, which again changes its constitution and also decomposes into smaller molecules. Solutions were prepared which contained per litre of 0.25 n NaOH 0.25 mols of trehalose $\text{pH} = 13.13$. The examination of this solution 15 minutes after its preparation gave a continuous spectrum:

$$c = 0.25 \text{ m}, \quad d = 2 \text{ cm}, \quad t = 15'$$

α	λ	ε	$\log \varepsilon$	α	λ	ε	$\log \varepsilon$
0.3	5125	0.6	-0.22	1.1	2583	2.2	0.34
0.4	4120	0.8	-0.10	1.2	2511	2.4	0.38
0.5	3665	1.0	0.00	1.3	2467	2.6	0.41
0.6	3250	1.2	0.08	1.4	2444	2.8	0.45
0.7	3127	1.4	0.15	1.5	2420	3.0	0.48
0.8	3015	1.6	0.20	1.6	2391	3.2	0.50
0.9	2813	1.8	0.25	1.7	2379	3.4	0.53
1.0	2714	2.0	0.30	1.8	2373	3.6	0.56

These absorptions are represented in fig. 6, curve 1. No band is visible. The spectrum remains practically unchanged for 120 hours as shown by the curve 2, fig. 6.



Fig. 6.

After 336 hours however the spectrum changes, a distinct band appears with the maximum at 2670 Å, see curve 3, fig. 6.

α	λ	ε	$\log \varepsilon$	α	λ	ε	$\log \varepsilon$
0.1	4125,	0.8	-0.10	1.0	— —	2291	8.0
0.2	3465,	1.6	0.20	1.1	— —	2285	8.8
0.3	2838, 2492, 2440	2.4	0.38	1.2	— —	2280	9.6
0.4	2795, 2566, 2377	3.2	0.50	1.3	— —	2274	11.4
0.5	2745, 2605, 2349	4.0	0.60	1.4	— —	2267	12.2
0.6	2334	4.8	0.68	1.5	— —	2263	13.0
0.7	2320	5.6	0.75	1.6	— —	2255	13.8
0.8	2305	6.4	0.81	1.7	— —	2248	14.6
0.9	2296	7.2	0.86				1.16

This solution was left to stand for another 100 hours but the spectrum did not change materially, as shown by curve 4, fig. 6.

In conjunction with the above research some further glucose derivatives were investigated as to the character of their absorption spectra.

Di-aceton-glucose. It was prepared according to the prescription of Leven and Mayer. It was investigated in alcoholic solution, the conc. being 0.5 and 0.25 mols and the thicknesses of layers 2 and 4 cm. The molecular extinction curve is represented in fig 7, curve 1. No bands appear.

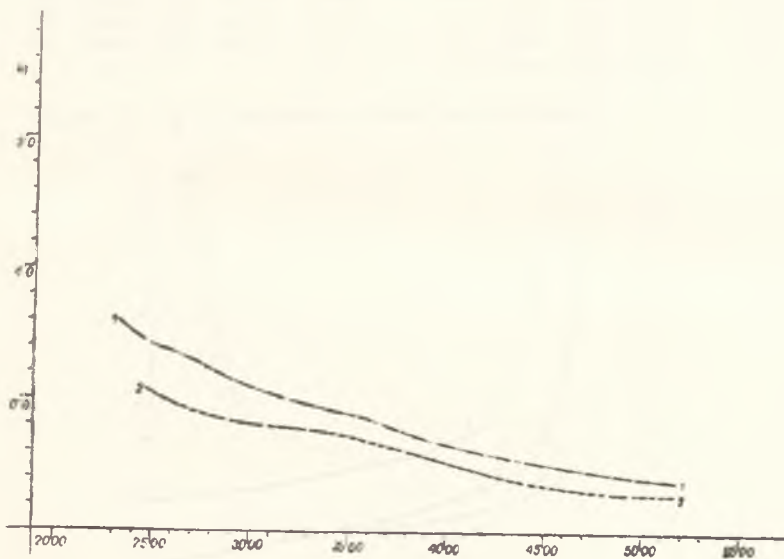


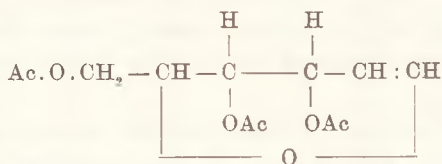
Fig. 7.

Mono-aceton-glucose prepared by the method of E. Fischer. Aqueous solutions were investigated containing 0.2 and 0.1 mols d being 2 and 4 cm. The molecular extinction curve 2, fig. 7 does not show any selective absorptions.

β -Penta-acetyl-glucose prepared according to the prescription of E. Fischer and studied in chloroform solution did not show selective absorption. Curve 2, fig. 8.

α -Aceto-bromo-glucose (E. Fischer) likewise does not show any selective absorption. Curve 3, fig. 8.

Three-acetyl-*d*-glucal of constitution:



examined in alcoholic solution did not show selective absorption. Curve 4, fig. 8.

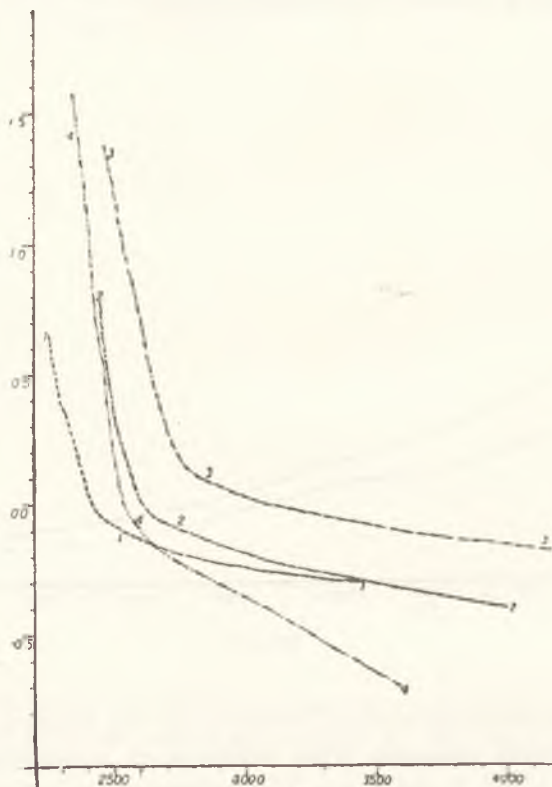


Fig. 8.

α -Gluco-chloralose. A commercial product (Hoffmann La-Roche) was examined in ethanol. Continuous absorption characterizes this substance. Curve 1, fig. 8.

δ -Lakton of *d*-gluconic acid. A commercial product (Pfanstiel Chemical Co. Illinois) m. p. 150—152° was examined

in two aqueous solutions. One of them was studied soon after its preparation and the other 26 hours later in the expectation that the absorptions might be somewhat different. The prolonged action of water might cause the opening of the lacton ring. The readings were however very close to each other (*a* and *b*)*B*:

α	λ	λ	ϵ	$\log \epsilon$	α	λ	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.1	5025	—	0.025	-1.60	0.8	2654	2640	0.200	-0.70
0.2	3415	3375	0.050	-1.30	0.9	2645	2632	0.225	-0.65
0.3	3055	3040	0.075	-1.13	1.0	2635	2624	0.250	-0.60
0.4	2813	2812	0.100	-1.00	1.1	2628	2610	0.275	-0.56
0.5	2722	2702	0.125	-0.90	1.2	2620	2602	0.300	-0.52
0.6	2680	2672	0.150	-0.82	1.3	2618	2596	0.325	-0.49
0.7	2665	2650	0.175	-0.76	1.4	2615	2590	0.350	-0.46
					1.5	2610	2587	0.375	-0.43

Curve 1, fig 9 represents these absorptions.

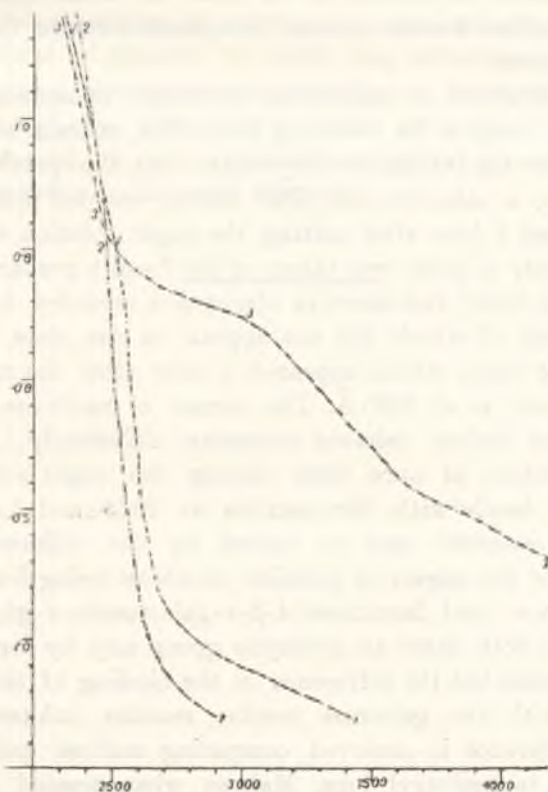


Fig. 9.

γ -Lacton of *d*-galactonic acid and gluco-heptonic acid behave similarly to the lacton of gluconic acid. Curve 2 represents in fig. 9 the former and curve 3 the latter. The smaller transparency of the lacton heptonic acid is probably due to some impurities.

Summary

Fructose of various sources and purified by crystallizations from ethanol and from mixtures of methanol and ethanol shows selective absorption of ultra violet light with a maximum at 2770—2790 Å. In one single case the band is very indistinct, but the circumstance that the general absorption of short wave light shown by this preparation is rather strong, does not permit of drawing any conclusions. It is necessary to study other ketoses more accessible to purification in order to settle definitely the question whether ketoses possess in aqueous solution the structure of true ketones.

Melibiose shows a continuous spectrum in aqueous solution and cannot, despite its reducing properties, contain an aldehyde group. Under the influence of hydroxyl ions the spectrum at once changes into a selective one. The above recorded spectrum was photographed 1 hour after mixing the sugar solution with NaOH, but previously a photo was taken of the freshly prepared mixture in a thicker layer and selective absorption recorded with a band the maximum of which did not appear on the plate. The maximum of the band, which appeared 1 hour after the mixture had been prepared, is at 3085 Å. The isomer of melibiose, the lactobiose studied before behaved somewhat differently. It gave in alkaline solution at once after mixing the sugar solution with NaOH, two bands with the maxima at 2643 and 3104 Å. The difference observed may be caused by the difference of the structures of the sugars in question, melibiose being 6- α -*d*-galactosido-*d*-glucose and lactobiose 4- β -*d*-galactosido-*d*-glucose. It is true that in both cases an aldehyde group may be formed in the glucose-nucleus but the difference in the binding of this aldehyde grouping with the galactose residue remains unaltered. A still greater difference is observed comparing maltose and cellobiose in relation to hydroxyl ions. Maltose when treated with sufficiently strong NaOH changes its original continuous spectrum

into a selective one with two bands with the maxima at 2682 and 3216 Å, whereas cellobiose does not alter its spectrum in alkaline solution before the lapse of about 3 hours and the band formed shows a maximum at 3100 Å, the band at 2682 Å was not observed. The difference may be caused by the slightly greater alkalinity of the maltose solution (pH—13·14, in case of cellobiose pH—11·85) or more probably by the greater stability of cellobiose and the destruction of the first band due the prolonged action of NaOH.

As to the trehalose, it proved in the action of hydroxyl ions very stable. The alkaline solution (pH—13·13), showed an absorption band at 2670 Å but it takes more than 300 hours to make its appearance. The position of the band corresponds closely to that of the band shown by glucose in alkaline solution and it is probable that the trehalose band originates from glucose after the decomposition of trehalose into two molecules of glucose.

Derivatives of glucose to which ring structures are ascribed such as diaceton-glucose, mono-aceton-glucose, penta-acetyl-glucose, aceto-bromo-glucose, three-acetyl-glucal, gluco-chloralose, lactons of gluconic acid, of galactonic acid and glucoheptonic acid show without exception continuous absorption.

Absorbowanie światła nadfioletowego przez niektóre substancje organiczne. (XLIV). — Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances. (XLIV).

Note

de M^{lle} **R. GRINBAUM** et **L. MARCHLEWSKI** m. t.,

présentée le 8 Mars 1937.

In the present note we intend to describe the spectra of some more organic substances, amongst them some of physiological interest. We also compared the spectra of ortho, meta and para derivatives with the intention of ascertaining how far the observation that the para derivatives absorb much stronger than the two other isomeres may be generalized. The method of investigation was the same as used in former research viz. the Spekker-Hilger ultraviolet photometer came into use and the source of light was a spark between steel-tungsten electrodes.

Of substances of physiological interest we examined anew aspartic and glutamic acid, which had been already studied in this laboratory by Marchlewski and Nowotnáwna ¹⁾ in order to clear up the question whether these substances alter the spectrum under the influence of alkalies and acids. We found that the change of spectra under the influence of hydrogen ions or hydroxyl ions of these organic acids is very slight; it is therefore unnecessary to give the results here in detail. In the case of cystine, which in neutral solutions shows an almost continuous spectrum, the addition of NaOH causes the appearance of an indistinct maximum at about 2625 Å.

¹⁾ This Bull. 1925, 153.

Cystine in alkaline solution

A preparation purchased from the Special Chemicals Co., Highland, was examined. It showed the correct m. p. 260°. The solution contained 0.001 mols and to one mol of cystine 3 mols of NaOH, thickness of layer 4 cm.

log e	λ
1.875	3215
2.000	2825
2.097	2725
2.116	2298, 2440, 2645
2.243	2265
2.301	2233
2.352	2222
2.398	2215
2.439	2205

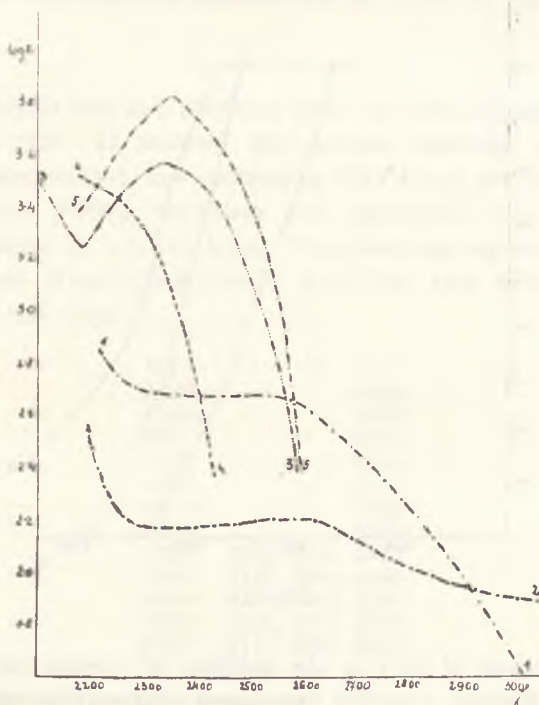


Fig. 1.

Creatine

Origin of the product: Special Chemicals Cy. M. p. 100° C with decomposition. Solution in water, conc. 0.0004 mol, thickness of layer 1 cm.

$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ
2.398	2294	3.176	2137
2.699	2192	3.243	2132
2.877	2172	3.300	2130
3.000	2158	3.352	2128
3.097	2145	3.398	2122

These absorptions are represented in fig. 2, curve 1.

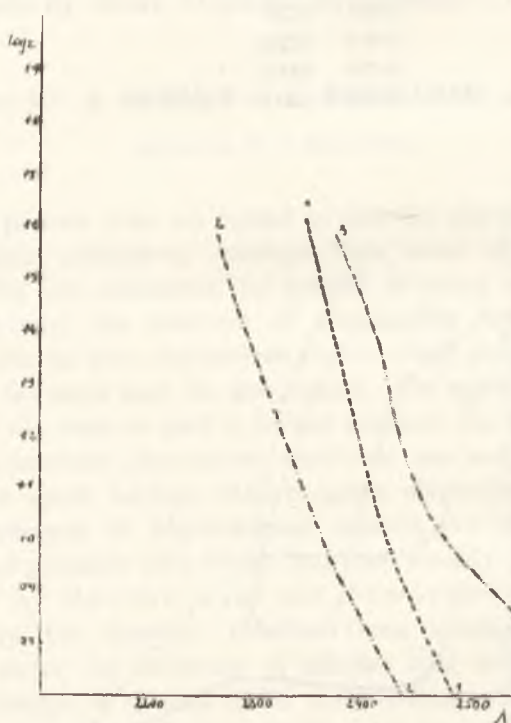


Fig. 2.

The presence of HCl in the solution of creatin causes a shift of the absorption towards the more refrangible part of the spectrum: conc. 0.02 mols, layer 2 cm. To one mol of creatin 3 mols of HCl were taken.

log ϵ	λ	log ϵ	λ
0.699	2440	1.398	2298
1.000	2372	1.477	2281
1.176	2336	1.512	2271
1.243	2328	1.544	2272
1.352	2303	1.574	2270

These absorptions are represented in curve 2, fig. 2.

The addition of NaOH to the solution of creatin causes a contrary effect, the absorption is shifted somewhat towards the less refrangible part of the spectrum:

log ϵ	λ	log ϵ	λ
0.699	2685	1.300	2425
0.870	2550	1.352	2420
1.000	2490	1.398	2411
1.097	2453	1.437	2401
1.176	2436	1.447	2392
1.243	2430	1.512	2390
		1.544	2382

These absorptions are represented by curve 3, fig. 2.

Creatinine

This product was also obtained from the firm Special Chemicals Cy. M. p. 282°. It showed the correct melting point. Two solutions were studied, one containing 0.0004 mol per litre of water and the other 0.0002, the first was examined in a 1 cm layer and the second in a 2 cm layer. The readings agreed very well showing that Beer's law holds good for this substance. The average values were:

log ϵ	λ
2.398	2600
2.699	2570
2.877	2550
3.000	2530
3.097	2515
3.176	2500
3.246	2485
3.300	2165, 2215, 2470
3.352	2145, 2230, 2460
3.398	2130, 2245, 2450
3.439	2120, 2265, 2440
3.477	2112, 2280, 2420

These absorptions are represented in fig. 1, curve 3. The curve shows a very pronounced maximum at 2345 Å and a minimum at 2287 Å, and the corresponding extinction amount to log $\epsilon=3.56$.

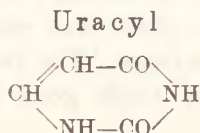
The addition of NaOH to the aqueous solution of creatinine destroys the selective absorption and at the same time makes the solution more transparent to short waves, as shown by the curve 4, fig. 1, constructed by using the following measurements:

$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ
2.399	2448	3.301	2309
2.699	2402	3.352	2290
2.877	2382	3.398	2274
3.000	2368	3.439	2250
3.097	2351	3.477	2222
3.176	2342	3.512	2180
3.243	2320		

The addition of hydrochloric acid to the solution of creatinine increases somewhat the intensity of the absorption, leaving the maximum almost unchanged: $c = 0.0004$ cm, $d = 0.5$ cm.

$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ
2.698	2585	3.477	2218, 2495
3.000	2562	3.544	2235, 2465
3.176	2540	3.602	2255, 2443
3.300	2525	3.653	2268, 2428
3.398	2198, 2512	3.698	2292, 2418
		3.714	2315, 2395

Curve 5, fig. 1, represents the above values.



We used a preparation purchased from the firm Hoffmann-La Roche. It showed the correct melting point 339° .

Aqueous solutions containing 0.0002 mol and 0.0001 mol in 0.5 and 1 cm layers were measured. The two series of values ascertained agreed very well, proving that Beer's law holds good for this substance. The averages are:

$\log \epsilon$	λ
3.000	3040
3.300	2242, 2263, 2840
3.477	2200, 2320, 2800
3.602	2365, 2775
3.699	2416, 2750
3.778	2456, 2710
3.845	2496, 2680
3.903	2555, 2650

Curve 1, fig. 3 represents the molecular extinction curve of uracyl. It will be seen that this substance causes selective absorption with a maximum at 2600 Å. The extinction at the maximum point is represented by $\log \epsilon = 3.940$.

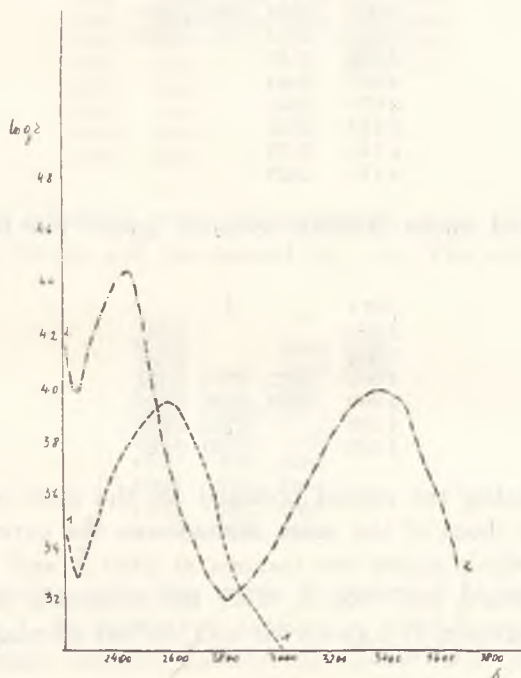
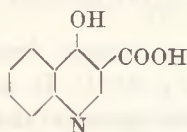


Fig. 3.

Kynuric acid



The preparation of the firm Hoffman-La Roche was examined. The m. p. was correct 267° C. Aqueous solutions came into use, one contained per litre 0.0002 mols and was measured in a 0.5 layer:

log ϵ	λ
3.000	3750
3.300	2735, 2945, 3690
3.477	2680, 3045, 3670
3.600	2635, 3112, 3630
3.690	2604, 3155, 3580
3.780	2587, 3189, 3560
3.850	2562, 3242, 3530
3.900	2560, 3280, 3520
3.950	2552, 3358, 3480
4.000	2542
4.040	2540
4.070	2535
4.110	2532
4.140	2530
4.170	2520

The second more diluted solution gave: $c = 0.00005$ mol,
 $d = 0.5$ cm.

log ϵ	λ
3.600	2580
3.900	2555
4.040	2232, 2278, 2530
4.200	2200, 2320, 2418
4.300	2362, 2498
4.380	2400, 2472

By combining the results obtained for the more concentrated solution with those of the more diluted one the curve 2, fig. 3, was drawn which shows two maxima at 2445 Å and 3425 Å and minima at 2255 Å and 2825 Å with the extinction of the more refranged maximum at $\log \epsilon = 4.440$ and the less refranged at 3.970.

Piperonal



This preparation was purchased from the firm Kahlbaum and proved quite pure M. p. 37° C. It was examined in alcoholic solution. Preliminary investigations showed that the substance absorbs light very strongly and in order to be able to record the characters of the absorption very diluted solutions had to be used.

The solutions contained per litre 0.000145 mol and 0.0000726 mol and were studied in layers of 1 and 2 cms. The results agreed very well and the averages were:

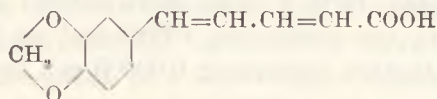
log ϵ	λ
2.843	3415
3.138	2465, 2525
3.314	2445, 2545
3.439	2430, 2575
3.536	2421, 2602
3.616	2413, 2630, 2832, 2948, 3275
3.682	2405, 2653, 2793, 2985, 3255
3.740	2400, 2674, 2748, 3014, 3230
3.791	2395
3.837	2390
3.878	2385
3.916	2382
3.950	2376
3.986	2370

The same solutions were photographed using shorter layers, the first, in 0.5 cm and the second in 1 cm. The averages were:

log ϵ	λ
3.616	2445, 2535
3.740	2432, 2600
3.838	2417
3.917	2195, 2412
3.984	2208, 2398
4.042	2222, 2385
4.093	2245, 2368
4.139	2267, 2358
4.140	2287, 2340

The molecular extinction curve of piperonal is reproduced in fig. 4, curve 1. It shows two maxima at 2689 Å and 3120 Å of nearly the same intensity namely $\log \epsilon = 3.80$ and 3.90. The two minima are at 2495 Å and 2910 Å.

Piperonic acid



This acid originated from the same firm as piperonal M. p. 217. It was examined in alcoholic solution. Two concentrations were compared, one containing per litre 0.0002 mol and another containing 0.0001 mol, the first in a 0.5 cm layer and the second in a 1 cm layer. The results agreed very well proving that Beer's law holds good for this substance. The average readings were:

$\log \varepsilon$	λ
3.90	2670, 2810
3.95	2289, 2347, 2522, 2878
4.00	2386, 2484, 2905
4.04	2960
4.07	3052
4.11	3128
4.14	3167
4.17	3185

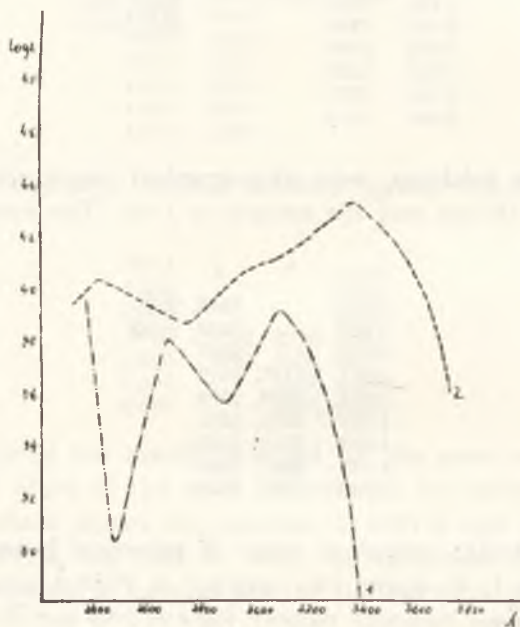


Fig. 4.

These figures point to one absorption band and in order to disclose a possible further band more diluted solutions were examined, namely one containing 0.0001 mol per litre, thickness of layer 0.5 cm another containing 0.00005 mol, layer 1 cm. The averages were:

$\log \varepsilon$	λ
3.60	3765
3.77	3717
3.90	2715, 2818, 3688
4.00	2652, 2867, 3645
4.07	2992, 3620
4.14	3143, 3578
4.20	3220, 3540
4.25	3305, 3480

All the above values were used for the construction of the molecular extinction curve reproduced in fig. 4, curve 2. It shows two maxima at 2430 Å $\log \epsilon = 4.03$ and 3395 Å, $\log \epsilon = 4.32$ and one minimum at 2765 Å.

Nitroanilines

The spectra of the three isomeric nitroanilines were compared.

o-Nitroaniline

A commercial, well-crystallized preparation was recrystallized six times from alcohol, m. p. 72° C.

Alcoholic solutions were examined in the following concentrations and layer thicknesses (d): 0.0005 mol per litre, $d = 0.5$ cm, 0.00025 mol mol $d = 1$ cm. The averages were:

$\log \epsilon$	λ
2.60	3112, 3275, 4775
2.90	3060, 3415, 4735
3.08	3015, 3518, 4675
3.20	2988, 3550, 4638
3.30	2960, 3575, 4583
3.38	2933, 3655, 4535
3.44	2910, 3705, 4487
3.50	2890, 3753, 4410
3.55	2553, 2670, 2870, 3815, 4343
3.60	2544, 2732, 2830, 3865, 4263
3.64	2521 3925, 4223
3.68	2512
3.71	2498
3.74	2487
3.78	2477

The above readings are represented by the molecular extinction curve 1, fig. 5, which shows two maxima at 2780 Å with $\log \epsilon = 3.65$ and 4040 Å with $\log \epsilon = 3.67$, and two minima at 2605 Å and 3185 Å.

The addition of hydrochloric acid to o-nitroaniline does not alter the spectrum materially as shown by curve 2 and 3 in fig. 5. The former corresponds to a o-nitroaniline solution containing to one mol of the base one mol of HCl and curve 3 to a solution containing to 1 mol of the base 2 mols of HCl.

m-Nitroaniline

A commercial product was purified by six-fold crystallisations from alcohol. M. p. 112° C. Alcoholic solutions were studied, containing 0.001 mol and 0.0005 mol in layers of 1 cm and 2 cm. The averages were:



Fig. 5.

$\log \epsilon$	λ
2.47	4585
2.60	4485
2.69	4360
2.77	4285
2.84	4205
2.90	3120, 3265, 4135
2.95	3084, 3365, 4065
3.00	3051, 3445, 4010
3.04	3027, 3530, 3969
3.07	3012, 3655, 3905
3.11	3000
3.14	2995
3.17	2980

A more diluted solution, containing per litre 0.0002 mols in a 0.5 layer gave:

$\log \epsilon$	λ
3.00	2315
3.30	2925
3.47	2836
3.60	2740
3.69	2686
3.77	2645
3.84	2615
3.90	2581
3.95	2536
4.00	2502
4.04	2467
4.07	2430
4.11	2220, 2397
4.14	2243, 2353
4.17	2271, 2311

Using all the above values the molecular extinction curve of *m*-nitroaniline 1, fig. 6 was constructed. It shows two maxima at 3800 Å with $\log \epsilon = 3.11$ and 2300 Å with $\log \epsilon = 4.2$, and

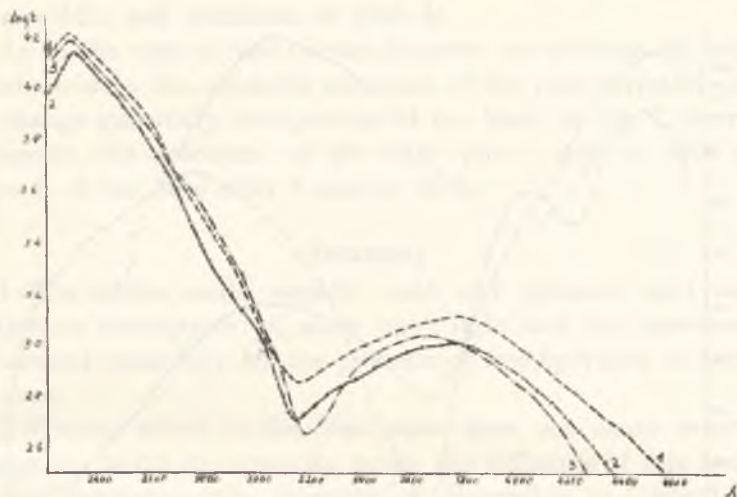


Fig. 6.

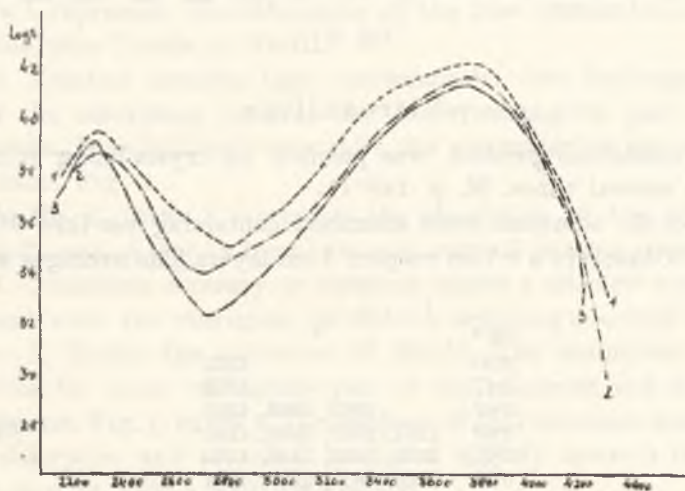


Fig. 7.

a minimum at about 3200 Å. As in the case of the *ortho* isomer the addition of hydrochloric acid does not change the spectrum of *m*-nitroaniline materially. In fig. 6, curve 2 represents the ab-

sorption caused by m-nitroaniline solution containing 1 mol of HCl to 1 mol of the base, and curve 3 the absorption of the base solution containing 2 mols of HCl.

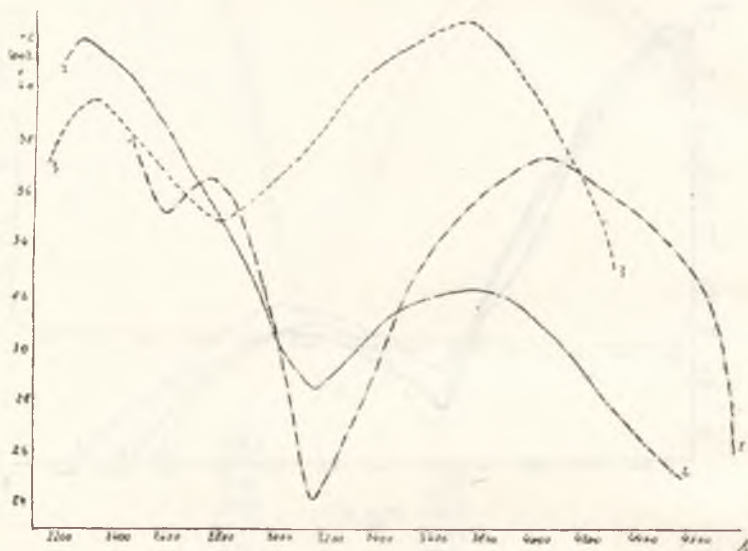


Fig. 8.

p-Nitroaniline

A commercial product was purified by crystallizing it from alcohol several times. M. p. 148° C.

Alcoholic solutions were examined containing per litre 0.0002 and 0.0004 mols in a 0.5 cm respect. 1 cm layers. The averages were:

log ϵ	λ
3.30	4325
3.47	4262
3.62	2669, 2983, 4200
3.69	2167, 2562, 3098, 4162
3.77	2170, 2482, 3185, 4125
3.84	2226, 2427, 3228, 4092
3.90	3263, 4070
3.95	3287, 4030
4.00	3340, 3992
4.04	3383, 3970
4.07	3438, 3942
4.11	3487, 3925
4.14	3548, 3900
4.17	3655, 3870

Curve 1, fig. 7 represents the molecular extinction curve of *n*-nitroaniline drawn by using the above values. The curve shows two maxima at 2330 Å with $\log \epsilon = 3.94$ and 3780 Å with $\log \epsilon = 4.21$, and minimum at 2835 Å.

As in the case of the former isomers the addition of hydrochloric acid to the alcoholic solutions of the para derivative does not change materially the spectrum of the base. In fig. 7, curve 2 represents the spectrum of the base plus 1 mol of HCl and curve 3 of the base with 2 mols of HCl.

Summary

1. The amino acids, aspartic acid and glutamic acid cause continuous absorptions of short wave light and the spectrum is not altered materially by the presence of free hydrogen or hydroxyl ions.

2. Cystine which in the free state does not cause selective absorption, alters its spectrum under the influence of free hydroxyl ions somewhat, the intensity of absorption is lowered and an indistinct band at about 2625 Å makes its appearance. Fig. 1, curve 1 represents the absorption of the free cystine and curve 2 cystine plus 3 mols of NaOH.

3. Creatine absorbs light continuously, free hydrogen ions shift the absorption towards the more refrangible part of the spectrum, free hydroxyl ions shift the absorption in the opposite direction. Fig. 2.

In fig. 2, curve 1 represents the absorption of free creatine, curve 2 creatine plus hydrochloric acid, curve 3 creatine plus NaOH.

4. Creatinine contrary to creatine causes a selective spectrum, a band with the maximum at 2345 Å with $\log \epsilon = 3.56$ Fig. 1, curve 3. Under the influence of NaOH. The absorption shifts towards the more refrangible part of the spectrum, and the band disappears. Fig. 1, curve 4. The addition of HCl increases somewhat the absorption and the band is shifted slightly towards the red; it is now at 2360 Å and $\log \epsilon = 3.81$.

5. Uracyl is characterized by a band at 2600 Å $\log \epsilon = 3.94$.

6. Kynuric acid causes two absorption bands at 2445 Å $\log \epsilon = 4.44$ and 3425 Å, $\log \epsilon = 2.97$. Fig. 3, curve 2.

7. Piperonal is characterized by two bands with the maximum at 2689 Å, $\log \epsilon = 3.8$ and 3120 Å, $\log \epsilon = 3.90$. Fig. 4, curve 1.

8. Piperonic acid shows two bands, first maximum at 2430 Å, $\log \epsilon = 4.02$, the second 3395 Å, $\log \epsilon = 4.32$. Fig. 4, curve 2.

9. The nitroanilines are characterized by two bands. In case of the ortho isomere the maxima are 2780 Å, $\log \epsilon = 3.65$ and 4040 Å, $\log \epsilon = 3.67$. The addition of hydrochloric acid does not alter the absorption much. Fig. 5, curve 1, o-nitraniline, curve 2 the base plus one mol HCl, curve 3 the base plus two mols of HCl. The spectrum of m-nitroaniline differs from the foregoing one inasmuch as a great difference is noticeable in the intensity of the two bands, the one at 3800 Å, has $\log \epsilon = 3.11$ and the one at 2300 Å has $\log \epsilon = 4.20$. Fig. 6, curve 1. The addition of HCl has not much influence on the spectrum fig. 6, curve 2, one mol HCl and curve 3 two mols of HCl. p-Nitroaniline absorbs in general stronger than the other isomeres, the first band at 3780 Å, with $\log \epsilon = 4.21$ and the second at 2330 Å with $\log \epsilon = 3.94$. As in case of other twice substituted derivatives of benzene, the para derivative absorbs strongest although the difference is not so much marked as in other hitherto studied cases, for instance in the case of hydroxy benzoic acids. The presence of HCl does not alter the spectrum materially. Fig. 7, curve 1 corresponds to free p-nitroaniline, curve 2 the same plus 1 mol HCl, curve 3 the base plus 2 HCl.

In fig. 8 are represented the absorption curves of the three isomeric nitroanilines in order to demonstrate their difference in intensities of absorption at one glance.

It must be mentioned that the spectra of the nitro-anilines have been already examined by Miss G. Glotz (Bull. de la Société Chimique de France, 1934, 1148), who found however only one absorption band, the band in the more refrangible part of the spectrum having been overlooked.

Absorbowanie światła nadfioletowego przez substancje organiczne. (XLV). Pochodne fenantrenu i indolu. — Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances. (XLV). Derivatives of Phenantrene and Indole.

Note

de M^{lle} **R. GRINBAUM** et M. **L. MARCHLEWSKI** m. t.,

présentée le 8 Mars 1937.

Phenantrene and indole, in the light of recent researches in the domain of physiologically active substances, may be classed among the most important atom groupings, and the optical investigation of these complicated, biologically active substances has to a large degree aided in explaining their constitution. The simpler derivatives of phenantrene have, however, been neglected and we have undertaken to fill up this gap in our knowledge.

The method applied was the Hilger-Spekker method constantly used in our laboratory. The source of light was a spark between steel-tungsten electrodes.

Phenantrene.

The preparation of absolutely pure phenantrene is by no means an easy problem. As a starting point we used a commercial product (Kahlbaum), which was purified by several crystallizations from alcohol. In order to remove minute quantities of certain coloured admixtures charcoal was made use of in two crystallizations. We tried also to purify the hydrocarbon by combining it with picric acid but found however that the removal of slight admixtures of the acid in the final product is not quite satisfactory. It may be that a better method of purification of phenantrene may be found in the future and we consider there-

fore the results given below as preliminary especially as they do not agree fully with results obtained some years ago with another preparation of the hydrocarbon. The m. p. of our purest material was 100° C. We examined optically solutions of phenanthrene in 96% alcohol.

Solution a) contained per litre 0.00005 mols and was examined in a 0.5 cm layer, solution b) contained 0.0001 mols and was examined in a 1 cm layer. The results were:

solution a)			solution b)		
log ϵ	λ		log ϵ	λ	
3.60	2985		3.30	3030	
3.90	2835		3.47	2990	
4.04	2238, 2286, 2772		3.60	2972	
4.20	2202, 2329, 2665		3.69	2965	
4.30	2362, 2625		3.77	2853, 2885, 2955	
4.38	2378, 2600		3.84	2842, 2892, 2952	
4.47	2398, 2585		3.90	2830, 2903, 2950	
4.50	2412, 2565		3.95	2804, 2912, 2949	
4.55	2433, 2552		4.00	2762, 2920, 2945	
4.60	2460, 2548		4.04	2730	
4.64	2488, 2538		4.07	2705	
4.68	2497, 2525		4.11	2680	
			4.14	2660	
			4.17	2630	

By combining all the above results the molecular extinction curve of phenanthrene was constructed as reproduced in fig 1, curve 1. It shows two maxima, one at 2515 Å, with $\log \epsilon = 4.69$, and another at 2937 Å with $\log \epsilon = 4.07$.

Tetra-hydro-phenanthrenes

These substances were prepared according to the prescriptions of Schmidts and Metzger¹⁾. 20 g of the hydrocarbon were dissolved in 150 ccm of amylalcohol and to the solution 16 g of metallic sodium was gradually added. As soon as the metal disappeared the whole was poured into water and the oily liquid extracted several times with water and then with diluted sulphuric acid. The oily liquid was then separated from the aqueous and dried by means of freshly desiccated potassium carbonate while the amyl alcohol was removed by distillation. The remaining product was then carefully distilled and divided into two fractions. Colourless oils of constant boiling points were obtained.

¹⁾ Ber. d. deutschen Chem. Gesellsch. **40**, 4250.

Tetra-hydro-phenanthrene, b. p. 310° C

Two solutions were prepared containing 0.0001 and 0.00005 mols, and examined in 0.5 and 1 cm layers. The averages were:

$\log \epsilon$	λ
3.30	
3.60	2945
3.77	2830
3.90	2746
4.00	2700
4.07	2352, 2385, 2625
4.14	2338, 2406, 2592
4.20	2328, 2433, 2580
4.25	2222, 2320, 2453, 2570
4.30	2258, 2308, 2468, 2553
4.34	2270, 2298, 2488, 2539
4.38	2500, 2528

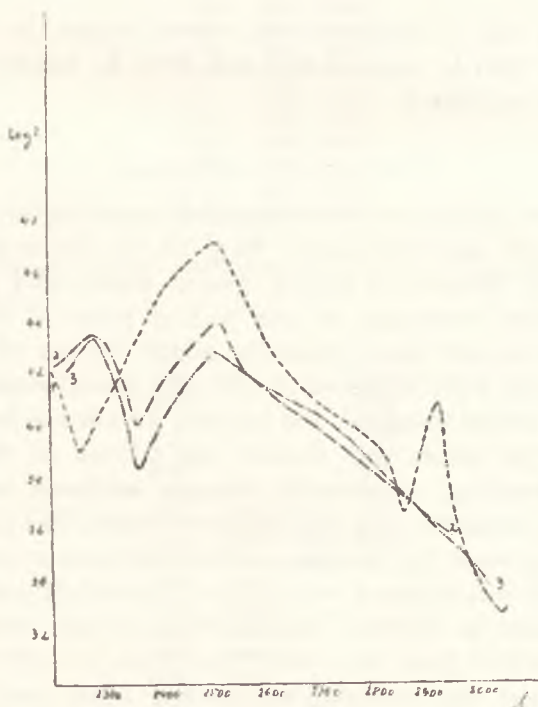


Fig. 1.

To the above values the molecular extinction curve 2, fig. 1 corresponds. It shows two maxima at 2287 Å, $\log \epsilon = 4.35$, and 2525 Å, $\log \epsilon = 4.39$, and a minimum at 2365 Å.

Tetra-hydro-phenanthrene, b. p. 302° C.

The alcoholic solution, containing 0.0001 mols and examined in a 0.5 cm layer gave:

log ϵ	λ
3.00	3210
3.30	3025
3.60	2925
3.77	2845
3.90	2355, 2385, 2785
4.00	2342, 2407, 2732
4.07	2334, 2432, 2661
4.14	2325, 2458, 2605
4.20	2315, 2480, 2558
4.25	2247, 2305, 2500, 2533
4.30	2270, 2295
4.34	

Curve 3, fig. 1 represents the above values. It shows two maxima at 2285 Å, log $\epsilon = 4.33$ and 2365 Å, log $\epsilon = 4.27$, and a minimum at 2365 Å.

Nitro-phenanthrenes

The nitro derivatives were prepared according to the method of Schmidt and Heinle¹⁾, 80 g of the hydrocarbon were dissolved in 160 ccm of boiling glacial acetic acid and to the solution which was kept at the boiling point in a flask with a reflux condenser were gradually added 60 ccm of nitric acid of the density 1.45, dissolved in 120 ccm glacial acetic acid. The reaction is rather energetic and as soon as nitrous fumes ceased to escape the whole was poured into 2 litres of water. After 12 hours standing, a brownish resinous sediment was formed, which was extracted with alcohol several times. The joint extracts were left to stand for two days. After this time a crop of fern-like crystals was obtained which were filtered off, and from the mother liquor on further concentration crystals were isolated which melted at from 90—100° C and from 74—85° C. Each of these products was recrystallized several times and finally the following substances were obtained: 9-nitro-phenanthrene m. p. 116°, 2-nitro-phenanthrene m. p. 99°, and 4-nitro-phenanthrene m. p. 82°. The first named was purified from glacial acetic acid

¹⁾ Ber. d. deutschen Chem. Ges. 44, 1494.

and the two others from alcohol. The 3-nitro isomer was isolated from the resinous residue and melted at 169—170° C.

4-Nitro-phenanthrene

Alcoholic solutions were examined. Solution *a* contained per litre 0.0001 mol, thickness of layer 0.5 cm, solutions *b*, contained 0.00005 mols, layer 1 cm the readings appeared very close and the averages were:

log ϵ	λ
3.90	2830
4.00	2760
4.07	2720
4.14	2222, 2685
4.20	2258, 2665
4.25	2288, 2645
4.30	2307, 2635
4.34	2322, 2594
4.38	2333, 2572
4.41	2349, 2555
4.44	2365, 2532
4.47	2380, 2525
4.50	2398, 2514
4.53	2420, 2510
4.55	2450, 2500

The solution *a* was examined also in a 1 cm layer and the readings were:

log ϵ	λ
2.69	3850
3.00	3780
3.17	3740
3.30	3710
3.39	3685
3.47	3660
3.54	3045, 3125, 3600
3.60	2985, 3225, 3495
3.65	2960, 3320
3.69	2942
3.74	2925
3.77	2904
3.81	2842
3.84	2805
3.87	2785

All the above values were used for the construction of curve 2, fig. 2 (curve 1 represents the phenanthrene spectrum for comparison). It shows two maxima at 2485 Å, log $\epsilon = 4.57$, and 3400 Å, log $\epsilon = 3.69$, and a minimum at 3085 Å.

2-Nitro-phenanthrene

An alcoholic solution, containing 0.0001 mol per litre, was examined in a 0.5 and 2 cm layer:

0.5 cm layer		2 cm layer	
$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ
3.60	3120	2.69	
3.77	3020	3.00	3820
3.90	2905	3.17	3780
4.00	2815	3.30	3680
4.07	2208, 2750	3.39	3025, 3165, 3670
4.14	2228, 2700	3.47	2985, 3220, 3610
4.20	2245, 2665	3.54	2965
4.25	2268, 2630	3.60	2930
4.30	2286, 2610	3.65	2905
4.34	2306, 2595	3.69	2860
4.38	2325, 2575	3.74	2820
4.41	2345, 2565	3.77	2810
4.44	2368, 2558	3.81	2798
4.47	2385, 2547	3.84	2788
4.50	2397, 2535	3.87	2785
4.53	2415, 2525		
4.55	2436, 2515		
4.57	2462, 2510		



Fig. 2.

The molecular extinction curve representing the above values is reproduced in fig. 2, curve 3. The spectrum is similar to that

of the nitro compound. Two maxima are visible, one at 2495 Å, $\log \epsilon = 4.61$ and another at 3445 Å, $\log \epsilon = 3.59$. The minimum is at 3087 Å.

3-Nitro-phenanthrene

The concentration of the alcoholic solution and thicknesses of layers was chosen exactly as in the former case.

0.5 cm layer		2 cm layer	
$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ
4.00	2855	3.17	4125
4.08	2817	3.30	3990
4.17	2792	3.39	3900
4.24	2740	3.47	3800
4.30	2270, 2710	3.54	3730
4.35	2290, 2678	3.60	3715
4.39	2320, 2648	3.65	3700
4.45	2345, 2622	3.69	2992, 3120, 3670
4.47	2364, 2587	3.74	2915, 3165, 3630
4.51	2390, 2562	3.77	2872, 3232, 3540
4.54	2422, 2540	3.81	2840, 3300, 3435
4.57	2442, 2520	3.84	2825,
		3.87	2810,

The extinction curve of 3-nitro-phenanthrene is reproduced in fig. 2, curve 4. It shows two maxima at 2500 Å, $\log \epsilon = 4.64$ and 3380 Å, $\log \epsilon = 3.82$ and a minimum at 3065 Å.

9-Nitro-phenanthrene

The concentration and thicknesses of the examined alcoholic solution were exactly the same as in the foregoing. The readings were:

0.5 cm layer		2 cm layer	
$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ
3.30	3800	2.69	4200
3.60	3129	3.00	3970
3.77	2900	3.17	3930
3.90	2835	3.30	3910
4.00	2803	3.39	3860
4.07	2732	3.47	3810
4.14	2245, 2682	3.54	3740
4.20	2265, 2648	3.60	3010, 3203, 3650
4.25	2283, 2610	3.65	2980, 3275, 3500
4.30	2315, 2582	3.69	2955
4.34	2340, 2565	3.74	2935
4.38	2360, 2555	3.77	2910
4.41	2365, 2548	3.81	2875
4.44	2375, 2535	3.84	2842
4.47	2388, 2526	3.87	2840
4.50	2415, 2522		
4.52	2452, 2515		
4.55	2420, 2512		

Fig. 2, curve 5 shows the corresponding extinction curve. It shows two maxima at 2474 Å, $\log \epsilon = 4.59$ and at 3390 Å, $\log \epsilon = 3.71$. The minimum is at 3100 Å.

Di-brom-phenanthrene

This derivative of phenanthrene was prepared according to the method of Sandquist¹⁾. 50 g of the hydrocarbon was dissolved in 700 ccm of glacial acetic acid and to the solution 90 g of bromine was gradually added. A heavy yellow sediment was formed, which was filtered off after the lapse of a few hours and recrystallized several times from alcohol. M. p. 123° C. The examination of an alcoholic solution containing 0.0001 mol in a 0.5 cm layer gave the following results:

$\log \epsilon$	λ
3.30	2318, 2370 3165
3.60	2288, 2395 3150
3.77	2278, 2432 2965, 3055, 3140
3.90	2255, 2455 2922, 3080, 3130
4.00	2232, 2478 2898
4.07	2212, 2488 2875
4.14	2498 2860
4.20	2508 2835
4.25	2520, 2690, 2830
4.30	2532, 2675
4.34	2550, 2645
4.38	2556, 2638
4.41	2562, 2632
4.44	2568, 2630
4.47	2578, 2620
4.50	2580, 2612

Another photograph was taken using the same concentration but a thicker layer, namely 1 cm.

$\log \epsilon$	λ
3.00	3172
3.30	3155
3.47	3142
3.60	3137
3.69	3132
3.77	3130
3.84	2970, 3058, 3127
3.90	2945, 3059, 3122
3.95	2924, 3062, 3120
4.00	2912, 3075, 3115
4.04	2903
4.07	2895
4.11	2885
4.14	2875
4.17	2860

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **48**, 1148.

All the above values were used for constructing the molecular extinct curve 2 in fig. 3. It shows two very sharp bands with the maxima at 2600 Å, $\log \epsilon = 4.56$ and 3102 Å, $\log \epsilon = 4.08$ as well as two minima at 2350 and 3020. An indistinct maximum appears also at about 2800 Å. Curve 1 represents phenanthrene.

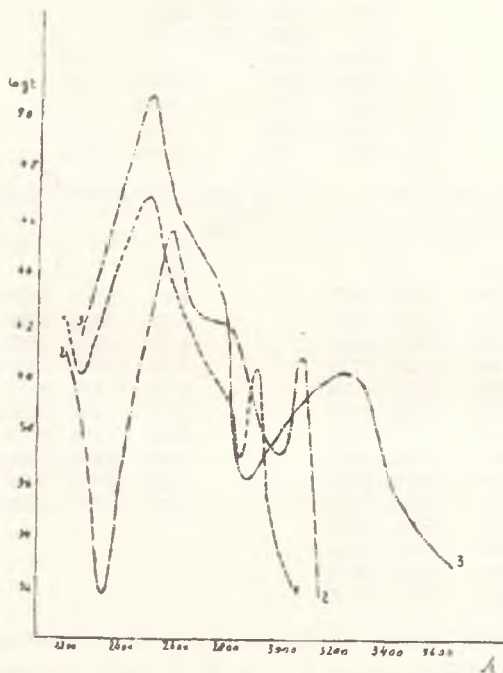


Fig. 3.

Octo-chloro-phenanthrene

This derivative of phenanthrene was obtained by the action of chlorine on a chloroform solution of the hydrocarbon in the presence of red phosphorus and strong sunlight. The chloroform solution was next shaken with sodium hydrate, dried with calcium chloride and evaporated to a dense syrup. After standing for about 10 days a white substance was formed which contained the desired product which after several crystallizations from alcohol gave white crystals of the m. p. 280° C. Two solutions in alcohol were examined, one containing 0.0001 mol per litre, and it was found for a 1 cm layer:

$\log \epsilon$	λ
3.30	3670
3.47	3525
3.60	3450
3.69	2868, 2955, 3425
3.77	2842, 3015, 3400
3.84	2835, 3070, 3380
3.90	2829, 3105, 3375
3.95	2822, 3155, 3350
4.00	2820, 3200, 3325
4.04	2810
4.07	2803
4.11	2798
4.14	2792
4.17	2782

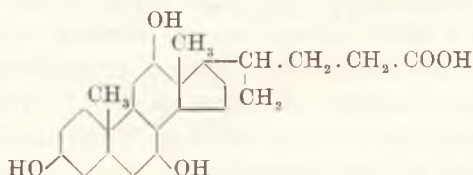
The second solution contained per litre 0.00002 mols and was examined in 1 cm and 0.5 cm layers:

$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ
4.00	2242, 2847	4.00	2273, 2828
4.17	2262, 2829	4.30	2312, 2772
4.30	2296, 2805	4.47	2352, 2692
4.38	2325, 2755	4.60	2390, 2635
4.47	2351, 2732	4.69	2412, 2610
4.54	2366, 2670	4.77	2432, 2580
4.60	2378, 2640	4.84	2454, 2570
4.65	2390, 2615	4.90	2465, 2560
4.69	2403, 2600	4.95	2480, 2553
4.74	2422, 2592	5.00	2498, 2538
4.77	2439, 2578		
4.81	2457, 2565		
4.84	2482, 2555		
4.87	2495, 2545		

All the above values were used in the construction of the molecular extinction curve 3, fig. 3. It will be seen that this substance absorbs short waves very strongly and causes two bands to appear with the maxima 2520 Å, $\log \epsilon = 5.07$ and 3270 Å $\log \epsilon = 4.02$. The minimum is at 2895 Å.

Cholic acid and desoks-y-cholic acid

Cholic acid is according to the latest investigations a derivative of a completely hydrogenated phenanthrene, combined with cyclopentan:



It was to be expected that this substance would not show any selective absorption, and the study of it corroborated this expectation. We examined commercial products (Hoffman La-Roche) dissolved in alcohol. Cholic acid solution contained per litre 0.008827 mols and was examined in a 4 cm layer. The results were:

$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ
0.74	2470	1.22	2312
0.91	2397	1.28	2300
1.04	2350	1.34	2290
1.13	2323	1.39	2273

The absorption curve corresponding to the above values is depicted in fig. 4, curve 1. No selective absorption appears.

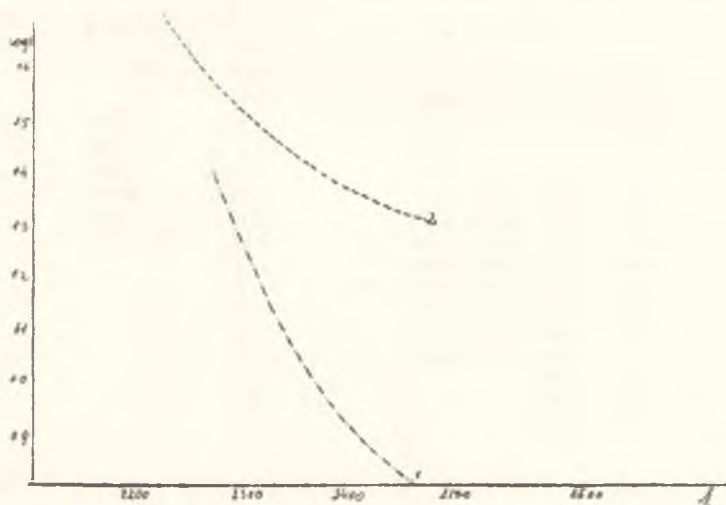


Fig. 4.

Desoksy-cholic acid, examined in a solution containing 0.01 mol in a layer of 2 cm, gave:

$\log \epsilon$	λ
1.30	2472
1.39	2372
1.47	2317
1.54	2282
1.60	2261
1.65	2250
1.69	2230

The extinction curve is represented in fig. 4, curve 2. We are aware of course that both products did not give sufficient guaranty of purity. A renewed study of them would, however, be necessary only if signs of selective absorption had appeared.

Some Indole Derivatives

Indole-3-acetic acid

We used a commercial product (Hoffman La-Roche). M. p. 168.5°. Two alcoholic solutions were prepared, solution *a* contained per litre 0.0002 mols, $d=1$ cm, solution *b* contained 0.000025 mols, $d=1$ cm.

log ϵ	Solution <i>a</i>		Solution <i>b</i>	
	λ		log ϵ	λ
2.69		3025	3.60	
3.00		2995	3.90	2358
3.17		2980	4.07	2330
3.30	2404, 2495, 2965		4.20	2302
3.39	2373, 2540, 2955		4.30	2285
3.47	2358, 2575, 2950		4.38	2272
3.54	2350, 2600, 2945		4.44	2248, 2260
3.60	2345, 2620, 2940			
3.65	2340, 2645, 2930			
3.69	2338, 2705, 2922			
3.74	2333, 2772, 2855			
3.77	2330, 2770, 2832			
3.81	2328			
3.84	2326			
3.87	2322			

To the above values the molecular extinction curve 2, fig. 5 corresponds. It shows two maxima at 2800 Å, $\log \epsilon_1 = 3.80$ and 2255 Å, $\log \epsilon = 4.46$. The minimum is at 2425 Å.

Indole-3-propionic acid

The commercial product (Hoffman La-Roche) was used (M. p. 134.5 C) for the preparation of the alcoholic solution *a* containing 0.0001 mols per litre, $d=1$ cm, and solution *b* containing 0.00005 mols, $d=0.5$ cm.

Solution a			Solution b	
log ϵ	λ		log ϵ	λ
3.00		3025	3.60	
3.30	2419, 2468, 3005		3.90	2360
3.47	2396, 2515, 2982		4.07	2325
3.60	2382, 2560, 2965		4.20	2305
3.69	2366, 2588, 2951		4.30	2293
3.77	2351, 2609, 2940		4.38	2285
3.84	2342, 2628, 2935		4.47	2276
3.90	2338, 2645, 2930		4.50	2268
3.95	2334, 2690, 2925		4.56	2245, 2265
4.00	2332, 2733, 2885		4.60	
4.04	2330, 2785, 2833			
4.07	2328			
4.11	2322			
4.14	2318			

Curve 3, fig. 5 representing these values shows two bands with maxima 2810 Å, log $\epsilon = 4.05$ and 2260 Å, log $\epsilon = 4.56$. The minimum is at 2440 Å.

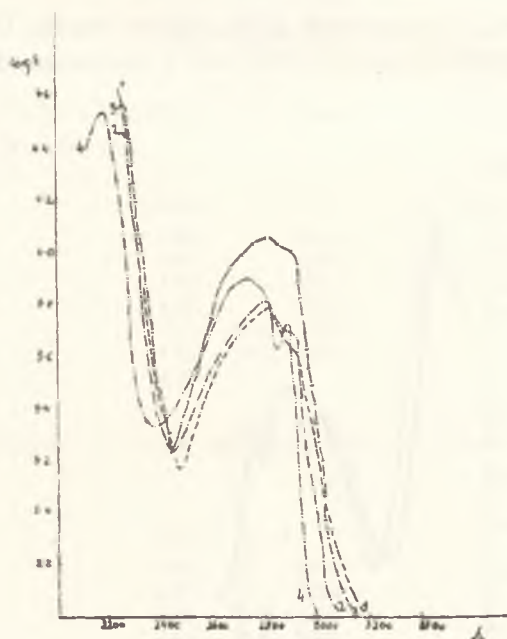


Fig. 5.

Chloro-acetylo-tryptophane

This product was also purchased from the firm Hoffman La-Roche. M. p. 157.5° C. Two solutions were studied. Solution

a contained per litre 0.00025 mols, $d=0.5$ cm, solution b contained 0.00005 mols $d=0.5$ cm.

Solution a			Solution b	
$\log \epsilon$	λ		$\log \epsilon$	λ
2.90		3060	4.07	2354
3.20	2455, 2499, 3000		4.20	2318
3.38	2417, 2552, 2950		4.30	2295
3.50	2386, 2600, 2938		4.38	2278
3.60	2363, 2634, 2912		4.44	2272
3.68	2347, 2700, 2875		4.50	2365
3.74	2340, 2770, 2845			
3.80	2335			
3.85	2330			
3.90	2328			
3.94	2326			
3.98	2323			
4.01	2321			
4.04	2319			
4.07	2313			

Curve 4, fig. 5 represents all the above values. It shows one maximum at 2805 Å, $\log \epsilon = 3.78$, and a minimum at 2475 Å.

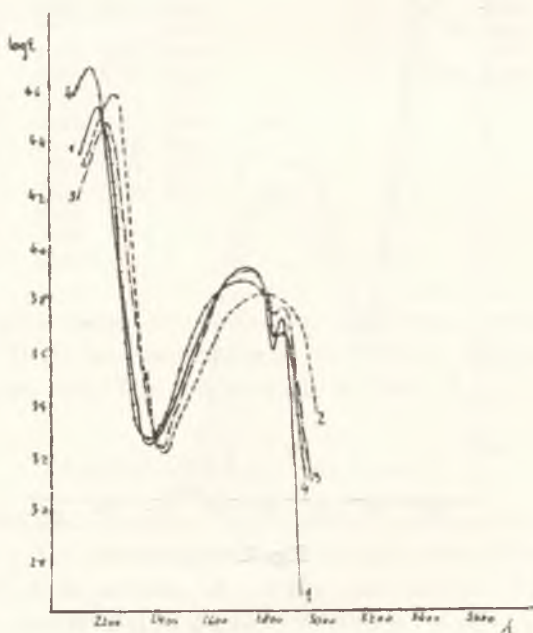


Fig. 6.

Indole and Homologues

Indole and several methyl indoles have been examined in this laboratory by Boryniec and Marchlewski¹⁾. By oversight at that time the recording of the details of the measurements of the absorption in the extreme ultraviolet was omitted. The following data complete that given in the publication of the authors named.

Indole: Concentration of the alcoholic solution 0.00005 mol. $d = 0.5$ cm.

log ϵ	λ
3.60	2288
3.90	2265
4.07	2258
4.20	2248
4.30	2232
4.38	2117, 2220
4.44	2140, 2209
4.50	2161, 2195

β -Methyl-indole (Skatole). Conc. of the alcoholic solution 0.00005 mol. $d = 0.5$ cm.

log ϵ	λ
3.90	2335
4.07	2320
4.20	2311
4.30	2301
4.38	2148, 2290
4.47	2182, 2279
4.50	

α -Methyl-indole. Conc. of the alcoholic solution 0.00005 mol. $d = 0.5$ cm.

log ϵ	λ
3.90	2310
4.07	2290
4.24	2118, 2275
4.30	2145, 2265
4.38	2178, 2250
4.47	
4.50	

¹⁾ This Bull. 1931, 394.

7-Methyl-indole. Conc. of the alcoholic solution 0.00005 mol.
 $d = 0.5$ cm.

log ϵ	λ
4.04	2270
4.20	2260
4.30	2250
4.38	2240
4.47	2232
4.50	2225
4.56	2217
4.60	2100, 2200
4.64	2125, 2285

Fig. 6 represents the molecular extinction curves of indole (1), skatole (2), α -methyl-indole (3) and 7-methyl-indole. The extinctions are given uniformly with the other derivatives of indole here described in logs.

Summary

Phenanthrene, which according to the present study is characterized by two bands, alters its spectrum considerably after hydrogenisation. The molecules of the tetra-hydro-compounds are much more transparent to ultraviolet light and the bands are shifted therefore considerably towards the more refrangible part of the spectrum. The substitution of hydrogen atoms by nitro-groups causes an opposite effect, the ability to absorb short wave light increases and in the spectrum of all nitro-derivates of phenanthrene (2, 3, 4, 9) studied there appears a broad band between 3100 Å and 3800 Å. In the more refrangible part of the spectrum phenanthrene and its nitro derivatives absorb very much alike. Dibrom-phenanthrene possesses a spectrum which is very similar to its mother substance, but the bands are shifted towards the red. The octo-chloro-derivative absorbs strongest of all the phenanthrene derivatives studied and its spectrum is not unlike that of the nitrocompounds.

All the indole derivatives show a remarkable similarity not only in relation to the position of the maxima of the bands, but also in their intensity. The weaker absorption corresponds to the region of about 2800 Å and the stronger to the region of about 2200 Å.

Absorbowanie światła nadfioletowego przez niektóre substancje organiczne (XLVI). — Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVI).

Note

de MM. **WŁ. BEDNARCZYK** et **L. MARCHLEWSKI** m. t.,

présentée le 8 Mars 1937.

In the present paper the spectra of the following substances will be described: 8-hydroxy-quinoline, diketo-piperazine, benzophenon, its oxime, p-toluylo-2-benzoic acid, its oxime, allyl alcohol, linalool, geraniol, farnesol and phytol. The optical method was the same as that used in similar researches published from this laboratory viz. the extinctions were ascertained by means of the Spekker-Hilger spectrophotometer and the source of light was a spark between steel-iron electrodes.

8-Hydroxy-quinoline. The spectrum of this important substance has been already studied by Dąbrowski and Marchlewski¹⁾ in conjunction with a method for the estimation of minute quantities of zinc, with which metal the base forms a characteristic sediment. For that purpose however only acid solutions of hydroxy-quinoline were of importance. Here we will describe the spectrum of this base in neutral solutions.

We used a commercial product (Schuchardt) which was recrystallized 6 times from boiling water. M. p. 73·5—74·5° C.

Solution of 8-hydroxy-quinoline in absolute alcohol. Conc. 0·0004 and 0·0002 mol per litre, thicknesses of layers d 1 and 2 cm. The results for these two solutions agreed very well and the averages were:

¹⁾ This Bull. 1935, 479.

α	λ	$\log \epsilon$
0.2	3595,	2.70
0.3	3512,	2.87
0.4	3462,	3.00
0.5	3413,	3.10
0.6	3381, 2790, 2623	3.18
0.7	3347, 2877, 2584	3.24
0.8	3305, 2961, 2559	3.30
0.9	3237, 3045, 2548	3.35
1.0	2540	3.40
1.1	2534	3.44
1.2	2529	3.48
1.3	2526	3.51
1.4	2525	3.54
1.5	2522	3.57

For the more refrangible part of the spectrum using more diluted solutions $c=0.000064$ m, $d=0.5$ cm and $c=0.000032$ m, $d=1$ cm we obtained the averages:

α	λ	$\log \epsilon$
0.4	2510, 2285	4.10
0.5	2498, 2304	4.19
0.6	2484, 2319	4.27
0.7	2476, 2339	4.34
0.8	2470, 2354	4.40
0.9	2464, 2369	4.45
1.0	2459, 2382	4.49
1.1	2432, 2393	4.54
1.2	2430, 2409	4.57

By comparing all the above values curve 3, fig. 1 was drawn. It will be seen that it shows two absorption maxima at 2415 Å and 3140 Å and a maximum at 2700 Å.

Another solution was prepared in 50% ethanol. The concentrations were 0.0004 mol and 0.0002 mol, the thicknesses of layers 1 resp. 2 cm and more diluted solutions of 0.000064 and 0.000032 mol per litre and $d=0.5$ resp. 1 cm.

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	3570,	2.40	0.2	2522,	3.79
0.2	3516,	2.70	0.2	2492, 2229	3.97
0.3	3462,	2.87	0.4	2477, 2292	4.10
0.4	3418,	3.00	0.5	2471, 2315	4.19
0.5	3382,	3.10	0.6	2463, 2329	4.27
0.6	3352, 2784, 2668	3.18	0.7	2454, 2346	4.34
0.7	3310, 2863, 2604	3.24	0.8	2448, 2360	4.40
0.8	3276, 2900, 2576	3.30	0.9	2443, 2374	4.45
0.9	3245, 2995, 2565	3.35	1.0	2426, 2389	4.49
1.0	2555	3.40			
1.1	2546	3.44			
1.2	2538	3.48			
1.3	2533	3.51			
1.4	2526	3.54			
1.5	2524	3.57			

The above values are represented by the extinction curve 2, fig. 1. It will be seen that the difference in the solvents did not

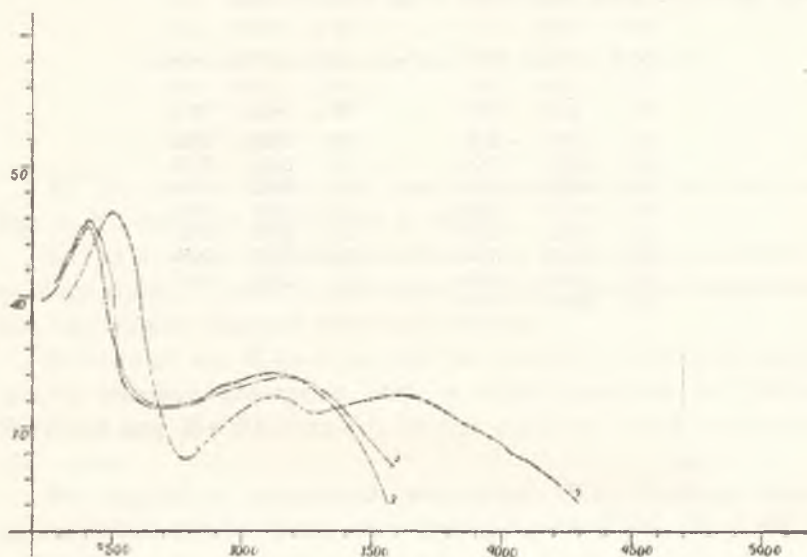


Fig. 1.

influence the character or intensity of the absorption. For comparison, curve 1 is drawn which represents the absorption of the hydrochloric acid solution of 8-hydroxy-quinoline. In acid solution the spectrum is more complicated, it shows three maxima.

Anhydro-glycocoll (Diketo-piperazin). This substance was already examined by several authors¹⁾ who found that it causes continuous absorption. In view of the fact that uracil studied by one of us and Miss Grinbaum showed selective absorption and possesses a constitution to a certain degree similar to that of the anhydrate of glycocoll we examined the latter substance again paying especial attention to the absorption of very short waves:



¹⁾ Abderhalden, Haas, Rosner. *Z. physiol. Ch.* **160**, 256 (1926)
178, 156 (1928).

We used a commercial preparation (Hoffmann La-Roche).
M. p. 312° C. Aqueous solutions were prepared containing 0.1 and 0.05 mols per litre, $d =$ resp. 4 cm and 0.5 cm.

Conc. 0.1 m and 0.05 m, $d = 2$ and 4 cm, averages:

α	λ	$\log \varepsilon$	α	λ	$\log \varepsilon$
0.1	5305	-0.30	0.9	2420	0.65
0.2	3090	0.00	1.0	2415	0.70
0.3	2498	0.18	1.1	2412	0.74
0.4	2472	0.30	1.2	2408	0.78
0.5	2452	0.40	1.3	2402	0.81
0.6	2440	0.48	1.4	2400	0.84
0.7	2430	0.54	1.5	2397	0.87
0.8	2435	0.60			

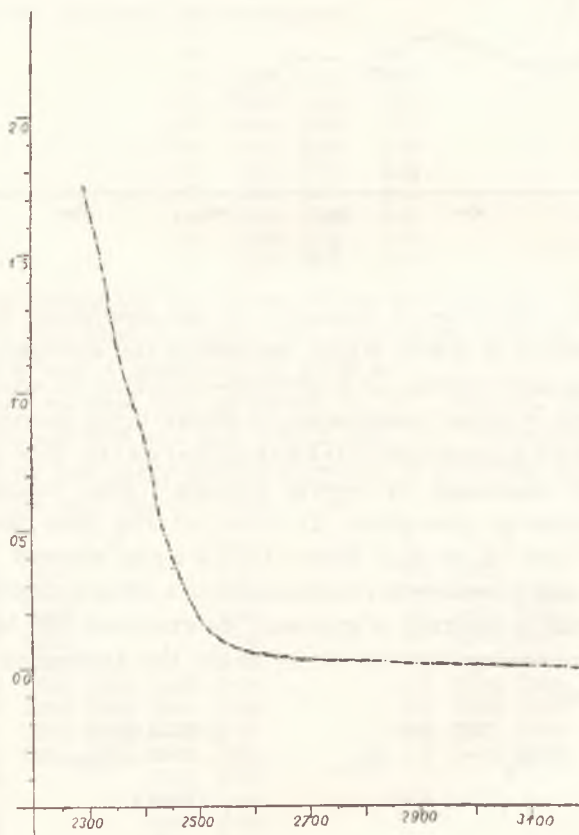


Fig. 2.

Conc. 0.5 m, $d = 0.5$ cm					
α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.2	2375	0.90	0.9	2318	1.56
0.3	2360	1.08	1.0	2313	1.60
0.4	2349	1.20	1.1	2308	1.64
0.5	2340	1.30	1.2	2303	1.68
0.6	2335	1.38	1.3	2300	1.72
0.7	2328	1.45	1.4	2294	1.75
0.8	2321	1.50	1.5	—	—

All the above values were used in constructing the curve in fig. 2. No selective absorption is shown.

Allyl alcohol. Unsaturated alcohols were studied in relation to their ability to absorb ultra violet light by several investigators but the results obtained were not uniform.

Bielecki and Henri as well as Luthy¹⁾ found for allyl-alcohol selective absorption with a slight maximum at 2340 Å. Purvis and McClelland²⁾ on the contrary found continuous absorption.

We studied a commercial preparation (Kahlbaum) which we redistilled several times, after drying it over K_2CO_3 . B. p. 96° C.

Solutions in ethanol were prepared containing 2 m and 1 m per litre which were investigated in 1 and 2 cm layers. The results agreed very well and the averages were:

α	λ	$\log \epsilon$
0.1	4845	-1.30
0.2	3008	-1.00
0.3	2666	-0.82
0.4	2485	-0.70
0.5	2404	-0.60
0.6	2341	-0.52
0.7	2296	-0.46
0.8	2269	-0.40
0.9	2242	-0.35
1.0	2215	-0.30
1.1	2189	-0.26

The above results were used for the construction of the molecular extinction curve represented in fig. 3, curve 1. It will be seen that the substance is very transparent to light and that the absorption is continuous in agreement with Purvis's statement.

¹⁾ Z. physik. Ch. **107**, 285 (1923).

²⁾ Soc. **103**, 433 (1913).

d-1-Linalool. This alcohol was already examined by Savard who found for solutions in hexane, selective absorption with a weak band at 2360 Å and by Purvis who found for alcoholic solutions continuous absorption.

For our investigation we used a commercial product (Schuchardt) which we redistilled in an atmosphere of nitrogen. The fraction which boiled at 76–78° C under the pressure of 9 mm, was redistilled using a Gaede diffusion pump at 40° C and 0.05 mm pressure. The b. p. of this fraction at the pressure of 736 mm was 197–199° C. The surface tension of this fraction at 18° C amounted to 29.48 dyn/cm.

Ethanol solutions of linalool containing per litre 0.2 m, $d=2$ cm, Table I, and solutions containing 0.02 m and 0.01 m, $d=1$ and 2 cm. Table II (averages) were optically examined.

TABLE I

a	λ	$\log \epsilon$
0.1	3712	-0.60
0.2	3480	-0.30
0.3	3362	-0.13
0.4	3267	0.00
0.5	3167	0.10
0.6	3108	0.18
0.7	3070	0.24
0.8	3041	0.30
0.9	3014	0.35
1.0	2968	0.40
1.1	2938	0.44
1.2	2917	0.48
1.3	2888	0.51
1.4	2867	0.54
1.5	2843	0.57

TABLE II

a	λ	$\log \epsilon$
0.2	2589	1.00
0.3	2520	1.18
0.4	2486	1.30
0.5	2453	1.40
0.6	2435	1.48
0.7	2411	1.54
0.8	2391	1.60
0.9	2366	1.65
1.0	2347	1.70
1.1	2329	1.74
1.2	2319	1.78
1.3	2293	1.81
1.4	2281	1.84
1.5	2268	1.87

All the above values were used for the construction of the molecular extinction curve of linalool, reproduced in fig. 3, curve 2. The curve is more or less regular, no distinct maximum is to be seen, in agreement with the statement of Purvis¹⁾.

Geraniol. This unsaturated alcohol has been studied already by several scientists, but the results do not agree. Purvis²⁾ found for alcoholic solutions continuous absorption. Müller and also Savard³⁾ (hexane solution) selective absorption.

¹⁾ Soc. **125**, 416 (1924).

²⁾ Soc. **125**, 406 (1924).

³⁾ Bl. France. **45**, 398.

We investigated a commercial preparation of geraniol (Schuchardt) in ethanol solution, $c=0.1$ m, $d=0.5$ cm table I and two solutions $c=0.004$ m, $d=1$ cm and $c=0.002$ m, $d=2$ cm (table II)

TABLE I			TABLE II (averages)		
α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	3550	0.00			
0.2	3178	0.30	0.2	2819	1.70
0.3	3096	0.48	0.3	2764	1.87
0.4	3020	0.60	0.4	2694	2.00
0.5	3016	0.70	0.5	2592	2.10
0.6	2998	0.78	0.6	2508	2.18
0.7	2983	0.84	0.7	2442	2.24
0.8	2975	0.90	0.8	2395	2.30
0.9	2967	0.95	0.9	2340	2.35
1.0	2964	1.00	1.0	2301	2.40
1.1	2959	1.04	1.1	2279	2.44
1.2	2957	1.08	1.2	2271	2.48
1.3	2950	1.11	1.3	2258	2.51
1.4	2947	1.15	1.4	2246	2.54
1.5	2943	1.18	1.5	2234	2.57

The above values were used for the construction of curve 3, fig. 3. The curve shows irregularities, no distinct band appears, but the absorption is not continuous showing in the region of the spectrum between 2900 Å and 2600 Å increased extinction.

The geraniol used for this experiment was purified in the following manner. The commercial product was distilled twice under reduced pressure and the fraction boiling at 94—104° C at a pressure of 7—9 mm was again distilled under pressure of 5 mm in an atmosphere of nitrogen and the fraction isolated at 91—94° C was redistilled using the Gaedes pump at 0.04—0.01 mm pressure and the fraction boiling at 77—86° C isolated. Geraniol purified in this manner boiled at 235° C at a pressure of 749 mm. The surface tension of this preparation amounted at 17.5° C to 32.05 dyn/cm.

Farnesol. This unsaturated alcohol has not been as far as we know examined optically. We used a commercial product (M. Naef et Co. Geneva) without further purifications, having at our disposal only a small quantity of this costly product.

It was examined in alcoholic solution.

TABLE I

 $c=0.04$ m, $d=1$ cm

α	λ	$\log \varepsilon$
0.1	3324	0.40
0.2	3077	0.70
0.3	2979	0.87
0.4	2913	1.00
0.5	2860	1.10
0.6	2808	1.18
0.7	2782	1.24
0.8	2766	1.30
0.9	2749	1.35
1.0	2736	1.40
1.1	2723	1.44
1.2	2711	1.48
1.3	2700	1.51
1.4	2689	1.54
1.5	2680	1.57

TABLE II

 $c=0.002$ m, $d=1$ cm
 $c=0.001$ m, $d=2$ cm, averages

α	λ	$\log \varepsilon$
0.1	2622	1.70
0.2	2519	2.00
0.3	2433	2.18
0.4	2335	2.30
0.5	2279	2.40
0.6	2257	2.48
0.7	2246	2.54
0.8	2238	2.60
0.9	2233	2.65
1.0	2230	2.70
1.1	2226	2.74
1.2	2221	2.78
1.3	2219	2.81
1.4	2216	2.84
1.5	2212	2.87

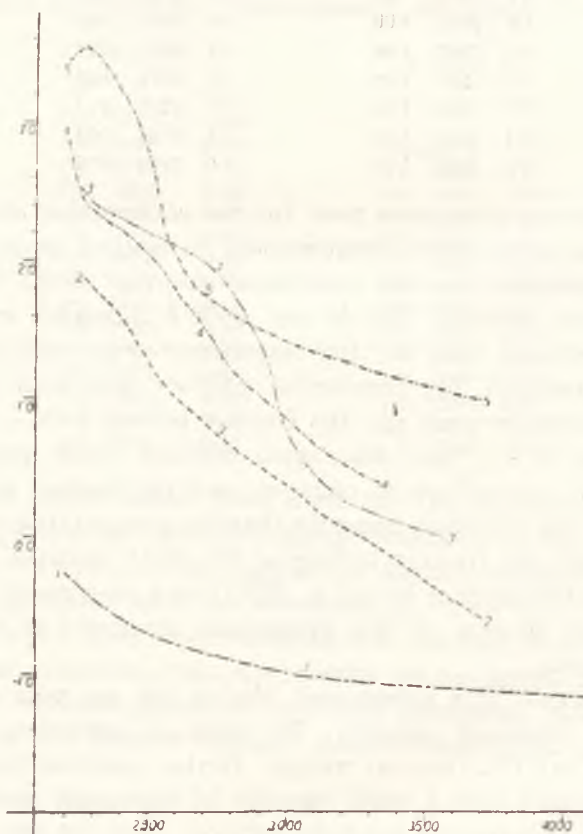


Fig. 3.

All the above values were used for the construction of the molecular extinction curve reproduced in fig. 3, curve 4. The curve is not quite regular but no distinct selection is shown.

Phytol. Phytol has already been examined optically in this laboratory and it was found that this unsaturated alcohol does not cause selective absorption. Possessing at present a better distillation plant we renewed the study of this interesting alcohol. We obtained it by the saponification of phyllogen (a mixture of neo and allo-chlorophyllan) prepared from nettle leaves. The crude product was distilled using the Gaede pump at 145° C and a pressure of 0.05 mm. Solutions of phytol in a mixture of ethanol and ether (80:20) were examined.

SOLUTION I			SOLUTION II		
$c = 0.01 \text{ m, } d = 1 \text{ cm}$			$c = 0.0004 \text{ m, } d = 1 \text{ cm}$		
α	λ	$\log \epsilon$	$c = 0.0002 \text{ m, } d = 2 \text{ cm. averages}$		
			α	λ	$\log \epsilon$
0.1	3690	1.00			
0.2	3156	1.30	0.2	2516,	2.70
0.3	2928	1.48	0.3	2480,	2.87
0.4	2813	1.60	0.4	2460,	3.00
0.5	2730	1.70	0.5	2442,	3.10
0.6	2675	1.78	0.6	2422,	3.18
0.7	2650	1.84	0.7	2399,	3.24
0.8	2639	1.90	0.8	2381,	3.30
0.9	2619	1.95	0.9	2365,	3.35
1.0	2607	2.00	1.0	2350,	3.40
1.1	2598	2.04	1.1	2340, 2215	3.44
1.2	2587	2.08	1.2	2322, 2233	3.48
1.3	2581	2.11	1.3	2305, 2254	3.51
1.4	2572	2.15			
1.5	2563	2.18			

All the above values were used for constructing the molecular extinction curve reproduced in fig. 3 (curve 5). It will be seen that phytol absorbs longer waves continuously; at about 2280 Å however there appears a weak band, which formerly had been overlooked.

Benzophenone. This ketone interested us chiefly in connection with the optical properties of its oxime and the influence of a carboxyl group on the position of the absorption band of the ketone.

Benzophenone has already been studied optically by several investigators in various solvents, chiefly by qualitative methods. The preparations investigated by us were carefully purified by several distillations of a commercial product (Kahlbaum,

Präparat für wissenschaftliche Zwecke) under reduced pressure, 3—5 mm at 125° C. The final product melted at 47—48° C.

Solutions in 96% ethanol containing per litre 0.00004 m and 0.00002 m were prepared, the thickness of layers being 1 and 2 cm. The results agreed very well, showing that Beer's law holds good for this substance. The averages were:

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	3027, 2286	3.40	0.4	2684, 2428	4.00
0.2	2821, 2339	3.70	0.5	2643, 2460	4.10
0.3	2731, 2389	3.87	0.6	2607, 2504	4.18

The next examined solutions contained per litre 0.0004 m and 0.0002 m $d=1$ cm resp. 2 cm. The averages were:

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	3088	2.40	0.9	2928	3.35
0.2	3037	2.70	1.0	2920	3.40
0.3	3001	2.87	1.1	2912	3.44
0.4	2985	3.00	1.2	2906	3.48
0.5	2970	3.10	1.3	2894	3.51
0.6	2956	3.18	1.4	2887	3.54
0.7	2947	3.24	1.5	2877	3.57
0.8	2938	3.30			

Finally two more concentrated solutions were examined containing 0.01 and 0.005 m, $d=1$ resp. 2 cm. The averages were

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	3860	1.00	0.9	3475, 3175, 3115	1.95
0.2	3725	1.30	1.0	3425, 3214, 3095	2.00
0.3	3685	1.48	1.1	3364, 3239, 3082	2.04
0.4	3657	1.60	1.2		3078 2.08
0.5	3622	1.70	1.3		2070 2.11
0.6	3595	1.78	1.4		3060 2.15
0.7	3560	1.84	1.5		3055 2.18
0.8	3524	1.90			

All the above values were used for the construction of the molecular extinction curve reproduced in fig 4, curve 1. It shows two maxima at 2560 Å and 3300 Å, and a minimum at 3150 Å. p-Toluył-2-benzoic acid. This acid was prepared by ourselves combining phtalic anhydride with toluene under the influence of $AlCl_3$. The crude product was crystallized several times from toluene.

Optically it was examined in alcoholic solutions, which were prepared in three concentrations.

SOLUTION I

 $c = 0.01$ m, $d = 1$ cm

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	4090	1.00	0.9	3440	1.95
0.2	3865	1.30	1.0	3420	2.00
0.3	3685	1.48	1.1	3395	2.04
0.4	3630	1.60	1.2	3385	2.08
0.5	3580	1.70	1.3	3356	2.11
0.6	3530	1.78	1.4	3325	2.15
0.7	3490	1.84	1.5	3295	2.18
0.8	3470	1.90			

SOLUTION II

 $c = 0.001$ m, $d = 1$ cm

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.4	3095	2.60	1.0	2995	3.00
0.5	3066	2.70	1.1	2982	3.04
0.6	3035	2.78	1.2	2972	3.08
0.7	3014	2.84	1.3	2970	3.11
0.8	3010	2.90	1.4	2963	3.15
0.9	2997	2.95	1.5	2957	3.18

SOLUTION III

 $c = 0.00004$ m, $d = 1$ cm and $c = 0.00002$ m, $d = 2$ cm. The averages gave:

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.2	2920,	3.70	0.7	2707, 2459	4.24
0.3	2871,	3.87	0.8	2677, 2497	4.30
0.4	2819,	4.00	0.9	2647, 2520	4.35
0.5	2773, 2371, 2259	4.10	1.0	2618, 2549	4.40
0.6	2736, 2403, —	4.18			

All the above values were used for constructing the molecular extinction curve 2, fig. 4. It shows a strong band with the maximum at 2585 Å.

Benzophenone oxime. The spectrum of this substance has already been studied by several workers, but the results obtained did not agree. We prepared the oxime in the following manner: 10 g of benzophenone were mixed with 12 g of hydroxylamine hydrochloride, 100 ccm of ethanol and 80 ccm of water and after the addition of 20 g NaOH in 30 ccm of water the whole was heated for 1 hour on the water bath. The liquid was then diluted with a large quantity of water and acidulated with H_2SO_4 . The oxime was finally recrystallized several times from diluted ethanol. M. p. 142.5—143.5° C.

Optically investigated were:

SOLUTION I

In ethanol. $c = 0.01$ m, $d = 1$ cm

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	3120	1.00	0.9	3004	1.95
0.2	3075	1.30	1.0	2995	2.00
0.3	3040	1.48	1.1	2994	2.04
0.4	3030	1.60	1.2	2986	2.08
0.5	3025	1.70	1.3	2984	2.11
0.6	3015	1.78	1.4	2980	2.15
0.7	3009	1.84	1.5	2975	2.18
0.8	3006	1.90			

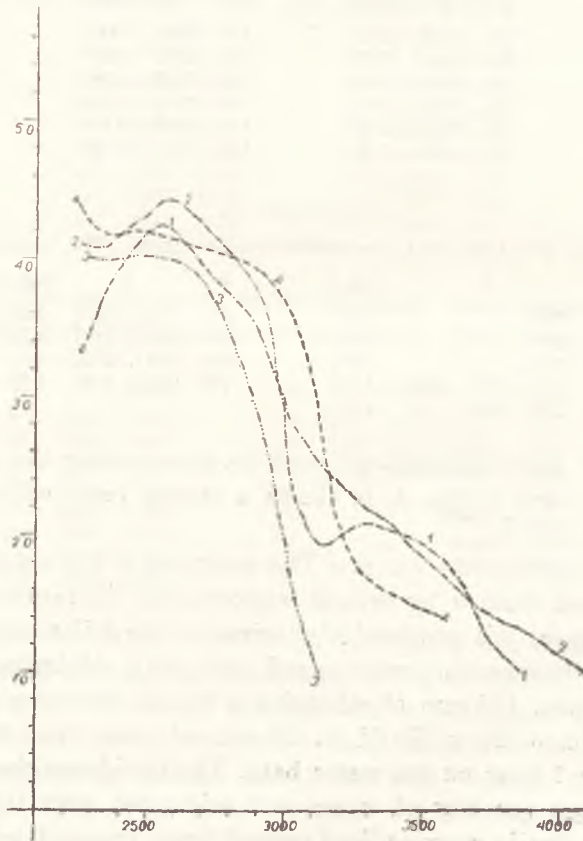


Fig. 4.

SOLUTION II

In ethanol. $c = 0.0004$ m, $d = 2$ cm

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	2985	2.10	0.9	2875	3.05
0.2	2960	2.40	1.0	2868	3.10
0.3	2946	2.57	1.1	2864	3.14
0.4	2928	2.70	1.2	2853	3.18
0.5	2917	2.79	1.3	2849	3.21
0.6	2905	2.87	1.4	2841	3.24
0.7	2890	2.94	1.5	2837	3.27
0.8	2882	3.00			

SOLUTION III

In ethanol. $c = 0.00004$ m, $d = 2$ cm, $c = 0.00002$ cm, $d = 4$ cm. Averages:

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.2	2813	3.40	0.6	2683,	3.87
0.3	2779	3.57	0.7	2646,	3.94
0.4	2744	3.70	0.8	2426, 2290	4.00
0.5	2727	3.80			

All the above values were used for the construction of the molecular extinction curve represented in fig 4, curve 3. It will be seen that the oxime is much more transparent to light than the corresponding ketone. No distinct band is recorded but a bend in the curve is visible beginning at about 2700 Å and extending to about 2400 Å.

Oxime of p-toluyyl-2-benzoic acid. An old sample of our collection was several times crystallized from ethanol. M. p. 165—166° C.

SOLUTION I

 $c = 0.001$ m, $d = 4$ cm.

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	3565	1.40	0.9	3170	2.35
0.2	3295	1.70	1.0	3168	2.40
0.3	3238	1.87	1.1	3165	2.44
0.4	3215	2.00	1.2	3160	2.48
0.5	3190	2.10	1.3	3155	2.51
0.6	3184	2.18	1.4	3153	2.54
0.7	3176	2.24	1.5	3149	2.57
0.8	3175	2.30			

SOLUTION II

 $c = 0.0004$ m, $d = 2$ cm

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.2	3190	2.40	0.9	3112	3.05
0.3	3150	2.57	1.0	3105	3.10
0.4	3135	2.70	1.1	3100	3.14
0.5	3129	2.79	1.2	3096	3.18
0.6	3126	2.87	1.3	3089	3.21
0.7	3120	2.94	1.4	3085	3.24
0.8	3118	3.00	1.5	3078	3.27

SOLUTION III

$c = 0.00004$ m, $d = 1$ cm, $c = 0.00002$, $d = 2$ cm. Averages:

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.3	2900	3.87	0.7	2306	4.24
0.4	2822	4.00	0.8	2283	4.30
0.5	2700	4.10	0.9	2266	4.35
0.6	2553	4.18	1.0	2257	4.40

By means of all the above values the extinction curve 4, fig. 4 was drawn. Similarly as in the case of benzophenone oxime, no distinct selective absorption appears, in any case there is no band recorded.

Summary

8-Hydroxyquinoline shows a spectrum characterized by two absorption bands with the maxima at 2415 Å $\log \epsilon = 4.54$ and 4140 Å $\log \epsilon = 3.42$ and a minimum at 2700 Å. Unsaturated aliphatic alcohols do not show selective absorption, with perhaps the exception of phytol. With increasing molecular weight the transparency for short waves is gradually reduced as shown by the following table:

Allyl alcohol C_3H_6O	$\log \epsilon$ at 2400 Å	about	- 0.6
Linalool $C_{10}H_{18}O$	$\log \epsilon$ at 2400 Å	about	1.4
Farnesol $C_{15}H_{26}O$	$\log \epsilon$ at 2400 Å	about	2.1
Phytol $C_{20}H_{40}$	$\log \epsilon$ at 2400 Å	about	2.9

Geraniol, an isomer of linalool shows indications of selective absorption.

Glycol anhydride does not show selective absorption.

Benzophenone shows in the spectrum two bands at 2560 Å, $\log \epsilon = 4.24$ and 3300 Å, $\log \epsilon = 2.08$. p-Toluylo-2-benzoic acid shows only one band at 2585 Å, $\log \epsilon = 4.42$. The oximes of both ketones named do not show distinct bands.

Studia nad celulozq lnu.—Studies on Flax Cellulose.

Note

de MM. **J. DĄBROWSKI** et **L. MARCHLEWSKI** m. t.,

présentée le 8 Mars 1937.

In a former paper one of us and Skulmowski¹⁾ gave particulars concerning the properties of a kind of hydrocellulose from cotton cellulose and its behaviour towards hydroxyl ions. In the present paper we intend to describe results obtained in the study of a hydrocellulose obtained from cellulose contained in the fibres of flax (*Linum*) and also of this kind of cellulose itself.

The cellulose was prepared according to the prescription given by C. F. Cross and E. J. Bevan. Flax wool was first extracted in a Soxhlet apparatus with a mixture of alcohol and ether, and after drying in a current of air, was boiled for one hour in a 2% NaOH solution, washed with water and treated with a 0.5% solution of sodium hypochlorite, then washed with dilute sulphuric acid and water and dried in the air.

The state of purity of the product obtained was ascertained by the amount of glucose formed by it on being hydrolyzed by sulphuric and hydrochloric acids. A sample showed on drying to 100° C a content of 7.5% water and 0.07% ash calculated for the dry preparation. 9.3023 g of this cellulose was treated with 50 ccm sulphuric acid of 72% in a 1 litre flask and left to stand at ordinary temperature for 7 days. Next the mass was treated with water, the flask filled with water up to the mark and left at ordinary temperature for several hours. There was formed

¹⁾ This Bull. 1935, 137.

a brownish sediment which was collected on a paper filter in order to determine its weight. It amounted to 0.1136 g and it was formed partly by the decomposition of cellulose by sulphuric acid and probably by some impurities contained in the cellulose. 500 ccm of the filtrate were next diluted to 2000 ccm and boiled under reflux on a sand bath. Before heating in 100 ccm of the solution, glucose was determined polarimetrically and by Bertrand's method after removing the sulphuric acid by treatment with barium carbonate in the usual way. In the same manner glucose was determined in the boiling solution taking samples every two hours. It was soon found that the determination of glucose by the polarimetric method had to be abandoned because the angle of rotation of the solution in the first stages of the hydrolyse exceeds considerably the angle corresponding to the amount of glucose expected theoretically. This high rotation diminishes gradually and reaches after 14 hours a constant value. The Bertrand values on the contrary increase gradually, as will be seen from the following table:

Time of boiling hours	α 4 cm layer	Amount of glucose corresp. to α°	Glucose in grams by Bertrand's method
Before boiling	0.86°	16.38	3.10
2	0.87°	16.37	4.06
4	0.80°	15.24	7.64
6	0.70°	13.33	8.64
8	0.65°	12.38	9.00
10	0.53°	10.10	9.22
12	0.52°	9.90	9.80
14	0.50°	9.52	10.00
16	0.50°	9.52	10.00
18	0.50°	9.52	10.14

The theoretical amount of glucose expected from 9.1822 cellulose taken for the hydrolysis is 10.2050 g. The rotation $\alpha=0.50^\circ$ corresponds to 93.3% of the calculated value, and Bertrand's method gives as much as 97.7%. Similar results were obtained in another experiment, which differed from the former inasmuch as the liquid containing the cellulose in sulphuric acid was left to stand at ordinary temperature for 7 days, then diluted to 1 litre, left at ordinary temp. for 8 weeks and afterwards treated as in the first experiment. The yield of glucose was however somewhat smaller, namely polarimetrically 90.6% and by Bertrand's method 95.7%.

The process of the hydrolysis of cellulose under the influence of hydrochloric acid takes place in a different manner. Dissolving cellulose (10.0324 g) in 100 ccm of 41—42% and diluting the solution after 3 hours with water exactly in the way described in the foregoing experiments and boiling the liquid under a reflux condenser, a gradual rise of the rotation was observed:

1 Experiment		2 Experiment	
Time of boiling	α	Time of boiling	α
0 h	0.28°	0 h	0.18°
2 h	0.37°	3 h	0.24°
4 h	0.45°	5 h	0.32°
6 h	0.51°	7 h	0.41°
8 h	0.55°	9 h	0.44°
10 h	0.53°	11 h	0.49°
12 h	0.50°	13 h	0.50°

Prolonged boiling causes the rotation to drop. The amount of glucose formed is 93.5%.

Fig. 1 represents the progress of the hydrolysis graphically. Curve 1 relates to the action of sulphuric acid and 2 of hydrochloric acid.

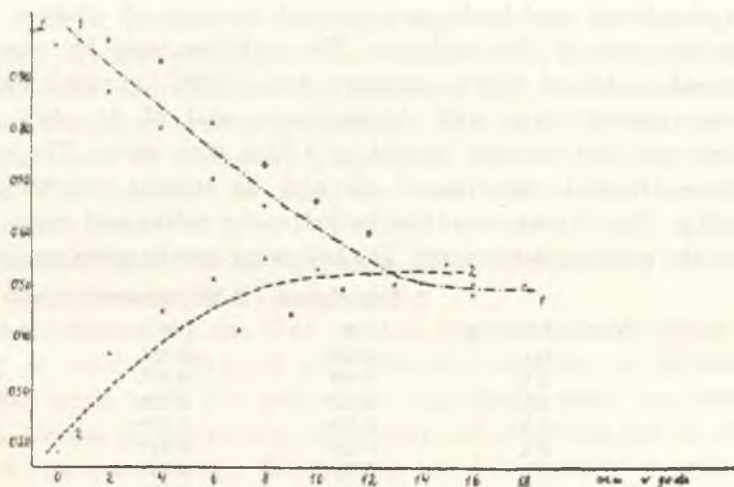


Fig. 1.

It may be mentioned that the hydrolysis of cotton cellulose under the influence of sulphuric acid and hydrochloric acid proceeds in the same way as flax cellulose. The experiments we owe to Dr. J. Skulmowski. A pure cotton cellulose, containing

3.66% water and 0.9% ash was treated with acids exactly as described. After standing with sulphuric acid there was formed a brownish sediment weighing 0.031 g. The progress of the sulphuric acid hydrolysis is illustrated by the following table:

Time of boiling	1 Experiment			2 Experiment		
	α	Amount of glucose from α	Amount of glucose Bertrand	α	Amount of glucose from α	Amount of glucose Bertrand
0 h	0.91°	21.65	5.482	0.90°	21.40	5.312
2 h	0.85°	20.20	6.019	0.75°	17.85	7.157
4 h	0.70°	17.00	7.320	0.68°	16.20	8.027
6 h	0.65°	15.45	7.975	0.64°	15.25	8.375
8 h	0.53°	12.60	8.050	0.55°	13.05	9.065
10 h	0.50°	11.90	8.860	0.51°	12.15	9.262
12 h	0.48°	11.45	9.444	0.48°	11.40	9.540
14 h	0.45°	10.70	10.055	0.46°	10.95	9.670
16 h	0.45°	9.75	9.670	0.42°	10.00	9.763

From the rotation $\alpha = 0.415$ in a 4 cm tube, the amount of glucose formed is calculated to be 9.98 g or 92.77% of the theoretically expected value.

The hydrolysis of cellulose from cotton under the influence of hydrochloric acid leads to a gradual increase of rotation just as in the case of flax cellulose. The cellulose used for this experiment contained 3.32% moisture and 0.099% mineral matter. It was treated (10 g) with hydrochloric acid of 41–42% for 5 hours and the solution diluted to 1 litre with water. The small sediment formed was filtered off and its amount ascertained to 0.0043 g. The filtrate was then boiled under reflux and every two hours the rotation determined. The following results were recorded:

Time of boiling	1 Experiment	2 Experiment
	α	α
0 h	0.25°	0.28°
2 h	0.32°	0.35°
4 h	0.39°	0.39°
6 h	0.41°	0.42°
8 h	0.42°	0.41°
10 h	0.41°	0.42°
12 h	0.41°	0.42°

The final rotation amounts to 0.415 viz. 91.59% of the theoretical yield of glucose.

Finally the determination of glucose was carried out by the fermentation method, which gave 10.56 g of glucose or 99.35% of the theoretical value.

It is well known that some authors have realised higher values for glucose as a result of the hydrolysis of cellulose, whether determined optically or by a reducing method. In our case the object of the study of the hydrolysis was the comparison of the behavior of two different celluloses under similar hydrolytic conditions. It was found that in every respect cotton cellulose and flax cellulose behaved alike.

Acetylation of flax cellulose. Acetylation was carried out using a mixture of glacial acetic acid and acetic anhydride in the presence of a catalytic agent such as sulphuric acid and zinc chloride.

Acetylisation with sulphuric acid as the catalyser was carried out using varying quantities of the acid. In each experiment 20 g of cellulose were treated with 75 ccm of glacial acetic acid, and 75 ccm of anhydrous acetic acid, then heated to 40–50° C during 3–7 hours, that is as long as the structure of the cellulose remained intact and the acetylied product was not completely soluble in chloroform. The crude product was next dissolved in glacial acetic acid, the solution filtered and the filtrate poured into a large quantity of water, stirring violently in order to get a finely divided precipitate. The sediment was next washed with water, dried and dissolved in chloroform and by the addition of alcohol the acetyl-product precipitated. This procedure was repeated several times till successive preparation showed identical extinctions. The quantity of sulphuric acid was varied, namely it amounted from 0.18%, 4.54%, 9.08% to 18.16% of the quantity of cellulose taken for acetylisation. The corresponding products are designated by N° 1, 2, 3 and 4.

Acetylisation by the Ost method was carried out using for 10 g of cellulose 20 g of zinc chloride, dissolved in 40 ccm of glacial acetic acid. The well-mixed ingredients were then treated with 40 ccm of anhydrous acetic acid and the whole left at 30° C for 8 hours, and finally the mixture was left to stand at ordinary temperature for several days. The end of the reaction was controlled in the same manner as described above, and the purification and proof of purity was carried out as above. Two preparations were made, designated as samples No 5 and 6. The acetylisation of the former lasted 3 months and of the latter 25 days. The two next samples N° 7 and 8 were prepared by

W. L. Barnett's method. For this 10 g of cellulose were treated with 50 ccm of glacial acetic acid and into this mixture chlorine introduced for 30 seconds, left to stand for 1/2 hour, 60 ccm of anhydrous acetic acid added and a current of sulphur dioxide introduced for one hour. The whole was next heated to 65° C. Gradually an uniform viscous mass was formed and the heating interrupted. Now the temperature is lowered to 30° C, the mixture kept at this temperature for 12—14 hours, an equal volume of chloroform added, poured into a large excess of cold water and the sediment formed washed with water. Finally the sediment is treated with a current of steam in order to remove the chloroform and precipitated with ethanol. Preparation N° 8 was obtained in the same manner but after heating to 30° C the standing at ordinary temperature was omitted.

The determination of the acetyl groups was carried out by two methods, the one proposed by Ost and Katayama and the other by Knoevenagel and König. According to the first the acetyl cellulose is treated for 4 hours at ordinary temperature with 50% sulphuric acid, and the acetic acid formed distilled off by steam and determined alkalimetrically. According to the second method the acetyl cellulose is macerated with 75% ethanol at 60° C and saponified by means of 0.5 n NaOH and titrated with sulphuric acid. The error attached to the first method is estimated to amount to 1% and to the second 0.5%. Hess found that the error attached to Knoevenagel's method may amount to as much as 2%.

The following table records the results obtained for the various acetyl flax celluloses prepared by us. The table contains also the values of rotation determined for chloroformic solutions.

Acetyl cellulose N°	Acetic acid	$[\alpha]_D^{20}$
1	64.5%	-18.68
2	64.2%	-18.96
3	63.0%	-20.96
4	64.4%	-24.74
5	64.2%	-21.01
6	63.5%	-20.43
7	65.1%	-21.46
8	64.0%	-20.84

Similar results were obtained for acetylcelluloses prepared from cotton cellulose. The rotations varied from $[\alpha]_D^{20} = -19.48$ to $[\alpha]_D^{20} = -22.04$.

The theoretical acetic acid content amounts for the three acetyl product 62.5%.

Absorption of ultraviolet rays by acetyl flax cellulose.

The absorption was determined using the Hilger-Spekker spectrophotometer. The source of light was a spark between steel tungsten electrodes. The solvent chloroform. The concentration of the solutions: 0.1 mol and the thickness of the layers transmitted varied from 0.5 cm to 1 cm.

Preparation 1			Preparation 2		Preparation 3		Preparation 4	
α	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ
0.1					3150	2	3600	1
0.2					2840	4	3280	2
0.3	3520	6			2616	6	3090	3
0.4	3175	8			2510	8	2965	4
0.5	2935	10			2460	10	2845	5
0.6	2735	12	2895	6	2440	12	2755	6
0.7	2490	14	2505	7	2425	14	2665	7
0.8	2460	16	2475	8	2415	16	2535	8
0.9	2440	18	2460	9	2405	18	2500	9
1.0	2424	20	2450	10	2395	20	2475	10
1.1	2415	22	2445	11	2390	22	2460	11
1.2	2404	24	2440	12	—	—	2450	12
1.3	2396	26	2435	13	—	—	2440	13
1.4	2386	28	—	—	—	—	—	—
1.5	—	—	—	—	—	—	—	—
$d=0.5$ cm			$d=1$ cm		$d=0.5$ cm		$d=1$ cm	

Preparation 5			Preparation 6		Preparation 7		Preparation 8	
α	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ
0.1								
0.2	3510	2						
0.3	3290	3						
0.4	3110	4						
0.5	3000	5	3530	5			3370	5
0.6	2920	6	3280	6	2925	6	2900	6
0.7	2870	7	3050	7	2685	7	2685	7
0.8	2820	8	2890	8	2505	7	2490	8
0.9	2770	9	2670	9	2475	9	2470	9
1.0	2730	10	2555	10	2460	10	2450	10
1.1	2685	11	2515	11	2445	11	2440	11
1.2	2550	12	2485	12	2436	12	—	—
1.3	2510	13	2470	13	2430	13	—	—
1.4	2480	14	2455	14	—	—	—	—
1.5	2464	15	2446	15	—	—	—	—
$d=1$ cm			$d=1$ cm		$d=1$ cm		$d=1$ cm	

The extinction curves are depicted in fig. 2. It will be seen that all the studied acetyl celluloses show continuous absorption. It is at present impossible to explain the cause of the difference in the

extinctions. It is not improbable that the differences may be caused by an admixture of small quantities of impurities which remained in the preparations, although they were purified in the same manner viz. by sedimentations from chloroform by ethanol.

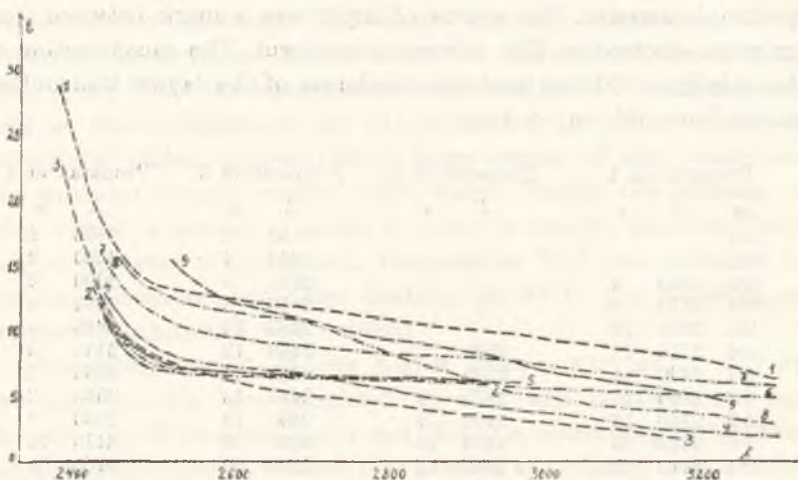


Fig. 2.

For comparison a three acetyl cellulose prepared by Ost's method from cotton cellulose was examined as to its absorption of ultra violet rays and the results were similar to those obtained for an acetyl derivative of flax cellulose prepared by the same method. Conc. 0.1 m, $d = 1$ cm:

α	λ	ϵ	α	λ	ϵ
0.0	3720		0.8	2477	8
0.1	3422	1	0.9	2462	9
0.2	3064	2	1.0	2452	10
0.3	2870	3	1.1	2447	11
0.4	2688	4	1.2	2437	12
0.5	2565	5	1.3	2428	13
0.6	2512	6	1.4	2423	14
0.7	2492	7			

The flax cellulose derivative absorbs somewhat stronger than the cotton cellulose product.

Methyl cellulose. One part of flax cellulose was treated with two parts of NaOH of 30%. The mixture was then treated with acetone taking such a quantity that the liquid was covered with a layer of 2 cm of this liquid. The whole was next heated

to 40–50°, and while stirring vigorously for one hour 4 parts of methyl sulphate and 2 parts of NaOH (30% solution) were gradually added. The mixture was stirred for another half hour and finally heated to 90° C. Next the alkali was neutralized by adding acetic acid and the liquid filtered through a heated filter. The product was washed with water, dried and extracted three times with acetone. It was necessary to repeat the above procedure 8 times in order to get a three methyl product. The progress of methylation was controlled by methoxyl determinations. The final product contained 43.3% and the $[\alpha]_D^{20} = -15.97^\circ$ and possessed properties quite similar to those of methyl cellulose from cotton. The absorption spectrum does not show selectivity (curve 9).

Viscosity of the acetyl products. This property was studied by means of the Ostwald-Auerbach viscosimeter, which was calibrated by means of glycerol spec. grav. 1.243 at the temp. 20° C. The constant K was 10.950.

Product 1. Solvent: chloroform, conc. 5%. Catalyser: 18.16% H_2SO_4

z	l	A_{10}	\bar{A}_{10}	η_{rel}
0''	135.3			
10''	102.8	32.5	29.65	3.5
20''	76.0	26.8	24.65	3.1
30''	53.5	22.5	20.35	2.6
40''	35.3	18.2	15.40	2.3
50''	22.7	12.6	11.10	2.0
60''	13.1	9.6	7.85	1.7
70''	7.0	6.1	4.90	1.4
80''	3.3	3.5	—	—

Another experiment gave quite similar results.

Product 2. Again a chloroformic solution containing 5% was examined. In order to save space we will quote only a few data permitting however of a comparison with the data observed for product 1.

t	l	η_{rel}
10''	47.5	
50''	12.9	3.4
90''	2.5	2.2

Product 3. Conc. of the chloroformic solution 5%

t	l	η_{rel}
10''	84.5	4.0
50''	27.9	2.9
90''	7.4	2.6

Product 4. Conc. 5% of the chloroformic solution

<i>t</i>	<i>l</i>	η_{rel}
10''	86.5	5.7
50''	31.4	3.5
90''	8.9	2.9

Product 5. Conc. 5% chloroformic solution

<i>t</i>	<i>l</i>	η_{rel}
10''	91.0	
50''	43.7	5.1
90''	20.1	4.9

Product 6. Conc. 5% in chloroform

<i>t</i>	<i>l</i>	η_{rel}
130.8	130.8	17.9
50''	103.3	16.7
90''	81.7	16.8

Product 7 (Barnets, long duration). Conc. 5%

<i>t</i>	<i>l</i>	η_{rel}
10''	94.5	8.0
50''	56.1	7.8
90''	52.9	6.6

Product 8 (Barnets, short duration). Conc. 5%

<i>t</i>	<i>l</i>	η_{rel}
10''	116.1	17.1
50''	92.6	17.0
90''	73.3	17.0

The above figures demonstrate clearly the fact that energetic acetylation produces products which show smaller relative viscosities than preparations obtained under milder conditions. The largest viscosity is shown by acetyl cellulose obtained by Ost's method, when the acetylation lasted 25 days, and is closely followed by Barnett's product, obtained by the shorter procedure. These two products no doubt represent derivatives of cellulose in which it retained a composition nearest to the composition in the native state.

It is noteworthy to state that the viscosity of the methyl cellulose described above shows a considerably higher viscosity. We found:

<i>t</i>	<i>l</i>	η_{rel}
10''	60.2	48.2
50''	55.4	46.2
90''	50.9	48.5

It was desirable to compare the acetyl products of flax cellulose with those of cotton cellulose. The acetyl celluloses from cotton cellulose were obtained exactly in the same manner and the viscosities determined by the same method. No great differences were to be noted and similar as in the first series no so-called structural viscosity was observed.

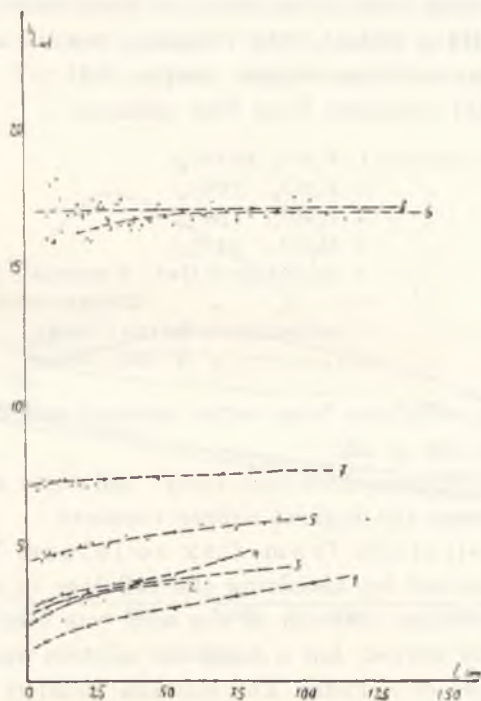


Fig. 3.

The optical activities and the absorptions of ultraviolet light of these acetyl derivatives were also quite similar to those shown by the flax cellulose derivatives.

The copper numbers. The amount of copper, expressed in grams per 100 g of a reducing substance, is frequently used for characterizing cellulose itself and derivatives. It was shown that the viscosities of acetyl derivatives vary considerably according to the mode of their preparation and it was to be expected that there will be also differences in the copper numbers.

The copper number was determined using Hägglund's method. For this, 1 g of the substance was introduced into a boiling mixture of equal parts of the reagents I and II of Bertrand, taking in each case 20 ccm. The liquid is kept at the boiling point without stirring for 3—5 minutes. The hot liquid is allowed to settle, the sediment filtered off, washed with hot water and treated with a solution of ferro sulphate and then titrated with 0.1 n KMnO_4 . The following results were obtained:

Purified flax cellulose, copper number 0.4.

Three acetyl celluloses from flax cellulose:

Acetyl cellulose 1	(H_2SO_4 , 18.16%)	10.9
" "	2 (H_2SO_4 , 9.08%)	13.2
" "	3 (H_2SO_4 , 4.54%)	8.5
" "	4 (H_2SO_4 , 0.18%)	6.2
" "	5 (according to Ost, 3 months)	7.1
" "	6 (" " " 25 days) almost	0
" "	7 (according to Barnet long)	11.8
" "	8 (" " " 2 short) almost	0

The acetyl celluloses from cotton reduced either considerably less or almost not at all.

The above figures show that acetyl celluloses showing small viscosities possess the highest copper numbers.

Hydrocellulose from flax cellulose. The hydrocellulose was obtained by dissolving the cellulose in 42% HCl . To 10 g of the cellulose 100 ccm of the acid was used. The mixture was continually stirred, but a complete solution was not attained before the lapse of 3 hours. The colloidal solution obtained possessed a slightly yellow colour. By pouring it into water a light precipitate was obtained which was collected on a filter, well washed with water, then with alcohol and ether. After drying over CaCl_2 a white mass was obtained which easily gave a white powder which almost completely dissolved in 2 n NaOH , yielding an opalescent liquor. It was impossible to remove the opaqueness by centrifugal power, and the optical investigation of the liquid was carried out in this state. The approximate concentration of the solution studied is evident from the following figures. 1.6208 g of the substance was dissolved in 100 ccm 2 n NaOH and examined spectrographically first immediately after dissolution and later after 3, 7, 15, 22, 30, 48 and 72 hours.

From fig. 4 it will be seen that the hydrocellulose does not show any marked changes under the influence of NaOH during the first 30 hours of action, but after 48 hours a distinct selective absorption is shown, which after 72 hours becomes very prominent. A strong band at about 2760 Å characterizes the change of the hydrocellulose under the action of NaOH. It was also interesting to investigate whether during the action of NaOH on hydrocellulose substances were formed which were soluble in slightly acid solutions. For this purpose, alkaline solutions of various ages

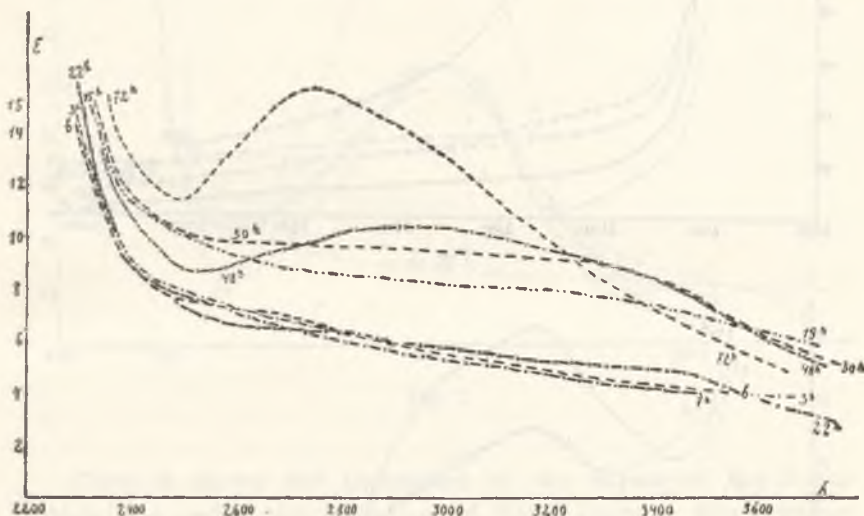


Fig. 4.

were acidulated slightly with HCl, the precipitate filtered off and the filtrate brought in all cases to the same volume and examined spectrographically. Fig. 5 shows that no selective absorption is caused, one observes however an increase of the absorption of longer wave lengths by filtrates of solutions which were longer under the influence of the alkali.

The above experiments demonstrate the susceptibility of hydrocellulose towards alkalis in common with many other carbohydrates studied in this laboratory. This fact is still more prominent in the light of the following experiments. The original hydrocellulose was dissolved in 2 n NaOH, filtered, acidulated with HCl and the precipitate once more dissolved in 2 n NaOH

again precipitated by the acid, washed with water, alcohol, ether, dried to constant weight and an approx. 0.1 mol solution in 2 n NaOH examined spectrographically. Fig. 6 shows the results obtained.

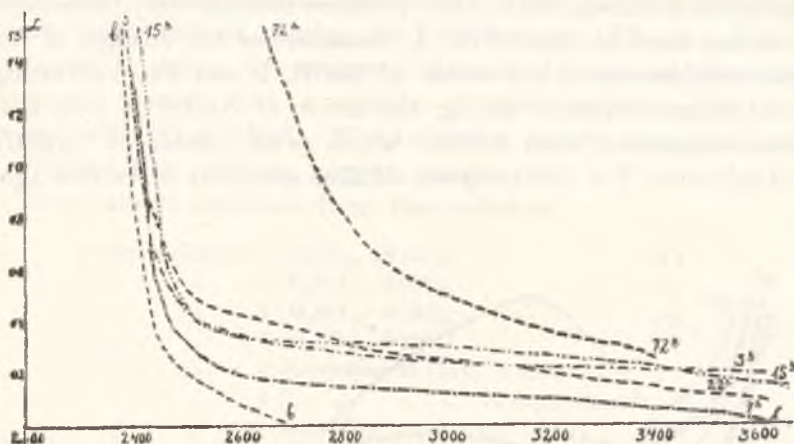


Fig. 5.

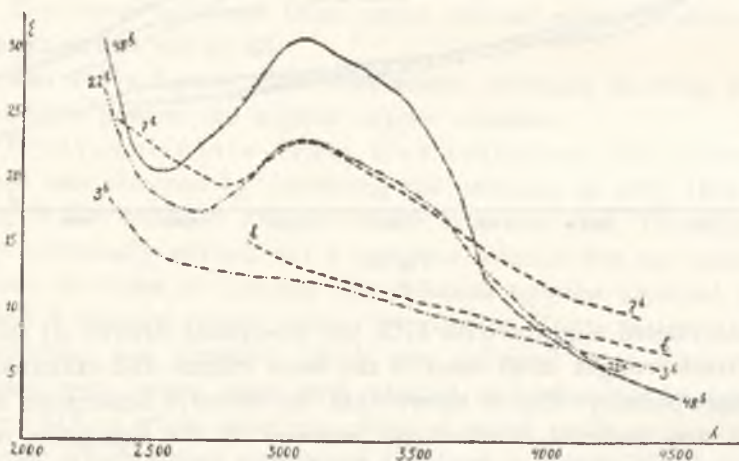


Fig. 6.

Curve *b* shows the absorption of the substance immediately after dissolution, a distinct band appears already after 7 hours of action of the alkali, which gradually increases reaching after 48 h the extinction above 30. The changes of hydrocellulose in this preparation are demonstrated also by the study of the filtrates obtained by acidulating the alkaline solution in the various stages

of the alkali action. On the whole the absorption is much stronger than in the filtrates of the former preparation and selective absorption makes itself prominent. Fig. 7 shows these facts clearly. In order to get the curves one has to decrease the concentration in some cases hundredfold.

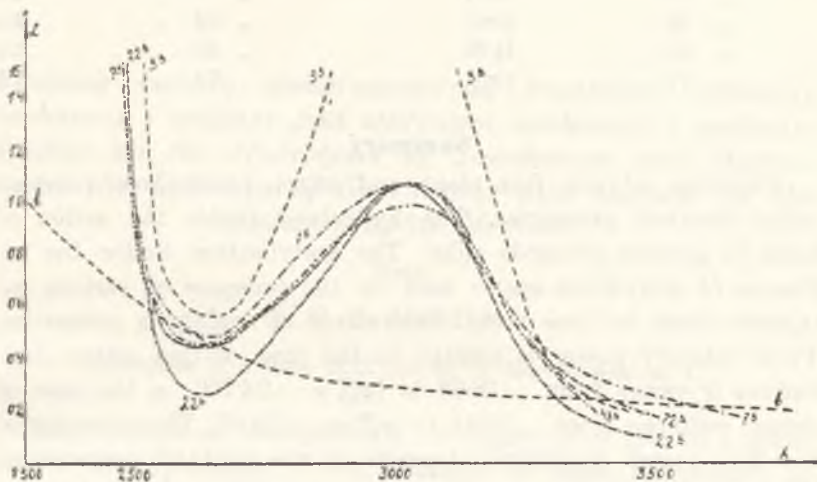


Fig. 7.

Curve *b* shows the absorption of the filtrate of the liquor which was under the influence of NaOH only a few minutes. Curve 3 h the absorption of the filtrate after 3 hours, 7 h after seven hours, 22 h after 22 hours, 48 h after 48 hours and finally 72 h after 72 hours. All the curves with the exception of the first show a distinct band with the maximum at about 3000 Å. The persistence of the band of course increases with the time, a fact not clearly shown by the figure as the concentrations of the solutions studied varied, viz. became smaller with the increase of time.

The copper numbers of hydrocelluloses were estimated by Hagglund's method, but the results were not satisfactory. The produced cuprous oxide was intermixed with a slimy substance which evidently influenced the titrations. However the copper number is rather high and reaches 26, the copper number of the filtrate reaches 6.3.

More precise were the iodine numbers, which gradually increase with the time as shown by the following figures:

		Preparation 1	
Freshly prepared solution	7.52	Filtrate (Precip. by HCl)	2.5
after 3 hours	7.83	after 3 hours	2.9
" 7 "	9.71	" 7 "	3.1
" 22 "	10.10	" 22 "	4.4
" 48 "	11.90	" 48 "	5.6
" 72 "	10.02	" 72 "	7.5

Summary

Cellulose of the flax plant and cotton plant show quite similar chemical properties. The hydrolysis under the action of acids to glucose proceeds alike. The acetylation under the influence of anhydrous acetic acid in the presence of various catalysers leads to three acetyl derivatives of analogous properties. Their rotatory power is similar, in the case of flax cotton derivatives it varies from -18.68 to $[\alpha]_D^{20} = -24.75^{\circ}$, in the case of cotton cellulose from -19.84 to $[\alpha]_D^{20} = -22.04^{\circ}$. The viscosity of the three-acetyl derivatives depends on the mode of preparation, the highest viscosities are shown in preparations obtained using Ost's and Barnett's methods. The copper number of the acetyl derivatives varies considerably and those preparations which show the smallest viscosities are characterized by the highest copper numbers. The absorption of ultra violet rays is continuous and the transparency is not a function of viscosity. Also in this respect the celluloses of the two plants do not show any difference. Under the action of conc. acids flax cellulose is converted into a hydrocellulose, which behaves quite similarly to hydrocellulose obtained from cotton cellulose. Freshly prepared solutions in NaOH of these products do not show selective absorption of short light waves but prolonged action of hydroxyl ions cause the formation of decomposition products which absorb selectively.

Badania metodą spektrograficzną przebiegu hydrolizy sacharozy i maltozy pod wpływem sacharazy i maltazy. Studies on the Hydrolysis of Saccharose and Maltose under the Influence of Saccharase and Maltase by the Spectrographic Method.

Note

de M. B. SKARŻYŃSKI,

présentée le 8 Mars 1937, par M. I. Marchlewski m. t.

Experiments on the spectrum of sugars have played a great role in the explanation of the structure of these compounds. In general, no sugars so examined in the ultraviolet spectrum show any selective absorption¹⁾, which fact is in agreement with opinions ascribing to sugars a ring formation, which excludes the presence of the selectively absorbing aldehyd group. The one exception is laevulose, whose purest preparations obtained up till now show selective absorption with the maximum at 2800 Å²⁾. In order to exclude the possibility of the origin of this selective absorption from impurities found in the preparations of laevulose examined, Kwieciński and Marchlewski³⁾ examined the spectrum in the ultraviolet of the products of the hydrolysis of saccharose with acids. It was then observed that as free laevulose is formed, an absorbing band appears which, however, should be ascribed

¹⁾ Marchlewski and Kwiecinski, Bull. Ac. Pol. des Sc. A. **1926**, 255, **1927**, 379, **1928**, 272; M. and Meyer, Bull. Ac. Pol. des Sc. A. **1929**, 111; M. and Urbańczyk, Bioch. Z., **262**, 248, **1933**; M. and Gabrjelski, Bull. Ac. Pol. des Sc. A. **1933**, 87, Bioch. Z. **250**, 385, **1932**, **261**, 393, **1933**; Henri, H. S. Zeitschr. f. physiol. Ch. **174**, 295, **1928**.

²⁾ Kwieciński and Marchlewski, Bull. Ac. Pol. des Sc. A. **1927**, 379.

³⁾ Kwieciński and Marchlewski, Bull. Ac. Pol. des Sc. A. **1928**, 257.

to products being formed from laevulose under the influence of the increased concentration of hydrogen ions.

At the initiative of Prof. Marchlewski I conducted experiments on the spectrum of the products of the decomposition of saccharose by saccharase. It might have been supposed that in these conditions the laevulose arising from saccharose would not undergo any further transformations, and if pure laevulose does not absorb the light selectively, then the mixture of glucose and laevulose should show a continuous absorption, similarly as saccharose, the mother substance of this mixture.

The experiments based on these suppositions, however, showed that during the progress of the decomposition of saccharose, the continuous absorption of saccharose is changed gradually into selective absorption. An absorption band appears with a maximum between 2690 and 2740 Å. In comparison with the maximum of the absorption band of a solution of laevulose, the band observed during the hydrolysis of saccharose is shifted in the direction of the short waves. Furthermore the extinction of this band is constantly higher than the extinction which should correspond to the concentration of laevulose in a mixture of the products of the hydrolysis of saccharose. These differences, however, are not so significant that on the basis of them the possibility might be eliminated that the absorption band appearing in these conditions is the band of fructose.

The forming of any conclusions was however rendered illusory, due to the results of the examination of the ultraviolet spectrum during the course of the process of the enzymatic hydrolysis of maltose. During the progress of the decomposition of maltose by maltase, there appears in the spectrum of the products of decomposition an absorption band with maximum at 2600—2650 Å. Since the maltose used in the experiments shows a continuous absorption, and glucose likewise does not show a selective absorption, the change of the absorption spectrum during the decomposition of maltose should be explained by the appearance, during enzymatic hydrolysis, of some secondary products which absorb ultraviolet rays selectively. Both the mixture of glucose with active maltase and the mixture of maltose with inactivated maltase show no change of the ultraviolet spectrum, even after a longer period of time.

The enzymatic hydrolysis of maltose does not then proceed quantitatively, but in the course of this process certain secondary products arise, perhaps even in very minute quantities, which however absorb the ultraviolet rays selectively. Therefore, we may not assert, on the basis of spectrophotometrical experiments on the products of the enzymatic decomposition of saccharose, that the absorption band appearing in this case is the absorption band of laevulose. The problem of the spectrum of laevulose in the ultraviolet remains unsolved as yet.

Experimental Part

1. Experiments with saccharose

In my experiments I used commercial sugar, recrystallized fourfold from water, and ethanol. The m. p. of the pure product amounted to 158.8° , $[\alpha]_D = +65^{\circ}$. The aqueous solution of sugar showed in the ultraviolet a continuous absorption.

The enzyme preparation I used was „Invertase purum” of Schuchardt and the invertase preparation obtained from the Institute of Physiol. Chem. Univ. J. P.

I conducted the experiments in the following manner. I dissolved 42.75 g of saccharose in water saturated with chloroform in a 250 ccm flask, filling it to the mark with a corresponding amount of a freshly prepared water solution of invertase. During the whole period of hydrolysis the flask was at room temperature. An exception was to be noted in one series of measurements, for which a solution of saccharose with the addition of a small quantity of saccharase was used, kept in a thermostat at a temperature of 35° . The samples used for the photometrical experiments as well as the samples for the polarimetrical experiments were taken at the same time. For the measurements of the spectrum I used solutions taken directly from the flask where hydrolysis was taking place. For the estimation of the rotatory power I measured off with a pipette 25 ccm of the solution examined and poured it into a beaker containing 5 ccm $2/n$ Na_2CO_3 measured off for the purpose of evading mutarotation. After about 15'—30' the rotation in a 2 dm tube was determined. In these conditions a freshly prepared solution of saccharose showed $\alpha = +18.52^{\circ}$, a completely hydrolysed solution $\alpha = -6.62^{\circ}$.

The percentage of decomposed saccharose I calculated according to the formula:

$$p = \frac{R - d}{R - L}, \quad \text{where}$$

p = % of decomposed saccharose

R = maximal rotation to the right

L = maximal rotations to the left

d = rotation observed in a given case.

Experiments with Maltose

The maltose of Schuchardt was five times recrystallized from water and ethanol. $[\alpha]_D$ of this preparation was $+136.2^\circ$. The aqueous solution of purified maltose showed in the ultraviolet continuous absorption.

Preparations of maltose I obtained according to the method given by Willstätter and Bamann ¹⁾. Fresh beer yeast ²⁾ treated with a small quantity of acetic acid ethyl ester was autolyzed and from the mixture of the products of autolysis, maltose was absorbed on $\text{Al}(\text{OH})_3$, prepared according to Willstätter. To the experiments in series I—III, I used a suspension of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with the absorbed enzyme. In the experiments of the series IV and V, I made use of a preparation of maltose of a higher degree of purity. Aluminium hydroxide, containing the absorbed maltase I washed with $m/15$ solution of KH_2PO_4 and a phosphate buffer $\text{pH}=6.8$. The buffer solution containing the maltose freed from $\text{Al}(\text{OH})_3$ I used as an enzyme preparation, after first eliminating the phosphates with the help of dialysis. The spectrophotometrical measurements showed that preparations of maltase in those concentrations as were used in the various series of experiments do not absorb ultraviolet rays. To each series of experiments I used preparations of maltase which had been freshly prepared.

Each series of measurements was prepared as follows: 18 g of maltose I dissolved in water saturated with chloroform with

¹⁾ H. S. Zeitschr. f. physiol. Ch. **151**. 242, 1926.

²⁾ The yeast I obtained in the brewery „Okocim”, thanks to the kindness of Mr. S. Straszyński, to whom my thanks are due.

an addition of the maltase preparations in a 100 ccm flask. The hydrolysis of maltose in series I—IV was conducted at room temperature, the hydrolysis in the experiments of series V at a temperature of 37°. Each spectrophotometrical measurement was accompanied by the estimation of the rotation of polarized rays, conducted in the same manner as in the experiments with saccharose. In these conditions the freshly prepared solution of maltose showed $\alpha = +38.8^\circ$.

The spectrophotometrical measurements were made with the help of the „Spekker” apparatus of Hilger.

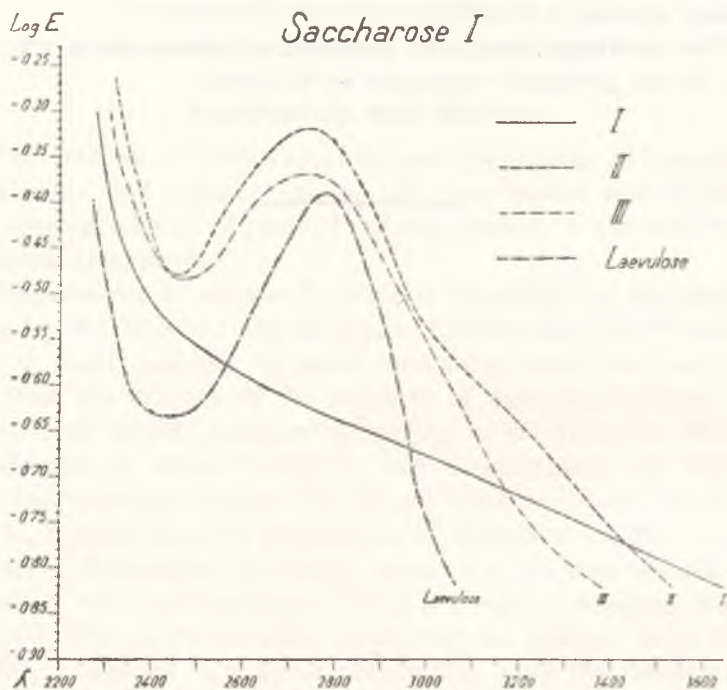


TABLE I. Absorption spectrum of saccharose + saccharase.

- I. The solution freshly prepared. $\alpha = +18.53^\circ$.
 II. " " after 24 h. $\alpha = -3.61^\circ$, 88% of saccharose hydrolyzed
 III. " " " 49 h. $\alpha = -6.15^\circ$, 98.4% " " "

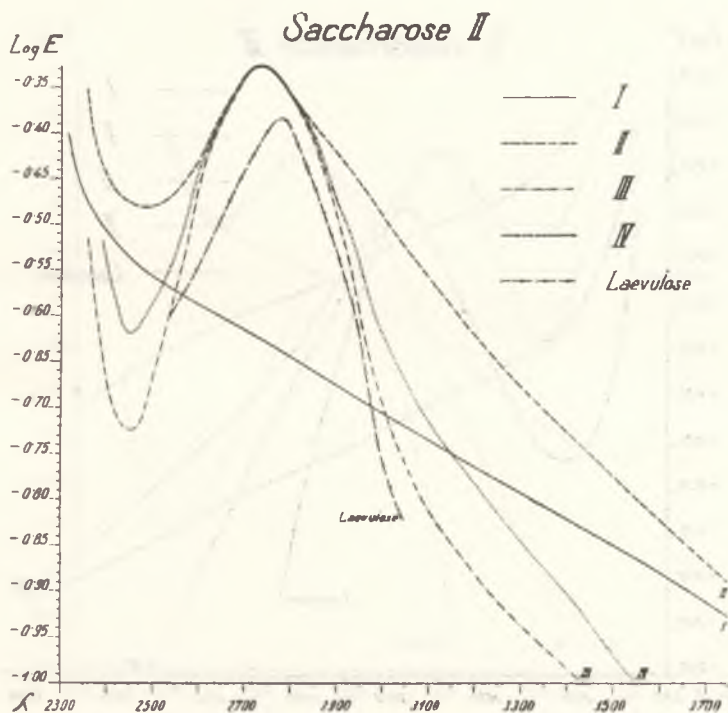
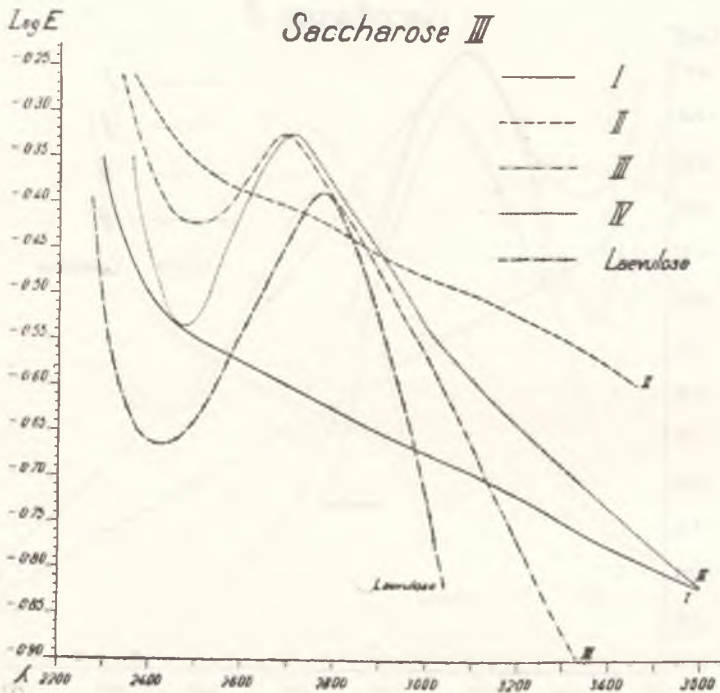


TABLE II. Absorption spectrum of saccharose + saccharase.

I.	The solution freshly prepared.	$\alpha = +18.52^{\circ}$		
II.	" "	after 16 h. $\alpha = -2.38^{\circ}$,	83%	of saccharose hydrolyzed
III.	" "	28 h. $\alpha = -5.21^{\circ}$,	94.4%	" "
IV.	" "	42 h. $\alpha = -5.92^{\circ}$,	97%	" "



I.	The solution freshly prepared.	$\alpha = +18.52^\circ$			
II.	" "	after 6 h. 30'	$\alpha = +10.72^\circ$, 30.7% of saccharose hydrolyzed		
III.	" "	" 33 h. 30'	$\alpha = -4.85^\circ$, 93% "	"	"
IV.	" "	" 71 h.	$\alpha = -6.08^\circ$, 98% "	"	"
V.	" "	" 96 h.	$\alpha = -6.23^\circ$, 99.2% "	"	"

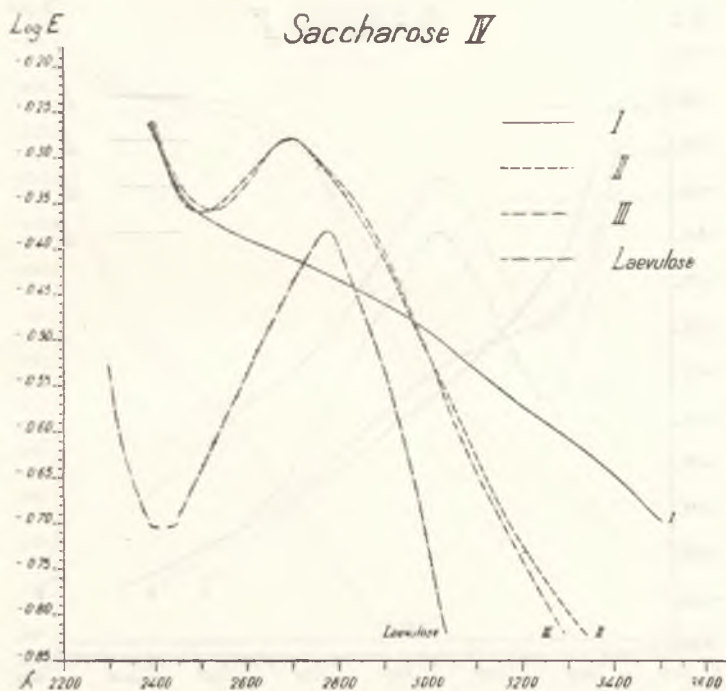


TABLE IV. Absorption of saccharose + saccharase.

- I. The solution freshly prepared. $\alpha = +18.52^\circ$
 II. " " after 5 h. $\alpha = -5.08^\circ$, 94.9% of saccharose hydrolyzed
 III. " " " 35 h. $\alpha = -6.62^\circ$

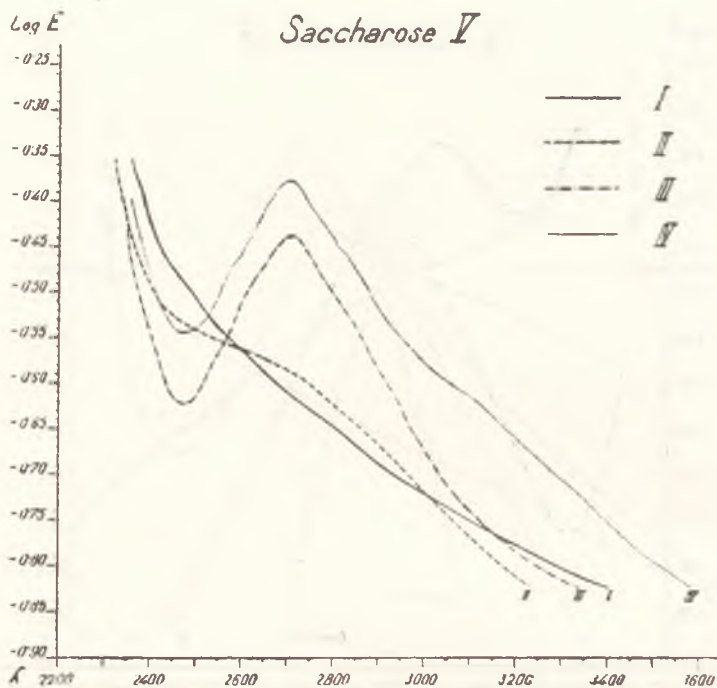


TABLE V. Absorption of saccharose + saccharase.

I.	The solution freshly prepared.	$\alpha = +18.53^{\circ}$
II.	" "	after 2 h. 30' $\alpha = +12.50^{\circ}$, 24% of saccharose hydrolyzed
III.	" "	" 12 h. $\alpha = -2.50^{\circ}$, 83.6% " " "
IV.	" "	" 19 h. $\alpha = -5.25^{\circ}$, 96% " " "

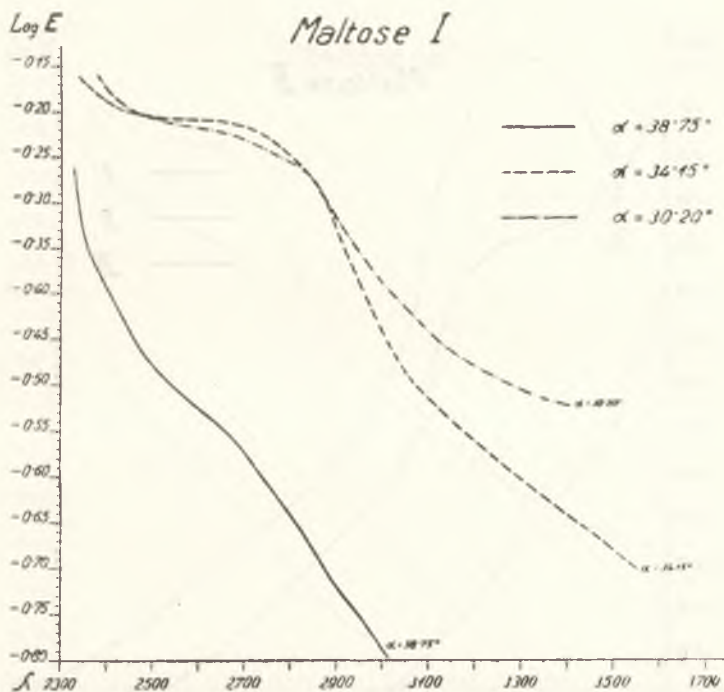


TABLE VI. Absorption spectrum of maltose + maltase.

- I. The solution freshly prepared. $\alpha = +38.75^\circ$
 II. " " after 5 h. $\alpha = +34.15^\circ$, 24.3% of maltose hydrolyzed
 III. " " " 12 h. $\alpha = +30.20^\circ$, 36.8% " " "

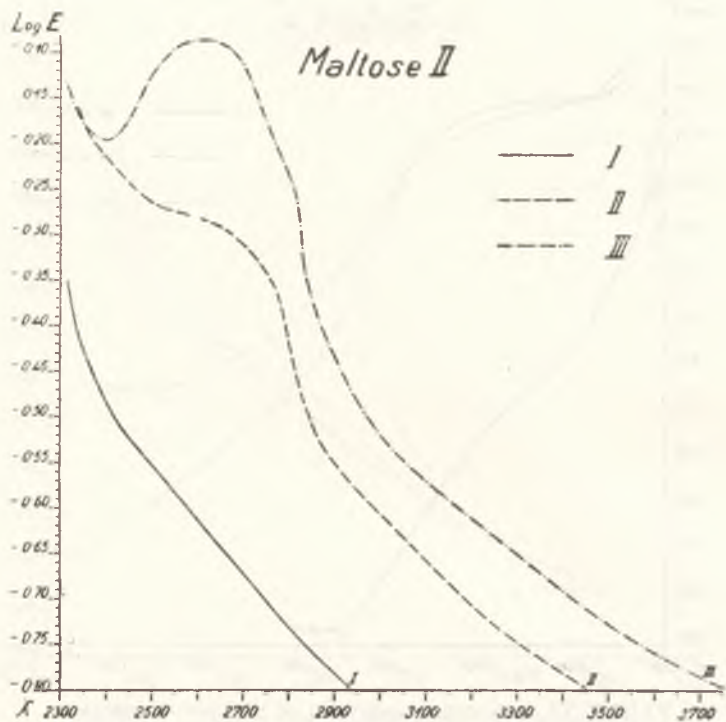


TABLE VII. Absorption spectrum of maltose + maltase.

- I. The solution freshly prepared. $\alpha = +38.70^\circ$
 II. " " after 12 h. $\alpha = +31.15^\circ$, 32.7% of maltose hydrolyzed
 III. " " " 34 h. $\alpha = +24.5^\circ$, 60.3% " " "

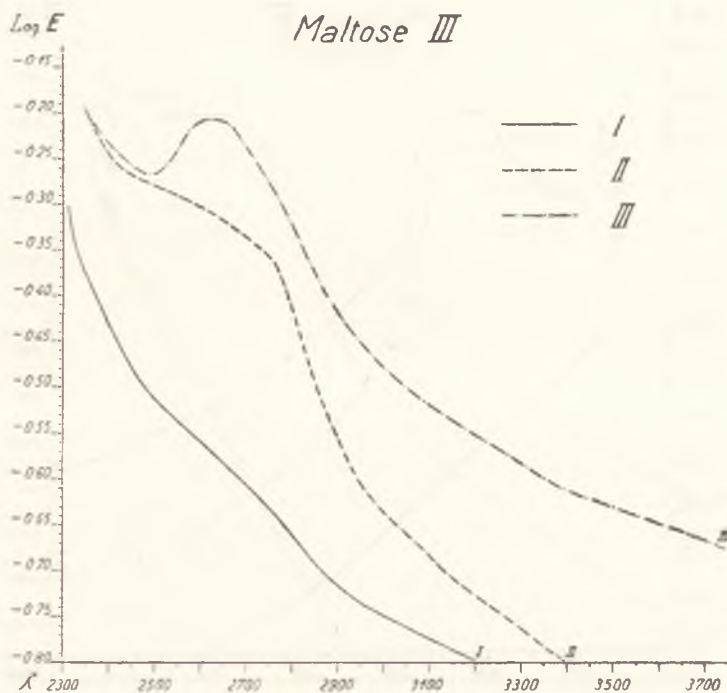


TABLE VIII. Absorption spectrum of maltose + maltase.

- I. The solution freshly prepared. $\alpha = +38.80^\circ$
 II. " " after 6 h. $\alpha = +32.05^\circ$, 29% of maltose hydrolyzed
 III. " " " 24 h. $\alpha = +26.45^\circ$, 52.3% " " "

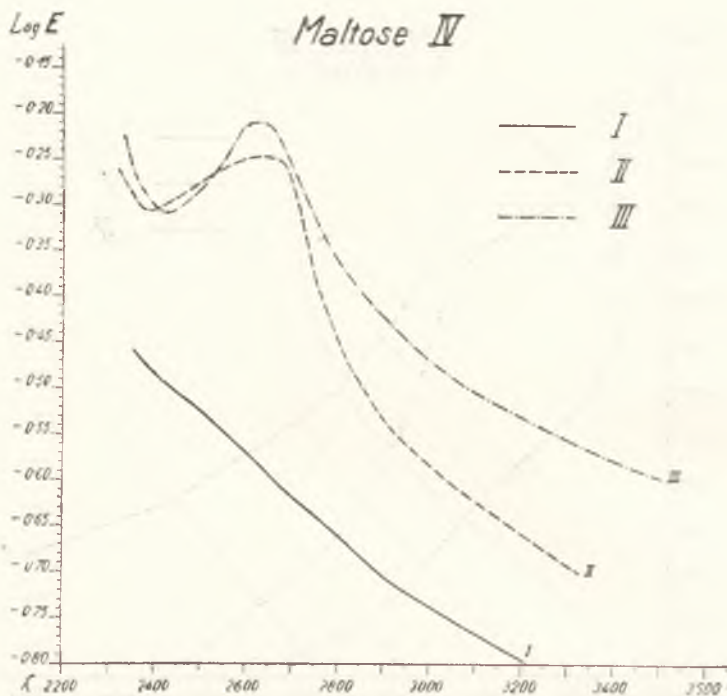


TABLE IX. Absorption spectrum of maltose + maltase.

- I. The solution freshly prepared. $\alpha = +38.75^\circ$
 II. " " after 24 h. $\alpha = +27.25^\circ$, 50% of maltose hydrolyzed
 III. " " " 48 h. $\alpha = +22.85^\circ$, 67% " " "

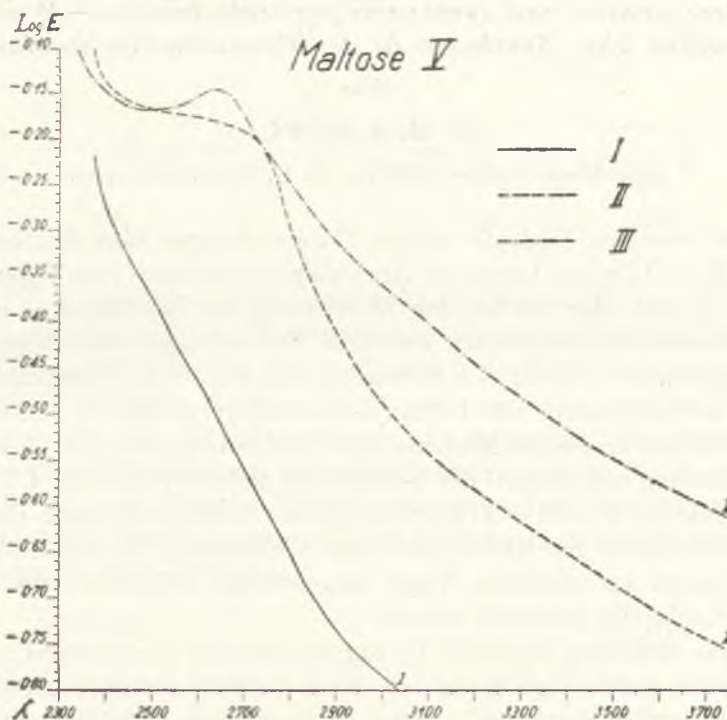


TABLE X. Absorption spectrum of maltose + maltase.

- I. The solution freshly prepared. $\alpha = +37.68^\circ$
 II. " " after 4 h. $\alpha = +29.00^\circ$, 41.5% of maltose hydrolyzed
 III. " " 12 h. $\alpha = +24.05^\circ$, 62.2% " "

Dalsze studia nad synteziami pyrazolochinolin. — Weitere Studien über Synthesen in der Pyrazolochinolinreihe.

Note

de M. A. KOCWA,

présentée le 8 Mars 1936, par M. K. Dziewoński m. t.

Im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen über Synthesen von Schiff'schen Basen der Aryl-alkyl-pyrazolone (vom Typus -3 und -5) und über die bei der Einwirkung von Isocyansäure- bzw. Isothiocyansäure-arylestern auf diese Verbindungen stattfindenden Ringschlüsse ¹⁾, konnte ich feststellen, daß man beim Verschmelzen von α -Naphthylamin mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5) nach der a. o. O. beschriebenen Methode eine Verbindung von der Zusammensetzung und Formel des α -Naphthils dieses Pyrazolons (I, farblose Nadeln, F. 146—147°) erhält. Dieses Reaktionsprodukt liefert beim Erhitzen mit Methyljodid eine Verbindung, die sich als mit dem schon auf anderem Wege dargestellten α -Naphthil des Antipyrins ²⁾ (III) identisch erwies.

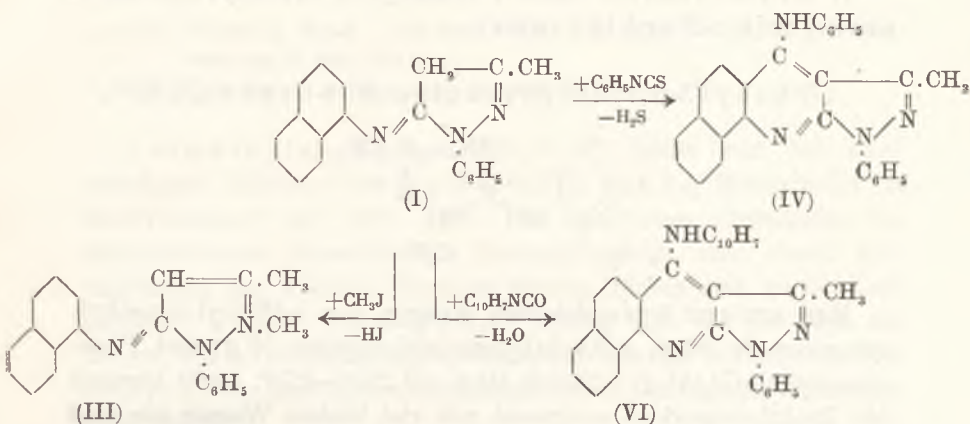
Das erwähnte Naphthil (I) reagiert nun mit Thiocarbanil (oder Carbanil) auf analoge Weise wie das β -Naphthil des Acetophenons mit Phenylisothiocyanat ³⁾, unter Bildung eines Chinolinderivates (Pyrazolo- α -naphthochinolinderivates). Das Reaktionsprodukt erwies sich als das 4-Anilino-2,3-[1'-phenyl-3'-methylpyrazolo-(5',4')]-7,8-benzochinolin (IV), gelbe Nadeln, F. 198°). Bei der Kondensation des gleichen Naphthils (I) mit α -Naphthylisocyanat erhielt ich als Produkt einer analogen Cyclisation das 4-(α -Naphthylamino)-2,3-[1'-phenyl-3'-methylpyrazolo-(5',4')]-7,8-benzochinolin (VI, gelbe Nadeln, F. 225°).

¹⁾ Dieses Bulletin 1936, 382—389, 390—402.

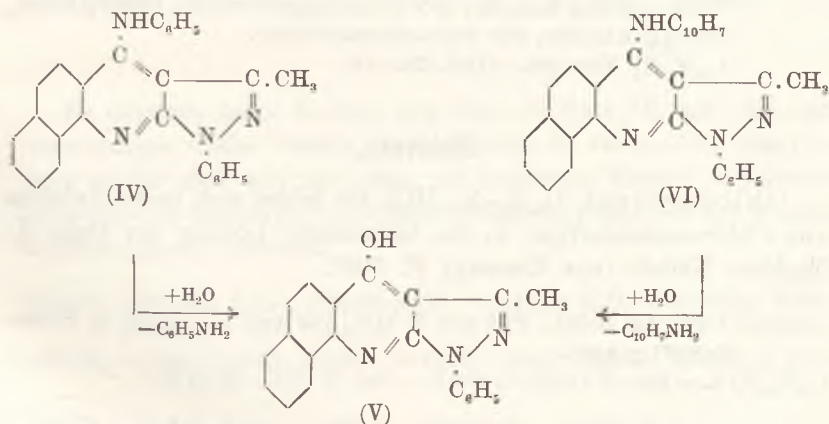
²⁾ A. Michaelis und A. Hepner, Ann. d. Chemie 339, 183, 184 (1905).

³⁾ K. Dziewoński und J. Moszew, Roczniki Chemii 14, 1124, 1130 (1934).

Den Verlauf der beschriebenen Reaktionen kann man schematisch etwa folgendermaßen darstellen:



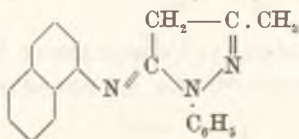
Die Konstitution dieser beiden Verbindungen (IV und VI) ließ sich auf Grund ihrer Überführung in die entsprechenden, den in meinen obenerwähnten Abhandlungen ¹⁾ beschriebenen analogen Derivate aufklären. Beide Verbindungen scheinen schwächere Basen zu sein als ihre Muttersubstanzen, die entsprechenden Pyrazolochinoline. Beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge (u. Druck) gehen sie in ein und dasselbe Hydrolyseprodukt, das 4-Oxy-2,3-[1'-phenyl-3'-methylpyrazolo-(5', 4')]-7, 8-benzochinolin (V, farblose Nadeln, F. 281—282°) über:



¹⁾ a. o. O.

Versuchsteil.

I) Kondensation des 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5) mit α -Naphthylamin.

1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)- α -naphthil (I)

Man erwärmt äquimolekulare Mengen von 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5) (50 g), α -Naphthylaminchlorhydrat (52 g) und Phosphoroxychlorid (44 g) 1 Stunde lang auf 260° — 270° , kocht hernach das Reaktionsprodukt einigemal mit viel heißem Wasser aus und reinigt durch Kristallisation aus Alkohol. Farblose, flache Nadeln, F. 146° — 147° , leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Alkalien; mit Mineralsäuren bildet die Substanz Salze.

Analyse: 0.02362 g Subst., 0.06937 g CO_2 , 0.01198 g H_2O ; 0.02207 g Subst., 0.06499 g CO_2 , 0.01113 g H_2O ; — 0.02040 g Subst., 2.51 ccm N (17° , 741 mm); 0.02180 g Subst., 2.73 ccm N (15° , 725 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$. — Ber. C 80.23; H 5.73; N 14.05. — Gef. C 80.10, 80.31; H 5.67, 5.64; N 14.12, 14.16.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast (in Kampfer, $K = 400$): 0.0059 g Subst., 0.0646 g Kampfer, 12.5° Schmelzpunkterniedr.; 0.0056 g Subst., 0.0833 g Kampfer, 8.5° Schmelzpunkterniedr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$: Ber. 299. — Gef. 292, 316.

Derivate.

Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$. Es bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die benzolische Lösung der Base (I). Farblose Nadeln (aus Eisessig), F. 206° .

Analyse: 0.02670 g Subst., 2.96 ccm N (19° , 743 mm); — 0.15037 g Subst., 0.06491 g AgCl .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$. — Ber. N 12.52; Cl 10.57. — Gef. N 12.67; Cl 10.68.

Pikrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, entsteht beim Kochen eines Gemisches von alkoholischen, heiß gesättigten Lösungen

von äquimolekularen Mengen Pikrinsäure und Naphthil (I). Grünlichgelbe, lange Blättchen (aus Alkohol), F. 184°.

Analyse: 0·02160 g Subst., 2·98 ccm N (15°, 738 mm); — 0·02750 g Subst., 3·90 ccm N (20°, 743 mm).

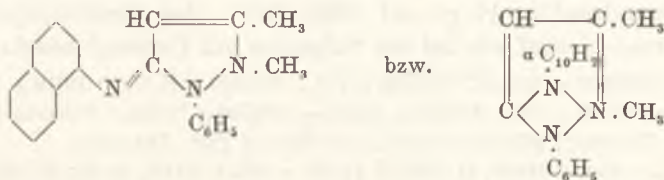
$C_{20}H_{20}O_7N_6$. — Ber. N 15·91. — Gef. N 15·88, 16·15.

Jodmethylat, $C_{20}H_{17}N_3 \cdot CH_3J$ (II), bildet sich bei achtstündigem Erhitzen von 5 g Naphthil (I) mit 3 g Methyljodid (in Methylalkohol) auf 100°—110°. Das nach dem Abdampfen des Methylalkohols hinterbliebene Produkt reinigt man durch Kristallisation aus Alkohol. Farblose Säulen (färben sich an der Luft gelblich), F. 220°. Dieses Produkt erwies sich als mit dem auf andere Weise ¹⁾ erhaltenen Jodwasserstoffsaltz des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-2,5- α -naphthyliminopyrazols (= 2,5- α -naphthyliminopyrins) identisch.

Analyse: 0·02280 g Subst., 2·01 ccm N (20°, 735 mm); — 0·16520 g Subst., 0·08860 g AgJ.

$C_{21}H_{20}N_3J$. — Ber. N 9·53; J 28·78. — Gef. N 9·93; J 28·99.

Antipyrin- α -naphthil (III)



Es entsteht beim Kochen des Jodmethylats (II) mit 15%iger Natronlauge. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), F. 161—162°. Das Produkt erwies sich als mit dem auf anderem Wege ¹⁾ erhaltenen 1-Phenyl-2,3-dimethyl-2,5- α -naphthyliminopyrazol (= 2,5- α -naphthyliminopyrin) identisch.

Analyse: 0·02172 g Subst., 0·06400 g CO_2 , 0·01142 g H_2O ; — 0·02620 g Subst., 3·15 ccm N (19°, 744 mm).

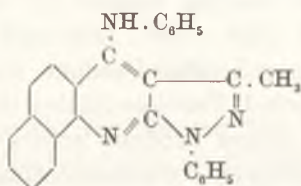
$C_{21}H_{19}N_3$. — Ber. C 80·47; H 6·11; N 13·42. — Gef. C 80·36; H 5·88; N 13·76.

¹⁾ A. Michaelis und A. Hepner, a. o. O.

II) Kondensationen des 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)- α -naphthils mit Carbanil, Thiocarbanil und Carbo- α -naphthil.

A) Kondensation des 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)- α -naphthils (I) mit Carbanil oder Thiocarbanil.

4-Anilino-2,3-[1'-phenyl-3'-methylpyrazolo-(5',4')]-
7,8-benzochinolin (IV)



Ein äquimolekulares Gemenge von Naphthil (I) (10 g) und Phenylisocyanat (4 g) erhitzt man 10 Minuten lang auf 270° und gießt hierauf die geschmolzene Reaktionsmasse in etwa 50 ccm Alkohol ein. Das ausgeschiedene Produkt wird hernach durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Gelbe Nadeln, F. 198°, löslich in Aceton und Benzol, schwerer in Eisessig.

Das gleiche Produkt entsteht bei halbstündigem Erhitzen eines Gemisches von äquimolekularen Mengen von Naphthil (I) (10 g) und Phenylsenföl (4.5 g) auf 230—235°. Das Reaktionsprodukt reinigt man hierauf wie bei der Schmelze mit Carbanil beschrieben.

Analyse: 0.02232 g Subst., 0.06630 g CO₂, 0.01050 g H₂O; 0.02019 g Subst., 0.06002 g CO₂, 0.00947 g H₂O; — 0.02700 g Subst., 3.35 ccm N (21°, 741 mm); 0.02650 g Subst., 3.29 ccm N (21°, 740 mm).

C₂₇H₂₀N₄. — Ber. C 80.96; H 5.04; N 14.00. — Gef. C 81.01, 81.08; H 5.26, 5.25; N 14.05, 14.04.

Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol, K = 50): 0.0545 Subst., 20.50 g Benzol, 0.035° Gefrierpunkterniedr.; nach Rast (im Kampfer K=400): 0.0058 g Subst., 0.0550 g Kampfer, 10.5° Schmelzpunkterniedr.

C₂₇H₂₀N₄: Ber. 400. — Gef. 380, 402.

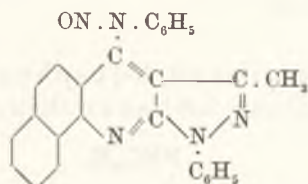
Derivate.

Chlorhydrat, C₂₇H₂₀N₄.HCl, entsteht beim Durchleiten von Chlorwasserstoffgas durch die benzolische Lösung der Base (IV). Es wird durch mehrmaliges Durchwaschen mit heißem Benzol gereinigt und bildet hernach gelbe Säulen, F. 205°.

Analyse: 0.02240 g Subst., 2.59 ccm N (24°, 734 mm); — 0.16134 g Subst. 0.05248 g AgCl.

C₂₇H₂₁N₄Cl. — Ber. N 12.83; Cl 8.12; — Gef. N 12.83; Cl 8.05.

4-Phenyl-nitrosamino-2,3-[1'-phenyl-3'-methylpyrazolo-(5',4')] -7,8-benzochinolin

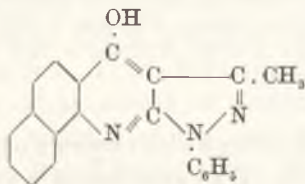


Die gekühlte Lösung von 1 g Base (IV) in 30 ccm Eisessig versetzt man mit 0.5 g in Wasser gelöstem Natriumnitrit und läßt das Gemisch 4 Stunden lang in der Kälte stehen. Das ausgeschiedene Produkt wird durch Kristallisation aus Eisessig gereinigt. Gelbe Säulen, F. 184°—185° (u. Zers.).

Analyse: 0.02190 g Subst., 0.06047 g CO₂, 0.00899 g H₂O; 0.2044 g Subst., 0.05661 g CO₂, 0.00840 g H₂O; — 0.02820 g Subst., 4.17 ccm N (23°, 737 mm).

C₂₇H₁₉ON₅. — Ber. C 75.49; H 4.46; N 16.32. — Gef. C 75.31, 75.53; H 4.59; 4.60; N 16.54.

4-Oxy-2,3-[1'-phenyl-3'-methylpyrazolo-(5',4')] -7,8-benzochinolin (V)



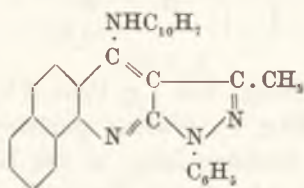
Ein Gemisch von 10 g Base (IV), 30 g Kalilauge und 30 ccm Alkohol erwärmt man 4 Stunden lang auf 200—220°, wobei die anfänglich unlösliche Base in Lösung geht. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird das Reaktionsprodukt ausgefällt und hernach aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, F. 281—282°, leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol. Alkalische und alkoholische Lösungen zeichnen sich durch violette Fluoreszenz aus.

Analyse: 0.02252 g Subst., 0.06381 g CO₂, 0.00951 g H₂O; 0.02249 g Subst., 0.06377 g CO₂, 0.00956 g H₂O; — 0.02310 g Subst., 2.67 ccm N (24°, 741 mm); 0.02200 g Subst., 2.54 ccm N (24°, 742 mm).

C₂₁H₁₅ON₃. — Ber. C 77.51; H 4.65; N 12.93. — Gef. C 77.28, 77.33; H 4.72, 4.75; N 12.95, 12.96.

B) Kondensation von 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)- α -naphthil (I) mit α -Naphthylisocyanat (Carbo- α -naphthil).

4-(α -Naphthylamino)-2,3-[1'-phenyl-3'-methylpyrazolo-(5',4')]-7,8-benzochinolin (VI)



Äquimolekulare Mengen von Naphthil (I) (10 g) und α -Naphthylisocyanat (5.7 g) werden 15 Minuten lang auf 230° erwärmt und das heiße Gemisch hierauf in eine kleine Menge Alkohol (etwa 50 ccm) eingegossen. Das ausgeschiedene Produkt reinigt man durch Kristallisation aus Alkohol. Gelbe Nadeln, F. 225°, schwer löslich in Aceton, Benzol, Toluol und Xylol, sehr schwer in Äther. Läßt sich aus Eisessig umkristallisieren.

Analyse: 0.02279 g Subst., 0.06877 g CO₂, 0.01028 g H₂O; 0.02229 g Subst., 0.06749 g CO₂, 0.00945 g H₂O; — 0.02290 g Subst., 2.52 ccm N (22°, 738 mm); 0.02600 g Subst., 2.87 ccm N (19°, 742 mm).

C₃₁H₂₂N₄. — Ber. C 82.62; H 4.92; N 12.45. — Gef. C 82.30, 82.58; H 5.05; 4.74; N 12.37, 12.60.

4-Oxy-2,3-[1'-phenyl-3'-methylpyrazolo-(5',4')]-7,8-benzochinolin (V). (Darstellung aus Base VI).

10 g Base (VI), 30 g Kalilauge und 30 ccm Alkohol erhitzt man 4 Stunden lang auf 200°—220° und reinigt hierauf das Reaktionsprodukt, wie schon oben beschrieben. Farblose Nadeln (aus Alkohol), F. 281—282°. Die Substanz erwies sich als mit dem oben beschriebenen Hydrolyseprodukt der Base (IV) identisch.

Kraków, Universitätsinstitut f. pharmazeutische Chemie.

*Miareczkowanie polarymetryczne hydroksy-kwasów. —
Polarimetric Titrations of Hydroxy-acids.*

Note

de M. F. GÓRSKI,

présentée le 5 Avril 1937, par M. L. Marchlewski m. t.

In a study on the assimilation of hydroxy-acids by various species of moulds, we used for estimating the optical isomers a new method whose principle was suggested to us by a paper by Kling (1922) on the estimation of tartaric acid.

Our method is based on the well-known fact that optically active hydroxy-acids form with certain salts or oxyds (molybdates, borates, etc. cf. Lowry 1935), complex compounds presenting strong specific rotations. Thus the specific rotation of malic acid in the presence of an excess of sodium molybdate attains about 750° , while the rotation of the acid itself does not exceed 2.1° (Patterson and Buchanan 1928). The corresponding data for tartaric acid are about 850° and 15° . Richardson and Gregory (1903) and Yoder (1911) made use of these high specific rotations and elaborated a method for the estimation of tartaric and malic acid in solutions containing ammonium molybdate. However, as the magnitude of the rotation is not strictly proportionate to the amount of the acid, the above authors had to use empiric tables in order to arrive at the concentration of the acid from the polarimetric readings. But it is evident that this method can not give accurate results, as the rotation depends on several factors such as the concentration of the acid and of the molybdate, the acidity of the solution and so forth. A new difficulty arises when we have to deal not with one optical isomer,

but with a mixture of two antipodal forms and it is very doubtful if in this case the method of the above authors can give any reliable results.

In our method we eliminate the influence of the factors affecting the rotation by adding to the solution to be examined and containing one optical isomer (for instance laevorotary tartaric acid) a standard solution of the opposite form in an amount just sufficient to reduce the original rotation to zero. In short we titrate the laevorotary form with the dextrorotary isomer in the presence of ammonium molybdate or of another compound producing a similar optical exaltation. It is evident that at the zero point all the factors which modify the rotation of the first antipodal form, modify in the same degree but in opposite direction the rotation of the second form.

For practical purposes the measurements are made in polarimetric tubes fitted at both ends with lateral tubes (Pellet's tube, cf. Bruhat, 1931, p. 120) for introducing and withdrawing the solution. It was found very convenient to set up the polarimeter on a slant, both the filling of the tube without air bubbles and its evacuation being greatly facilitated by the oblique position of the apparatus. The measurements do not depend directly on the length of the tube, although obviously their accuracy is increased in proportion to the length of the tube. The solution to be examined and containing, let us say the laevo-form, is introduced into the tube and the rotation is read. Then the solution is allowed to run back into the flask and a certain amount of the standard solution of the *d*-form is added from a burette. The value of the rotation, after the liquid has been introduced again into the polarimeter, becomes smaller because a part of the laevorotary isomer has been compensated by the dextro-isomer. The process is repeated until the rotation disappears. The amount of the *d*-form read on the burette is the equal to the *l*-form contained originally in the solution. It is of course possible to titrate an acid with its salt and conversely.

The experimental errors are reduced 1) to the errors in the polarimetric readings, 2) to the errors peculiar to the volumetric methods. If great accuracy is required, a correction for the drainage of the burette must be introduced on account of the long time necessary for the manipulation (6—8) minutes.

In routine work it is advisable to add to the samples the same amount of ammonium molybdate. After a little practice it is possible to estimate at once the approximate amount of ccm of the standard solution necessary to come fairly close to the zero point. The zero point itself can then be found by interpolating a slightly laevorotatory and a slightly dextrorotatory polarimetric reading. The result is reliable, but only if both rotations are small, particularly if the tube is not washed out with water after each measurement. The polarimetric readings are made with white light, as this light gives more accurate results. The rotatory dispersion diminishes as the rotation decreases and vanishes at the zero point. A still greater degree of accuracy can be obtained if the prescriptions of Nauman (1930) are observed.

The following two examples show the degree of accuracy of the method:

a) Estimation of laevorotatory tartaric acid by $\frac{m}{10}$ Seignette salt. The solution (100 ccm) contained 600 mg of laevorotatory acid in the form of potassium bitartrate. To each sample (10 ccm) 1 ccm of 20% ammonium molybdate was added. As table I shows, 3.90 ccm of the *d*-KNa-salt were first run in from the burette and the feeble negative rotation was read. Then 0.1 ccm of the *d*-salt was added making the second reading slightly positive. The exact value in ccm of the *d*-Na-tartrate standard solution necessary for the optical neutralisation was found by interpolation and appears in the fourth column of the table. The agreement between the expected and observed values is very close and becomes still closer if a small correction for drainage is introduced (about 0.02 cm).

b) Determination of the composition of a mixture of *l* and *d* ammonium malate. The samples (10 ccm) to which 1 ccm of 20% molybdate solution was added were titrated against $\frac{m}{10}$ *l*-malic acid (table II). The mean value 0.368 ccm corresponds to 4.93 mg of malic acid. In titrating 3 samples (10 ccm) of the solution with the malates with sodium hydroxide in the presence of formaline, 0.88 ccm of $\frac{n}{10}$ NaOH corresponding to 6.33 mg of acid were used on the average. Therefore 10 ccm of the solution contained 6.33 mg of malic acid, in which the excess of the *d*-form amounted to 4.93 mg. The difference $6.33 - 4.93 = 1.40$ is *dl*-malic acid.

The sample contained $4.93 + 0.70$ mg of the *d* and 0.70 mg of the *l* form of acid (89 and 11 percent).

TABLE I.

Polarimetric titration of *l*-tartaric acid ($m/_{10}$).

ccm $d-m/_{10}$ KNa-tartr.		diff.	interpol. value, ccm
3.90 rotations	4.00		
-5	+2	.7	3.97
-6	+2	.8	.975
-6	+1	.7	.99
-6	0	.6	4.00
-5	+1	.6	3.98
-6	+2	.8	.975
-5	+1	.6	.98
-6	+1	.7	.99
-5	+2	.7	.97
-5	+1	.6	.98

M:3.98

expected value: 4.00 ccm

observed mean: 3.98 „

difference 0.02 ccm

(0.05%)

TABLE II.

Polarimetric titration of a mixture of *l*- and *d*-malic acid.

ccm $l-m/_{10}$ malic acid		diff.	interpol. value, ccm
0.3 rotations ¹⁾	0.4		
-3	+1	.4	0.375
-4	+2	.6	.37
-4	+2	.6	.37
-3	+2	.5	.36
-4	+1	.5	.36
-4	+2	.6	.37

M:0.368

It can be seen from the tables that the addition of 0.1 ccm of $m/_{10}$ *d*-tartaric acid and *l*-malic acid shifts the rotations by 0.8° and 0.5° (Ventzke grades) on the average with a tube 45 cm in length. With the present method it is possible to estimate as little as $1.5/7 = 0.2$ and $1.34/5 = 0.5$ mg of tartaric or malic acid in 10 ccm. For lactic acid (the optical isomers of which are now readily accessible, Borsook, Huffman & Liu, 1933) the feeble rotation of complex compounds, ($[\alpha]_D = 24^\circ$ with ammonium molybdate, Henderson and Prentice 1903) does not permit of estimating less than 4—5 mg with the best polarimeters and a tube 60 cm in length.

The polarimetric titration of amino-acids (after treating them with ammonium nitrite) is also possible, as shown by our preliminary experiments on asparagine.

Laboratorium Botanicum Janczewskianum U. J., Cracow (Poland).

¹⁾ Dextrorotatory malic acid gives laevorotatory solutions with an excess of molybdate (Patterson and Buchanan, 1928).

Bibliography

- 1) Borsook H., Huffman H. M. & Liu Y. P.: 1933, J. biol. Chem. **102**, 449.
 - 2) Bruhat G.: 1930, *Traité de polarimétrie*, Paris.
 - 3) Henderson G. G. & Prentice J.: 1903, J. Chem. Soc. **83**, 259.
 - 4) Kling A.: 1922, *Ann. de Chimie*, ser. 9, **18**, 189.
 - 5) Lowry T. M.: 1935, *Optical rotatory power*, London.
 - 6) Naumann N. H.: 1930, *Bioch. Zs.* **220**, 217, **221**, 425.
 - 7) Patterson T. S. & Buchanan C.: 1928, J. Chem. Soc. 3006.
 - 8) Richardson F. W. & Gregory J. C.: 1903, J. Soc. Chem. Ind. **22**, 405.
 - 9) Yoder P. A.: 1911, J. of Ind. & Eng. Chem. **3**, 563.
 - 10) Yoder P. A.: 1911, *Zs. Unters. Nahrungsm.* **22**, 329.
-

O fluorescencji ośmiohydrofluorocyklenu. — Sur la fluorescence de l'octo-hydrofluorocyclène.

Note

de M. S. **PIEŃKOWSKI** m. t.,

présentée le 14 Juin 1937.

1. Les molécules complexes d'hydrocarbures obtenues par K. Dziewoński et ses collaborateurs présentent des particularités intéressantes au point de vue de leur photoluminescence.

Il en est de même d'une nouvelle substance, l'octo-hydrofluorocyclène ($C_{48}H_{36}$), dont un échantillon, aussitôt obtenu, a été mis à ma disposition par M. le Prof. K. Dziewoński¹⁾ auquel je tiens d'exprimer mes remerciements les plus cordiaux.

Corrélativement à la communication de M. le prof. K. Dziewoński je présente ici en raccourci quelques données optiques caractéristiques pour ce composé.

Les solutions de cette substance dans divers solvants comme le benzène, les *m, p, o*-xylènes, l'acide acétique, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, etc. montrent une magnifique fluorescence bleue de tons divers selon la nature du solvant.

2. La fluorescence de ces solutions est aisée à étudier.

La solution contenue dans un vase parallélépipédique a été éclairée par la lumière concentrée d'un arc au Hg (20 A) à basse pression dont l'image fortement diminuée était formée au milieu du liquide. En introduisant dans le faisceau excitateur des filtres colorés de Schott on pouvait limiter l'excitation à certaines régions du spectre. La lumière de fluorescence émise dans la di-

¹⁾ Ce Bulletin 1937, p. 441.

rection perpendiculaire (et donc parallèlement à l'axe de l'image de la lampe) a été projetée sur la fente d'un spectrographe d'une dispersion moyenne de $40 \text{ \AA}/\text{mm}$.

Les résultats sont présentés ici sous forme de courbes microphotométriques résultant des enregistrements, au moyen du microphotomètre de Moll, de l'opacité des photographies des spectres.

Les plaques utilisées étaient celles d'Isochrom Agfa sensibles jusqu'à 5800 \AA et ne présentant qu'un léger affaiblissement de sensibilité vers 4900 \AA .

Le spectre typique de fluorescence de $\text{C}_{48}\text{H}_{36}$ est celui qu'émet la solution de cette substance dans l'*o* ou le *p*-xylène excitée par les raies du mercure du domaine $4358\text{--}3650$ isolé par le filtre de Schott.

La courbe *A* de la fig. 1 donne la localisation typique des trois bandes les plus caractéristiques d'après la plaque normalement exposée (exp. 5 m). Toutefois les plaques fortement surexposées permettent de mettre en évidence deux autres bandes moins accentuées dans la partie verte du spectre, comme le montre la courbe *B* (exp. 90 m).

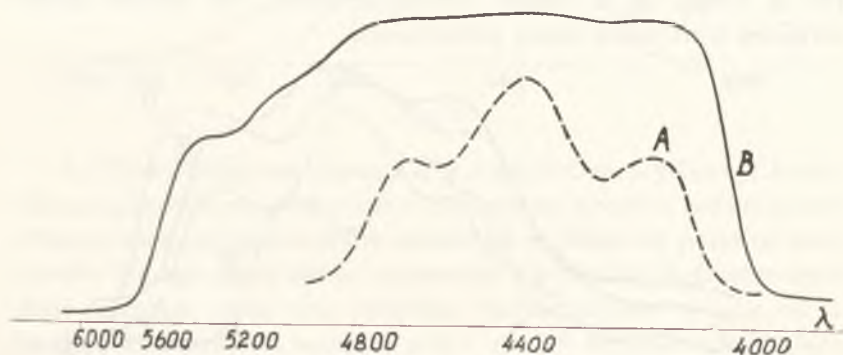


Fig. 1.

On voit que presque toute la lumière visible est émise dans les trois bandes bleu-violettes puisque l'intensité des deux bandes de longueurs d'onde plus grandes est très faible. Il est intéressant de noter que par une excitation appropriée on peut modifier la composition de la lumière de fluorescence. La non-influence de la longueur d'onde de la lumière excitatrice constatée récemment

pour les solutions et cristaux d'anthracène par A. A. Sislovskij¹⁾ s'explique parfaitement par la position mutuelle des bandes de fluorescence et des raies excitatrices.

Les longueurs d'ondes des maxima d'intensité de ces bandes sont données dans la première ligne du tableau I:

TABLEAU I.

Bandes Solvant	A	B	C	D	E	Courbes de la fig. 2
	<i>p, o</i> -xylène . . .	5340	5040	4660	4400	
acide acétique . .	5350	4970	4635	4347	4150	II
chloroforme . . .	5345		4680	4410	4170	III
CS ₂		(5307)	(4850)	4553	4285	IV
Fluorocyclène.						
<i>o</i> -xylène	5320	(5015)	4687	4387	4285	

La précision de la détermination de la position du maximum *A* et surtout celui de *B* laisse à désirer, comme on peut en juger par la forme de la courbe d'enregistrement; les valeurs moins certaines sont mises entre parenthèses.

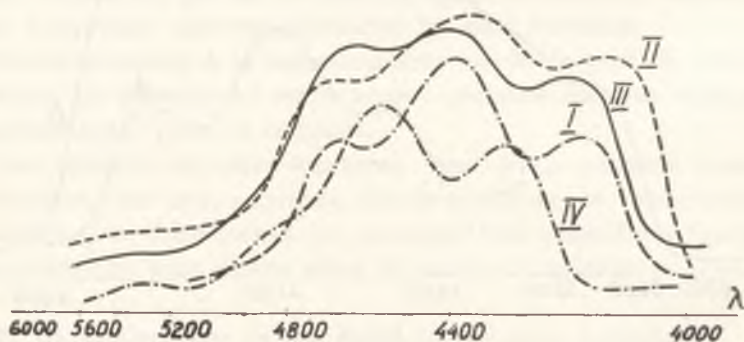


Fig. 2.

Le tableau I donne à titre d'exemple les longueurs d'onde des maxima des bandes de fluorescence des solutions de C₄₈H₃₆ dans quelques solvants, et la fig. 2 les courbes microphotométriques correspondantes.

¹⁾ A. A. Sislovskij C. R. (Doklady) Ac. des Sc. de U. R. S. S. XV. 29—33, 1937.

Suivant la nature du solvant la position des ces maxima se modifie, fait se manifestant également pour la plupart des substances étudiées.

On remarquera toutefois l'écart considérable que présente le spectre de fluorescence de la solution dans le CS_2 , écart touchant aussi bien la position des bandes que leurs intensités relatives.

La dernière ligne du tableau se rapporte aux bandes de fluorocyclène. Sans y insister pour le moment, remarquons le fait intéressant du déplacement sensible de la seule bande *E*; c'est donc l'état de plus forte excitation qui est perturbé par l'introduction des atomes d'hydrogène dans la molécule de fluorocyclène.

On constate également un certain déplacement des intensités vers les longueurs d'onde plus grandes comme le fait voir la fig. 3.

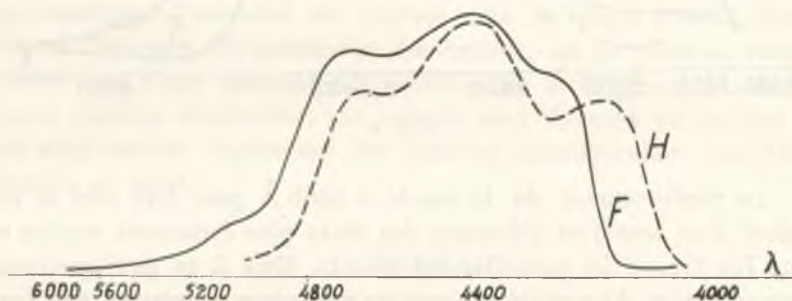


Fig. 3.

3. Fluorescence des cristaux d'octo-hydrofluorocyclène. La substance à l'état d'une poudre fine a été fixée par pression sous la forme d'une couche sur une surface métallique et placée au point où était formée l'image de la lampe à mercure. La lumière de fluorescence était examinée dans une direction perpendiculaire à celle de la lumière excitatrice et sous un angle de 20° environ à la surface de la couche.

Les résultats de l'excitation par les raies de Hg du domaine $4358\text{--}3650 \text{ \AA}$ sont représentés par les courbes de la fig. 4. C'est la courbe *S* qui se rapporte à la fluorescence à l'état solide. Pour faciliter la comparaison sur la même figure est portée la courbe *L* correspondant à la fluorescence de la solution de $\text{C}_{48}\text{H}_{36}$ dans l'*o*-xylène.

On voit que la bande à l'énergie la plus élevée λ (4200) est très fortement éteinte. Au contraire la partie moins réfrangible

du spectre, en particulier la bande λ 5360 Å, se trouve considérablement renforcée par rapport aux autres. L'explication de ce fait doit être sans doute cherchée dans l'action des forces des liaisons intermoléculaires, plus grandes à l'état liquide. Les états correspondant au degré d'excitations plus élevé subissent probablement des perturbations plus fortes, ce qui amène un affaiblissement notable de la bande à la longueur d'onde la plus petite.

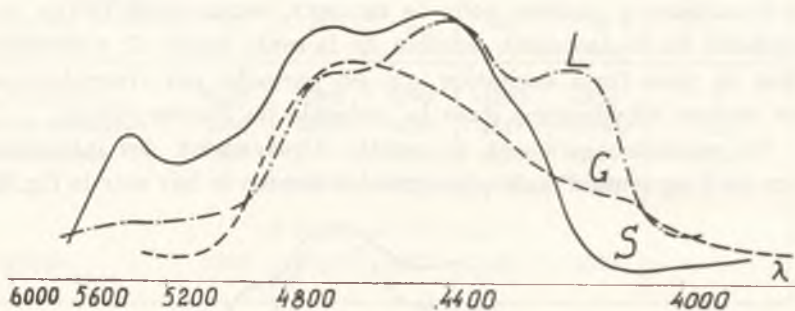


Fig. 4.

Le renforcement de la bande λ 5360 Å peut être réel et résulter d'un transfert d'énergie des états plus fortement excités et que l'on trouve ici partiellement éteints. Mais il se peut que cette augmentation d'intensité ne soit qu'apparente et résulte des perturbations fortes pour l'état d'excitation le plus élevé et graduellement de plus en plus faible pour les états de moindre énergie.

4. L'étude de la fluorescence de l'octo-hydrofluorocyclène à l'état de vapeur est plus délicate à cause de la tension peu élevée de cette vapeur et de l'instabilité de la molécule au-dessus de 320°.

Voici la façon de procéder: le vase en silice muni de deux fenêtres planparallèles placées à angle droit a été maintenu à la temp. de 500° pendant 48 h. sous vide très poussé. Une trappe à air liquide absorbait les traces du mercure qui aurait pu s'introduire dans le vase. La poudre de $C_{48}H_{36}$ était ensuite introduite; on la maintenait dans le vide pendant plusieurs heures tout en chauffant légèrement ($t < 100^\circ$). Le vase fermé à la flamme était placé dans le four électrique muni des fenêtres d'éclairage et d'observations placées à angle droit. Le thermomètre permettait de déterminer la température.

La lumière de la lampe de Hg prise dans la direction de l'axe de l'arc (d'une longueur de 20 cm) traversait le filtre UGI de Schott, ce qui limitait la lumière excitatrice aux raies de Hg du proche ultra-violet.

Dans ces conditions la fluorescence apparaît vers 270° et son intensité croît à mesure que la température s'élève. Le faisceau fluorescent de couleur bleu un peu violacé est très net, quoique d'intensité toujours assez faible.

Son spectre présente une large bande avec trois maxima peu prononcés. La courbe *G* de la fig. 4 donne son enregistrement microphotométrique. On voit que les bandes sont ici extrêmement élargies, et les parties plus réfrangibles sont, en comparaison avec la fluorescence à l'état solide ou liquide, plus fortement éteintes; le maximum d'intensité est déplacé vers la bande λ 4630. Etant donné l'extrême élargissement des bandes, on ne peut en réalité parler que d'une estimation approchée de la longueur d'onde de leurs maxima d'intensité; ces valeurs sont données au tableau II où sont réunies également les données correspondant aux états liquide et solide.

TABLEAU II.

Bandes	A	B	C	D	E
Substance					
Vapeur	—	—	4630	(4430)	4100
Solution dans les xylènes	5340	(5040)	4660	4400	4155
Solide.	5360	(5015)	4685	4400	4200
Fluorocyclène					
Solide.	5220		4580	4380	

La comparaison des λ montre qu'en passant de l'état de vapeur à la solution et aux cristaux nous avons bien les mêmes bandes, mais leurs maxima d'intensité se déplacent vers la partie rouge du spectre, ce qui peut résulter de ce que les molécules étant de moins en moins libres, leurs actions mutuelles jouent un rôle de plus en plus grand.

Des déplacements analogues des bandes de fluorescence ont été constatés par B. Twarowska¹⁾ pour le biacénaphtylidène et le fluorocyclène, et tout récemment par A. A. Sislovskij²⁾ pour l'anthracène.

5. L'instabilité thermique de la molécule d'octo-hydrofluorocyclène est décelée facilement par la voie optique. Les cristaux de cette substance, éclairés par le proche ultra-violet de l'arc de Hg, montrent une belle fluorescence bleue; si on chauffe la substance dans le vide jusqu'à 350—360° on obtient un dépôt de couleur jaune du même ton que les cristaux d'acénaphtylène. Le dépôt sous la même excitation montre une fluorescence jaune verdâtre également analogue à celle de l'acénaphtylène.

La courbe A de la fig. 5 donne l'enregistrement microphotométrique de la bande unique du spectre de fluorescence de cette substance.

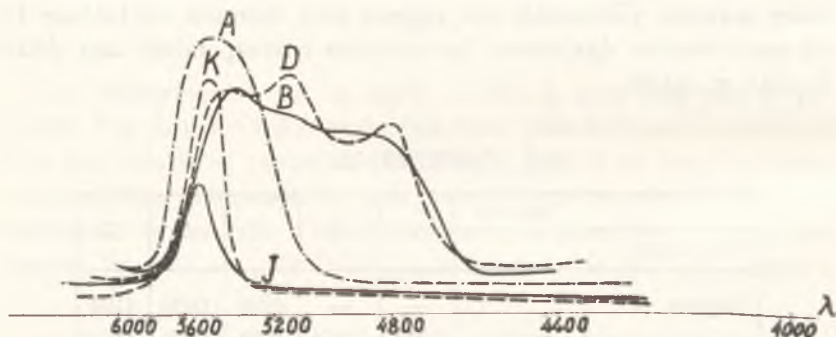


Fig. 5.

Cette bande à maximum photographique λ 5460 s'étend de 5040 à 5790 Å (notons que la sensibilité de la plaque s'étend vers 5800 Å).

Cette substance, résultat de la décomposition thermique de l'hydrofluorocyclène dissous dans le *p*-xylène, donne une intense fluorescence verte.

¹⁾ B. Twarowska. Acta Ph. Pol. 355—366, 1936.

²⁾ A. A. Sislovskij C. R. (Doklady) Ac. des Sc. de l'U. R. S. S. XV, 29, 1937.

Le spectre de cette fluorescence verte excitée par toute la lumière (non filtrée) de la lampe au Hg est représenté par la courbe *B* d'enregistrement sur la fig. 5.

La courbe *D* de la même fig. correspond au spectre de fluorescence d'une solution de décacyclène dans le *p*-xylène.

Les longueurs d'onde des maxima de ces spectres sont données au tableau III.

TABLEAU III.

Bandes	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Solution dans le <i>p</i> -xylène				
Produit de décomposition thermique du C ₄₈ H ₃₆ .	5525	5365	5125	(4840)
Décacyclène	5460	5365	5130	4810

Ces nombres ainsi que la comparaison des courbes *B* et *D* de la fig. 5 montrent que la position des bandes *b*, *c* et *d* est la même. Cependant, on le remarque facilement, les bandes du décacyclène sont beaucoup mieux définies, plus étroites, et la distribution des intensités entre ces bandes est différente de celle indiquée par la courbe *B*. De plus, la solution du produit de la dissociation thermique du C₄₈H₃₆, éclairée à travers le filtre GG 11 arrêtant pratiquement toutes les raies à $\lambda < 5000$ ¹⁾ manifeste une fluorescence jaune-orangée. Son spectre se compose (dans la partie accessible à la plaque Isochrom) d'une seule bande s'étendant de 5330 à 5760 et de maximum d'intensité à λ 5550. Cette bande serait excitée surtout par la raie verte 5461 du mercure. Elle est représentée par la courbe *J* de la fig. 5.

Or, la même excitation de la solution du décacyclène laisse apercevoir une trace de luminescence d'un ton plus éloigné de la partie rouge du spectre. Une longue exposition et l'élargissement de la fente du spectrographe permet d'obtenir la photographie de ce spectre qui se compose d'une bande unique représentée par la courbe *K* sur la fig. 5 et dont le maximum correspond à λ 5475. Cette bande correspond sans doute à la bande *J* λ 5525 de la solution du produit de décomposition du C₄₈H₃₆.

¹⁾ Dans la lumière diffusée il n'y a pas trace de la raie 4916.

Ces données optiques indiquent que dans les produits de la dissociation thermique de l'octo-hydrofluorocyclène on décèle un mélange du décacyclène et d'un hydrocarbure dont l'identification par la voie de la fluorescence est encore incertaine.

Notons ici qu'on met facilement en évidence des modifications stables des molécules de $C_{46}H_{36}$ dans quelques solutions par la voie d'une action photochimique induite qui est actuellement à l'étude.

Institut de Physique Expérimentale
de l'Université Joseph Piłsudski
à Varsovie.

*Przyczynę do badań fluorescencji i absorpcji biacenafty-
lidenu (C₂₄H₁₆). — Contribution à l'étude de la fluorescence
et de l'absorption du biacénaphtylidène (C₂₄H₁₆).*

Note

de M^{lle} **B. TWAROWSKA**,

présentée le 14 Juin 1937 par S. Pieńkowski m. t.

Dans plusieurs notes précédentes ^{1, 2)} nous avons rapporté les résultats de nos recherches sur les spectres de fluorescence et d'absorption des cristaux et des solutions du biacène ³⁾ (biacénaphtylidène, C₂₄H₁₆) en fonction de la température.

En faisant varier la température des solutions de +15° C à -180° C nous avons pu mettre en évidence la décomposition de larges bandes floues de la fluorescence des solutions en bandes étroites d'aspect semblable aux raies spectrales. Le nombre des bandes étroites dépend de la nature du solvant.

Dans le spectre d'absorption on peut distinguer deux espèces de bandes: 1. les bandes situées de 4100 Å à 3250 Å, et 2. les bandes qui se trouvent dans le domaine des ondes plus courtes et qui correspondent aux bandes d'absorption du naphthalène. L'excitation de la fluorescence n'a lieu que dans le domaine spectral des 1-ères espèces de bandes.

On pourrait dire que le biacène possède des bandes d'absorption correspondant aux divers groupes de vibrateurs dans divers domaines spectraux et que le transport de l'énergie des vibrateurs d'un groupe à l'autre ne se produit que rarement. Les différences des fréquences des bandes plus intenses de la première espèce restent les mêmes pour la solution aussi bien à la température de +15° C qu'à la température de l'air liquide, et elles ne changent pas, même à l'état gazeux.

En chauffant le biacène dans un tube en silice pour étudier le spectre à l'état gazeux, on observe à une température voisine de 300°C la formation d'un nouveau composé chimique que nous appelons le »biacène rouge« (à cause de la couleur des ses cristaux; les cristaux du biacène ordinaire sont de couleur jaune-verdâtre).

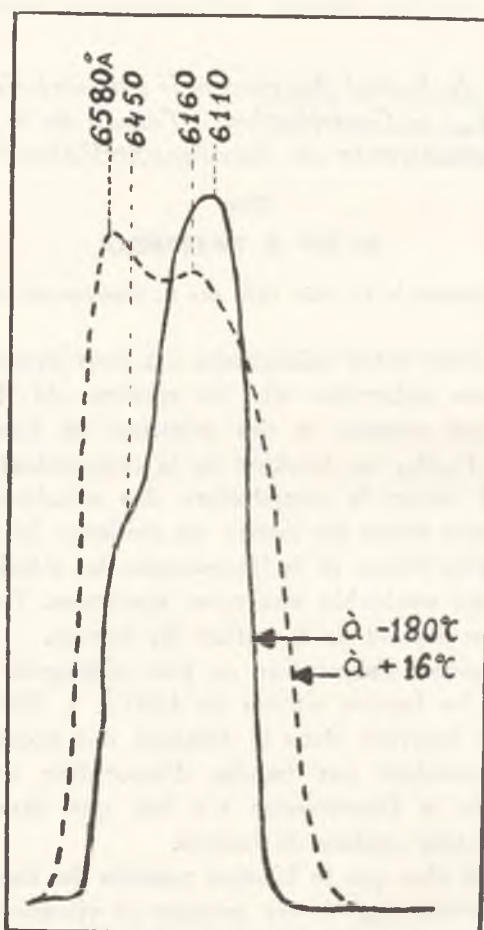


Fig. 1.

Les cristaux du biacène rouge donnent une fluorescence rouge assez forte. Pour l'étudier nous nous sommes servi du dispositif expérimental décrit précédemment³). La fig. 1 reproduit les en-

registrements microphotométriques des bandes de fluorescence des cristaux du biacène rouge aux températures de $+12^{\circ}\text{C}$ et de -180°C .

A la température de l'air liquide la largeur des bandes diminue, les bandes se déplacent vers le violet et l'intensité relative de la bande 6110 \AA augmente. On observe un décalage des bandes de la fluorescence des cristaux du biacène rouge par rapport aux bandes de fluorescence du biacène ordinaire (tableau I).

TABLEAU I.

Longueurs d'ondes des maxima d'intensité des bandes de fluorescence des cristaux des biacènes ordinaire et rouge.

Biacène ordinaire		Biacène rouge	
-180°C	$+16^{\circ}\text{C}$	-180°C	$+16^{\circ}\text{C}$
4730 \AA			
5010	5010 \AA		
5180	5090		
5500	5370		
5680	6110	6110 \AA	6160 \AA
	6480	6450	6580

Les spectres de fluorescence de la solution de biacène rouge dans l'o-xylène aux températures de $+16^{\circ}\text{C}$ et de -180°C sont identiques à ceux du biacène ordinaire. De plus, après évaporation de la solution de biacène rouge on obtient les cristaux jaunes du biacène ordinaire. On peut donc supposer que le biacène rouge est une forme dimorphique du biacène ordinaire. Cependant l'étude de son spectre d'absorption à l'état gazeux met en évidence un caractère nouveau.

On a employé le dispositif expérimental suivant: les cristaux se trouvent dans un tube en silice d'une longueur de 100 cm, placé dans un four électrique. Un petit tube soudé à angle droit et placé dans un autre four permettait de faire varier la tension de la vapeur indépendamment de la température. Une lampe Vitalux (Osram) qui donne un spectre continu de grande intensité, jusqu'à 2600 \AA , servait de source lumineuse.

TABLEAU II.

Longueurs d'ondes des maxima d'intensité des bandes d'absorption du biacène-rouge et de l'acénaphène à l'état gazeux.

Biacène rouge			Acénaphène			
λ	ν en cm^{-1}	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	
3740 Å 3665	26720 cm^{-1} 27300	 1700 cm^{-1} 1400				
3525 3480	28400 28700					
3338 3333 3326	29950 30000 30070		50 70 400	3344 Å 3338 3330	29900 cm^{-1} 29960 30030	60 cm^{-1} 70 400
3282 3276 3270	30470 30525 30580		55 55 300	3286 3281 2274	30430 30480 30540	50 60 300
3238	30880	150	3243	30840	160	
3223 3217	31030 31085	55 145	3226 3219	31000 31070	70 360	
3202 3194 3188 3182	31230 31310 31370 31430	70 60 60 100	3122	31330	160	
3172 3165	31530 31600	70 145	3176	31490	300	
3150	31745		3146 3138 3128 3110 3093	31790 31870 31970 32150 32330	80 100 180 180	

Les spectres d'absorption étaient photographiés à l'aide d'un spectrographe de Hilger *E* à optique en quartz et à dispersion de 8 à 4 Å/mm environ.

Les résultats sont réunis au tableau II. Le spectre d'absorption du biacène rouge à l'état gazeux présente deux régions différentes. Ce sont: 1. une région à bandes floues (3740 Å, 3665 Å, 3525 Å et 3480 Å) correspondant aux bandes d'absorption du biacène



Fig. 2.
Enregistrements microphotométriques des bandes étroites du biacène rouge.

ordinaire, et 2. une région à structure plus fine, composée de bandes étroites (fig. 2).

TABLEAU III.

Longueurs d'ondes des maxima d'intensité des bandes de fluorescence d'un nouveau composé chimique qu'on peut obtenir en partant du biacène rouge.

Solution dans l'o-xylène à -180°C			Solution à $+16^{\circ}\text{C}$	Cristaux à $+16^{\circ}\text{C}$
λ	ν en cm^{-1}	$\Delta\nu$	λ	λ
4080 Å 4120	24510 cm^{-1} 24870	240 cm^{-1}		
		230		
4160 4180	24040 23900	120		
		110		
4200 4220	23810 23700	110		
		270		
4250 4270	23530 23420	110		
		110		
4290 4300	23310 23260	50		
		270		
4360 4370 4410 4450	22990 22880 22640 22470	110 210 200	4350 Å	
		50		
4960 4470	22420 22370	50		
		250		
4520 4530	22120 22070	50		
		140		
4500 4570	21930 21820	50		
		330		
4620 4660 4760 4915 4960 4990	21550 21460 21150 20360 20160 20040	90 270 830 200 120	4780	
		990		
5250 5310 5500	19050 18840 18180	110 660	5140	
			5620	6000 Å

On peut les observer déjà à la température de la chambre; elles sont le plus intenses à la température de 110° — 120° C. Le biacène ordinaire possède au lieu de ces bandes des bandes naphthaléniques. Puisque ces bandes sont comparables aux bandes de l'acénaphène on a étudié le spectre d'absorption de ce composé à l'état gazeux. Les résultats sont réunis au même tableau II. On observe un décalage de 10 à 20 Å des bandes d'absorption de l'acénaphène par rapport aux bandes du biacène rouge (bandes de la II-ème espèce), mais les différences des fréquences et la distribution de l'intensité restent analogues.

Le biacène rouge possède donc un spectre de fluorescence de sa solution identique au spectre du biacène; les spectres des cristaux sont différents, et dans le spectre d'absorption du biacène rouge à l'état gazeux on peut distinguer des bandes identiques aux bandes du biacène et d'autres qui correspondent aux bandes de l'acénaphène.

Notons en outre qu'en chauffant le biacène rouge jusqu'à 350° C on peut obtenir un composé chimique nouveau de couleur brun-jaunâtre. Le spectre de fluorescence de la solution de ce composé est déplacé vers les ondes plus longues. Le tableau III donne les longueurs d'ondes des maxima d'intensité des bandes. Ce qui semble intéressant ici c'est le spectre de fluorescence de la solution à la température de -180° C. On observe un grand nombre de bandes étroites assez régulières.

En terminant, j'exprime à M. le Professeur S. Pieńkowski mes sincères remerciements pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université Joseph Piłsudski à Varsovie.

Bibliographie.

1. B. Twarowska, Acta Phys. Pol. II, 247 et 273, 1934, III, 401, 1934.
 2. B. Twarowska, Acta Phys. Pol. IV, 357, 1936.
 3. K. Dziewoński, Bull. Acad. Pol. 1914, 1915, 1925.
-

Zależność względnej wydajności fluorescencji roztworów biacenaftylidenu od długości fali pobudzającej. — Die Abhängigkeit der Ausbeute der Fluoreszenz von Biacenaftylidenlösungen von der Wellenlänge des anregenden Lichtes.

Note

de M^{lle} **Z. LEWKOWICZ**,

présentée le 14 Juin 1937 par S. Pienkowski m. t.

Mit dem Problem der Abhängigkeit der Ausbeute der Fluoreszenz von der anregenden Wellenlänge beschäftigten sich unter anderen: Valentiner und Rössiger (1), Wawilow (2), Szczeniowski (3) und Jabłoński (4).

Wawilow untersuchte die Ausbeute der Fluoreszenz von Fluoreszein und stellte dabei fest, daß diese mit wachsender Wellenlänge ansteigt, falls diese Wellenlänge kleiner ist, als die Wellenlänge, die dem Maximum der Fluoreszenzintensität entspricht. Sie wird plötzlich gleich Null, wenn die anregende Wellenlänge größer wird, als die dem Maximum der Fluoreszenzintensität entsprechende Wellenlänge. Er vermutete, daß dieselbe Abhängigkeit auch für andere Farbstoffe erhalten bleibt. Die Untersuchungen von Harrison und Leighton (5) zeigten in der Tat diese Abhängigkeit in einigen anderen, von Wawilow nicht untersuchten, fluoreszierenden Flüssigkeiten. Genauere Untersuchungen von Szczeniowski zeigten aber, daß diese Abhängigkeit bei Fluoreszein deutlich von einer linearen Abhängigkeit abweicht. Auch einige andere Flüssigkeiten zeigen eine starke Abweichung von der von Wawilow erhaltenen Abhängigkeit. Farbstoffe, wie Fluoreszein, Äsculin und dergleichen sind charakterisiert durch breite verwaschene Banden, die ihre Entstehung der Überlagerung einer Reihe von Rotationsschwingungsbanden verdanken.

Das Ziel vorliegender Arbeit war, die Abhängigkeit der Ausbeute von der Wellenlänge des anregenden Lichtes für solche Farbstoffe zu ermitteln, deren Banden getrennt erscheinen und deren Absorptionsbanden bestimmten Atomgruppen im Molekül zugeschrieben werden können.

Der Kohlenwasserstoff Biacenaphthyliden ($C_{24}H_{16}$) ist einer von denjenigen Körpern, die sich zu derartigen Untersuchungen vortrefflich eignen ¹⁾. Im Absorptionsspektrum können wir zwei Bandengruppen unterscheiden (6): Banden von den Wellenlängen 4035, 3805, 3607 und 3418 ÅÅ und kurzwelligere, die denjenigen des reinen Naphthalens, das ja doch einen Teil des Biacenaphthylidenmoleküls bildet, entsprechen.

Bei der Anregung mit Licht von den Wellenlängen, die den Banden des Gebietes 4035—3418 Å entsprechen, erhält man eine starke, sichtbare Fluoreszenz. Dagegen regt das Licht von solchen Wellenlängen, die den Banden der Naphthalengruppe entsprechen, keine Fluoreszenz an. Dies scheint darauf hinzuweisen, daß die Übertragung der Energie auf die für die Fluoreszenz verantwortliche Atomgruppe mit geringerer Wahrscheinlichkeit zustande kommen kann, als ein strahlungsloser Übergang in den normalen Zustand.

Die im Gebiet der Wellenlängen 4035—3805 Å liegenden Absorptionsbanden haben die größte Intensität. Die Differenz der Frequenzen dieser Banden entspricht der Frequenz, die aus dem Raman-spektrum für den $C=C$ Oszillator erhalten wurde.

Bei genügend großer Dispersion stellte es sich heraus, daß bei Zimmertemperatur die Absorptionsbanden 4035 Å und 3805 Å eigentlich aus je zwei Banden zusammengesetzt sind (die Banden 3607 und 3418 Å erwiesen sich auch bei gleicher, größerer Dispersion des Spektralapparates als einfach).

Bei einer Temperatur von -180° zerfallen alle Banden in eine Reihe schmaler Banden, aber die Differenz der Frequenz der Banden von maximaler Intensität erleidet keinerlei Veränderung.

In dieser Arbeit wurde eine Lösung von Biacenaphthyliden in Benzol untersucht. Die Wahl dieses Lösungsmittels wurde aus dem Grunde getroffen, weil ja die Fluoreszenz und die Absorptions-

¹⁾ Die Substanz wurde mir vom Prof. K. Dziewoński, Leiter des organ.-chem. Institutes der Universität in Kraków, zur Verfügung gestellt. Ich erlaube mir Herrn Prof. K. Dziewoński an dieser Stelle für seine Liebenswürdigkeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

banden in Benzol voneinander getrennt erscheinen. Die Untersuchung wird in diesem Falle durch das Fehlen einer Reabsorption bedeutend vereinfacht.

Bei monochromatisch erregter Fluoreszenz läßt sich die längs des Fluoreszenzbündels gemessene Lichtintensität in Abhängigkeit von der Intensität des erregenden Lichtes in folgender Form darstellen.

$$F(\lambda, x) dx \propto I(\lambda) \eta(\lambda) \mu(\lambda) e^{-\mu(\lambda)x} dx \dots, \quad (1)$$

wo x — die Entfernung vom Anfang des Fluoreszenzbündels ist. $F(\lambda, x) dx$ bezeichnet die Intensität des Fluoreszenzlichtes, welches von der Schicht dx emittiert wurde; $I(\lambda)$ — die Intensität des anregenden Lichtes; $\eta(\lambda)$ — die Ausbeute der Fluoreszenz bei Anregung mit Licht von der Wellenlänge λ ; $\mu(\lambda)$ — den Absorptionskoeffizienten für Licht von der Wellenlänge λ .

Das Verhältnis der Ausbeuten bei monochromatischer Anregung mit Licht von Wellenlängen λ_1 und λ_2 (relative Ausbeute) können wir folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{\eta(\lambda_2)}{\eta(\lambda_1)} = \frac{F(\lambda_2, x_2)}{F(\lambda_1, x_1)} \cdot \frac{I(\lambda_1) \mu(\lambda_1)}{I(\lambda_2) \mu(\lambda_2)} e^{\mu(\lambda_2)x_2 - \mu(\lambda_1)x_1}. \quad (2)$$

Die Absorptionskoeffizienten wurden nach der Formel

$$\mu(\lambda) = \frac{\log F(\lambda, x_1) - \log F(\lambda, x_2)}{(x_2 - x_1)M} \quad (3)$$

berechnet.

Die Intensität der Fluoreszenz, sowie die Absorptionskoeffizienten wurden nach der Jabłoński'schen Methode bestimmt. Die größte Schwierigkeit bot die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse des aus dem Monochromator austretenden Lichtes, mit welchem die Fluoreszenz angeregt wurde. Dieses Licht ist von geringer Intensität und liegt im Bereiche des näheren Ultravioletts. Da einige direkte Methoden versagten (es wurde ein Versuch mit einer Thermosäule, einem Thermorelais, auch einer Sperrschichtphotozelle gemacht), so wurden die Intensitätsverhältnisse auf photographischem Wege ermittelt.

Zuerst wurden die Absorptionskoeffizienten aus der Abnahme der Intensität längs des Fluoreszenzbündels bestimmt. Zu diesem Zweck wurde folgende Anordnung gebraucht (Fig. 1).

Das Licht einer Wolframlampe W wurde von zwei Quarzlinsen L_1 und L_2 auf den Eintrittsspalt eines doppelten Quarzmonochromators M von van Cittert gesammelt. Das aus dem

Monochromator austretende, divergente Lichtbündel wurde dann von einem Quarz-Fluoritachromat als nahezu paralleles Lichtbündel auf das Quarzgefäß *N* geworfen. Dieses Gefäß hatte zwei unter rechtem Winkel angeschmolzene, planparallele Fenster. Im rechten Winkel zu dem eintretenden Lichtbündel wurde ein photographischer Apparat mit einem Zeißobjektiv von $f=16.6$ cm Brennweite aufgestellt. Das Fluoreszenzlicht wurde also nicht spektral zerlegt, da die Intensitätsverhältnisse im Spektrum von der Anregung unabhängig sind und unverändert bleiben (B. Hurwicz (7)).

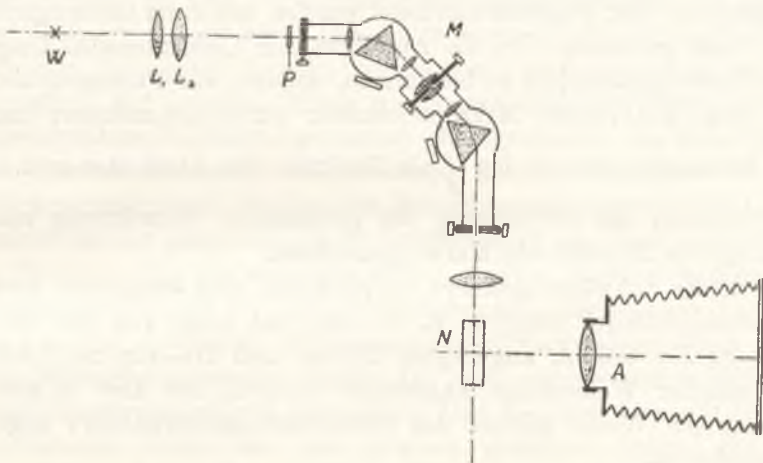


Fig. 1. Versuchsapparat. *W*—Wolframlampe; L_1 , L_2 und L_3 —Linsen; *M*—Monochromator; *N*—Quarzgefäß mit planparallelen Fenstern; *A*—Photographischer Apparat; *P*—Platin-Stufenabschwächer.

Um die Absorptionskoeffizienten zu berechnen und die Abnahme der Lichtintensität des Fluoreszenzbündels in verschiedenen Entfernungen von ihrem Anfang zu ermitteln, wurden auf derselben Platte vier Fluoreszenzbündel, die mit Licht von den oben erwähnten Wellenlängen angeregt wurden, photographiert. Außerdem wurde auf derselben Platte noch ein Fluoreszenzbündel aufgenommen, welches mit abgeschwächter Lichtintensität von der beispielsweise gewählten Wellenlänge $\lambda=4035 \text{ \AA}$ angeregt wurde.

Die Lichtintensität wurde mittels eines Platin-Stufenabschwächers abgeschwächt. Dieser Platin-Stufenabschwächer war ständig vor dem Eintrittsspalt des Monochromators aufgestellt, und zwar

derart, daß das Licht entweder durch die durchsichtigen Quarzplättchen, mit welchen der Abschwächer bedeckt ist, ungeschwächt (die Intensität des Bündels $I(\lambda) = 1$), oder aber durch eine im bestimmten Verhältnis abschwächende Fläche hindurchgehen konnte (Intensität des Bündels $I'(\lambda) = 0.67$).

Das Gefäß N mitsamt dem photographischen Apparat war aufs sorgfältigste von etwaigem anderem Lichte geschützt, so daß nur das anregende Licht in das Gefäß eindringen konnte. Als Stromquelle für die Lampe diente eine Akkumulatorenbatterie. Die Stromschwankungen betragen ungefähr ± 0.1 Amp. Die Belichtungszeiten aller Fluoreszenzbündel wurden mit einer Genauigkeit von 3 sek gemessen. Um die Abnahme der Lichtintensität längs des Fluoreszenzbündels zu bestimmen, wurden alle Photographien mit dem Moll'schen Mikrophotometer durchphotometriert und die Schwärzungen $s = \log \frac{I_0}{I}$ als Funktion des Abstandes x , d. h. als Funktion der Entfernung der gemessenen Schwärzung vom Anfang des Bündels als Kurve gezeichnet.

Um die Schwärzungskurve zu zeichnen, sind wenigstens zwei Fluoreszenzbündel nötig; z. B. A — ein mit Licht von der Wellenlänge $\lambda = 4035 \text{ \AA}$ angeregtes Bündel und B — ein mit Licht von gleicher Wellenlänge angeregtes Bündel, das aber in ganz bestimmter Weise mittels des Platin-Stufenabschwächers abgeschwächt ist.

Es sei $I(\lambda) = 1$ die Intensität des Bündels A für $x = 0$; dann wird die Intensität des Bündels B für $x = 0$ kleiner, in unserem Falle gleich 0.67 sein. Da gleichen Schwärzungen gleiche Intensitäten entsprechen, so können wir einen solchen Punkt x_1 finden, in welchem die Intensität des Bündels A ebenfalls 0.67 sein wird. Im Punkt x_1 ist aber die Intensität des Bündels B wieder 0.67 -mal schwächer; sie beträgt hier also nur noch den Wert 0.67^2 , und wiederum existiert ein zweiter Punkt x_2 , in welchem die Intensität des Bündels A den Wert 0.67^2 hat. Auf diese Weise können wir die Empfindlichkeitskurve zeichnen und die Intensitätsverhältnisse längs des ganzen Bündels A bestimmen. Sind alle Kurven in gleichem Maßstabe gezeichnet, so kann man sie alle mit Hilfe des Bündels A auswerten. Die auf diese Weise aus den Kurven erhaltenen Werte für $F(\lambda, x_n)$ dienen zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten (Formel 3) für das Licht jeder

Wellenlänge, mit welcher die Fluoreszenz angeregt wurde. Zur Bestimmung der relativen Ausbeute der Fluoreszenz auf Grund der Formel (1) muß noch das Verhältnis $\frac{I(\lambda_1)}{I(\lambda_2)}$, d. h. das Verhältnis der aus dem Monochromator austretenden Intensitäten bestimmt werden. Wie schon oben bemerkt, wurde dieses Verhältnis auf photographischem Wege bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde an Stelle des mit der untersuchten Flüssigkeit gefüllten Gefäßes ein totalreflektierendes Quarzprisma aufgestellt.

Das aus dem Monochromator austretende Licht wurde durch das Prisma auf den Spalt eines Fuess-Spektrographen von geringer Dispersion geworfen. Das Licht dieser Wellenlängenbereiche, die zur Anregung dienten, wurde somit spektral zerlegt aufgenommen. Auf derselben Platte wurden mit Hilfe des Platin-Stufenabschwächers Schwärzungsmarken photographiert; zur Belichtung der Marken diente die Wolframlampe. Die Belichtungszeit für die Marken, sowie auch das aus dem Monochromator austretende Licht waren für die gegebene Platte konstant und die Zeit betrug 2 bis 5 Minuten. Die Schwärzungsmarken wurden zusammen mit den Schwärzungen des aus dem Monochromator austretenden Lichtes in den vier erwähnten Wellenlängenbereichen photometriert. Aus den Mikrophotogrammen wurden für jeden der erwähnten Bereiche eine Schwärzungskurve gezeichnet. Das aus dem Monochromator austretende Licht hat eine gewisse spektrale Breite; die im gegebenen Intervall enthaltenen Wellenlängen wurden aus der Dispersionskurve des Spektrographen erhalten. Die relative Intensität (relativ zur der Intensität der Wolframlampe, die zur Aufnahme der Schwärzungsmarken diente) wurde durch Interpolation und Extrapolation aus den Schwärzungskurven, die den Maximen entsprachen, bestimmt.

Um die relative Intensität für die gegebene Wellenlänge zu erhalten, muß man den Wert der Intensität, der in willkürlichen Einheiten aus den Schwärzungskurven erhalten wurde, mit dem Wert der Energie, die für dieselbe Wellenlänge aus der Planckschen Strahlungskurve entnommen wurde, multiplizieren.

Die Temperatur des glühenden Bändchens der Wolframlampe wurde mit einem Holborn-Kurlbaum-Pyrometer gemessen; die Farbtemperatur wurde den zugehörigen Tabellen entnommen.

Es wurden dann die Abhängigkeitskurven der Intensität von der Wellenlänge gezeichnet und die eingeschlossenen Flächen mit einem Planimeter gemessen.

Die Verhältnisse der von diesen Kurven eingeschlossenen Flächen sind den Intensitätsverhältnissen des aus dem Monochromator austretenden Lichtes gleich. Die so erhaltenen Werte sind in die Formel 1 eingetragen worden.

Es wurden zwei voneinander ganz unabhängige Serien von Messungen ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle I zusammengestellt. In beiden Serien wurde eine gesättigte Lösung verwendet. Es wurde nur eine andere Stromstärke und eine andere Belichtungszeit gebraucht.

I. Serie: Stromstärke = 16·25 Amp., Belichtungszeit der Fluoreszenz = 2^h 30', Aufnahmematerial — »Opta« Platten von Lumière.

II. Serie: Stromstärke = 17·5 Amp., Belichtungszeit der Fluoreszenz 1^h und 4^h; Aufnahmematerial — »Spektralplatten Agfa«. Da das Fluoreszenzbündel, das mit Licht von der Wellenlänge 3418 Å angeregt wurde, im Verhältnis zu dem Fluoreszenzbündel, das mit Licht der Wellenlänge 4035 Å angeregt wurde, bei gleicher Belichtungszeit sehr schwach geschwärzt war, so wurden in der zweiten Messungsserie Aufnahmen mit zwei verschiedenen Belichtungszeiten gemacht. Auf eine und dieselbe Platte kamen zwei Gruppen von Aufnahmen, und zwar in der ersten Gruppe die mit Licht von den Wellenlängen 4035, 3805 und 3607 Å angeregten Fluoreszenzbündel und das der Wellenlänge 4035 Å entsprechende Bündel, welches aber durch den Platin-Stufenabschwächer geschwächt war; diese Gruppe wurde eine Stunde lang belichtet. In der zweiten Gruppe kamen die mit Licht der Wellenlängen 3607 und 3418 Å angeregten Fluoreszenzbündel zur Aufnahme und das der Wellenlänge 3607 Å entsprechende, aber geschwächte Fluoreszenzbündel mit einer Belichtungszeit von 4^h.

Die erhaltenen Messungsergebnisse der ersten und der zweiten Serie stimmen verhältnismäßig gut überein (Tab. I, siehe S. 292).

Die Kurve 1 stellt die Abhängigkeit der Ausbeute der Fluoreszenz von der Wellenlänge des erregenden Lichtes dar. Dieselbe Abhängigkeit für Fluoreszenz, die von Szczeniowski—Jabłoński—Wawilow erhalten wurde, ist in der Kurve 2 zum Ausdruck gebracht. Die aus den Daten der vorliegenden Arbeit erhaltene Ausbeute der Fluoreszenz weist einen Anstieg auf, falls

TABELLE I.

Platte	I. Serie			II. Serie	
	I	II	III	IV	V
η (4035)	1	1	1	1	1
η (3805)	2·3	2·3	2·3	1·9	2·9
η (3607)	8·2	7·9	8·1	7·3	7·7
η (3418)	30·9	—	30·9	30·5	24·9

Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Wellenlänge

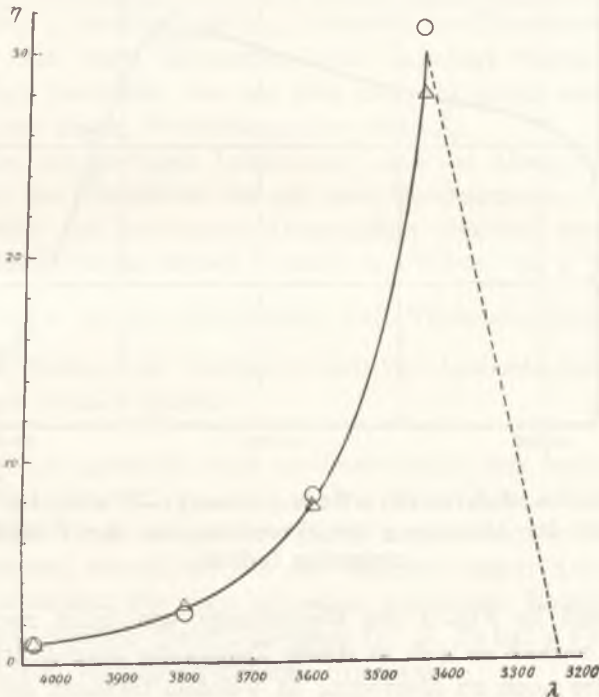


Fig. 2. Die Abhängigkeit der Ausbeute η der Fluoreszenz von der Wellenlänge des anregenden Lichtes. \circ — erste Serie; Δ — zweite Serie.

die Wellenlänge des erregenden Lichtes kleiner wird (bis zu einer gewissen Wellenlänge). Aus der Tatsache, daß man über diese Grenze hinaus bei Anregung mit Licht von kürzeren Wellenlängen (die Banden der Naphthalengruppe) keine Fluoreszenz erhalten kann, muß man den Schluß ziehen, daß die Ausbeute der Fluor-

reszenz für diese Wellenlängen des erregenden Lichtes plötzlich null wird (der punktierte Teil der Kurve 1). Die von Wawilow erhaltene Abhängigkeit der Ausbeute der Fluoreszenz von der Wellenlänge des anregenden Lichtes und die theoretisch begründete Abhängigkeit weisen einen ziemlich starken Unterschied von der hier erhaltenen Abhängigkeit auf.

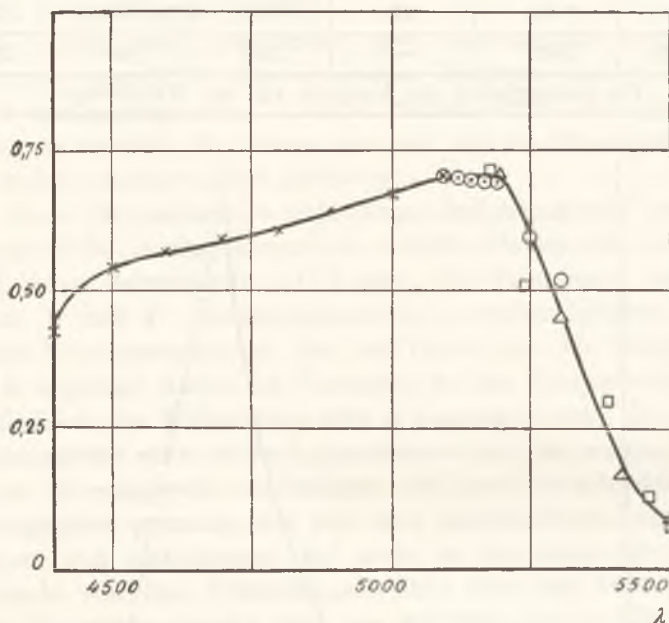


Fig. 3. Die von Jabłonski—Szczeniowski—Wawilow erhaltene Abhängigkeit der Ausbeute η der Fluoreszenz von der Wellenlänge des anregenden Lichtes.

Während in Fig. 2 die Wellenlänge von links nach rechts abnimmt, verhält es sich in dieser Zeichnung umgekehrt.

Es wäre noch zu überlegen, in welchen Grenzen man diesen Anstieg als den Tatsachen entsprechend betrachten darf. Die Anwendung der photographischen Methode bringt große Fehler mit sich, namentlich bei Messungen schwacher Intensitäten. Es wurde eine Fehlerdiskussion durchgeführt (für die erste Serie). Die Fehler wurden aus der differenzierten Formel 1 berechnet. Die einzelnen Fehler aller in die Formel 1 eingetragenen Größen sind auf Grund der Divergenz von einzelnen Meßresultaten, bei gleichzeitiger Berücksichtigung des aus der Ungenauigkeit der Farbtemperatur bei

Pyrometermessungen ($\pm 13^\circ$) herrührenden Fehlers berechnet worden. Es ergab sich,

$$\text{da\ss } \Delta \frac{\eta(3805)}{\eta(4035)} = \pm 6.3\% \quad \Delta \frac{\eta(3607)}{\eta(4035)} = \pm 15.7\% \quad \text{und}$$

$$\Delta \frac{\eta(3418)}{\eta(4035)} = \pm 34\%.$$

Trotz des so großen Fehlers unterliegt das Anwachsen der Ausbeute bei sinkender Wellenlänge des anregenden Lichtes keinem Zweifel. Der verhältnismäßig große Fehler der Ausbeute für die Wellenlänge $\lambda = 3418 \text{ \AA}$ des anregenden Lichtes ist hervorgerufen: 1) durch die geringe Intensität des Fluoreszenzbündels, das mit dem eben erwähnten Licht angeregt wurde, 2) durch die geringe Intensität des aus dem Monochromator austretenden Lichtes von dieser Wellenlänge ($\lambda = 3418 \text{ \AA}$).

Infolge der geringen Intensitäten sind der Absorptionskoeffizient und das Verhältnis des aus dem Monochromator austretenden Lichtes mit geringerer Genauigkeit ermittelt worden. Für verschiedene Platten weisen deshalb die Werte von μ (3418) und $\frac{I(3418)}{I(4035)}$ einen großen Unterschied auf. Trotzdem sind (für verschiedene Platten) die Werte der relativen Ausbeute der einzelnen Messungen beinahe gleich.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle dem hochverehrten Herrn Prof. Dr. St. Pieńkowski, unter dessen Leitung ich vorliegende Arbeit ausgeführt habe, meinen herzlichsten Dank auszusprechen, sowohl für das mir während dieser Arbeit erwiesene Wohlwollen, wie auch für seine wertvollen Ratschläge. Ich danke auch herzlich Herrn Dozenten Dr. A. Jabłoński für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Literaturangaben.

- 1) Valentiner und Rössiger, Zs. Phys., 32, 239, 1925; Zs. f. Phys., 36, 81, 1926. — 2) Wawiłow, Zs. f. Phys., 42, 311, 1927. — 3) Szczeniowski, C. R. des Séances de la Société Polonaise de Physique, Fascicule VIII, 1927. — 4) A. Jabłoński, Acta Physica Polonica, II, 97, 1933. — 5) G. R. Harrison u. P. A. Leighton, Phys. Rev., (2) 38, 899, 1931. — 6) B. Twarowska, Ac. Phys. Pol., III, 401, 1934. — 7) B. Hurwicz, Ac. Phys. Pol. I., 3, 1932.

O wpływie gazów obcych i pola magnetycznego na stopień polaryzacji fluorescencji pary jodu. — Über den Einfluß der Zusatzgase und des Magnetfeldes auf den Polarisationsgrad der Fluoreszenz des Joddampfes.

Note

de M. S. **MROZOWSKI**,

présentée le 14 Juin 1937 par M. Cz. Białobrzęski m. t.

Der Einfluß der Stöße auf den Polarisationsgrad der molekularen Fluoreszenz wurde bisher eingehender nicht untersucht. In der Literatur finden sich vereinzelt Bemerkungen über einige meistens qualitative Beobachtungsergebnisse und über die Deutung der bezüglichen Erscheinungen, im ganzen sind aber die Angaben zu dürftig, um ein klares Bild des Mechanismus der Depolarisation zu geben. Im Zusammenhang mit einem Versuch, den Mechanismus der depolarisierenden Wirkung der nichtauslöschenden Stöße zu klären, wurde von mir die Abhängigkeit des Polarisationsgrades der sichtbaren Jodfluoreszenz vom Druck des zugesetzten Heliums untersucht ¹⁾. Fast gleichzeitig wurde gezeigt, daß die ultraviolette Jodfluoreszenz auch polarisiert erscheint ²⁾. Etwas später wurde das durch Betrachtungen über den Einfluß der auslöschenden Stöße erweiterte Bild des Depolarisationsmechanismus zur Erklärung der interessanten Druckunabhängigkeit des Polarisationsgrades der Hg₂ und Cd₂-Fluktuationsbanden in Fluoreszenz herangezogen ³⁾. Um aber einen sichereren Boden für die Deutung zu schaffen, mußten eingehendere und umfassendere Beobachtungen über die Einwirkung der Stöße durch-

¹⁾ Bull. Acad. Pol., 346, 1933. — ²⁾ S. Mrozowski, Acta Phys. Pol., 2, 229, 1933. — ³⁾ S. Mrozowski, ZS. f. Phys. 87, 340, 1934.

geführt werden. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den diesbezüglichen Versuchen, für die aus begreiflichen Gründen die Fluoreszenz des Joddampfes gewählt wurde. Die Versuche wurden vor mehr als einem Jahr begonnen, konnten aber erst vor kurzem abgeschlossen werden. Inzwischen habe ich das Bild des Depolarisationsmechanismus in einer allgemeinen Form im Photolumineszenzkonferenzvortrag⁴⁾ dargestellt, wobei einige Resultate der vorliegenden Arbeit berücksichtigt wurden.

Die Fluoreszenz des Joddampfes wurde in einem von der Diffusionspumpe mit einem Hahn abgesperrten und einem mit Rayleigh'schen Hörnern (Lichtfallen) versehenen Quarzgefäß bei Zimmertemperatur beobachtet. Das verwendete Jodmetall wurde mehrmals unter Vakuum destilliert, um alle absorbierten Fremdgase zu entfernen. Als Zusatzgase wurden spektralreines Helium, spektralreines Neon, reines Argon, Stickstoff aus Natriumazid und Wasserstoff verwendet. Die Zusatzgase konnten in kleinen Mengen in das Fluoreszenzgefäß eingeführt werden; nach Öffnung des Hahnes wurde kurze Zeit vor der Druckmessung abgewartet, damit das Zusatzgas das Temperaturngleichgewicht erreiche. Der Druck des Zusatzgases wurde mittels eines Leybold'schen Vakuskops nach Gaede (Ausführung C) gemessen; das flüssige Quecksilber des Vakuskops wurde durch Joddämpfe nicht verunreinigt, weil das Vakoskop durch recht lange Zuleitungsröhren mit dem Fluoreszenzgefäß verbunden war und stets darauf geachtet wurde, daß die Zusatzgase von den Glasbehältern in entsprechender Richtung durch das Vakoskop in das Fluoreszenzgefäß eingelassen und in derselben Richtung weggepumpt wurden (im letzteren Fall wurde der Joddampf vorher ausgefroren). Die Meßserien wurden bei stufenweise wachsenden Zusatzgasmengen durchgeführt, so daß nur nach Beendigung einer ganzen Meßserie die Temperaturverhältnisse durch die Ausfrierung des Jods gestört wurden; vor jeder neuen Meßserie wurde längere Zeit abgewartet, bis das Gleichgewicht mit der Temperatur der Umgebung erreicht wurde. Bei Druckmessung mittels des Vakuskops wurde bemerkt, daß, wenn nach Leybold's Vorschrift das Vakoskop schnell umgekippt wurde, man sehr oft stark abweichende Resultate erhält. Dies kommt daher, daß während der Umkipfung das flüssige Quecksilber nicht immer

⁴⁾ Acta Phys. Pol., 5, 85, 1936.

das Röhrchen plötzlich verschließt, sondern sehr oft teilweise noch bei offenem Röhrchen hineinfließt und ein wenig Gas aus dem Vakoskop hinausdrängt, so daß ein etwas geringerer Gasdruck abgelesen wird. Dieser Schwierigkeit wurde durch sehr langsame Umkipfung des Vakoskops abgeholfen, so daß man stets das Gas aus dem Zuleitungsröhrchen nach außen hinausdrängte. Bei Beachtung dieser Vorschrift erhält man genau reproduzierbare Meßergebnisse; selbstverständlich mußte das Vakoskop durch Vergleich mit einem Quecksilbermanometer erneut geeicht werden.

Die ultraviolette Fluoreszenz des Joddampfes wurde bei Anregung mit unpolarisiertem Lichte eines Al- und Cd-Funkens unter rechtem Winkel zur Erregungsrichtung untersucht. Die zur Messung des Polarisationsgrades angewandte Apparatur bestand aus einer Kompensationsplatte aus geschmolzenem Quarz, einem Drehquarzkeil und einem Glanschen Prisma. Zwischen die Kompensationsplatte und den Drehquarzkeil wurde eine Quarzlinse eingeschaltet, um die Intensität des Lichtes zu steigern. Die im Drehquarzkeil entstandenen Interferenzstreifen wurden mittels einer kurzbrennweitigen Linse auf dem Spalt eines kleinen Quarzspektrographen von Leiss abgebildet. Die Aufnahmen dauerten 20 bis 60 Minuten. Es wurde bei gegebenem Zusatzgasdruck eine Serie von Aufnahmen gemacht, indem die Kompensationsplatte stufenweise gedreht wurde (in Abständen von je 4°). Aus dem Winkel, um die die Kompensationsplatte gedreht werden mußte, um die Interferenzstreifen zum Verschwinden zu bringen, wurden auf Grund bekannter Formeln die Polarisationsgrade berechnet. Es muß bemerkt werden, daß die gefundenen Polarisationsgrade P etwas kleiner als die wahren sind, weil die Erregungs- und Fluoreszenzlichtbündel eine endliche Öffnung hatten; der hierdurch verursachte Fehler kann aber $1/2\%$ nicht übersteigen.

Die untersuchten Banden waren: a) der langwellige Teil des kurzwelligen Mc Lennan'schen Bandenkomplexes bei 3200 \AA , b) die Oldenbergsche Stoßbande bei 3460 \AA , und c) der langwellige Mc Lennan'sche Bandenkomplex bei ca. 4400 \AA . Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 1 dargestellt. Die bei Anregung mit Al-Funken erhaltenen Polarisationsgrade sind mit Kreisen, bei Cd-Funken mit Kreuzen bezeichnet. Im letzteren Fall konnten nur die Banden a und c untersucht werden, weil die Plattenschwärzungen schwächer sind. Es sei bemerkt, daß die bei der

Cd-Anregung erhaltenen Polarisationsgrade etwas größer als die eingetragenen waren (alle Zahlenwerte um etwas weniger als $1/2\%$).

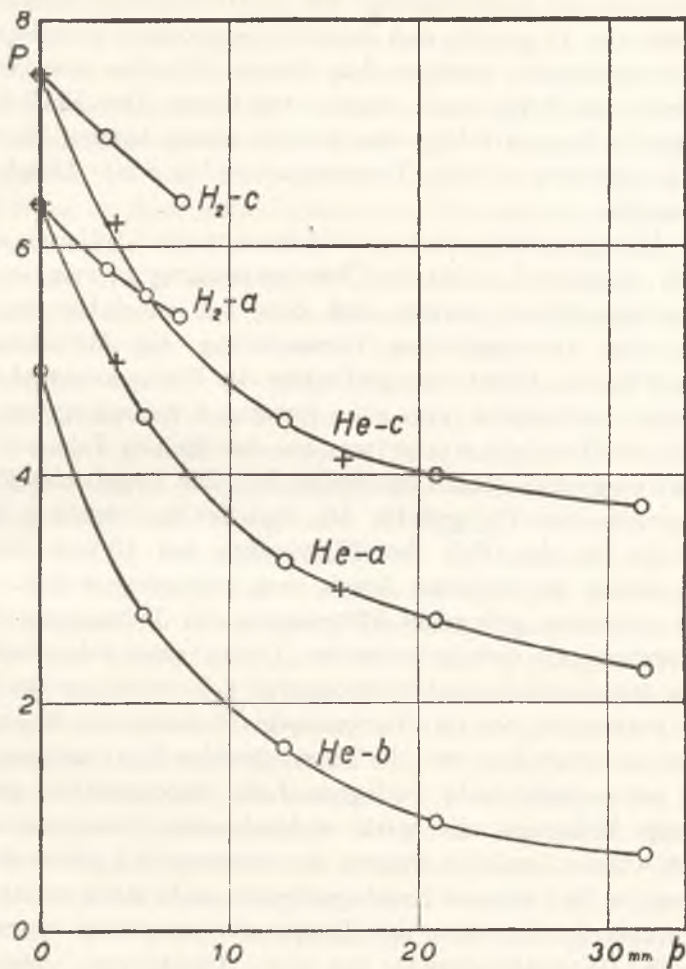


Fig. 1.

Ich halte es für sehr unwahrscheinlich, daß eine Bande bei verschiedener Anregungsweise verschiedenen Polarisationsgrad, aber dennoch die gleiche Empfindlichkeit für Stöße aufweisen könnte (der Polarisationsgrad ist von der Quantenzahl J_0 der Absorptionslinie, innerhalb deren die Anregung stattfindet, abhängig, aber von derselben Quantenzahl hängt auch die depolarisierende Wirkung der

Stöße ab; s. w. u.). Da die Aufnahmen bei einseitigen Verdrehungen der kompensierenden Platte gemacht wurden, ist es wohl möglich, daß während der Umtauschung der Elektroden die Nullstellung der Platte um 1° gestört und dadurch die größeren Polarisationsgrade vorgetäuscht wurden. Aus diesen Gründen wurden die Cd-Kurven um 0.4% nach unten verschoben. Der Einfluß des Wasserstoffs konnte infolge der starken auslöschenden Wirkung dieses Zusatzgases auf die Fluoreszenz nur bis 8 mm Druck verfolgt werden.

Die Meßergebnisse scheinen mit einer meiner früheren quantitativen Angaben ²⁾ nicht in Übereinstimmung zu sein, es muß aber hervorgehoben werden, daß dies nur scheinbar ist, weil infolge einer versehentlichen Verwechslung der Aufnahmen in meiner früheren Arbeit eine Aufnahme des Fluoreszenzspektrums des reinen Joddampfes (also ohne Zusatzgas, wie angegeben worden ist) veröffentlicht wurde (was aus der kleinen Intensität der Oldenberg'schen Bande zu ersehen ist). Die Angabe des Polarisationsgrades von 7% gilt für den Fall des Spektrums in Fig. 1 und nicht für den Fall der Fluoreszenz bei 10 mm Heliumzusatz, wie in der früheren Arbeit irrig angegeben wurde.

Die sichtbare, grüngelbe Fluoreszenz des Joddampfes wurde bei Erregung mit dem polarisierten Lichte eines sehr stark gekühlten Quecksilberbogens ⁵⁾ durchgeführt. Es wurde größte Mühe darauf verwendet, das im Fluoreszenzgefäß zerstreute Bogenlicht völlig zu unterdrücken, weil die Messungen des Polarisationsgrades visuell bei spektral nicht zerlegtem Licht durchgeführt wurden. Da einige Meßserien mit stark auslöschenden Zusatzgasen ausgeführt wurden, konnten Spuren des zerstreuten Lichtes die Ergebnisse im Fall höherer Zusatzgasdrucke recht stark verfälschen. Auch wurde die Konstanz der Temperatur sorgfältig überwacht, weil die Polarisationsgrade von dem Dampfdruck des Jods stark abhängen. (Der Joddampf spielt nämlich die Rolle eines stark auslöschenden Zusatzgases, die Steigerung der Dampfdichte erhöht den Polarisationsgrad bei Anwesenheit eines nichtauslöschenden Zusatzgases; s. w. u.). Die Messungen wurden ausgeführt, indem zwei gegenüberliegende Stellungen der kompen-

⁵⁾ Dieser Quecksilberbogen wurde von mir in Acta Phys. Pol. 3, 447, 1934 ausführlich beschrieben.

sierenden Glasplatte (optische Glaßsorte von sehr genau bekanntem Brechungsindex), bei der die Interferenzstreifen verschwinden, aufgesucht wurden.

Es wurde zuerst versucht, den Polarisationsgrad P_0 der Fluoreszenz des reinen Joddampfes möglichst genau zu ermitteln. Aus dem aus mehreren Meßserien gefundenen, mittleren Winkel zwischen den beiden Plattenstellungen wurde auf Grund der bekannten elementaren Formel der Polarisationsgrad von $15\cdot2\%$ erhalten. Es müssen an diesem Zahlenwert zwei Korrekturen vorgenommen werden: erstens die Korrektur von ca $1\cdot2\%$ für die mehrfachen Reflexionen in der Glasplatte ⁶⁾; zweitens ist die endliche Öffnung des erregenden und des Beobachtungsbündels zu berücksichtigen. Nach der Formel von Gans ⁷⁾ findet man für die von mir angewandte Apertur in beiden Fällen, $0\cdot3\%$, so daß der endgültige Zahlenwert des Polarisationsgrades der durch die Linie 5461 \AA angeregten Resonanzserie $14\cdot6\%$ beträgt. Die früher gefundenen höheren Polarisationsgrade ¹⁾ stammen daher, daß die Messungen mit zwei Glasplatten durchgeführt wurden und die Gaviola-Pringsheim'sche Korrektur nicht berücksichtigt wurde.

Da bei den gegebenen Versuchsbedingungen praktisch nur eine Resonanzserie erregt wird (Woodsche Absorptionslinie Nr. 3), die aus dem Rotationsniveau $J_0 = 34$ des angeregten Molekülzustandes emittiert wird, so wird in Emission eine aus Dubletts bestehende Resonanzserie beobachtet, von denen die eine der Dublett-komponenten nach den Formeln von Placzek ⁸⁾ den Polarisationsgrad von $15\cdot5\%$, die andere $14\cdot3\%$ aufweisen sollen. Da die Dublettkomponenten annähernd die gleiche Intensität haben, ist nach der Theorie ein mittlerer Polarisationsgrad von $14\cdot9\%$ zu erwarten, was mit dem Ergebnis der Versuche sehr gut übereinstimmt, wenn man berücksichtigt, daß etwaige Spuren der Fremdgase oder auch ein Teil der Stöße mit Jodmolekülen eine depolarisierende Wirkung ausüben können.

Im weiteren wurde der Einfluß verschiedener Zusatzgase untersucht. In Fig. 2 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt, wobei auf der Ordinate die relativen Polarisationsgrade P/P_0 , auf

⁶⁾ E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys., 24, 24, 1924.

⁷⁾ R. Gans, Phys. ZS., 28, 661, 1927.

⁸⁾ G. Placzek, Rayleighstreuung und Ramaneffekt. Handb. der Radiologie, Bd. VI, Teil II, 1934, S. 371.

der Abszisse die Drucke der Zusatzgase eingetragen sind. Im großen und ganzen wurden die Messungen nicht bis zu sehr hohen Zusatzgasdrucken ausgeführt, weil die Genauigkeit der Messungen

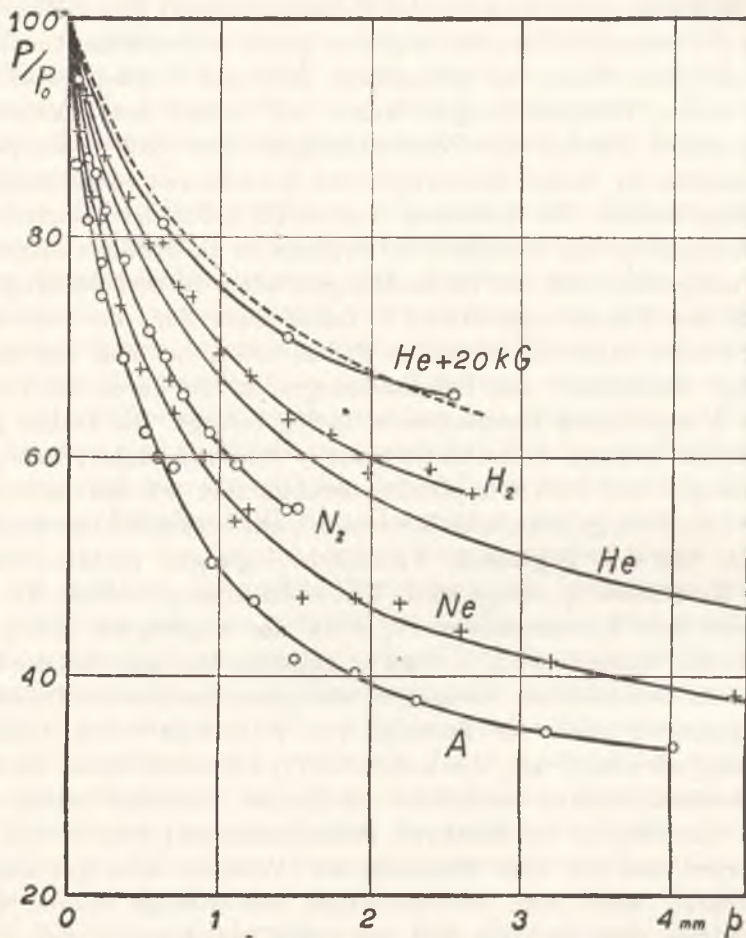


Fig. 2.

infolge der Auslöschung der Fluoreszenz bei hohen Drucken gering wird. Es ist aber sehr auffallend, daß alle Kurven einen von den Stern-Volmer'schen Kurventypus $f(p) = \frac{1}{1 + ap}$ stark abweichenden Verlauf aufweisen. Die Abweichung liegt für alle Zusatzgase in derselben Richtung, wie diejenige, die früher von mir für Helium festgestellt wurde¹⁾.

Der Polarisationsgrad muß eine stets abfallende Funktion der Zahl der depolarisierenden Stöße während der Lebensdauer des Moleküls im angeregten Zustand darstellen. Aus den Kurven in Fig. 2 können keine Schlüsse über die Wirkung der Stöße gezogen werden, weil die Kurven sich nicht auf konstante Lebensdauer der angeregten Moleküle beziehen; die Zusatzgase üben eine starke und von der Art des Gases abhängige Auslöschung aus, so daß die Lebensdauer der Moleküle beim Übergang zu höheren Zusatzgasdrücken immer kürzer wird, was zur Erhöhung des Polarisationsgrades führt.

Um die Frage über den Einfluß der Veränderung der Lebensdauer der angeregten Moleküle auf den Polarisationsgrad der Fluoreszenz zu klären, wurde die Einwirkung des Magnetfeldes untersucht. Es wurde ein kleines Fluoreszenzgefäß von 12 mm Breite mit zwei rechtwinklig eingerichteten Rayleigh'schen Lichtfallen zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten befestigt. Es konnten Magnetfelder bis 22000 Gauß erreicht werden. Anfänglich wurde visuell festgestellt, daß das Magnetfeld die Intensität der blauen Mc Lennan'schen Fluoreszenzbanden (*c*) bei Anregung mit Al-Funken gar nicht beeinflusst ⁹⁾; die weiteren Untersuchungen wurden deshalb nur für den Fall der Anregung mit dem polarisierten Lichte der Quecksilberlinie 5461 Å durchgeführt. Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz wurde so wie früher unter rechtem Winkel zur Erregungsrichtung gemessen, es trat aber hier eine wesentliche Schwierigkeit hervor: das Streulicht konnte nicht völlig vermieden werden, weil das Fluoreszenzgefäß klein war und eine entsprechende starke Ablendung des erregenden Lichtbündels die Intensität der Fluoreszenz zu stark vermindert. Deshalb trat bei reinem Joddampf eine Erhöhung des Polarisationsgrades hervor, wenn das Magnetfeld eingeschaltet wurde, weil das Streulicht stark polarisiert ist und der Anteil des Streulichtes beim Einschalten des Magnetfeldes infolge der Schwächung der Fluoreszenz durch den bekannten Prädissociationsprozeß beträchtlich wächst. Es ist verständlich, daß hier keine wirkliche Erhöhung des Polarisationsgrades zu erwarten ist, weil der auslöschende Querschnitt der Jodmoleküle den depolarisieren-

⁹⁾ Vgl. auch P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Berlin 1928, S. 110—111.

den bei weitem übertrifft ¹⁰⁾ und der Polarisationsgrad in reinem Joddampf seinen maximalen Wert erreicht.

Das Streulicht war in diesen Versuchen sehr störend; seine Einwirkung auf die Endresultate wurde auf rechnerischem Wege eliminiert. Es wurde nämlich zuerst festgestellt, um wieviel Prozent der Polarisationsgrad wächst, wenn ein Magnetfeld von 20000 Gauß eingeschaltet wird. Wie bekannt, wird dabei die Intensität der Fluoreszenz um die Hälfte (sogar etwas mehr) vermindert ¹¹⁾, der Anteil des Streulichtes p_0 wird also verdoppelt und der Zuwachs des Polarisationsgrades wird dem Anteil p_0 im feldfreien Fall gleich. Der gemessene Polarisationsgrad im feldfreien Fall beträgt $P_0 + p_0$, wo P_0 den Polarisationsgradanteil der Fluoreszenz bedeutet. Auf diese Weise kann man für den feldfreien Fall den Anteil des Streulichtes eliminieren. Wenn jetzt Zusatzgas eingeführt wird, so wird der Polarisationsgrad der Fluoreszenz vermindert und, wenn das Zusatzgas keine auslöschende Wirkung ausübt, so wird der beobachtete Polarisationsgrad im feldfreien Fall $P + p_0$ betragen. Wenn aber das Zusatzgas auslöschend wirkt, so wird der Anteil des Streulichtes wachsen, der beobachtete Polarisationsgrad wird $P + p$ betragen ($p \geq p_0$).

Es ist aber leicht, den Anteil p zu ermitteln, weil aus dem oben gefundenen P_0 -Wert auf Grund des Verlaufs der Kurven in Fig. 2 P errechnet werden kann. Da solche indirekte Polarisationsgradermittelungen möglichst vermieden werden sollen, wenn man ein völlig sicheres Endresultat haben will, so wurden Versuche nur im Fall des Heliumzusatzes durchgeführt.

Das Helium wirkt schwach auslöschend; deshalb konnte man erwarten, daß der Anteil des Streulichtes von dem Heliumdruck fast unabhängig sein sollte. Dies hat sich als nicht ganz richtig erwiesen, weil bei höheren Drucken die Fluoreszenzfarbe ins Rot umschlägt. Da nun das Auge für das rote Licht weniger empfindlich ist, so wächst der Anteil des Streulichtes ständig mit dem Heliumdruck an. Aus diesem Grunde wurden genauere Messungen nur bis 3 mm Heliumdruck durchgeführt. Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz im Magnetfeld wurde aus dem Meßwert berechnet, indem der doppelte Anteil p des Streulichtes ab-

¹⁰⁾ P. Pringsheim, ZS. f. Phys., 4, 52, 1921.

¹¹⁾ Vgl. z. B. J. Gënard, ZS. f. Phys., 77, 791, 1932.

gezogen wurde. Auf diese Weise werden ein wenig zu kleine Polarisationsgrade erhalten, weil die Annahme, daß durch das Magnetfeld die Intensität der Fluoreszenz auf die Hälfte vermindert wird, nicht richtig ist. Die maximale auslöschende Wirkung des Magnetfeldes tritt in der Umgebung der Linie 5461 Å hervor, und deshalb muß sich der Einfluß des Magnetfeldes, wenn die Fluoreszenz allmählich ins Rot umschlägt, vermindern. Die letztere Erscheinung wurde von mir tatsächlich beobachtet.

Die ausgezogene Kurve in Fig. 2 stellt aus oben angegebenen Gründen die unteren Grenzwerte des experimentell gefundenen Polarisationsgrades dar. Die gestrichelte Kurve bezeichnet dagegen die theoretisch zu erwartenden oberen Grenzwerte des Polarisationsgrades; sie wurde aus der feldfreien Kurve auf Grund der Annahme berechnet, daß die auslöschende Wirkung des Magnetfeldes für alle Heliumdrucke die gleiche wie im Fall des reinen Joddampfes ist, was sicherlich bei höheren Drucken zu einer Überschätzung des Polarisationsgrades führen muß (wegen des oben beschriebenen Effektes der Verminderung der auslöschenden Einwirkung). Es könnte etwas verwunderlich erscheinen, daß die beidem Grenzkurven sich bei ca. 2 mm Heliumdruck schneiden. Bei der Berechnung dieser Kurven konnte aber der von Berg¹²⁾ gefundene Effekt der recht beträchtlichen Verstärkung der magnetischen Auslöschung im Fall der Anwesenheit eines Zusatzgases nicht berücksichtigt werden, weil Berg für Helium keine Messungen angestellt hat. Die Berücksichtigung dieses Effektes führt zur Verschiebung der gestrichelten Kurve nach oben und der ausgezogenen nach unten. Da die beiden Kurven sehr nahe aneinander verlaufen, so sieht man, daß das von mir angewandte Verfahren zur Elimination des Einflusses der Streuungen zu recht genauen Zahlenwerten führt, obwohl in den ungünstigsten Fällen die Korrektur sehr groß war und mehr als 6% betrug. Es wäre sehr interessant, die Kurve im Fall des Magnetfeldes bis zu viel höheren Heliumdrucken zu verfolgen, weil es möglich zu sein scheint, daß eine Durchbiegung für die höheren Drucken (wegen der oben festgestellten Verringerung der Einwirkung des Magnetfeldes) auftreten kann.

¹²⁾ W. Berg, ZS. f. Phys., 79, 89, 1932.

Um die Veränderlichkeit der Lebensdauer für die verschiedenen Kurven in Fig. 2 zu eliminieren und alle Kurven auf die konstante Lebensdauer zu reduzieren, müssen die gefundenen Polarisationsgrade für im Verhältnis der Auslöschung der Fluo-

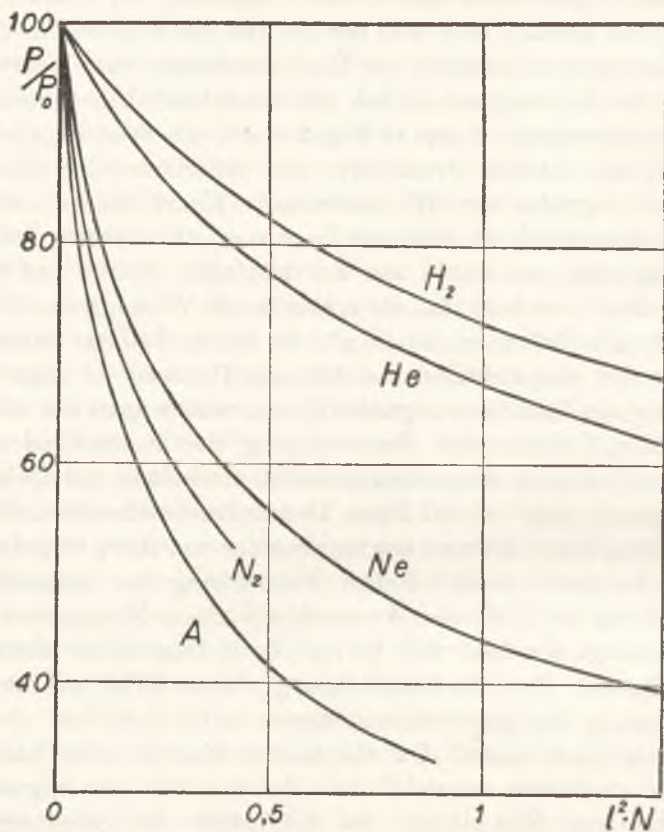


Fig. 3.

reszenz verminderte Drucke eingetragen werden. Es ist unmöglich, diese Reduktion genau durchzuführen, weil man die Auslöschung der verschiedenen Zusatzgase nicht kennt. Auf Grund der im Primgsheimschen Werk⁹⁾ enthaltenen Daten wurde angenommen, daß der Halbwertsdruck für N_2 —2·1, für A —7 und für H_2 —6 beträgt. Helium wurde als nichtauslöschendes Gas betrachtet, für Ne wurde willkürlicherweise 20 angenommen, was aber vom wahren Wert nicht weit entfernt sein kann. Da weiter

beim im voraus gegebenen Druck die Stoßzahlen für die Zusatzgase infolge der Verschiedenheit der Molekulargeschwindigkeiten verschieden sind, wurden die reduzierten Kurven in entsprechend veränderten Maßstäben in Fig. 3 eingetragen (die Maßstäbe wurden im Verhältnis $\left[\frac{(M_{\text{Jod}} + m_1) m_2}{(M_{\text{Jod}} + m_2) m_1} \right]^{1/2}$ verändert). Die Kurven in Fig. 3 stellen also den Verlauf der Kurven des relativen Polarisationsgrades in Abhängigkeit von der Zahl der nichtauslöschenden Stöße bei konstanter Lebensdauer dar, wobei für alle störenden Zusatzgasmoleküle der gleiche Stoßquerschnitt angenommen wurde (diese Annahme ist in dem Verfahren der Maßstabsveränderung enthalten).

Eine entsprechende Reduktion der Kurven im Fall der ultravioletten Fluoreszenz (Fig. 1) kann nicht durchgeführt werden, weil entsprechende Untersuchungen über die auslöschende Wirkung der Zusatzgase bisher nicht durchgeführt wurden. Da man im Fall des Zusatzes von Helium mit einem sehr schwach auslöschenden Gas zu tun hat, können einige quantitative Folgerungen doch gemacht werden. In Fig. 4 wurden noch einmal die Kurven aus Fig. 1, diesmal aber die relativen Polarisationsgrade dargestellt. Gleichzeitig wurde die für die grüngelbe Fluoreszenz früher erhaltene Kurve zum Vergleich eingetragen (Kurve *S*). Da im Fall hoch angeregter Moleküle der Wirkungsquerschnitt größer sein muß, so zeigt die Schwäche der depolarisierenden Einwirkung des Heliums, daß die Lebensdauer der oberen Zustände der Banden *a*, *b* und *c* kürzer als die der grüngelben Banden sein muß¹³⁾. Wahrscheinlich ist die Kürze der Lebensdauer durch große Übergangswahrscheinlichkeit und nicht durch ev. starke Auslöschung durch andere Jodmoleküle bedingt. Alle Ausgangszustände haben wahrscheinlich angenähert die gleiche, hohe Übergangswahrscheinlichkeit. Die Verschiedenheit der Polarisationsgrade und ihrer Stoßbeeinflussbarkeit zeigt, daß die Banden *a*, *b* und *c* verschiedene obere Niveaus haben. Die Verschiedenheit der Einwirkung der Zusatzgase ist auch dadurch

¹³⁾ Da die Einwirkung der Zusatzgase von der Anregungsart unabhängig ist, dürfte es wenig wahrscheinlich sein, daß die Differenz daher stammen soll, daß die Quantenzahl J_0 des direkt angeregten Niveaus besonders hoch ist (vgl. w. u.).

hervorgerufen, daß die oberen Zustände der Banden *a* und *c* aus den im fernen Ultraviolett erregten Molekülen nur durch Emission von ultrarotem Licht entstehen; es wird also die Richtungseinstellung der Molekülachsen durch diesen Prozeß fast gar nicht gestört.

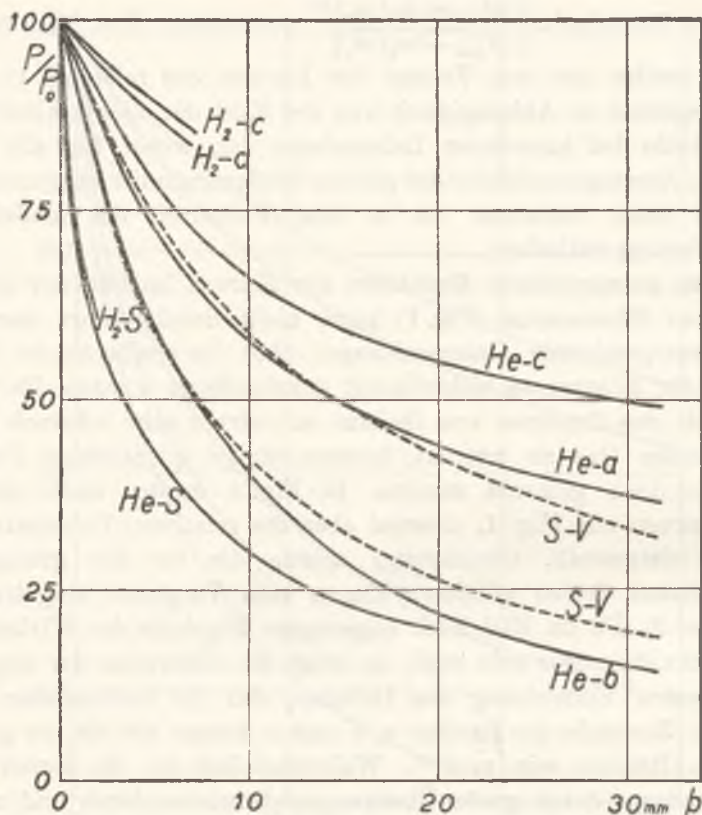


Fig. 4.

Dagegen entstehen die oberen Zustände der Bande *b* nur zum kleinen Teil durch ultrarote Emission aus den primär erregten Molekülzuständen und werden zum größten Teil durch Stöße von den höher gelegenen Ausgangszuständen der Banden *a* und *c* gebildet. Die letzteren Prozesse erniedrigen den Polarisationsgrad der Bande *b* stark, üben dagegen in ähnlicher Weise wie die auslöschenden Stöße auf den Polarisationsgrad der Banden *a* und *c* eine erhöhende Wirkung aus. Daß zwischen dem Entstehungsmechanismus der Banden *a* und *c* einerseits und der Bande *b*

andererseits ein prinzipieller Unterschied besteht, ersieht man aus Fig. 4: durch entsprechende Maßstabsveränderung kann die Kurve S zur genauen Deckung mit den Kurven a und c gebracht werden ($4\frac{1}{2}$ und $6\frac{1}{2}$ -mal). Dies ist im Fall der Bande b unmöglich, weil die Kurven a und c , wie auch alle Kurven in Fig. 3 von demselben Typus sind, d. h. weil sie von der Stern-Volmer'schen in derselben Richtung abweichen, die Kurve b dagegen ein ganz verschiedenes Verhalten zeigt, indem sie von der Stern-Volmer'schen Kurve in entgegengesetzter Richtung abweicht (vgl. die gestrichelten Stern-Volmer'schen Kurven $S-V$ in Fig. 4). Die $4\frac{1}{2}$ und $6\frac{1}{2}$ -mal kürzere Lebensdauer der oberen Zustände der Banden a und c im Vergleich zur Lebensdauer der grüngelben Banden ist wahrscheinlich hauptsächlich durch die hohe Emissionswahrscheinlichkeit, aber auch teilweise durch die nach dem oberen Zustand der Bande b überführenden Stöße bedingt.

Man kann jetzt die Frage stellen, woher die Verschiedenheit der depolarisierenden Wirkung der Stöße verschiedener Zusatzgase in Fig. 3 rührt. Nach dem für Atomresonanzerscheinungen üblichen Verfahren könnte man diese Differenzen, ohne auf den Mechanismus der Depolarisation näher einzugehen, der Verschiedenheit der depolarisierenden Wirkungsquerschnitte zuschreiben. Die so definierten Wirkungsquerschnitte hätten aber keinen tieferen physikalischen Sinn, da bei dieser Definition die den Depolarisationsprozeß charakterisierenden physikalischen Größen nicht zutage treten. Ich habe dagegen auf Grund elementarer Überlegungen gezeigt⁴⁾, daß, wenn man mit l den Absolutwert der mittleren Drehimpulsveränderung des Jodmoleküls bei Stößen, mit J_0 den anfänglichen Drehimpuls des Moleküls unmittelbar nach der Anregung und mit N die mittlere Zahl der depolarisierenden Stöße während der Lebensdauer bezeichnet, der Polarisationsgrad eine stetig sinkende Funktion des Argumentes $\frac{l^2}{J_0^2} \cdot N$ darstellen muß, m. a. W., daß es durch entsprechende Wahl des Abszissenmaßstabes möglich sein soll, alle Kurven zur Deckung zu bringen. Da die Fluoreszenz stets mit der 5461 Å Linie erregt wurde, so ist J_0 für alle Kurven der Fig. 3 gleich, und es werden aus den Verhältnissen der Maßstäbe in Fig. 3 und aus denjenigen,

die die Kurven zur Deckung bringen, die Verhältnisse $\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2 \cdot \frac{N_1}{N_2}$ erhalten. In dem letzten Ausdruck trägt der erste Teil der Verschiedenheit der Massen der störenden Zusatzgasmoleküle Rechnung, im zweiten wird die Verschiedenheit der Struktur der Elektronenwolken berücksichtigt; man kann deshalb $\kappa = \frac{N_1}{N_2}$

als Maß des Verhältnisses der depolarisierenden Wirkungsquerschnitte beider Gassorten betrachten. Wenn man die Annahme

macht, daß das Verhältnis $\left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2$ auf Grund gewöhnlicher Formeln

der Mechanik für elastische Stöße der Moleküle, die die der Temperatur entsprechenden mittleren Geschwindigkeiten haben, berechnet werden kann, so erhalten wir auf Grund der Daten der Fig. 3 die κ -Werte für verschiedene Gase im Vergleich zum Helium: H_2 — 0·75; He — 1; Ne — 1·11; N_2 — 1·22; A — 1·4. Das Anwachsen der Zahlenwerte in dieser Reihe drückt einfach die Tatsache aus, daß die schwereren Moleküle größere Wirkungsquerschnitte haben.

Wenn man berücksichtigt, daß $\left(\frac{l}{l_{He}}\right)^2 = \frac{m}{4} \cdot \left(\frac{M_{Jod} + 4}{M_{Jod} + m}\right)^2$

für die Zusatzgase H_2 —0·5, Ne—4·0, N_2 —5·0, A—6·25 beträgt, also in der Reihe sich mehr als um den Faktor 12 verändert, so ist ersichtlich, daß den Hauptfaktor, der die Stärke der Depolarisationswirkung bestimmt, die Masse und nicht die innere Elektronenstruktur der Moleküle darstellt. Daß im Falle der Depolarisation der Atomresonanz gerade umgekehrt die Struktur und nicht die Masse den Hauptfaktor darstellt, kommt daher, daß im Fall der Atomresonanz jeder Stoß zur völligen Depolarisation führt. Dagegen wird im Fall der Molekülfluoreszenz bei individuellem Stoß die herbeigeführte Depolarisation um so stärker, um je mehr Quanten der Rotationsdrehimpuls des Moleküls verändert wird¹⁴⁾.

Was die Abhängigkeit der Depolarisationsstärke von der J_0 -Wert betrifft, wurde schon vor langer Zeit von mir vermutet¹⁾, daß im Fall der Anregung der Jodfluoreszenz mittels der Cd-Linie 5086 Å eine viel stärkere Depolarisation durch Zusatzgase beobachtet werden soll, weil der J_0 -Wert in diesem

¹⁴⁾ Vgl. meine Diskussionsbemerkungen zum Photolumineszenzkonferenzvortrag von W. Hanle, Acta Phys. Pol. 5, 38, 1936, auch S. 105.

Fall besonders klein ist. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde ein Cadmiumbogen konstruiert, der nach den Angaben von Krishnamurti¹⁵⁾ nicht mit reinem Cd-Metall, sondern mit einer Cd-Sn-Legierung gefüllt wurde. Der Bogen brannte bei 5 bis 8 Amp. Stromstärke und bewährte sich sehr gut, es konnten aber die Untersuchungen nicht durchgeführt werden, weil die Fluoreszenz bei dieser Erregung zu schwach war. Wenn man die Fluoreszenz mit unpolarisiertem Licht erregte und Lichtbündel von großer Öffnung verwendete, waren die Interferenzstreifen so unscharf, daß man keine Messung ausführen konnte. Ich versuchte, durch Untersuchung der Absorption des Joddampfes mittels hochauflösender Apparate (Fabry-Perot Etalon und Lummer-Gehrcke'sche Platte) die Frage zu klären, ob man durch entsprechende Strom- oder Heliumzusatzdruckveränderung im Cd-Bogen die Intensität der Fluoreszenz steigern könnte. Es hat sich ergeben, daß erst bei sehr großer Breite der Cd-Linie, wenn das Licht durch mehrere Bandenlinien des Joddampfes absorbiert wird, die Intensität der Fluoreszenz etwas größer wird, jedenfalls aber noch zu klein bleibt, als daß der Polarisationsgrad gemessen werden könnte. Im Gebiet der Cd-Linie 5086 Å befinden sich 5 Absorptionslinien des Joddampfes: +220 (stark), -45, -140, -225, -275 (außerordentlich schwach) und $-320 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, von denen im Fall einer wenig verbreiterten Cd-Linie nur die Bandenlinien -45 und -320 bei Anregung der Fluoreszenz mitwirken (die erstere ist von der Hauptkomponente und die letztere von den Trabanten -300 überlagert).

Wie an anderer Stelle hervorgehoben wurde¹⁾, wäre im Fall der Anregung mittels der Cd-Linie zu erwarten, daß für die Einwirkung der Zusatzgase die gewöhnliche Stern-Volmer'sche Formel annähernd gültig ist. Sie soll gültig sein, wenn $J_0 \ll l$ ist, dagegen ist die oben benutzte Beziehung $P = P_0 \cdot f\left(\frac{l^2}{J_0^2} \cdot N\right)$ im entgegengesetzten Grenzfall $J_0 \gg l$ anwendbar. Welche von diesen Formeln angewendet werden soll, muß in jedem Falle auf Grund besonderer Überlegung entschieden werden; wenn man auf Grund der Formeln die depolarisierenden Wirkungsquerschnitte berechnet, dann werden natürlich die auf verschiedenen Wegen erhaltenen

¹⁵⁾ P. Krishnamurti, Ind. Journ. of Phys., 5, 587, 1930.

Zahlenwerte unvergleichbar. Deshalb wurden in der ganzen vorliegenden Arbeit alle Daten vom einheitlichen Standpunkt behandelt, obwohl ich mir dessen wohl bewußt bin, daß die Einwirkung eines schweren Gases, wie z. B. des Argons, als ein Übergangsfall betrachtet werden muß.

Zum Schluß sei noch folgendes bemerkt. Entgegen der vor kurzem ausgesprochenen Ansicht von Jabłoński¹⁶⁾ kann die von Soleillet¹⁷⁾ angegebene Theorie der Depolarisation der Fluoreszenz durch Stöße als einseitig die Verhältnisse im Fall der Fluoreszenz der molekularen Gase und Dämpfe nicht korrekt darstellen. Es wird nur die Störung der Achse betrachtet, ohne die gleichzeitig stattfindenden Veränderungen der Quantenzahl J zu berücksichtigen; die aus dem eventuellen Vergleich der Endformeln mit dem Experiment erhaltenen Zahlenwerte für die Konstanten hätten keine tiefere Bedeutung, weil von Soleillet die zweidimensionale Brownsche Bewegung betrachtet wird, während die Störung eine dreidimensionale Bewegung des Endpunktes des Drehimpulsvektors darstellt⁴⁾. Eine solche Annahme ist im Fall der komplexen Moleküle in Flüssigkeiten und der Atome in der Gasphase berechtigt, im letzteren Falle deshalb, weil es keine nahe gelegenen Energieniveaus gibt. Für die Moleküle in der Gasphase, die viele dicht nebeneinander liegende Rotationsniveaus haben, müssen die Stoßüberföhrungen berücksichtigt werden, andernfalls wird die Theorie zu grob, indem sie die wichtigsten Erscheinungen, nämlich die Abhängigkeit der Depolarisation von dem J -Wert verschiedener Bandenlinien und die Rückbildungsprozesse außer acht läßt.

Herrn Professor C. Białobrzeski danke ich für das Interesse an dieser Arbeit aufs herzlichste.

Warszawa, Institut für theoretische Physik der Józef Piłsudski Universität.

¹⁶⁾ A. Jabłoński, ZS. f. Phys., 103, 526, 1936; Anm. 3, S. 530.

¹⁷⁾ P. Soleillet, Ann. de phys., 12, 23, 1929.

O utlenianiu par siarki pod niskim cišnieniem. — Über die Oxydation von Schwefeldampf unter niedrigem Druck.

Note

de MM. **H. LACHS** et **WŁ. PIEKIELNY**,

présentée le 10 Mai 1937 par M. M. Centnerszwer m. t.

Die Reaktion zwischen dampfförmigem Schwefel und Sauerstoff wurde von mehreren Forschern untersucht. Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß diese Reaktion von Lumineszenz begleitet wird ¹⁾. **Norrish** und **Rideal** ²⁾ untersuchten diese Reaktion im Druckintervall von 0·1 bis 1·0 Atm. bei Temperaturen von 200 bis 400° C; unterhalb 200° fand keine Reaktion statt. **Emeléus** ³⁾ stellte fest, daß die Produkte der unter Lumineszenzerscheinung verlaufenden Schwefeloxydation kleine Mengen Schwefeltrioxyd enthalten, und daß Schwefeldioxyd und Dämpfe mancher organischen Substanzen die Luminiszenz verhindern. Dieser Befund legte den Schluß nahe, daß die Oxydation von Schwefel eine Kettenreaktion darstellt.

Dies wurde von **Semenoff** und **Riabinin** ⁴⁾ bestätigt, welche die Oxydation bei Sauerstoffdrucken von 0·2 bis 1 mm Hg durchführten. Unter diesen Bedingungen fand die Oxydation nur dann statt, wenn durch das Reaktionsgemisch innerhalb einer kurzen Zeit (1—2 Sek.) eine stille Entladung aus einer Induktionsspule durchgelassen wurde. Sie stellten fest, daß die Reaktion nur in einem beschränkten Druckintervall verlaufen kann; war der Sauerstoffdruck kleiner, als ein bestimmter minimaler, bzw. größer,

¹⁾ **K. Heumann**, Ber., **16**, 139 (1883); **Watson**, Chem. News., **108**, 767 (1913).

²⁾ **R. G. W. Norrish** u. **E. R. Rideal**, J. Chem. Soc., London, **123**, 3202 (1923).

³⁾ **H. J. Emeléus**, J. Chem. Soc., 1942 (1928).

⁴⁾ **M. Semenoff** u. **G. Riabinin**, Z. physikal. Chem. B, **1**, 192 (1928).

als ein maximaler, so fand keine Oxydation statt. Der minimale Sauerstoffdruck, bei welchem die Oxydation stattfindet, wechselt beim Zusatz indifferenten Gase nicht, ist aber von der Temperatur abhängig und variiert von 0.14 bis 0.28 mm. Hg bei Temperaturen von 53° bis 80° C.

Die Frage, ob der Sauerstoff, oder der Schwefel durch die Entladung aktiviert wird, wurde von Semenoff zugunsten der Sauerstoffaktivierung entschieden, indem er einmal aktivierten Sauerstoff in ein Gefäß mit Schwefeldampf, einmal gewöhnlichen Sauerstoff in ein Gefäß mit aktiviertem Schwefeldampf einließ. Die Reaktion fand nur im ersteren Falle statt. Es ist also anzunehmen, daß die primären aktiven Zentren die Ozonmoleküle, bzw. die Sauerstoffatome sind.

Ritchie und Ludlam ¹⁾ wiederholten die Untersuchungen von Semenoff unter etwas abgeänderten Bedingungen. Anstatt die Reaktion durch stille Entladung einzuleiten, benutzten sie zu diesem Zweck ein in das Reaktionsgefäß zentrisch eingeschmolzenes Quarzrohr, das elektrisch bis auf 500° C geheizt werden konnte. Das Reaktionsgefäß selbst wurde auf 50—150° C erwärmt. Die Verfasser stellten fest, daß die Oxydation erst dann beginnt, wenn das innere Quarzrohr auf 450—500° C erwärmt wird; einmal begonnen, schreitet jedoch die Reaktion auch nach Abkühlung des inneren Rohres fort. Wie bei Semenoff hörte die Oxydation auf, wenn der Sauerstoffdruck einen für die jeweilige Temperatur charakteristischen Grenzwert erreicht hatte.

Sowohl Semenoff, wie auch Ritchie führen für die Sauerstoffgrenzdrucke, zwischen denen die Reaktion verlaufen kann, nur annähernde Werte an, ohne anzugeben, inwieweit diese Grenzwerte von den Reaktionsbedingungen abhängig sind. Ebenfalls wurde weder die Reaktionskinetik, noch der Einfluß der Reaktionsprodukte auf die Oxydationsgeschwindigkeit eingehend untersucht.

Wir stellten uns die Aufgabe, die Mitteilungen der genannten Forscher in dieser Hinsicht zu vervollständigen, und zwar in erster Reihe die Werte der Grenzdrucke für verschiedene Temperaturen festzustellen, und erwarteten, daß eine eingehende Untersuchung der Bedingungen von Schwefeloxydation einen gewissen Einblick in den Reaktionsmechanismus ermöglichen wird.

¹⁾ A. Ritchie u. E. B. Ludlam, Proc. Roy. Soc. **138**, 635 (1932).

Apparatur und Methodik.

Die benutzte Apparatur ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Die Oxydation fand im zylindrischen Reaktionsgefäß *A* statt, das in verschiedenen Versuchen von verschiedenen Dimensionen war.

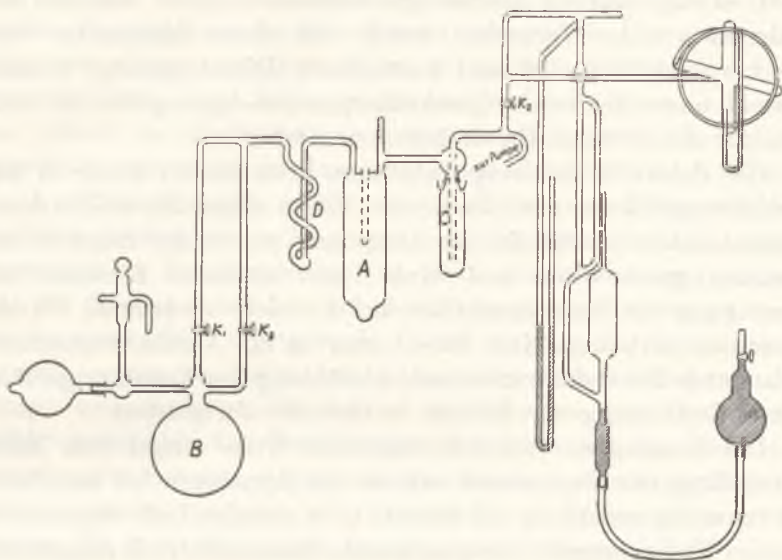


Fig. 1.

Unten war das Gefäß mit einer Verengung von 2 cm Länge versehen, die zur Aufnahme des festen Schwefels diente. Das Gefäß konnte mit Hilfe eines aufgeschobenen elektrischen Widerstandsofens von 35 cm Höhe auf die erforderliche Temperatur erwärmt werden. Um die Beobachtung des Gefäßinneren zu ermöglichen, besaß der Ofen ein 25 cm hohes und 2,5 cm breites Fenster. Von oben war in das Gefäß ein Probierröhr eingeschmolzen, das teilweise mit Quecksilber gefüllt war und zur Aufnahme eines Thermometers diente.

Das Reaktionsgefäß war mit Hilfe des Hahnes K_1 und des Kapillarahnes K_2 , der eine präzise Regulierung des Sauerstoffzuflusses gestattete, mit dem Sauerstoffbehälter *B* von 1 Liter Inhalt verbunden. Der Sauerstoff passierte die Spirale *D*, die in flüssiger Luft gekühlt werden konnte, um das Gas von Feuchtigkeitsspuren zu befreien. Teilweise wurden in der Spirale auch die Reaktionsprodukte kondensiert. Von der anderen Seite kom-

munizierte das Reaktionsgefäß mit dem Probierrohre *C*, in dem die Reaktionsprodukte durch flüssige Luft kondensiert werden konnten, und durch den Hahn K_2 mit den Manometern. Es wurde je nach dem zu messenden Druck, ein Manometer nach Reden (0·01—2 mm) und ein offenes Quecksilbermanometer benutzt; das Vakuum vor den Versuchen wurde mit einem Manometer von McLeod (0·0001—0·2 mm) kontrolliert. Die Apparatur konnte mittels eines Diffusions-Quecksilberpumpen-Aggregates bis auf weniger als 10^{-4} mm Hg evakuiert werden.

Der Schwefel (Schering-Kahlbaum, krist. reinst) wurde in das Reaktionsgefäß von oben durch eine Röhre eingefüllt, welche dann zugeschmolzen wurde. Zwecks Entgasung wurde der Schwefel im Vakuum geschmolzen und dann durch stärkeres Erhitzen der Verengung des Reaktionsgefäßes auf die (nicht erwärmten) Wände desselben verbreitet. Der dabei etwa in die Verbindungsrohren gelangende Schwefel wurde nach Abkühlung des Reaktionsgefäßes durch Erwärmung der Röhren in dasselbe übergeführt.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Nach Einstellung der Temperatur wurde die Apparatur bis unterhalb 10^{-4} mm Hg evakuiert, die Spirale *C* in flüssige Luft eingetaucht und im Reaktionsgefäß der gewünschte Sauerstoffdruck eingestellt. Dann wurde durch das Gefäß mit Hilfe der an der Röhre *E* und an der unteren Verengung des Reaktionsgefäßes angebrachter Elektroden eine kurze (etwa 1 Sekunde dauernde) Entladung aus einer von 4 Akkumulatoren gespeisten Induktionsspule durchgelassen, worauf — manchmal nach einer kurzen, etwa 15 Sekunden nicht überschreitenden Induktionsperiode — die Reaktion unter gut sichtbarer Lumineszenz einsetzte. Vor der Entladung wurde die Lumineszenz niemals beobachtet; es fand auch keine Dunkelreaktion statt, da sich unter Kondensation der etwaigen Reaktionsprodukte binnen einer halben Stunde keine Druckänderungen wahr mehr ließ.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde aus Druckänderung ermittelt, die mit dem Reden'schen Manometer bis auf 0·01 mm genau gemessen wurden. Nachdem der Sauerstoffdruck auf einen bestimmten Wert sank, hörte Lumineszenz auf, und der Druck blieb konstant; die Reaktion kam somit zum Stillstand. Auf diese Weise konnte jedoch der minimale Druck nur annähernd bestimmt werden, da die Werte desselben in verschiedenen Experimenten

innerhalb einiger Zehntel Millimeter schwankten. Überdies bestand die Möglichkeit, daß die Reaktion auch nach dem Erlöschen der Lumineszenz weiter langsam verlief, wobei die Lumineszenz infolge der zu geringen Geschwindigkeit nicht sichtbar war. Genauer ließ sich der Wert des Minimaldruckes auf folgende Weise feststellen. Es wurde ein Sauerstoffdruck ¹⁾ eingestellt, der etwas niedriger war als der angenäherte Wert, und die Entladung wurde durchgelassen. Unter diesen Bedingungen trat die Lumineszenz nicht auf, was jedoch die Möglichkeit einer langsamen Dunkelreaktion nicht ausschloß. Jetzt wurde der Sauerstoffdruck allmählich durch Öffnen des Kapillarröhnes K_3 erhöht; in den Fällen, in welchen sich die Reaktion tatsächlich vollzog, trat die Lumineszenz nach einer ausreichenden Druckerhöhung auf. blieb die Lumineszenz aus, so war der Beweis erbracht, daß der Anfangsdruck niedriger war als der tatsächliche Grenzdruck. Es ist wichtig, den Druck ganz langsam steigen zu lassen; ein zu schneller Sauerstoffstrom verdrängt wahrscheinlich die aktiven Moleküle aus dem Reaktionsgefäß oder kühlt das Reaktionsgemisch ab, und die Reaktion kommt nicht zustande. Sogar eine Reaktion im vollen Gang konnte durch schnelles Einlassen von Sauerstoff zum Stillstand gebracht werden. Es muß auch noch hervorgehoben werden, daß — mit Hinsicht auf die endliche Lebensdauer der aktiven Moleküle — die Druckerhöhung erst nach einiger Zeit (etwa 1 Minute) nach der Aktivierung erfolgen darf, damit die bei der Entladung primär entstehenden aktiven Zentren Zeit genug für ihre Desaktivierung haben. Sonst könnten diese primären aktiven Zentren — etwa die Ozonmoleküle — die Reaktion nach Druckerhöhung einleiten und somit einen zu niedrigen Minimaldruck vortäuschen ²⁾.

¹⁾ Der angenäherte Wert war stets höher als der genau ermittelte Minimaldruck.

²⁾ Es ist zu verzeichnen, daß Semenoff (Z. physikal. Chem. B, 1, 192 (1928) diesen Grenzwert, unterhalb dessen die Reaktion durch Entladung nicht eingeleitet werden kann, den kritischen Druck nannte; als minimalen Druck bezeichnete er den Druck, bei welchem die spontan verlaufende Reaktion aufhörte. Da diese zwei Werte voneinander nur sehr wenig verschieden sind, unterscheiden wir dieselben nicht und bezeichnen beide als den minimalen Druck; die Bezeichnung »kritischer Druck« benutzen wir hingegen für den Druck, unter welchem die Reaktion sogar bei stetiger Entladung nicht mehr stattfindet.

Auf eine ganz analoge Weise wurde auch der maximale Druck bestimmt, d. h. der höchste Druck, bei welchem die Reaktion noch stattfinden kann. Nach der Aktivierung durch Entladung bei einem ein wenig über dem Näherungswert liegenden Drucke, wurde der Druck allmählich herabgesetzt; trat die Lumineszenz auf, so galt dies als Beweis, daß unter dem anfänglichen Druck eine langsame Reaktion ohne merkliches Leuchten vor sich ging. Wie bei Bestimmung des Minimaldruckes, ist auch hier nach der Aktivierung etwa 1 Minute abzuwarten, bevor der Druck vermindert wird; die Druckabnahme muß dabei ebenfalls aus den oben angeführten Gründen ganz langsam erfolgen.

Um den eventuellen Einfluß der Verbrennungsprodukte zu eliminieren, die sich während der Reaktion im Reaktionsgefäß ansammeln können, wurde in einem Falle der Minimal- und der Maximaldruck nach der dynamischen Methode im Sauerstoffstrom bestimmt. Zu diesem Zweck wurde mit Hilfe des Kapillarhahnes K_3 der Sauerstoffzufluß derart reguliert, daß der Sauerstoffdruck bei arbeitenden Vakuumpumpen konstant blieb. Dann wurde aktiviert und durch allmähliche Drucksteigerung geprüft, ob der anfänglich eingestellte Druck höher, bzw. niedriger war, als der Minimaldruck, was sich durch das Auftreten, bzw. Ausbleiben der Lumineszenz verriet. Zwecks Bestimmung des Maximaldruckes wurde der Druck bis zum Auslösen der Lumineszenz gesteigert. Da diese in der Nähe des Maximaldruckes ganz schwach ist und sich schwer beobachten läßt, könnte der Maximaldruck zu niedrig bestimmt werden. Um dies zu vermeiden, wurde der Druck noch um einige Millimeter Hg gesteigert und dann wiederum langsam vermindert; nach Erreichung bzw. Überschreitung des oberen Grenzdruckes tritt wiederum die Lumineszenz auf. Indem man die Grenzen sukzessive einengt, innerhalb deren man den Druck schwanken läßt, kann man den Maximaldruck mit genügender Genauigkeit bestimmen.

Messungsergebnisse.

1. Die Grenzdrucke.

Die interessanten Daten Sem en off's besitzen, wie schon oben erwähnt wurde, einen vielmehr qualitativen Charakter; nähere Angaben über seine Versuchsbedingungen fehlen. Uns handelte es sich darum, festzustellen, ob die Grenzdrucke für den Schwefel-

verbrennungsprozeß konstant sind, bzw. von welchen Faktoren sie beeinflußt werden. Um den Einfluß der Dimensionen des Reaktionsgefäßes genauer zu untersuchen, wurden die Messungen in 8 verschiedenen Gefäßen ausgeführt, deren Dimensionen in der Tabelle I zusammengestellt sind. In dieser Tabelle bezeichnet H — die Höhe, D — den Durchmesser des Reaktionsgefäßes, L — die Länge und d — den Durchmesser des Verbindungsrohres zwischen dem Reaktions- und dem Kondensationsgefäß. Die Reaktionsgefäße sowie die gesamte Apparatur waren aus Pyrexglas hergestellt. Die Oberfläche des Gefäßes N^o 6 wurde zwecks Veränderung ihrer Beschaffenheit nach der Methode von Świątosławski ¹⁾ »aktiviert«, d. h. mit angeschmolzenem, fein gepulvertem Pyrexglas bedeckt.

TABELLE I.

Dimensionen der benutzten Reaktionsgefäße (in cm).

N ^o	H	D	L	d
1	16	5	15	1
2	16	5	10	2
2a	16	5	5	2
3	8	5	10	2
4	8	5	5	2
5	8	2	5	2
6	8	2	5	2
7	4·5	5	5	2

a) Minimaldrucke.

Der Wert des Minimaldruckes ließ sich bis auf etwa $\pm 0\cdot02$ mm genau ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angeführt; in der 1. Spalte ist die Versuchstemperatur angegeben, in den folgenden die für die einzelnen Reaktionsgefäße nach der statischen Methode bestimmten Minimaldrucke. In einem Falle wurde die Feuchtigkeit durch Abkühlen in flüssiger Luft aus dem Sauerstoff entfernt, in einem — der Grenzdruck nach der dynamischen Methode bestimmt, was in den betreffenden Spalten der Tabelle verzeichnet ist. Die letzte Spalte gibt schließlich zwecks Vergleichs die von Semenoff erhaltenen Werte an.

¹⁾ W. Świątosławski, Roczniki Chem. 9, 267 (1929).

TABELLE II.
Minimaldrucke in mm Hg.

Temp.	Gefäß 1	Gefäß 2	Gefäß 3	Gefäß 4	Gefäß 5	Gefäß 5 nach Entfernung von Feuchtigkeitsspuren	Gefäß 6	Gefäß 7 statisch	Gefäß 7 dynamisch	Werte nach Semenoff
55°	—	—	1.44	0.88	0.98	0.92	0.94	0.91	0.93	0.28
56°	1.90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65°	—	—	—	—	0.53	—	—	—	—	—
70°	0.94	0.93	0.56	0.40	0.41	0.39	0.40	0.38	0.37	0.2
75°	—	—	—	—	0.37	—	—	—	—	—
80°	—	—	0.48	0.29	0.31	0.33	0.33	0.30	0.28	0.14
85°	0.78	0.80	—	—	—	—	—	—	—	—
90°	—	—	0.40	0.18	0.23	0.24	0.25	0.20	0.22	0.36(?)
95°	—	—	—	—	0.17	—	—	—	—	—
100°	0.62	0.59	—	—	—	—	—	—	—	—

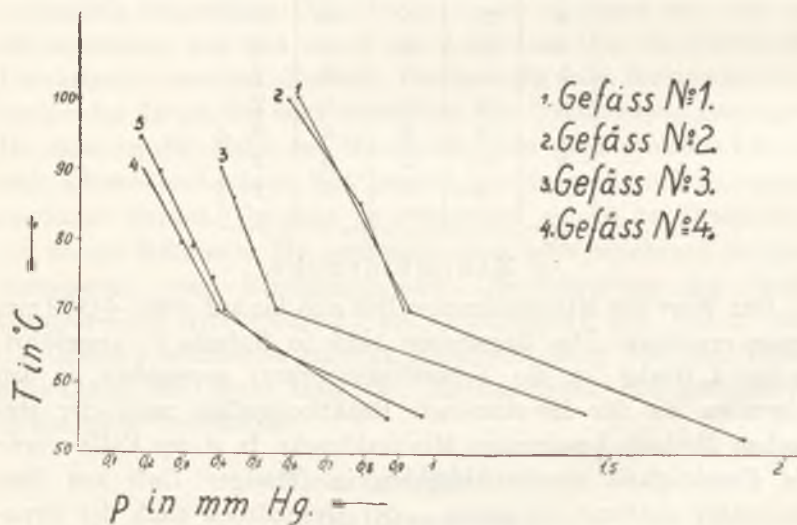


Fig. 2.

Die Ergebnisse sind auch graphisch in Fig. 2 dargestellt, in welcher die einzelnen Kurven den verschiedenen Reaktionsgefäßen entsprechen.

Wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich ist, sind die Werte der Minimaldrucke für die Reaktionsgefäße 4, 5 und 6 praktisch einander fast gleich. Es ergibt sich daraus, daß diese Werte weder von der Beschaffenheit der Oberfläche (Gefäß 6), noch vom Durchmesser des Gefäßes abhängig sind. Von entscheidendem Einfluß ist hingegen die Höhe des Reaktionsgefäßes, sowie die Länge des Verbindungsrohres zwischen dem Reaktions- und dem Kondensationsgefäß für die Reaktionsprodukte; dies ergibt sich aus dem Vergleich der für die Gefäße 2, 3 und 4 erhaltenen Werte. Je tiefer das Reaktionsgefäß und je länger das Verbindungsrohr, desto höher ist der Minimaldruck. Dieser Einfluß kann durch die Annahme einer hemmenden Wirkung der Reaktionsprodukte erklärt werden, welche desto langsamer entfernt werden, je tiefer das Gefäß und je länger das Verbindungsrohr ist. Es wäre daraus zu schließen, daß dieser hemmende Einfluß für genügend niedrige Reaktionsgefäße sowie für die dynamisch erhaltenen Werte verschwinden sollte. Die bei Anwendung der Gefäße 4, 5 und 7 erhaltenen Ergebnisse bestätigen diesen Schluß: für nicht zu hohe Reaktionsgefäße ist der Minimaldruck vom Durchmesser und von der Höhe des Gefäßes unabhängig.

Die Ergebnisse für die Reaktionsgefäße 4 und 5 weisen meßbare, wenn auch nur unbedeutende Differenzen auf. Diese Differenzen sind unserer Ansicht nach nicht mit dem eigentlichen Verlauf der Kettenreaktion, sondern mit der Einleitung derselben verbunden. Nach einmaliger Aktivierung durch kurze Entladung fand im Gefäß 5 die Reaktion niemals statt; um die Lumineszenz hervorzurufen, mußte die Aktivierung mehrmals wiederholt werden. Dies kann durch Desaktivierung der primären aktiven Zentren an den Gefäßwänden erklärt werden, da dieses Gefäß eine große Oberfläche in Verhältnis zum Volumen besaß.

Um zu prüfen, ob der verwendete Sauerstoff durch das Phosphorperoxyd genügend ausgetrocknet wird, wurden in einem der Versuche (Gefäß 5) die etwaigen Feuchtigkeitsspuren durch Abkühlen mit flüssiger Luft in der Spirale *D* entfernt; wie aus der Tabelle ersichtlich, übte dies keinen nennenswerten Einfluß auf die Ergebnisse aus.

Semenoff¹⁾ gibt an, daß er bei Anwendung von mehrmals

¹⁾ M. Semenoff u. G. Riabinin, Z. physikal. Chem. B, 1, 192 (1928).

zu statischen Versuchen benutzten Gefäßen keine reproduzierbaren Werte erhielt. In unseren Versuchen trat diese Erscheinung nicht auf, was sich vielleicht dadurch erklärt, daß wir das Gefäß von Zeit zu Zeit über einer Flamme erwärmten, damit sich die Wände mit Schwefel gleichmäßig bedecken, wodurch die sich etwa ansammelnden Reaktionsprodukte entfernt wurden.

Mit steigender Temperatur sinkt der Minimaldruck immer mehr, was mit den in der Literatur ¹⁾ über andere Systeme mitgeteilten Daten übereinstimmt.

Es wurde auch der kritische Minimaldruck für die Gefäße N^o 2 und 5 ermittelt, d. h. derjenige Druck, unterhalb dessen die Reaktion auch bei stetiger Entladung nicht mehr stattfindet. Die Reaktionsprodukte wurden bei diesen Versuchen kondensiert. Der Grenzdruck sinkt unter diesen Bedingungen erheblich — bei 85^o für das Gefäß 2 vom Wert 0·8 mm bis auf 0·066 mm, für das Gefäß 5 von etwa 0·3 bis auf 0·16 mm Hg. Von Sem en off ²⁾ wurde der auf diese Weise definierte kritische Druck nicht untersucht. Ritchie erhielt bei stetiger Erwärmung des inneren Rohres für den kritischen Druck den Wert von 0·05 mm, in der Abhandlung fehlt jedoch die Angabe über die betreffende Temperatur; es ist überhaupt fraglich, ob dieser Wert unter den Versuchsbedingungen von Ritchie genügend definiert ist, da das Leuchten in der Nähe des inneren Rohres auftreten konnte, wo das Reaktionsgemisch wahrscheinlich eine höhere Temperatur besaß, als diejenige des gesamten Reaktionsgefäßes.

b. Maximaldruck.

Die Maximaldrucke wurden ohne Kondensation der Reaktionsprodukte für die Gefäße 1, 4, 5, 6 und 7 nach der statischen Methode bestimmt; die Ergebnisse sind in Tab. III angegeben und — für die Gefäße 1 und 7 — in Fig. 3 graphisch dargestellt. In einem Falle (Gefäß 5) wurden auch hier die etwaigen Feuchtigkeitsspuren aus dem Sauerstoff durch Abkühlen entfernt, was jedoch, wie beim Minimaldruck, die Ergebnisse nicht beeinflusste.

Wie aus der Zusammenstellung (Tab. III) ersichtlich, ist auch der Maximaldruck für genügend niedrige Gefäße

¹⁾ K. Clusius, Kettenreaktionen, Berlin, 1932, S. 51.

²⁾ M. Sem en off u. G. Riabinin, Z. physical. Chem. B, 1, 192 (1928).

TABELLE III.
Maximaldrucke in mm Hg.

Temp.	Gefäß 1	Gefäß 4	Gefäß 5	Gefäß 5 nach Entfernung von Feuchtigkeit	Gefäß 6	Gefäß 7
54°	10—15	8—13	7—10	9—13	10—15	10
81°	40—44	62—68	64—67	65—70	65—70	60
91°	—	—	—	—	—	92—96
95°	50—55	120—124	120—125	115—120	115—120	120
101°	—	—	—	—	—	160—165
105°	—	—	—	—	—	200
118°	—	—	—	—	—	270
130°	—	—	—	—	—	290
150°	170	300	300	300	290	300

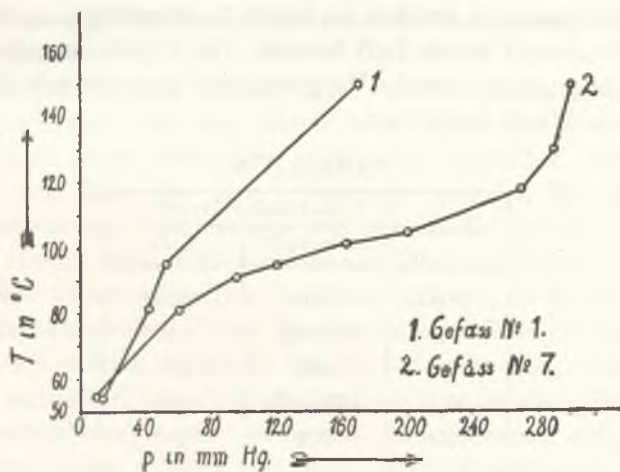


Fig. 3.

von der Höhe, vom Durchmesser und von der Oberflächenbeschaffenheit des Gefäßes unabhängig.

Die Kurve 2 in der Fig. 3, welche die Ergebnisse für Gefäß 7 darstellt, zeichnet sich bei höheren Drucken durch eine charakteristische Biegung in der Richtung der Temperaturachse aus; dies steht mit dem Verhalten anderer untersuchten Systeme¹⁾ im Ein-

¹⁾ K. Clusius, Kettenreaktionen, Berlin 1932, S. 51.

klang und läßt — nach Clusius — bei höheren Temperaturen einen dritten Grenzdruck erwarten. Für andere Gefäße ist die Gestalt der Kurven nicht näher bekannt, da die Anzahl der bestimmten Punkte nicht ausreichend ist.

Die Lumineszenz stellt, wie gesagt, ein Merkmal der Reaktion dar; in der Nähe des Maximaldruckes kann jedoch die Reaktion auch ohne bemerkbares Leuchten verlaufen, was sich durch sinkenden Druck unter Kondensation der Reaktionsprodukte im Rohr *C* äußerte. Bei derartigen Drucken konnte jedoch stets periodisches Aufleuchten in Zeitintervallen von einigen Sekunden beobachtet werden. Bei langsamer Verminderung des Druckes wurden die Pausen immer kürzer, es trat ein »Blinzeln« auf, welches etwa 10 mm unter dem Maximaldruck in eine kontinuierliche Lumineszenz übergeht.

c. Einfluß von indifferentem Gas.

Diese Messungen wurden im Gefäß 7 ausgeführt, an Stelle von reinem Sauerstoff wurde Luft benutzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben; zwecks Vergleich sind auch die mit Sauerstoff erhaltenen Werte angeführt.

TABELLE IV.

Temp.	Maximaler Druck	
	Sauerstoff	Luft
81°	60	84—88
91°	92—96	140
95°	120	165
101°	160—165	185
105°	200	210

Wie man sieht, ist der maximale Gesamtdruck mit Luft bei Oxydation von Schwefel höher, als mit Sauerstoff: bei steigender Temperatur wird jedoch im untersuchten Intervall diese Differenz immer kleiner und beträgt bei 105° nur 5%.

d. Einfluß von Ozon.

In der Nähe des Maximaldruckes (5—10 mm unterhalb des Maximaldruckes) trat die Lumineszenz unmittelbar nach der Aktivierung auf, wenn diese letztere eine kurze Zeit (1·5—2 sek)

dauerte; wurde die Entladung binnen einer längeren Zeit (6—10 sek) durchgeleitet, so trat das Leuchten erst nach einer Induktionsperiode von 20 sek auf. Nach einer noch längeren (etwa 15 sek dauernden) Aktivierung trat die Lumineszenz (ohne Kondensation der Reaktionsprodukte) überhaupt nicht, oder manchmal erst nach einer Druckverminderung auf. Wurde eine kurze Entladung, etwa 2—3 min nach einer solchen langdauernden Aktivierung, wiederum durchgeleitet, so trat stets ein Leuchten auf.

Dieses Verhalten könnte durch die bereits besprochene Annahme erklärt werden, daß die Reaktionsprodukte auf die Reaktion hemmend wirken. Während der Aktivierung findet eine schnelle Reaktion statt, so daß sich beträchtliche Mengen dieser Produkte bilden; dann könnten sie mit dem bei der Entladung erzeugten Ozon reagieren, wobei die Produkte der letztgenannten Reaktion auf die Oxydation von Schwefel keinen verzögernden Einfluß ausüben würden. Um die Wirkung von Ozon zu untersuchen, wurde die Bestimmung des Maximaldruckes in ozonisiertem Sauerstoff vorgenommen.

Zu diesem Zwecke wurde in Siemens'schem Apparat ozonierter Sauerstoff aus dem Behälter *B* in das Reaktionsgefäß *A* rasch bis zu einem über dem maximalen liegenden Druck eingelassen und dann der Druck langsam gesenkt. Es trat dann ohne Aktivierung Lumineszenz auf, sobald der Druck den Wert des für reinen Sauerstoff bestimmten Maximaldruckes erreichte. Nach etwa 15 sek hörte das Leuchten auf, um nach einiger Zeit wiederum aufzutreten. Diese Erscheinung wiederholte sich periodisch mehrere Male, wobei die Pausen immer länger (1 bis 10 Min.) wurden; schließlich verschwand das Leuchten gänzlich. Nach einer Druckverminderung trat wiederum Lumineszenz auf, welche nach etwa 15 sek erlosch und sich nicht wiederholte; eine erneuerte Druckverminderung rief jedoch wiederum eine Lumineszenz hervor. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation trat schließlich kein Leuchten mehr auf. Dies kann durch Verbrauch des Ozons bei der Oxydation der primär entstandenen Reaktionsprodukte erklärt werden. Nach Aktivierung durch kurzdauernde Entladung trat wiederum Leuchten auf.

Die Periodizität der Reaktion im ozonisiertem Sauerstoff legte die Annahme nahe, daß anfänglich Schwefeldioxyd entsteht, welches auf die Reaktion einen hemmenden Einfluß ausübt. Durch

Einwirkung von Ozon würde dasselbe bis zu Schwefeltrioxyd oxydiert, worauf die Reaktion von neuem stattfinden könnte. Die Richtigkeit dieser Annahme müßte eigentlich in einer besonderen Versuchsreihe geprüft werden.

Die bei 85° und 95° für ozonisierten Sauerstoff festgestellten Werte des Maximaldruckes waren den für reinen Sauerstoff ermittelten gleich.

e. Kritische Temperatur.

Mit sinkender Temperatur steigt der Minimaldruck und sinkt der Maximaldruck, so daß der Druckintervall, in welchem die Verbrennung von Schwefel stattfindet, immer enger wird. Dies ist in Tabelle V veranschaulicht.

TABELLE V.

Temp.	Minimaldruck	Maximaldruck
54°	—	10
55°	0·98	—
65°	0·53	—
70°	0·41	—
75°	0·37	—
80°	0·31	—
81°	—	60
90°	0·23	—
91°	—	96
95°	0·17	120
101°	—	160
105°	—	200
118°	—	270
130°	—	290
150°	—	300

Somit muß eine Temperatur vorhanden sein, bei welcher die beiden Grenzdrucke zusammenfallen; unterhalb dieser kritischen Temperatur kann die Verbrennung von Schwefel überhaupt nicht stattfinden. Die kritische Temperatur wurde von uns für die Reaktionsgefäße 1, 5 und 7 zu $50 \pm 1^\circ$ bestimmt. Der dazu ge-

hörende Druck wurde durch graphische Extrapolation zu 2—3 mm Hg ermittelt (Fig. 4; die Kurve 1 stellt die Minimaldrucke, 2 — die Maximaldrucke dar). Die kritische Temperatur ist von den Dimensionen des Reaktionsgefäßes unabhängig.

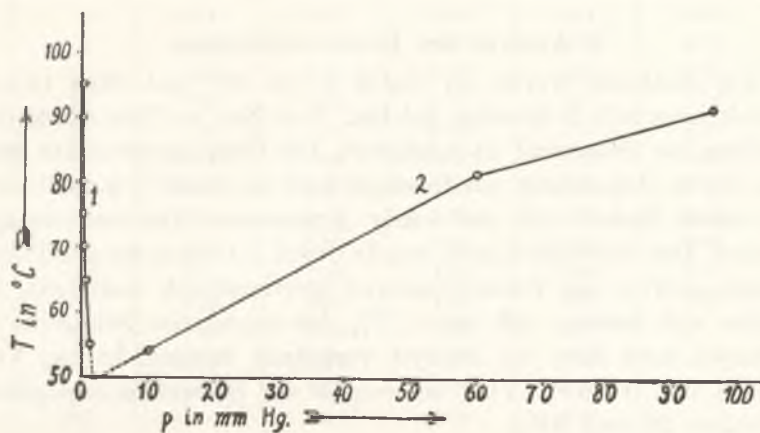


Fig. 4.

Nach den Angaben von Semeno¹ kann ebenfalls die Verbrennung von Schwefel nur bei über 50° C liegenden Temperaturen stattfinden.

Die Annahme der kritischen Temperatur gilt jedoch lediglich für das Einleiten der Reaktion durch Entladung. Wenn man nämlich Sauerstoff aus einem erwärmten Gefäß, in welchem die Reaktion stattfindet, in ein kaltes Gefäß (von Zimmertemperatur) mit Schwefel einströmen läßt, so tritt in dem letzteren Lumineszenz auf, welche erst nach etwa 30—50 Sekunden erlischt. Daraus wäre zu schließen, daß — einerseits — die aktiven Zentren ziemlich langlebig sind, da sie imstande sind, einen einige Zentimeter langen Weg zu passieren, und daß — andererseits — die Reaktion bei Zimmertemperatur einen anderen Verlauf nimmt, bzw. daß die bei der Reaktion entstehenden aktiven Zentren von den durch Entladung erzeugten verschieden sind, da die letzteren lediglich bei höheren Temperaturen reaktionsfähig sind. Vielleicht sind es Sauerstoffatome oder Ozonmoleküle, deren Entstehung bei der Oxydation von Schwefel festgestellt wurde¹).

¹) B. Susz: Diss. Recherches sur la production de l'ozone par l'effluve électrique. 1929. Genève.

Es ist zu bemerken, daß eine analoge von Semenoff¹⁾ gemachte Beobachtung sich auf Überführung der aktiven Zentren in ein erwärmtes (mit dem Reaktionsgefäß gleichtemperiertes) Gefäß bezieht.

2. Analyse der Reaktionsprodukte.

Die Reaktion wurde im Gefäß 4 bei 90° und etwa 15 mm Druck innerhalb 3 Stunden geleitet. Von Zeit zu Zeit wurde der verbrauchte Sauerstoff nachgeliefert. Die Reaktionsprodukte wurden durch Abkühlung mit flüssiger Luft im Gefäß C kondensiert, an dessen Boden sich ein wenig gepulvertes Natriumhydroxyd befand. Das Schwefeldioxyd wurde durch Titration des gebildeten Natriumsulfits, das Schwefeltrioxyd gravimetrisch bestimmt. Es stellte sich heraus, daß etwa 17% des oxydierten Schwefels zu Trioxyd, etwa 83% zu Dioxyd verbrannt werden. In den Versuchen von Semenoff²⁾ schwankte der Schwefeltrioxydgehalt zwischen 20 und 60%.

3. Die Reaktionskinetik.

Semenoff²⁾ war geneigt anzunehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Verdampfungsgeschwindigkeit von Schwefel direkt abhängig ist. Nach Ritchie soll die Reaktionsgeschwindigkeit aus theoretischen Gründen vom Sauerstoffdruck abhängen. Die experimentellen Daten der beiden Forscher liefern jedoch keinen direkten Beweis für die Richtigkeit ihrer Annahmen.

Wir bestimmten die Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der Druckänderungen unter Kondensation der Reaktionsprodukte bei Temperaturen von 65, 75, 85, 90 und 95°. Um den hemmenden Einfluß der Reaktionsprodukte möglichst zu eliminieren, wurden die Messungen in dem Gefäß 5 vorgenommen, aus welchem die Reaktionsprodukte infolge der Kleinheit desselben verhältnismäßig leicht hindurchdiffundieren konnten. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt und in Fig. 5 graphisch dargestellt. Die Pfeile zeigen die Punkte an, wo die Lumineszenz nicht mehr sichtbar wurde.

¹⁾ N. Semenoff, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Oxford 1935, S. 200.

²⁾ M. Semenoff u. G. Riabinin, *Z. phys. Chem.* B, 1, 192 (1928).

TABELLE VI.

Zeit (min.)	$t = 65^{\circ}$ p mm Hg	$t = 75^{\circ}$ p mm Hg	$t = 85^{\circ}$ p mm Hg	$t = 90^{\circ}$ p mm Hg	$t = 95^{\circ}$ p mm Hg
0	1.61	1.65	1.80	1.81	1.80
3	1.60	1.63	1.78	1.79	1.78
10	1.58	1.61	1.70	1.72	1.68
15	1.57	1.59	1.66	1.67	1.60
25	1.55	1.55	1.58	1.57	1.46
35	1.52	1.50	1.50	1.45	1.32
45	1.49	1.46	1.42	1.34	1.16
55	1.47	1.42	1.35	1.20	1.01
65	1.44	1.37	1.28	1.08	0.94
75	1.42	1.33	1.21	0.98	0.91
85	1.39	1.28	1.14	0.92	
95	1.35	1.24	1.08	0.87	
105	1.33	1.20	1.04	0.84	
115	1.30	1.15	1.02	0.82	
125	—	1.15	1.02	0.80	
135	—			0.80	
150	1.20				

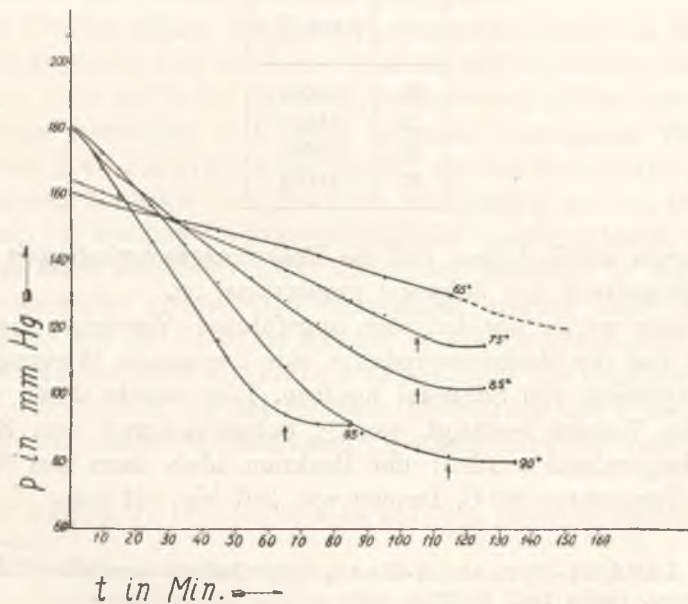


Fig. 5.

Die erhaltenen Kurven weichen im allgemeinen von den von Ritchie und Semenov angegebenem nicht ab. Aus dem Vergleich der Druckänderungen pro Zeiteinheit für verschiedene Temperaturen ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt. Bei höheren Temperaturen werden jedoch die Geschwindigkeitszuwächse immer geringer und die Kurven werden einander parallel. Bei 105° konnten die Messungen nicht mehr ausgeführt werden, da die Verbrennung nur einige Minuten dauerte und die Reaktion noch vor Erreichung des Minimaldruckes aufhörte. Dies ist wahrscheinlich wiederum durch den hemmenden Einfluß der Reaktionsprodukte zu erklären, die sich bei der schnellen Reaktion bei hoher Temperatur bald in solchen Mengen ansammeln, daß die Reaktion unmöglich wird.

Bei Temperaturerhöhung um 10° verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Durch die Temperaturerhöhung wird jedoch auch die Konzentration eines der Substrate, des Schwefels, verändert. Durch Interpolation der betreffenden Daten¹⁾ ergeben sich für die Versuchstemperaturen die folgenden Sättigungsdrucke von Schwefel

t°	p mm Hg
65	0·0009
75	0·0016
85	0·0037
95	0·0074

Daraus würde folgen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Sättigungsdruck von Schwefel proportional ist.

Weiter würde aus den oben angeführten Versuchen hervorgehen, daß die Reaktionsprodukte eine hemmende Wirkung auf die Oxydation von Schwefel ausüben. Dies wurde durch einen direkten Versuch bestätigt, wo 2% Schwefeldioxyd dem Sauerstoff beigemischt wurden; die Reaktion blieb dann aus (Gefäß N° 2, Temperatur 84° C, Drucke von 1·07 bis 1·61 mm).

¹⁾ Landolt-Bernstein-Roth, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Auflage, Berlin 1912, S. 375.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Oxydation von Schwefeldampf in Sauerstoff ist eine Kettenreaktion, wie dies aus der Lumineszenz, aus der Existenz der Grenzdrucke und aus der hemmenden Wirkung der Reaktionsprodukte zu schließen ist ¹⁾.

Es ist merkwürdig, daß die Reaktionsgeschwindigkeit — wie es sich aus den Kurven in Fig. 5 ergibt — vom Sauerstoffdruck weitgehend unabhängig, d. h. in Bezug auf Sauerstoff von nullter Ordnung ist. Aus theoretischen Gründen, welche bei mehreren Reaktionen experimentell bestätigt wurden, geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Sauerstoffdruck proportional sein sollte. Es müßte somit ein anderer Faktor vorhanden sein, der diesen Einfluß des Sauerstoffdruckes kompensiert. Dieser Faktor kann vielleicht seinen Ausdruck in der hemmenden Wirkung der Reaktionsprodukte haben, von der schon oben mehrmals gesprochen wurde. Da die Diffusionsgeschwindigkeit der Verbrennungsprodukte dem Sauerstoffdruck umgekehrt proportional ist, ist die Konzentration und somit auch die Wirkung derselben im Reaktionsgefäß mit dem Sauerstoffdruck symbat. Auf diese Weise wird der Einfluß des Druckes teilweise kompensiert.

Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck könnte auch durch die Annahme erklärt werden, daß die Reaktion nicht nur in der Gasphase, sondern auch an der Schwefeloberfläche stattfindet, d. h. einen teilweise heterogenen Verlauf hat. Nach Langmuir ²⁾ kann nämlich die Geschwindigkeit einer heterogenen Reaktion vom Gasdruck unabhängig sein im Druckintervall, für welchen die Adsorptionsschicht gesättigt bleibt, wenn das Gas stark adsorbiert wird; die durch Reaktion in der Adsorptionsschicht verbrauchten Gasmengen werden dann durch Adsorption aus der Gasphase ergänzt, so daß die Konzentration in der Oberflächenschicht annähernd konstant bleibt. Als Beispiele können die Reaktionen der katalytischen Hydrierung von Flüssigkeiten ²⁾, die enzymatischen Reaktionen ²⁾, die Zersetzung von Ammoniak

¹⁾ N. Semenoff, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Oxford 1935, S. 463—4.

²⁾ C. N. Hinshelwood, *Reaktionskinetik gasförmiger Systeme*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928, S. 939.

an einer Wolframoberfläche¹⁾ und die Oxydation von Graphit oberhalb 1900° C²⁾ angeführt werden.

Wenn sich die Oxydation von Schwefel teilweise nach einem derartigen Schema vollzieht, so kann dies — zusammen mit dem oben erörterten Einfluß der Diffusion der Reaktionsprodukte — zur Unabhängigkeit vom Sauerstoffdruck führen.

In den Versuchen von Semenoff ließ sich die Reaktionsgeschwindigkeit unter gleichen Bedingungen nicht reproduzieren, was dieser Forscher durch den Einfluß der Verdampfungsgeschwindigkeit von Schwefel erklärt. Unsere Versuche waren hingegen gut reproduzierbar; wahrscheinlich aus dem Grunde, daß der an der großen Oberfläche der Gefäßwände verteilte Schwefel schneller verdampfen konnte.

Die mittlere Länge einer Reaktionskette, welche durch ein aktives Zentrum eingeleitet wird, hängt nach Semenoff von der Desaktivierungsgeschwindigkeit dieser Zentren ab, abgesehen von der Desaktivierung bei der Reaktion selbst. Die Desaktivierung kann durch Stoß an die Gefäßwände oder durch Zusammenstöße mit nicht aktiven Molekülen zustande kommen. Im ersteren Fall fördert eine Druckverminderung die Desaktivierungsgeschwindigkeit infolge der damit verbundenen Vergrößerung der freien Weglänge der Moleküle. In gleicher Weise wirkt die Vergrößerung des Verhältnisses: Oberfläche zum Volumen des Reaktionsgefäßes, d. h. eine Verringerung des Durchmessers desselben. Dies zieht eine Verkürzung der Reaktionsketten und gleichzeitig eine Verschiebung der Grenzdrucke nach sich. In unserem Falle trifft dies nicht zu, da die Grenzdrucke vom Durchmesser des Reaktionsgefäßes nicht abhängig sind. Die Desaktivierung erfolgt bei der von uns untersuchten Reaktion durch Zusammenstöße mit nicht aktiven Molekülen, und zwar mit denjenigen von Schwefeldioxyd, an welche die aktiven Zentren ihren Energieüberschuß abgeben. Aus diesem Grunde wirkt Schwefeldioxyd bei dieser Reaktion stark hemmend. Wenn das entstehende Schwefeldioxyd aus dem Reaktionsgefäß nicht schnell genug entfernt wird, was von den Dimensionen des Gefäßes und des Verbindungsrohres mit dem Kondensationsgefäß abhängt, sammeln sich im Reaktions-

¹⁾ Hinshelwood und Burk, *J. chem. Soc.* **127**, 1116 (1927).

²⁾ H. Martin und S. Mayer, *Z. Elektrochem.* **41**, 136 (1935).

gefäß solche Mengen Schwefeldioxyd an, daß die Reaktion unterbrochen wird.

Was die Länge der Reaktionsketten im Intervall der zwischen den beiden Grenzdrucken betrifft, kann man mit Semenov annehmen, daß dieselben unendlich lang sind, wenn die Reaktionsprodukte mit genügender Geschwindigkeit entfernt werden. Unterhalb des Minimaldruckes hingegen besitzen die Reaktionsketten eine endliche Länge und die Reaktion kann sich nur unter dauernder Nachlieferung der aktiven Moleküle durch Entladung vollziehen.

Zusammenfassung.

1. Im Einklang mit Semenov wurde die Existenz der Grenzdrucke bei der Oxydation von Schwefeldampf festgestellt. In dem untersuchten Temperaturbereich wird die Reaktion erst durch eine elektrische Entladung eingeleitet.

2. Es wurden die Grenzdrucke — der Minimal- und der Maximaldruck — bei wechselnder Temperatur bestimmt. Mit steigender Temperatur nimmt der Wert des Minimaldruckes ab, der des Maximaldruckes — zu. Für 55° betragen diese Werte z. B. etwa 0.93 und etwa 10 mm, für 95° entsprechend 0.17 und etwa 120 mm Quecksilbersäule.

3. Die Grenzdrucke sind für nicht zu hohe Gefäße von der Höhe (Tiefe), vom Durchmesser und von der Oberfläche des Reaktionsgefäßes unabhängig. Der kritische Druck, unterhalb dessen die Reaktion auch bei dauernder Nachlieferung von aktiven Zentren nicht stattfindet, ist bedeutend niedriger, als der Minimaldruck.

4. Die kritische Temperatur, unterhalb welcher die Oxydation von Schwefel überhaupt nicht stattfindet, ist vom Durchmesser des Reaktionsgefäßes nicht abhängig und beträgt $50 \pm 1^{\circ}$ C; der dazu gehörende Druck, oberhalb und unterhalb dessen die Reaktion bei dieser Temperatur nicht stattfindet, beträgt 2.5 ± 0.5 mm Hg.

5. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im untersuchten Druckbereich vom Sauerstoffdruck nicht abhängig. Der Versuch einer Deutung dieser Tatsache wird gegeben.

6. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Reaktionsgefäßes unabhängig und ist

im Temperaturbereich von 65° bis 95° C dem Sättigungsdruck des Schwefeldampfes annähernd proportional.

7. Die Reaktionsprodukte bestehen aus Schwefeldioxyd mit einer bedeutenden Beimengung (etwa 17%) von Schwefeltrioxyd. Die Reaktionsprodukte üben auf die Reaktion einen stark hemmenden Einfluß aus.

8. Die Oxydation von Schwefeldampf stellt eine Kettenreaktion dar, wie nach Semenoff aus der Lumineszenz, aus dem hemmenden Einfluß der Reaktionsprodukte und aus der Existenz der Druckgrenzen, außerhalb welcher die Reaktion nicht stattfindet zu schließen ist. Im Druckbereich zwischen dem Minimal- und dem Maximaldruck sind die Reaktionsketten wahrscheinlich unendlich lang; unterhalb des Minimaldruckes sind die Ketten hingegen von endlicher Länge, da die Reaktion dann nur bei Nachlieferung aktiver Zentren verlaufen kann.

Warszawa, Inst. f. anorg. u. physikal. Chem. d. Freien Universität Polens.

Studia nad kinetyką procesu krystalizacji. — Zur Kinetik des Kristallisationsprozesses.

Note

de MM. *G. BIRSTEIN* et *M. BLUMENTHAL*,

présentée le 10 Mai 1937 par M. M. Centnerszwer m. t.

Einleitung.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit übersättigter Lösungen bildet den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. In den meisten Fällen wurde der Kristallisationsprozeß als ein Analogon des Auflösungsprozesses betrachtet und unter Heranziehung der für die Kinetik heterogener Prozesse meistens zutreffenden Nernst-Noyes'schen Vorstellungen behandelt.

Man gelangte dabei zu Differenzialgleichungen, welche als kinetisch maßgebende Konzentration die Differenz zwischen der jeweiligen Konzentration der übersättigten Lösung und der Gleichgewichtskonzentration enthalten.

Dieser Auffassung wird die Voraussetzung zugrunde gelegt, daß der eigentliche Kristallisationsprozeß, d. h. die Einlagerung der gelösten Moleküle resp. ihrer Bestandteile in das Kristallgitter, mit unmeßbar großer Geschwindigkeit erfolgt und der meßbare zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderung von der betreffenden Diffusionsgeschwindigkeitsfunktion herrührt.

Die Untersuchungen von Marc¹⁾ über die Kristallisationsgeschwindigkeit einer Reihe von Salzen haben gezeigt, daß die nach

¹⁾ R. Marc, Z. phys. Chem., 67, 470 (1909); 73, 685 (1910); Vgl. Le Blanc u. Schmandt, Z. phys. Ch., 77, 614 (1911); J. D. Jenkins, Journ. Americ. Chem. Soc., 47, 903 (1925).

Nernst-Noyes abgeleiteten kinetischen Gleichungen in vielen Fällen keine experimentelle Bestätigung gefunden haben.

In der Tat scheint die Voraussetzung, daß der unmittelbare Kristallisationsprozeß mit unmeßbar großer Geschwindigkeit erfolgt, in ihrer allgemeinen Fassung nicht bindend zu sein.

Sie mag vielleicht bis zu einem gewissen Grade für diejenigen heteropolaren Stoffe Geltung haben, welche Koordinationsgitter bilden.

Vieles spricht dafür, daß bei dieser Stoffgruppe die Ausbildung der Kristalle durch direkte Einlagerung einzelner Ionen in das Kristallgitter vor sich geht. Diese Einlagerung erfolgt in erster Linie durch die Wirkung elektrostatischer Kräfte, die auch gestatten die Energie der Einlagerung einzelner Ionen resp. Atomgruppen in das Kristallgitter zu berechnen und daraus Schlüsse kinetischer Natur zu ziehen ¹⁾.

Ganz anders gestaltet sich der Sachverhalt bei den sogenannten Molekülgittern, bei denen wir im Gegensatz zu den Koordinationsgittern bestimmen können, zu welchem Molekül irgend ein beliebiges Ion gehört und bei denen jedes Molekül seine Selbständigkeit bewahrt.

Ferner wird dem Begriff der Elementarzelle, welche im Falle der Koordinationsgitter den Charakter einer »geometrischen Begriffsbildung« trägt, im Falle der Molekülgitter ein bis zu gewissen Grenzen definierbarer physikalisch-chemischer Inhalt zugeschrieben werden können ²⁾.

Die Kristallgitteranalyse hat, neben den Begriffen des Raumgitters und der Elementarzelle, auch den Begriff des Zellenelementes resp. der Keimzelle geliefert.

Man bezeichnet damit die untereinander gleichen Atomgruppen, welche den Inhalt der Elementarzelle bilden.

Die Keimzellen besitzen keine unmittelbare Symmetrie. Die Kombination dieser Zellen, welche innerhalb der Elementarzelle verschieden orientiert sind, liefert der Elementarzelle ihre grundsätzlichen Symmetrieeigenschaften.

¹⁾ J. Strański, Z. Phys. Ch., 136, 299, (1928); W. Kossel, Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum, Leipziger Vorträge, 1928; J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrische Erscheinung, Leipzig 1931. S. 237.

²⁾ M. C. Neuburger, Kristallchemie der anorg. Verbindungen, Wien, 1933, S. 10.

Es ist naheliegend anzunehmen, daß die Bildung der Keimzellen in der Lösung und die Einlagerung derselben in das Raumgitter eine kinetisch maßgebende Phase des Kristallisationsprozesses bildet.

Im Zusammenhang damit darf man nicht erwarten, daß die in Lösung befindlichen Bestandteile zur direkten Einlagerung in das Kristallgitter befähigt sind.

Die gelösten Moleküle, resp. ihre Bestandteile, müssen außer einer Desolvatation noch eine Umgruppierung resp. Assoziations- und Orientierungsumwandlung erfahren, welche sie erst befähigt, Zellelemente zu bilden.

Es liegt kein Grund vor anzunehmen, daß die letzten zwei Prozesse, insbesondere der erstere, mit unmeßbar rascher Geschwindigkeit vor sich gehen wird.

Es ist dagegen zu erwarten, daß es diese Prozesse sind, welche dem Kristallisationsprozeß in erster Linie eine Geschwindigkeit erteilen.

Aus dieser Auffassung ergeben sich zwei wichtige Schlüsse kinetischer Natur. Erstens ist für den Verlauf des Kristallisationsprozesses kinetisch maßgebend nicht ein Teil, sondern die gesamte Konzentration des gelösten Stoffes. Eine gewisse Einschränkung wird diese Annahme in der Nähe der Sättigungskonzentration erfahren müssen. Es war uns nicht möglich für diese Einschränkung einen praktisch brauchbaren mathematischen Ausdruck zu finden. Wir haben deshalb die betreffenden Messungen bei Berechnung der Konstanten außer acht gelassen. Zweitens sind für die kinetische Ordnung der Reaktion, d. h. für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration, die Beziehungen, welche zwischen der Konstitution des Stoffes in Lösung und in dem Zellelemente auftreten, maßgebend.

Bezeichnet man allgemein das Zellelement mit $(AB)_p$ und die Konstitution der korrespondierenden Bestandteile in der Lösung mit $(AB)_q$, so ist zu erwarten, daß $p/q = n$ die Ordnung des Kristallisationsprozesses zum Ausdruck bringen wird¹⁾.

¹⁾ Diese Beziehung gilt auch für den Fall, wenn in der Lösung Dissoziations- resp. Assoziationsprozesse vor sich gehen, unter der Voraussetzung, daß der betreffende Dissoziationsgrad im Bereich der benutzten Konzentrationen konstant bleibt.

Es eröffnet sich die Aussicht, auf dem Wege kinetischer Messungen des Kristallisationsprozesses gewisse Anhaltspunkte über den Zustand der Elementarzellen im Kristallgitter zu gewinnen.

Vor kurzem hat einer von uns im Lichte der obigen Auffassungen die Kristallisationsgeschwindigkeit von As_4O_6 untersucht ¹⁾. Es wurde dabei die vierte Ordnung des Kristallisationsprozesses entsprechend den Zuständen $AsO_{1,5}$ und As_4O_6 , welche als Bestandteile in der Lösung und in der Elementarzelle des Kristallisationsgitters auftreten, festgestellt.

Wir haben jetzt die Versuche auf eine Reihe anderer Stoffe ausgedehnt. Bei der Auswahl derselben beschränkten wir uns in erster Linie auf solche, für welche sowohl die Konstitution der Lösung wie auch der Zellelemente bekannt ist. Auf diese Weise gelangten wir zur Untersuchung von Pikrinsäure, Fumarsäure, Hydrochinon und Bernsteinsäure.

Versuchsmethode.

Das Versuchsgefäß, welches mit einem Rührer und einem Seitentubus versehen war, befand sich in einem Thermostat mit einer Temperaturkonstanz von $0.05^{\circ} C$.

Die Versuchslösungen wurden durch Auflösung der betreffenden Kristalle bei höherer Temperatur, Filtration und darauf folgende Abkühlung auf die Versuchstemperatur hergestellt.

Die Konzentrationsbestimmungen für einzelne Zeitpunkte wurden durch Probeentnahmen durch den Tubus mittels Pipetten, welche am unteren Rand mit Wattepfropfen versehen waren, durchgeführt. Dieser Handgriff nahm in der Regel ca 5 Sekunden in Anspruch, während welcher die Rührung unterbrochen wurde.

Als Konzentration des Zeitnullpunktes betrachteten wir die Konzentrationsbestimmung, welche ungefähr 20 Sekunden nach Hinzufügung des Kristallpulvers und nach Beginn des Rührens festgestellt worden war. Bei Glycerinlösungen wurden die entnommenen Proben gewogen und unter Benutzung der spez. Gew. auf Volumeinheiten umgerechnet.

Die Tourenzahl des Rührers betrug in der Regel 700 in der Minute. Erschwert werden diese Messungen durch die kurze

¹⁾ G. Birstein u. J. Kronman, Roczniki Chemji, XIV, 975 (1934).

Dauer des Prozesses, welcher praktisch nach vier bis fünf Minuten abgeschlossen ist. Wir haben in der Regel als Zeitintervalle der Messungen eine Minute gewählt. Bei gewisser Übung lassen sich aber die Schwierigkeiten ganz überwinden, so daß man zu gut reproduzierbaren Werten gelangt.

Von Wichtigkeit für den glatten Verlauf der Messungen ist der Grad der Übersättigung sowie die Menge des hinzugefügten Kristallpulvers. Diese ist deshalb von Bedeutung, da sie ja neben der Tourenzahl die absolute Größe der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten beeinflußt. Um diesen Einfluß möglichst abzuschwächen und um vergleichbare Größen zu erhalten, verwendeten wir in der Regel die gleiche Kristallpulvermenge. Die Einzelheiten findet man in den Versuchstabellen.

Die kinetischen Differentialgleichungen sind neben ihrer integrierten Form in den Tabellen bei jeder Substanz getrennt angeführt.

In den unten angeführten Tabellen sind aus jeder Versuchsserie nur einzelne Messungen angeführt.

Die benutzten Bezeichnungen bedeuten:

T — die Temperatur in C° .

v — das Volumen der Versuchslösung.

l — die ursprüngliche Konzentration der filtrierten übersättigten Lösung in ccm der Titrationslösung.

m — die im Volumen v gelöste Substanzmenge in Gramm.

s — die Menge des zugesetzten Kristallpulvers in Gramm.

a — die Nullzeitkonzentration in ccm der Titrationslösung.

t — die Zeit in Minuten.

$a-x$ — die zur Zeit » t « gemessene Konzentration.

Wir möchten zu den Messungen noch folgendes bemerken. Durch die kurze Dauer der Messungen lassen sich die ziemlich bedeutenden gegenseitigen Abweichungen der einzelnen K -Werte erklären. Diese Werte dürfen deshalb mit großer Vorsicht zu solchen Überlegungen herangezogen werden, bei denen die absolute Größe derselben eine Rolle spielt.

Dagegen erweisen sie sich als genügend verläßlich bei der Beurteilung der Reaktionsordnung und des Temperaturganges. Vielfache Proben, die gefundenen Versuchsergebnisse mit Hilfe anderer Differentialgleichungen auszuwerten, haben anstatt Schwan-

kungen einen deutlichen und sehr erheblichen Gang der Konstanten ergeben.

Reaktionsordnung.

Pikrinsäure. (Tab. I—III).

Die Messungen wurden in Wasser und Chloroform als Lösungsmitteln durchgeführt.

Wir benutzten ein Präparat von Merk »zur Analyse«. Die Löslichkeit der Pikrinsäure in Wasser beträgt bei 0° C—0.792 g¹⁾, bei 25° C—1.183 g²⁾ in 100 ccm Lösung.

Die Löslichkeit in Wasser bei 50° C wurde von uns zu 2.063 g und in Chloroform zu 3.364 g bei 25° C und 6.316 g bei 50° C bestimmt. Die Konzentrationsbestimmungen wurden durch Titration mit einer 0.05 *n* Ba(OH)₂ Lösung und Phenolphthalein als Indikator durchgeführt.

Nach Bredig und Möller³⁾ ist das Molekül im Kristall nicht dissoziiert, und es liegt ein Molekülgitter vor. Die Elementarzelle mit den Konstanten $a = 9.25 \text{ \AA}$, $b = 19.08 \text{ \AA}$ und $c = 1.68 \text{ \AA}$ besteht aus acht Molekülen. Sie enthält ferner vier asymmetrische Mikrobausteine, resp. Zellelemente, und in jedem von denselben sind zwei Moleküle zu einem Bimolekül assoziiert.

Was den Molekularzustand der wäßrigen Lösung betrifft, so folgt aus den Versuchen von Rothmund und Drucker⁴⁾ über die Verteilung der Pikrinsäure zwischen Wasser und Benzol für 25° C die Dissoziationskonstante von 0.164.

Daraus läßt sich unter Vernachlässigung des Temperatureinflusses der Dissoziationsgrad α für die von uns benutzten Konzentrationen berechnen.

Es ergibt sich für eine 4%-ige Pikrinsäurelösung in Wasser $\alpha = 59\%$ für eine 1.35%-ige Lösung $\alpha = 72\%$.

¹⁾ M. Lewin, Z. phys. Chem., 55, 520 (1906).

²⁾ J. N. Brønsted, Z. phys. Chem., 78, 286 (1911).

³⁾ M. A. Bredig und H. Möller, Z. Kristallogr., 71, 331 (1929).

⁴⁾ V. Rothmund und K. Drucker, Z. phys. Chem., 46, 827 (1903); V. Halban und Ebert, Z. phys. Ch. 112, 359 (1924); vgl. auch Untersuchungen über mittelstarke Elektrolyte. Dissertation von Maria Seiler, Zürich (1936); S. 19.

Pikrinsäure in Wasser.

$$n = 4$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^4$$

$$k = \frac{a^3 - (a-x)^3}{3ta^3(a-x)^3}$$

TABELLE I.

Versuch Nr. 9; $T = 0^\circ \text{C}$			Versuch Nr. 8; $T = 50^\circ \text{C}$		
$v = 200 \text{ cm}^3$, $l = 14.4$, $m = 3.0 \text{ g}$, $s = 1 \text{ g}$			$v = 200 \text{ cm}^3$, $l = 41.7$, $m = 8.7 \text{ g}$, $s = 1 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^5 k$	t	$a-x$	$10^5 k$
0	13.6	—	0	39.2	—
1	11.4	9.51	1	26.5	1.17
2	10.2	9.07	2	23.3	1.05
3	9.2	8.13	3	20.3	1.15
4	9.0		4	19.8	
	8.5			18.5	
$10^5 k_m = 8.91$			$10^5 k_m = 1.12$		

TABELLE II.

Versuch Nr. 5; $T = 25^\circ \text{C}$			Versuch Nr. 6; $T = 25^\circ \text{C}$		
$v = 200 \text{ cm}^3$, $l = 31.2$, $m = 6.8 \text{ g}$, $s = 7 \text{ g}$			$v = 200 \text{ cm}^3$, $l = 27.9$, $m = 6.1 \text{ g}$, $s = 7 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^5 k$	t	$a-x$	$10^5 k$
0	29.2	—	0	26.3	—
1	18.5	3.94	1	17.8	4.18
2	15.3	4.00	2	14.9	4.17
3	13.5	4.08	3	13.3	4.17
4	12.7	3.81	4	12.4	3.94
5	11.9	3.70	5	12.0	3.55
7	11.7		6	11.8	
10	11.4		7	11.6	
	11.0			11.0	
$10^5 k_m = 3.95$			$10^5 k_m = 4.00$		

Aus Versuchen Nr. 5 und 6 für $s = 7 \text{ g}$, $10^5 k_m = 3.97$.

Pikrinsäure in Chloroform.

$$n = 4$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^4$$

$$k = \frac{a^3 - (a-x)^3}{3ta^3(a-c)^3}$$

TABELLE III.

Versuch Nr. 2; $T = 25^\circ \text{C}$			Versuch Nr. 1; $T = 50^\circ \text{C}$		
$v = 150 \text{ cm}^3, l = 47.7, m = 7.3 \text{ g},$ $s = 2.0 \text{ g}$			$v = 150 \text{ cm}^3, l = 88.1, m = 13.6 \text{ g},$ $s = 2.0 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^5 k$	t	$a-x$	$10^5 k$
0	45.9	—	0	84.3	—
1	41.5	0.122	1.5	70.2	0.027
3	35.4	0.135	2	67.4	0.026
4	34.2	0.122	3	63.9	0.024
5	33.7		5	61.0	
6	33.0			59.7	
	31.8				
$10^5 k_m = 0.126$			$10^5 k_m = 0.0258$		

Aufklärung über den Molekularzustand der Pikrinsäure in Chloroform liefert die Untersuchung von Herz und Levy¹⁾, welche den Verteilungskoeffizienten der Pikrinsäure zwischen Wasser und Chloroform bestimmt haben. Die Pikrinsäure zeigt in Chloroform eine deutliche Assoziation zu Bimolekülen.

Aus diesen Messungen berechneten wir die Assoziationskonstante $K=1.0$. Daraus ergibt sich für den Assoziationsfaktor » β « der Ausdruck:

$$\beta = 1 + \frac{k}{4c} \frac{\sqrt{8kc + k^2}}{4c} = 1 + \frac{1}{4c} \frac{\sqrt{8c + 1}}{4c},$$

wo » c « die Konzentration der Pikrinsäure bedeutet. Aus dieser Gleichung folgt $\beta = 32\%$ für eine 8.1% -ige und $\beta = 26\%$ für eine 5.5% -ige Lösung von Pikrinsäure in Chloroform.

¹⁾ W. Herz u. M. Levy, Z. Elektroch., 11, 818 (1905), vgl. auch W. Herz u. H. Fischer, Ber., 38, 1138 (1905).

Das Auftreten der vierten Reaktionsordnung im Falle wäßriger Lösungen läßt sich dahin deuten, daß der Kristallisationsprozeß in erster Linie durch die Beteiligung der Dissoziationsprodukte besorgt wird. Dagegen haben wir bei den Chloroformlösungen die zweite Ordnung erwartet. Für das Auftreten der vierten Ordnung sind wir z. Z. nicht imstande, eine plausible Erklärung zu geben.

Fumarsäure. (Tab. IV—VI).

Die Messungen wurden nur in wäßriger Lösung durchgeführt. Wir benutzten ein Präparat von Kahlbaum »für wissenschaftliche Zwecke«. Die Löslichkeit der Fumarsäure in Wasser beträgt 0.634 g bei 25° C, 1.722 g bei 50° C und 2.544 g bei 60° C in 100 ccm Lösung ¹⁾.

Fumarsäure in Wasser.

$$n = 3$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \qquad k = \frac{a^2 - (a-x)^2}{2ta^2(a-x)^2}$$

TABELLE IV.

Versuch Nr. 6; $T = 25^\circ \text{C}$			Versuch Nr. 8; $T = 25^\circ \text{C}$		
$v = 150 \text{ cm}^3, l = 75.9, m = 3.0 \text{ g},$ $s = 1.0 \text{ g}$			$v = 150 \text{ cm}^3, l = 44.0, m = 2.0 \text{ g},$ $s = 1.0 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^5 k$	t	$a-x$	$10^5 k$
0	61.6	—	0	35.7	—
1	41.0	16.6	1	29.7	17.4
2	31.4	18.8	2	26.4	16.0
3	27.2	18.1	3	23.7	16.6
4	24.0	18.5	4	22.7	
5	23.4	15.5		20.6	
20.6					
$10^5 k_m = 17.5$			$10^5 k_m = 16.6$		

Aus den Versuchen Nr. 6 und Nr. 8 für $s = 1.0 \text{ g}$, $10^5 k_m = 17.05$.

¹⁾ N. A. Lange u. M. H. Sinks, Journ. Americ. Chem. Soc., 52, 2603, (1930).

TABELLE V.

Versuch Nr. 1; $T = 50^{\circ} \text{C}$			Versuch Nr. 2; $T = 50^{\circ} \text{C}$		
$v = 150 \text{ cm}^3, l = 39.2, m = 3.0 \text{ g},$ $s = 1 \text{ g}$			$v = 150 \text{ cm}^3, l = 41.7, m = 3.5 \text{ g},$ $s = 1 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^5 k$	t	$a-x$	$10^5 k$
0	37.6	—	0	40.2	—
1	35.0	5.45	1	36.9	5.78
2	33.4	4.88	2	34.3	5.83
3	31.9	4.59	3	32.7	5.29
5	30.0		4	30.9	5.34
10	29.0		6	29.0	
	27.9			27.9	
$10^5 k = 4.49$			$10^5 k = 5.54$		

Aus den Versuchen Nr. 1 und Nr. 2 für $s = 1 \text{ g}$, $10^5 k_m = 5.01$.

TABELLE VI.

Versuch Nr. 4; $T = 60^{\circ} \text{C}$		
$v = 150 \text{ cm}^3, l = 62.9, m = 5.0 \text{ g},$ $s = 1 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^5 k$
0	51.7	—
1	48.6	2.28
2	46.2	2.26
3	44.8	2.15
4	43.7	
6	42.4	
9	41.7	
	41.3	
$10^5 k_m = 2.14$		

Die Kristallgitterkonstanten der Fumarsäure wurden von Reiss und Schneider bestimmt ¹⁾. Es handelt sich um ein nicht zentriertes monoklinisches Gitter. Die Konstanten der Ele-

¹⁾ A. Reis und W. Schneider, Z. Krystallog., 68, 543 (1928).

mentarzelle sind $a = 7.60 \text{ \AA}$; $b = 5.11 \text{ \AA}$; $c = 6.61$. Diese enthält sechs Formelgewichte und besteht aus zwei Mikrobausteinen, resp. Zellelementen von je drei Molekülen. Eines von diesen ist zentral-gelegen und zentrosymmetrisch gebaut; die beiden anderen sind in der Transstellung an das Zentralmolekül angelegt. Demnach tritt in dem Zellelement eine Assoziation zu dreifachen Molekülen auf.

Aus der Dissoziationskonstante der wäßrigen Lösung der Fumarsäure¹⁾ folgt für die von uns benutzte cca 0.36%-ige Lösung der Dissoziationsgrad $\alpha = 15.8\%$. Wenn man annimmt, daß die undissoziierten Moleküle sich in erster Linie am Kristallisationsprozeß beteiligen, ist zu erwarten, daß dieser nach der dritten Ordnung verlaufen wird.

Hydrochinon. (Tab. VII—IX).

Die Messungen wurden in Wasser und Glycerin als Lösungsmitteln durchgeführt. Wir benutzten Hydrochinon »zur Analyse« von Kahlbaum. Die Löslichkeit des Hydrochinons wurde von uns für beide Lösungsmittel bestimmt. Sie beträgt für Wasser 7.120 g bei 25° C, 16.470 g bei 50° C und für Glycerin 24.170 g bei 50° C und 32.830 g bei 70° C in 100 ccm Lösung.

Die Konzentrationsbestimmungen wurden durch Titration der mit NaHCO_3 versetzten Lösungen mit einer 0.1 *n* Jodlösung durchgeführt.

Die in den einzelnen Zeitintervallen entnommenen Proben wurden gewogen und unter Berücksichtigung der betreffenden, von uns bestimmten, spezifischen Gewichte auf Volumeneinheiten umgerechnet.

$d_{50^\circ\text{C}}$ Glycerin = 1.2455.

$d_{70^\circ\text{C}}$ Glycerin = 1.2402.

$d_{50^\circ\text{C}}$ für eine Glycerinlösung, enthaltend 33.89 g Hydrochinon in 100 ccm Lösung = 1.2477.

$d_{70^\circ\text{C}}$ für eine Glycerinlösung, enthaltend 23.30 g Hydrochinon in 100 ccm Lösung = 1.2479.

$d_{70^\circ\text{C}}$ für eine Glycerinlösung, enthaltend 31.39 g Hydrochinon in 100 ccm Lösung = 1.2490.

$d_{50^\circ\text{C}}$ für eine wäßrige Lösung, enthaltend 13.75 g Hydrochinon in 100 ccm Lösung = 1.0265.

1) W. Ostwald, Z. phys. Ch., 3, 369 (1889).

Hydrochinon in Glycerin.

$n = 3$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

$$k = \frac{a^2 - (a-x)^2}{2ta^2(a-x)^2}$$

TABELLE VII.

Versuch Nr. 2; $T = 50^\circ \text{C}$			Versuch Nr. 3; $T = 50^\circ \text{C}$		
$m = 20.0 \text{ g}$, $l = 54.3$, $v = 50 \text{ cm}^3$ (62.5 g Glycerin), $s = 7.0 \text{ g}$			$m = 19.0 \text{ g}$, $l = 46.5$, $v = 55 \text{ cm}^3$ (68.7 g Glycerin), $s = 7.0 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^5 k$	t	$a-x$	$10^5 k$
0	45.2	—	0	41.4	—
3	44.1	0.406	2	40.9	0.367
8.5	42.6	0.376	5	40.0	0.414
14.5	40.5	0.347	8	39.4	0.388
22.5	39.2	0.347	13	38.9	0.294
27.5	38.0	0.367	18	37.4	0.373
55.5	34.8	0.344	23	36.9	0.329
	34.1			35.2	
				34.1	
$10^5 k_m = 0.364$			$10^5 k_m = 0.361$		

Aus den Versuchen Nr. 2 und Nr. 3 für $s = 7.0 \text{ g}$, $10^5 k_m = 0.362$.

TABELLE VIII.

Versuch Nr. 6; $T = 70^\circ \text{C}$		
$m = 27 \text{ g}$, $l = 69.0$, $v = 50 \text{ cm}^3$ (62.0 g Glycerin), $s = 7 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^5 k$
0	62.3	—
1	60.7	0.696
2.5	59.2	0.693
5	55.1	0.721
8	51.8	0.712
14	50.4	
28	48.7	
	47.3	
$10^5 k_m = 0.705$		

Hydrochinon in Wasser.

$$n = 3$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

$$k = \frac{a^3 - (a-x)^3}{2ta^2(a-x)^2}$$

TABELLE IX.

Versuch Nr. 13; $T = 25^\circ \text{C}$			Versuch Nr. 12; $T = 50^\circ \text{C}$		
$m = 9 \text{ g}, l = 33.8, v = 50 \text{ cm}^3$ $s = 5 \text{ g}$			$m = 15.5 \text{ g}, l = 59.4, v = 50 \text{ cm}^3$ $s = 5 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^5 k$	t	$a-x$	$10^5 k$
0	30.5	—	0	53.4	—
2	26.5	8.71	2	38.8	7.85
3	25.1	8.49	3	34.9	7.78
5	23.2	7.84	4	32.3	7.59
7	21.3	8.01	6	31.8	
15	17.2	7.63	15	31.2	
23	14.9	7.20	45	30.7	
	12.6			28.6	
$10^5 k_m = 7.87$			$10^5 k_m = 7.74$		

Die Kristallgitterkonstanten von Hydrochinon wurden von Caspari¹⁾ bestimmt. Es kristallisiert trigonal rhomboedrisch. Die Konstanten sind $a = 22.06 \text{ \AA}$, $c = 5.62 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle enthält 18 Moleküle, die in sechs Mikrobausteinen, resp. Zellelementen, von denen jede aus je drei Molekülen besteht, untergebracht sind. Die Kristallanalyse deutet somit auf eine dreifache Assoziation hin.

Die Molekulargewichtsbestimmung in der wäßrigen Lösung wurde von Rouyer²⁾ nach der ebullioskopischen Methode bestimmt.

Nach diesen Angaben ist Hydrochinon in gesättigter Lösung zu dreifachen Molekülen teilweise assoziiert. Die Assoziationskonstante beträgt 4.51; dauans ergibt sich für eine 17.8%-ige wäßrige Lösung ein Assoziationsgrad von ca 40%.

¹⁾ W. A. Caspari, Journ. Chem. Soc., 2944 (1926).

²⁾ M. E. Rouyer, Ann. Chim., 13, 423 (1930).

Über den Molekularzustand des Hydrochinons in Glycerin haben wir keine Angaben gefunden. Setzt man voraus, daß die einfachen Moleküle sich in erster Linie am Aufbau der Zellelemente beteiligen, so erklärt sich dadurch die dritte Ordnung des Kristallisationsprozesses, welche sowohl für die wäßrige wie auch für die Glycerinlösung festgestellt worden ist.

Bernsteinsäure. (Tab. X—XVIII).

Wir untersuchten die Bernsteinsäure (Merck »zur Analyse«) in Wasser, Amylalkohol und Paraldehyd als Lösungsmitteln. Amylalkohol (Kahlbaum »chem.-rein«) wurde durch Destillation gereinigt. Das Paraldehyd (Merck »chem.-rein«) zeigte eine saure Reaktion. Nach Schütteln mit konz. Kalilauge und nach zweimaliger Destillation unter Luftausschluß gelangt man zu einem neutralen Produkt, welches unbeständig ist und nach kurzer Zeit wiederum sauer reagiert. Mit diesem Produkt wurde nur eine Versuchsreihe durchgeführt (Tabelle XVII). In der Regel benutzten wir ein mit konz. Essigsäure in der Weise angesäuertes Präparat, daß 5 ccm hiervon zur Neutralisation mit Phenolphthalein als Indikator 9 ccm einer 0.055 *n* Ba(OH)₂-Lösung verbrauchten.

Das in dieser Weise hergestellte Präparat zeigte eine relative Stabilität, ohne im Laufe von mehreren Tagen seine Azidität zu ändern.

Bei den Konzentrationsmessungen wurde eine betreffende Korrektur durchgeführt.

Die Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser beträgt 2.35 g bei 0° C und 7.76 g bei 24.8° C in 100 ccm der Lösung¹⁾.

Die Löslichkeit in Amylalkohol wurde von uns zu 1.15 gr bei 0° C, 1.68 g bei 25° C und 2.28 g bei 35° C, in Paraldehyd zu 0.188 g bei 25° C, 0.214 g bei 35° C und 0.266 g bei 50° C in 100 ccm Lösung bestimmt.

Die Dissoziationskonstante der Bernsteinsäure in wäßriger Lösung²⁾ beträgt $6.6 \cdot 10^{-5}$ bei 25° C; für die übrigen Lösungsmittel ist sie unbekannt und wurde von uns nicht in Betracht gezogen.

Die Kristallstruktur der Bernsteinsäure ist von K. Yardley³⁾ untersucht worden.

¹⁾ Van der Stadt, Z. phys. Chem., 41, 362 (1902).

²⁾ Landolt-Börnstein, Phys. Ch. Tabellen, IV. Aufl., 1135 (1912).

³⁾ K. Yardley, Proc. Roy. Soc., London, 105, 541 (1924 A)

Bernsteinsäure in Wasser.

$$n = 1$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

TABELLE X.

Versuch Nr. 9; $T = 0^{\circ} \text{C}$			Versuch Nr. 10; $T = 0^{\circ} \text{C}$		
$v = 150 \text{ cm}^3, l = 36.2, m = 8.0 \text{ g},$ $s = 3.0 \text{ g}$			$v = 150 \text{ cm}^3, l = 36.2, m = 8.0 \text{ g},$ $s = 3.0 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^3 k$	t	$a-x$	$10^3 k$
0	35.94	—	0	36.00	—
1	30.70	157	1	30.66	160
2	26.82	146	2	26.32	156
3	24.49	228	3	24.14	153
4	22.41		4	22.08	
70	18.78		19	18.96	
$10^3 k_m = 144$			$10^3 k_m = 150$		

Aus den Versuchen Nr. 9 und Nr. 10 für $s = 3.0 \text{ g}$, $10^3 k_m = 147$.

TABELLE XI.

Versuch Nr. 7; $T = 25^{\circ} \text{C}$			Versuch Nr. 8; $T = 25^{\circ} \text{C}$		
$v = 150 \text{ cm}^3, l = 67.7, m = 8.0 \text{ g},$ $s = 3.0 \text{ g}$			$v = 150 \text{ cm}^3, l = 70.1, m = 15.5 \text{ g},$ $s = 3.0 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^3 k$	t	$a-x$	$10^3 k$
0	66.43	—	0	68.03	—
1	61.63	75.0	1	63.50	70.5
2	57.40	73.0	2	59.80	64.4
3	55.60	59.2	3	56.04	64.7
4	54.40		4	54.73	
	52.60		45	54.00	
$10^3 k_m = 69.1$			$10^3 k_m = 69.9$		

Aus den Versuchen Nr. 7 und 8 für $s = 3.0 \text{ g}$, $10^3 k_m = 69.5$.

TABELLE XII.

Versuch Nr. 12; $T = 50^{\circ} \text{C}$			Versuch Nr. 13; $T = 50^{\circ} \text{C}$		
$v = 150 \text{ cm}, l = 92.6, m = 41.0 \text{ g},$ $s = 3.0 \text{ g}$			$v = 150 \text{ cm}, l = 93.0, m = 41.0 \text{ g},$ $s = 3.0 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^3 k$	t	$a-x$	$10^3 k$
0	78.60	—	0	80.80	—
1	74.50	52.5	1	76.60	53.4
2	69.85	58.4	2	72.55	53.9
3	68.10	47.6	3	69.20	51.6
4	67.20 66.20		4	66.20	
$10^3 k_m = 52.8$			$10^3 k_m = 53.0$		

Aus den Versuchen Nr. 12 und Nr. 13 für $s = 3.0 \text{ g}$, $10^3 k_m = 52.9$.

Bernsteinsäure in Amylalkohol.

$$n = 1$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

TABELLE XIII.

Versuch Nr. 20; $T = 0^{\circ} \text{C}$			Versuch Nr. 21; $T = 0^{\circ} \text{C}$		
$v = 150 \text{ cm}^3, l = 27.1, m = 6.0 \text{ g},$ $s = 3.0 \text{ g}$			$v = 150 \text{ cm}^3; l = 26.6, m = 5.8 \text{ g},$ $s = 3.0 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^3 k$	t	$a-x$	$10^3 k$
0	21.80	—	0	19.60	—
1	17.00	241	1	15.25	252
2	12.55	276	2	11.85	273
3	9.70	270	3	8.60	274
4	8.70 7.80		4 60	7.80 7.80	
$10^3 k_m = 263$			$10^3 k_m = 266$		

Aus den Versuchen Nr. 20 und Nr. 21 für $s = 3.0 \text{ g}$, $10^3 k_m = 265$.

TABELLE XIV.

Versuch Nr. 18; $T = 25^{\circ}\text{C}$			Versuch Nr. 19; $T = 25^{\circ}\text{C}$		
$v = 150\text{ cm}^3$, $l = 40.6$, $m = 9.0\text{ g}$, $s = 3.0\text{ g}$			$v = 150\text{ cm}^3$, $l = 40.4$, $m = 9.0\text{ g}$, $s = 3.0\text{ g}$		
t	$a-x$	$10^3 k$	t	$a-x$	$10^3 k$
0	25.90	—	0	25.60	—
1	21.20	200	1	20.95	200
2	16.90	213	2	16.70	213
3	14.50	192	3	14.10	199
	11.40		4	13.80	
			120	11.40	
$10^3 k_m = 202$			$10^3 k_m = 204$		

Aus den Versuchen Nr. 18 und Nr. 19 für $s = 3.0\text{ g}$, $10^3 k_m = 203$.

TABELLE XV.

Versuch Nr. 16; $T = 35^{\circ}\text{C}$			Versuch Nr. 17; $T = 35^{\circ}\text{C}$		
$v = 150\text{ cm}^3$, $l = 54.2$, $m = 12.0\text{ g}$, $s = 3.0\text{ g}$			$v = 150\text{ cm}^3$, $l = 40.6$, $m = 9.0\text{ g}$, $s = 3.0\text{ g}$		
t	$a-x$	$10^3 k$	t	$a-x$	$10^3 k$
0	28.20	—	0	21.41	—
1	25.20	112	1	19.65	85.7
2	22.60	110	2	17.82	91.6
3	20.80	103	3	16.90	
4	19.80	98	120	15.48	
	15.48				
$10^3 k_m = 105$			$10^3 k_m = 88.6$		

Aus den Versuchen Nr. 16 und Nr. 17 für $s = 3.0\text{ g}$, $10^3 k_m = 96.8$.

Bernsteinsäure in Paraldehyd.

$n = 1$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

TABELLE XVI.

Versuch Nr. 2; $T = 25^{\circ} \text{C}$			Versuch Nr. 3, $T = 25^{\circ} \text{C}$		
$v = 200 \text{ cm, } l = 7.7, m = 1.0 \text{ g,}$ $s = 1.0 \text{ g}$			$v = 200 \text{ cm, } l = 9.1, m = 1.2 \text{ g,}$ $s = 1.0 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^3 k$	t	$a-x$	$10^3 k$
0	7.06	—	0	8.60	—
1	5.66	221	1	6.80	235
2	4.50	225	2	5.55	219
3	3.61	224	3	4.35	228
4	3.47		4	4.10	
30	2.90			2.90	
$10^3 k_m = 223$			$10^3 k_m = 227$		

Aus den Versuchen Nr. 2 und Nr. 3 für $s = 1.0 \text{ g}$, $10^3 k_m = 225$.

TABELLE XVII.

Versuch Nr. 1; $T = 35^{\circ} \text{C}$			Versuch Nr. 15; $T = 35^{\circ} \text{C}$		
$v = 200 \text{ cm, } l = 8.5, m = 1.1 \text{ g,}$ $s = 1.0 \text{ g}$ (Neutrales Paraldehyd)			$v = 200 \text{ cm, } l = 7.7, m = 1.0 \text{ g,}$ $s = 1.0 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^3 k$	t	$a-x$	$10^3 k$
0	8.50	—	0	7.10	—
1	6.80	223	1	5.70	222
2	5.50	217	2	4.55	223
3	4.25	215	3	3.55	230
5	4.00		120	3.30	
20	3.90				
	3.30				
$10^3 k_m = 218$			$10^3 k_m = 225$		

Aus 2 Versuchen Nr. 1 und Nr. 15 für $s = 1.0 \text{ g}$, $10^3 k_m = 221$.

TABELLE XVIII.

Versuch Nr. 4; $T = 50^{\circ} \text{C}$			Versuch Nr. 6; $T = 50^{\circ} \text{C}$		
$v = 200 \text{ cm}^3, l = 11.5, m = 1.5 \text{ g},$ $s = 1.0 \text{ g}$			$v = 200 \text{ cm}^3, l = 10.8, m = 1.4 \text{ g},$ $s = 1.0 \text{ g}$		
t	$a-x$	$10^3 k$	t	$a-x$	$10^3 k$
0	10.40	—	0	10.10	—
1	8.50	196	1	8.00	223
3	5.90	189	2	6.20	224
4	4.80	193	3	4.90	241
5	4.20	182	4	4.30	
40	4.10			4.10	
$10^3 k_m = 190$			$10^3 k_m = 239$		

Aus den Versuchen Nr. 4 und Nr 6 für $s = 1.0 \text{ g}$, $10^3 k_m = 215$.

Die Bernsteinsäure kristallisiert monoklin-holosymmetrisch und die Elementarzelle hat folgende Gitterkonstanten: $a = 5.06 \text{ \AA}$; $b = 8.90 \text{ \AA}$; $c = 5.52 \text{ \AA}$; $\beta = 88^{\circ}40'$. Sie enthält als Zellelemente zwei einzelne symmetrische Moleküle, so daß in festem Zustande keine Polymerisation stattfindet.

Bei diesem Sachverhalt ist zu erwarten, daß der Kristallisationsprozeß einen Verlauf erster Ordnung aufweisen wird.

Einfluß der Temperatur. (Tab. XIX).

Der Gang der Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur ist in der Tabelle XIX zusammengestellt. Aus derselben geht hervor, daß der in Betracht kommende Temperaturkoeffizient, als Differenz zwischen den Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten bei höherer und niederer Temperatur dargestellt, sich entweder gleich Null oder negativ gestaltet und sowohl vom gelösten Stoff, wie auch vom Lösungsmittel abhängig ist. Bei der Pikrinsäure, Bernsteinsäure und Fumarsäure in Wasser und Amylalkohol ist er negativ. Beim Hydrochinon in Wasser und Bernsteinsäure in Paraldehyd ist er beinahe gleich 0. Nur im Falle Hydrochinon-Glyzerin haben wir einen positiven Temperaturkoeffizienten feststellen können, dessen Auftreten wir auf die Änderung der inneren

Reibung¹⁾ des Glycerins, resp. der freien Weglänge, mit der Temperatur zurückzuführen geeignet sind.

TABELLE XIX.

System	Temperatur in C°	Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante $k \cdot 10^5$	$q = 4.571 \log \frac{K_{T_2} \cdot T_1 T_2}{K_{T_1} \cdot T_2 - T_1}$
Pikrinsäure-Wasser $n = 4$	0°	8.91	$q_{25^0-0^0} = -5220 \text{ cal}$
	25°	3.97 ²⁾	$q_{50^0-25^0} = -8800 \text{ cal}$
	50°	1.12	$q_{50^0-0^0} = -7260 \text{ cal}$
Pikrinsäure-Chloroform $n = 4$	25°	0.126	
	50°	0.0258	$q_{50^0-25^0} = -3600 \text{ cal}$
Fumarsäure-Wasser $n = 3$	25°	17.05	
	50°	5.01	$q_{50^0-25^0} = -9360 \text{ cal}$
	60°	2.14	$q_{60^0-25^0} = -11680 \text{ cal}$
Hydrochinon-Glycerin $n = 3$	50°	0.362	—
	70°	0.705	—
Hydrochinon-Wasser $n = 3$	25°	7.87	—
	50°	7.74	—
Bernsteinsäure-Wasser $n = 1$	0°	$147.0 \cdot 10^2$	$q_{25^0-0^0} = -4840 \text{ cal}$
	25°	$69.5 \cdot 10^2$	$q_{50^0-0^0} = -3570 \text{ cal}$
	50°	$52.9 \cdot 10^2$	$q_{50^0-25^0} = -2110 \text{ cal}$
Bernsteinsäure-Amylalkohol $n = 1$	0°	$265 \cdot 10^2$	
	25°	$203 \cdot 10^2$	$q_{25^0-0^0} = -1720 \text{ cal}$
Bernsteinsäure-Paraldehyd $n = 1$	25°	$225 \cdot 10^2$	—
	35°	$221 \cdot 10^2$	—
	50°	$215 \cdot 10^2$	—

Sehen wir von diesem Falle ab, so müssen wir zugeben, daß das Auftreten eines negativen Temperaturkoeffizienten um so auffallender erscheint, als bei den meisten bis jetzt untersuchten

¹⁾ J. D. Jenkins, loc. cit.

²⁾ Die zugefügte Kristallmenge betrug in diesem Falle 7.0 g. Vergleiche Tab. II.

Fällen, welche an der Hand der kinetischen Diffusionsgleichung gedeutet wurden, sich positive Temperaturkoeffizienten berechnen lassen.

Es darf nicht außer acht gelassen werden, daß in manchen Fällen der Zusammenhang, welcher sich zwischen den aus den experimentellen Daten berechneten physikalischen Konstanten und der Temperatur berechnen läßt, in bedeutendem Maße von der Art der benutzten Gleichung beeinflußt wird und manchmal in höherem Maße für die Gleichung als für den physikalischen Prozeß kennzeichnend ist.

Eine nähere Betrachtung der beiden Differentialgleichungen, der unsrigen und der Diffusionsgleichung zeigt, daß im letzteren Falle die bei variablen Temperaturen berechenbaren Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten in stärkerem Maße von der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur beeinflußt werden.

An den nach unserer Auffassung resultierenden negativen Temperaturgang der Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten läßt sich eine eigenartige Deutung anknüpfen.

Die Geschwindigkeitskonstante K der üblichen chemischen Reaktionen folgt in der Regel einer empirischen Gleichung

$$K = A \cdot e^{-\frac{q}{RT}},$$

wo A eine Konstante ist, und q als Aktivierungsenergie, d. h. als Differenz der Durchschnittsenergien der aktiven und der normalen Moleküle gedeutet wird.

Im Falle der Gasreaktionen wurde A genauer als die Zahl der Zusammenstöße und $e^{-\frac{q}{RT}}$ als Bruchteil der Moleküle, welche die auf ein Mol berechnete Energie q besitzen, präzisiert.

Die Vertiefung unserer Einblicke in die Energieverteilung und Bewegungsformen der Moleküle im Gaszustande haben es ermöglicht, die Begriffe des aktivierten Zustandes und des Aktivierungsprozesses durch Stoß rechnerisch zu erfassen, so daß in einzelnen Fällen der Gasreaktionen die theoretisch berechenbaren RG -Konstanten mit den experimentellen Daten in befriedigender Weise übereinstimmen.

Bei Reaktionen, welche in Lösungen stattfinden, auf die aber die Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsfunktion nicht ohne weiteres anwendbar ist, dürfen präzise Rechenmethoden solcher Art

nicht benutzt werden. Wir wissen aber, daß auch bei diesen Systemen die Geschwindigkeiten und Flugenergien auf die Moleküle statistisch, d. h. nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilt sind, daß außer einem bedeutenden Teil von Molekülen mit einem Energieinhalt, welcher dem zur Temperatur gehörigen Mittelwert entspricht, auch Bruchteile von besonders kleinen, wie auch von besonders großen Energiewerten vorhanden sind.

Wir wissen ferner, daß auch hier elastische und unelastische Stöße auftreten. Die elastischen sind in erster Linie für diejenigen Prozesse in Lösungen verantwortlich, welche den Gasgesetzen folgen, während die unelastischen für den Bereich der chemischen Umwandlungsprozesse maßgebend sind.

Betrachtungen über den Temperaturkoeffizienten der RG -Konstanten zeigen, daß die beim Zusammenstoß reagierenden Moleküle im allgemeinen zehn bis zwanzigmal so viel Energie enthalten, als dem zur Temperatur gehörigen Mittelwerte entspricht.

Nun scheint es aber nicht ausgeschlossen zu sein, daß in Lösungen auch solche chemische Prozesse vorkommen können, für welche diejenigen Moleküle am meisten geeignet sind, welche entweder mittlere Energiewerte besitzen oder solche, die unter dem temperaturentsprechenden Mittelwert liegen. Zu solchen Prozessen kann der Kristallisationsprozeß in erster Linie gerechnet werden.

Abgesehen von den Komplikationen, welche vom Unterschied zwischen der Struktur des Zellelementes und der Konstitution der Lösung herrühren und die die Reaktionsordnung bestimmen, besteht ja der Kristallisationsprozeß in erster Linie in einem Orientierungsprozeß, bei welchem sich die Moleküle in der Richtung der maximalen Anziehungskraft resp. minimaler potentiellen Energie orientieren, wobei ein fester Stoff entsteht, dessen Moleküle nur Schwingungsenergie und keine translatorische Energie besitzen.

Nun liegt es nahe anzunehmen, daß für solche Prozesse nicht die energiereicheren, sondern die energieärmeren Moleküle am meisten geeignet sind, wodurch auch der negative Temperaturkoeffizient seine Begründung erhalten kann.

Beim Hydrochinon in Wasser und Bernsteinsäure in Paraldehyd wurde der Temperaturkoeffizient gleich 0 gefunden.

Einer von uns¹⁾ hat vor kurzem auch im Falle von As_4O_6 einen Temperaturkoeffizienten der Kristallisation gleich 0 feststellen können. Diese Befunde besagen, daß bei manchen Stoffen die Moleküle mit dem mittleren Energieinhalt in ausreichendem Maße befähigt sind, am Kristallisationsprozeß teilzunehmen; diese werden wegen ihrer überwiegenden Zahl auch dem ganzen Prozeß den Temperaturkoeffizienten 0 erteilen können.

In der letzten Kolumne der Tabelle XIX haben wir der Vollständigkeit halber aus den Temperaturkoeffizienten die Werte q für einzelne Intervalle berechnet. Es ist aber verfrüht, auf eine nähere Diskussion dieser Werte einzugehen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Kristallisationsgeschwindigkeiten von Pikrinsäure in Wasser und Chloroform, Fumarsäure in Wasser, Hydrochinon in Glycerin und Wasser, und Bernsteinsäure in Wasser, Amylalkohol und Paraldehyd gemessen.

2. Die Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten lassen sich bis zu einem gewissen Abstand von der Sättigungskonzentration in befriedigender Weise nach den üblichen, auf dem Massenwirkungsgesetz beruhenden, kinetischen Differentialgleichungen berechnen.

3. Die resultierende Reaktionsordnung » n « ergibt sich als Koeffizient der Größen p/q , wo » p « und » q « die Konstitutionsindizes des Stoffes in Lösung und im Zellelement des Kristallgitters bedeuten.

4. Der berechnete Temperaturkoeffizient der Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante liegt nahe an »0« oder hat einen negativen Wert. Dieser Befund läßt sich dahin deuten, daß der Kristallisationsprozeß in erster Linie durch diejenigen Moleküle bewirkt wird, welche translatorische Energiewerte besitzen, die entweder den Mittelwerten der betreffenden Temperatur gleich sind oder unter denselben liegen.

Warszawa, April 1937.

¹⁾ G. Birstein, a. a. O.

O zależności pomiędzy zjawiskami powierzchniowymi i stałą dysocjacji słabych elektrolitów w roztworach wodnych. — On the Relation between Surface Phenomena and the Dissociation Constant of Weak Electrolytes in Aqueous Solutions.

Note

de M. B. KAMIENSKI,

présentée le 10 Mai 1937 par M. M. Centnerszwer m. t.

Considering the free surface of an air-aqueous solution ¹⁾, it appears that the electro-chemical behaviour of the solute will have an influence on the dielectric potential at the said interface. I have shown in some papers that weak acids change the surface potential in acid solutions and weak bases in alkaline solutions displace water dipoles from the interface to the bulk of the adjacent phases, and an adsorbed film of un-ionized molecules of the solute is brought forward to the free surface. The adsorbed molecules diminish the electric charge at the interface.

Although this view has been confirmed by a number of experiments described lately in this Bulletin, it becomes much more conspicuous with the quantitative treatment of the matter. In investigating the behaviour of different organic compounds in aqueous solutions, some typical curves, representing the relation between the hydrogen ion index and dielectric potential of the aqueous solution, were found. The surface tension behaves similarly, on changing the hydrogen ion concentration. In Fig. 1 and 2 a typical change of the potential of an aqueous solution of a weak acid is shown. No less remarkable is this relation in the case of

¹⁾ B. Kamiński, This Bulletin 309—318 (1935).

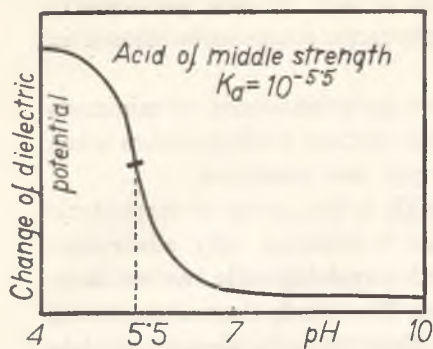


Fig. 1.

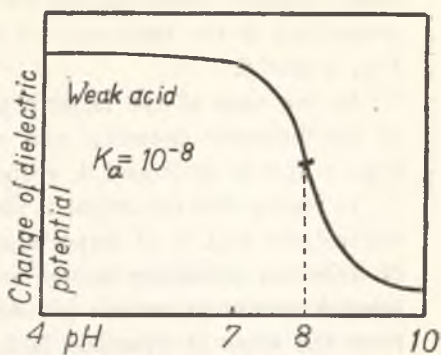


Fig. 2.

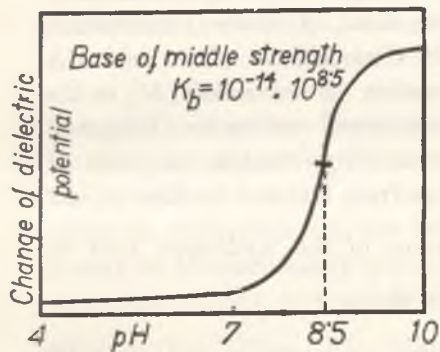


Fig. 3.

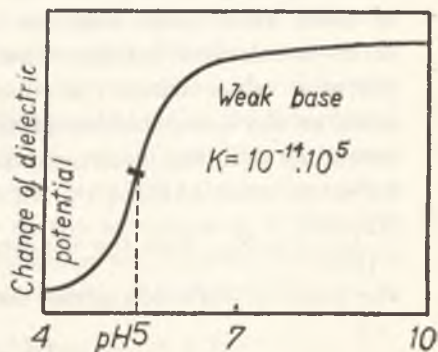


Fig. 4.

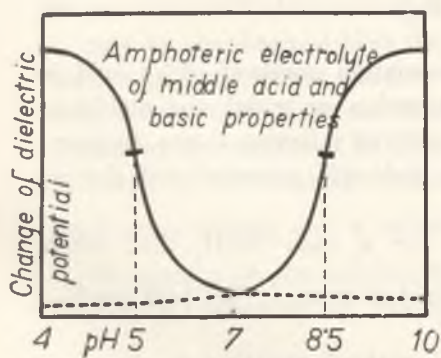


Fig. 5.

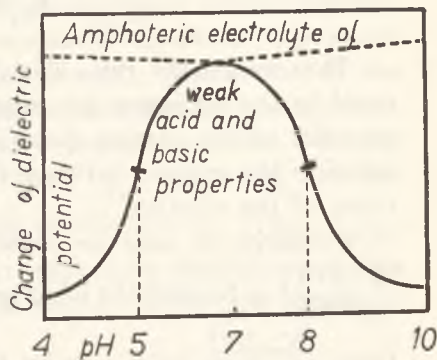


Fig. 6.

weak organic bases shown in Fig. 3 and 4, and particularly interesting is the behaviour of amphoteric compounds shown in Fig. 5 and 6.

In the case of the latter compounds, a maximum or minimum of the dielectric potential and of the surface tension occurs when Fig. 1 and 3, or 2 and 4, respectively are combined.

In reality this behaviour is met with in the group of amphoteric electrolytes and is of importance as it explains why adsorption of different colouring matter and of physiologically active substances occurs at certain pH ranges. The weak electrolyte passes from the state of practical lack of dissociation to almost complete dissociation when the hydrogen ion concentration changes from one extreme to the other. The ionized electrolyte exhibits a very small capillary activity as was shown experimentally in a number of cases when dilute solutions were used. A closer examination of these relations indicates that the dissociations of an acid HA passes a value, where the concentration of the anion $[A']$ is the same as the concentration of the unionized molecules $[HA]$, and assuming that the electro-capillary activity reaches its point of inflexion when $[AH]=[A']$, it follows from Ostwald's dilution law $\frac{[H'] \cdot [A']}{[HA]} = K_a$, that the concentration of the hydrogen ions at the point of inflexion gives the value

$$[H']_a = K_a, \quad (1)$$

or when $[H']_a = 10^{-pH} = 10^{-pK_a}$, it follows that

$$p_{H_a} = p_{K_a}. \quad (2)$$

Thus we get the rule: The dissociation constant of an acid is equal to the hydrogen ion concentration at which the dielectric potential of the solution shows a point of inflexion in the diagram, showing the relation between the dielectric potential and the p_H index of the solution.

Similarly, it may be shown for a base BOH, that when $\frac{[B'] [OH']}{[BOH]} = K_b$, and the ionic product of water is $[OH'] \cdot [H'] = K_w$, then $\frac{K_w \cdot [B']}{[H'] \cdot [BOH]} = K_b$, or by taking the logarithms $p_{K_w} + p_B -$

— $p_{H_b} - p_{POH} = p_{K_b}$. When at the point of inflexion of the dielectric potential $p_B = p_{BOH}$, then

$$p_{K_w} - p_{H_b} = p_{K_b}, \quad (3)$$

or

$$\frac{K_w}{[H]} = K_b. \quad (4)$$

Thus the second rule follows: The dissociation constant of a weak base is equal to the quotient of the ionic product of water and the hydrogen ion concentration at which the dielectric potential of the solution shows a point of inflexion. Of much importance is the change of the surface tension at the interface solution-dielectric of lower constant. In the case just discussed, the surface tension of the solution changes in a similar way as the dielectric potential at the interface of the solution and a dielectric such as air, silica gel, Fullers earth, glass, etc. Both properties, the dielectric potential and surface tension are responsible for the adsorption by the generalized W. Gibb's equation ¹). Thus the elevations of the curves indicate the p_H range at which absorption takes place on dielectrics. On the basis of the equations 1, 2, 3 and 4 it may be foreseen easily which substances will have a maximum or minimum activity, and namely a rule follows that when $[H^+]_a = K_a$ is greater than $\frac{K_w}{K_b} = [H^+]_b$, that is, when K_a is greater than $\frac{K_w}{K_b}$,

a minimum will be found. When, however, $K_a < \frac{K_w}{K_b}$, then a maximum of the dielectric potential and of adsorption will be observed. It may be emphasized that the decrease of the dielectric potential with rising p_H values denotes the constant dissociation of the acid, however, the increase denotes the basic dissociation constant. This may be expressed as follows; a maximum of the dielectric potential of a solution denotes that $p_{K_w} - p_{K_b} < p_{K_a}$ of the amphoteric solute, and a minimum shows that $p_{K_w} - p_{K_b} > p_{K_a}$.

In examining the behaviour of amphoteric electrolytes in this laboratory two striking examples among others are shown in

¹) Nature, **134**, 776 (1934); This Bulletin 392, (1934) and This Bulletin 1937.

Fig. 7 and 8. The first represents the change of the dielectric potential of narceine solutions with increasing p_H values, and Fig. 8 represents the potential of hydrocupreine solutions. Whereas narceine shows a minimum value for adsorption, hydrocupreine

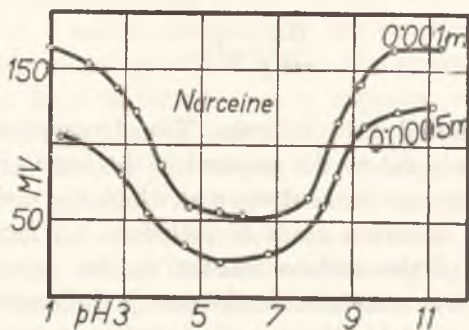


Fig. 7.

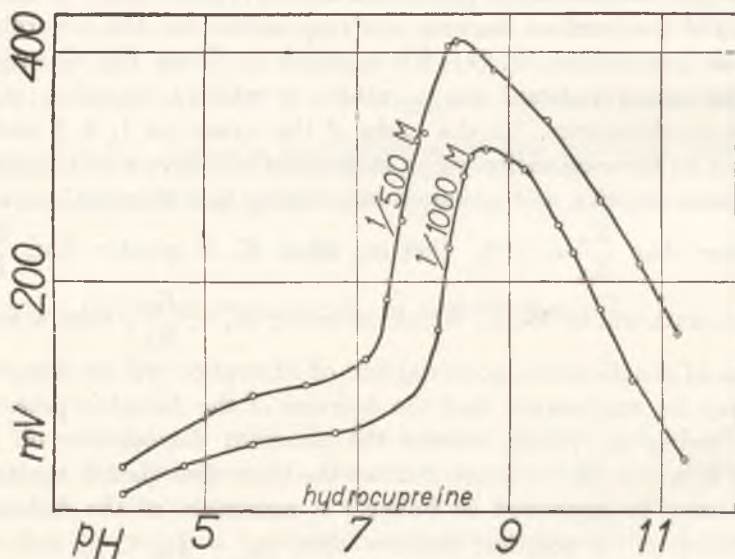


Fig. 8.

displays a maximum value for adsorption. It is a well known fact that there exists a certain concentration of hydrogen ions in the solution at which the amount of unionized molecules is a maximum, and this concentration of hydrogen ions is called

the iso-electric point. This concentration is given by the expression $[H^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_w}$. The maximum of the dielectric potential exhibited by hydrocupreine solutions corresponds with the iso-electric point.

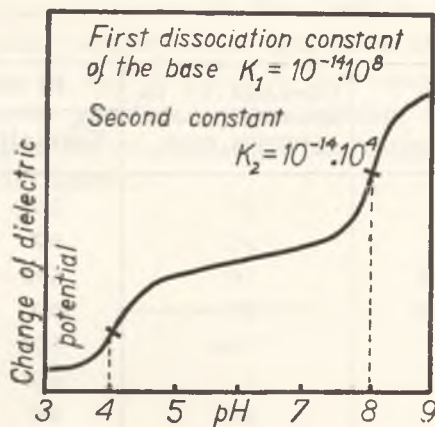


Fig. 9.

When one considers the minimum of the dielectric potential shown by narceine solutions, it is plausible to assume that the molecules of narceine contain electric charges at the minimum, otherwise they would be absorbed at the interface and there should be a maximum of change of the dielectric potential. Narceine contains a carboxylic and two methoxy groups in one benzene ring besides other methoxy groups in the rest of the molecule and one ketonic group in the same benzene ring. Hence, the compound will have quite an elevated acid dissociation constant, (see Fig. 1). Therefore, I assume that narceine is able to build "hermaphrodite" ions carrying both a positive and a negative charge, having a strong electric moment at a certain p_H range. The application of the values 10^{-4} for K_a and $10^{-5.8}$ for K_b gives the value $[H^+] = 10^{-6.1}$ for the iso-electric point, which agrees well with Fig. 7. Electrolytes exhibiting two constants show two points of inflexion, as is represented in the schematic Figure 9. Quinine solutions represent a real example of that behaviour (see the former publication in this Bulletin).

It may be also mentioned that aqueous solutions of terpenes show no change of the dielectric potential with changing hydrogen ion concentration.

Comparing the results of different methods of measuring, we get the following table of the dissociation exponents of some organic bases.

Substance	Calculated by the dielectric potential turning point	By other methods	
		Kolthoff ¹⁾	Veley
Quinine 1 st const.	6.7	5.57	6.66
2 nd const.	9.7	9.7	—
Quinidine 1 st const.	7.0	5.43	6.62
2 nd const.	9.6	10.0	—
Papaverine	7.85	8.07	7.05
Brucine	6	6.04	3.14
Strychnine	5.8	6.0	6.85
Nicotine	5.8	6.16	—
Atropine	4.5	4.35	—

On the basis of the measurements and from the above numbers we see that satisfactory results may be obtained by that method. The described calculation gives a new criterion for choosing the right value when uncertain numbers are given by different methods.

Summary

Typical examples of the influence of the hydrogen ion concentration on the dielectric potential, surface tension, and adsorption of dissolved organic compounds are represented. Thus, organic acids are adsorbed greatly from acid aqueous solution, and bases from alkaline solutions; these compounds show the greatest decrease of the dielectric potential and surface tension at the respective hydrogen ion concentrations. Amphoteric electrolytes may exhibit a minimum or maximum adsorption change of die-

¹⁾ Figures taken from I. M. Kolthoff's, *Der Gebrauch von Farbenindikatoren*, Berlin 1926.

lectric potential and surface tension. Two types of iso-electric points are foreseen, one with a maximum capillary activity, the other with a minimum activity. A quantitative relation is given between the dissociation constant and the points of inflexion of surface phenomena at different hydrogen ion concentration. This relation allows us to foresee if there will be a maximum or minimum of capillary activity when right values of the dissociation constants are known and to calculate the dissociation constants when the dielectric potential, surface tension, or adsorption at different hydrogen ion concentrations are gauged. Examples of the calculation are quoted.

Rozważania termodynamiczne nad potencjałem dielektrycznym i napięciem powierzchniowym. — Thermodynamical Considerations on the Dielectric Potential and Surface Tension.

Note

de M. B. KAMIENSKI,

présentée le 1 Juillet 1937 par M. M. Centnerszwer m. t.

Some substances change the surface tension¹⁾ of aqueous solutions but little. They, however, are adsorbed from the solution at dielectrics of smaller dielectric constant. Some light is thrown on this question, by studying the dielectric potential at the air aqueous solution interface and adsorption at dielectrics as glass powder, silice gel, Fuller's earth, etc. As the interface potentials seem to explain a vast field of surface phenomena in catalysis, biochemistry and dyeing I have proposed the name "dielectric potential" in distinction from the potentials met with at the conductor-solution interface, as in the elements of electrochemical cells.

There seems to be some ambiguity of opinions²⁾ as to the parallelism between the electrical potential change (dielectric potential change) and surface tension change, when capillary active substances are absorbed at the solution-air interface. I would like to point out that there is a fundamental difference between the so called electrocapillary curve and the relation between the dielectric potential and surface tension. Some doubts arise if there exists a thermodynamical equilibrium at the mercury-solution

¹⁾ Nature, Vol. **134**, p. 776 (1934).

²⁾ A. Frumkin, Zeits. Physikal. Chem. **123**, 627 (1926); **109**, III (1924).

interface, the phase boundary being under the stress of external electrical forces. No external forces, however, are applied at the solution-air interface, and therefore, the relation between surface tension and the dielectric potential at this interface will be considered.

Emphasis may again be laid on the fact¹⁾ that ions avoid the neighbourhood of the interface, a fact which is postulated by the foundations of electrostatics. Since, as we have seen, the electric field surrounding the ions or dipoles is the force which throws them off the interface to the bulk of the liquid phase, we may assume that the size and symmetry of the ions and dipoles play a role in the process of resorption of ions and dipoles from the interface. It was shown that small ions, as for instance the hydrogen ions and the hydroxyl group, do not change the dielectric potential, when the pH index varies from 2 to 12²⁾. The reason of this is, of course, that small ions dispose with a strong electric field. When there is a small cation, as for instance the hydrogen ion, and an anion of great size, as for instance HSO_4 , then the adsorption of the anion will take place and the dielectric potential should change in the negative direction as anions are adsorbed. On investigating the potential change of a solution of potassium hydroxide just the opposite should be expected, potassium being the greater ion. The changes of the potential measured in dilute solutions are, however, very small. We see, therefore, that the repelling electrical forces are very great and ions do not contribute very much to the building of the dielectric potential at the aqueous solution-air interface. Great changes of the dielectric potential are found on the contrary, when even minute quantities of non-electrolytes are added to the aqueous solution. It will be clear that there must be another reason than the electric field of ions to effect these changes. I have already pointed out³⁾ that the adsorption of water dipoles from the air may be considered as the principal circumstance building the dielectric potential. This assumption is confirmed by the fact, that weak organic acids are changing the dielectric potential in the same direction as weak organic bases. Owing to

¹⁾ B. Kamieński, This Bulletin, (1935).

²⁾ This Bulletin, 225 (1936).

³⁾ This Bulletin (1935).

the fact that organic acids dispose with great anions, bases, however, with great cations, it should be expected that organic acids should change the dielectric potential in minus and the bases in plus. Experiments show that nothing like that happens and both, organic acids and bases, change the potential in the same direction, that is, the potential becomes less negative on the side of the vapour phase, and less positive on the side of the liquid phase, ions playing an unimportant role as in the case of strong electrolytes. Thus, I assumed that the change of the number of orientated water dipoles from the vapour phase is the most important factor determining the dielectric potential. This assumption has found attention and J. A. Chalmers and F. Pasquil¹⁾ tried to determine the number of orientated water dipoles at the water-air interface.

Extensive gaugings of the surface and dielectric potential were made in this laboratory and some results are drawn in Fig. 1 and Fig. 2, where the ordinates represent the change of the dielectric potential at the air-interface of different solutions, and the abscissae, the accompanying decrease of the surface tension by percents. Aqueous solutions were investigated of organic acids, bases, amphoteric electrolytes, ketons, alcohols and terpens at different concentrations and at various hydrogen concentrations.

Before I pass on to the more detailed treatment of the matter I should emphasize the point that the relation between surface tension and electrical phase boundary potential is not simple, as may be easily seen from the Fig. 1, 2 and 3. Plotting the relative surface tension changes against the positive change of the dielectric potential, we find that very dilute aqueous solutions of substances which show no appreciable electrolytic dissociation, as for instance camphor, geraniol and menthol exhibit a regular rise of the dielectric potential, which is independent of the hydrogen ion concentration. Solution of weak electrolytes, however, behave at different hydrogen ion concentration, as if they were entirely different substances. Two examples, hydrocupreine and desoxycholic acid, are given in this paper and a number of others may be drawn from the experimental results quoted elsewhere²⁾.

¹⁾ J. A. Chalmers, F. Pasquil, *Phil. Mag.* **23**, 88 (1937).

²⁾ This Bulletin, 1934, 1935, 1936, 1937.

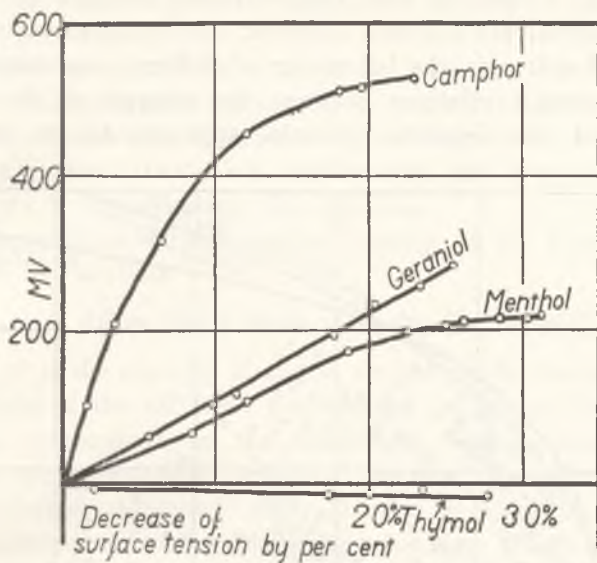


Fig. 1.

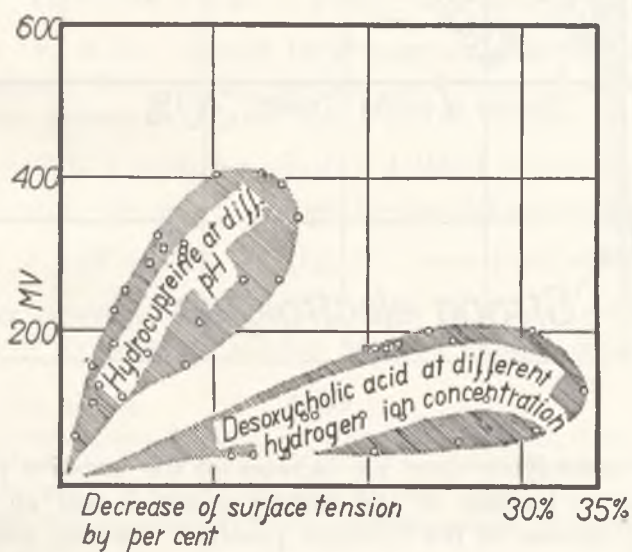


Fig. 2.

When the measurements made in this laboratory are plotted in one Fig. 3, it may be seen that different changes of the dielectric potential are allowed, however, they never exceed maximal values and although the behaviour of different substances was checked, certain relations between the change of the surface tension and the dielectric potential appeared to be forbidden.

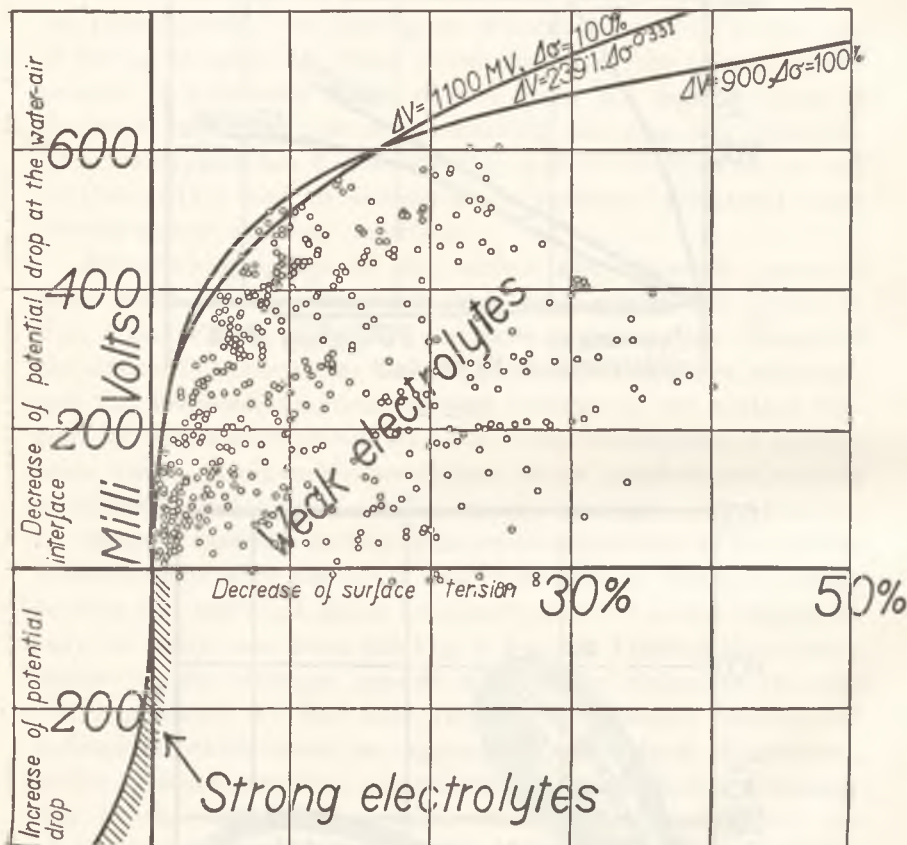


Fig. 3.

Strong electrolytes show an increase of the negative potential drop and an increase of the surface potential, and an accompanying increase of the dielectric potential, however, is also possible. Thus, solutions of thymol, carvacrol, and chlorbutol decrease the surface tension and rise the potential drop at the solution-air

interface. Although the relation is very intricate, it may be seen from Fig. 3 that a general regularity prevails in these complicated phenomena.

I have mentioned in some of my papers ¹⁾ that the change of the dielectric potential should be taken into account in Gibbs's adsorption equation, to explain the investigations of Donnan ²⁾, Mc Bain and Davies ³⁾, du Bois ⁴⁾, Mc Bain and Humphreys ⁵⁾ in illustrating this equation.

The variation of the internal energy of the phase boundary is after W. Gibbs

$$dE = TdS + \bar{\mu}_1 dn_1 + \bar{\mu}_2 dn_2 + \dots + \sigma d\Omega, \quad (1)$$

where S is the entropy, $\bar{\mu}_1$ and $\bar{\mu}_2$ are the partial thermodynamical potentials of the different constituents; n_1, n_2 are the quantities of the components on the considered phase boundary, σ the surface tension, Ω the considered surface. According, however, to the former statement ⁶⁾ the electrical work of the double layer of orientated molecules should be taken into account, the experiments showing that such forces are acting at the interface. We, therefore, obtain the relation:

$$dE = TdS + \bar{\mu}_1 dn_1 + \bar{\mu} dn_2 + \dots + \sigma d\Omega + Vde, \dots \quad (2)$$

where " V " is the intensity factor (electrical potential) and " e " is the capacity factor of the electrical work. Since $T, \bar{\mu}_1$ and V are intensity factors, it follows from Euler's theorem that

$$SdT + n_1 d\bar{\mu}_1 + n_2 d\bar{\mu}_2 + \dots + \Omega d\sigma + edV = 0, \dots \quad (3)$$

and dividing through Ω , we get for the unit area of the interface

$$s_1 dT + \Gamma_1 d\bar{\mu}_1 + \Gamma_2 d\bar{\mu}_2 + \dots + d\sigma + edV = 0. \quad (4)$$

The potential of the double layer is $V = 4\pi n\mu$ e. s. u. ⁷⁾, where " n " is the mean number of water dipoles orientated per

¹⁾ This Bulletin.

²⁾ Donnan and Barker, Proc. Roy Soc., A, **85**, 57, (1911).

³⁾ Mc. Bain and Davies, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2230, (1927).

⁴⁾ Du Bois, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3535, (1929).

⁵⁾ Mc. Bain and Humphreys, Colloid Symposium Monograph, IX. 300. 1931).

⁶⁾ Nature, **134**, 1934.

⁷⁾ P. Debye, Polar Molecules (1929).

sq. centimeter and " μ " the electric moment of the dipole. With the decreasing number of orientated water dipoles at the interface, the potential drop decreases and the solute is absorbed at the interface, hence $dV=4\pi n d\mu-4\pi\mu dn$, dn being negative, and inserting the above values in equation 4, we find

$$s_1 dT + \Gamma_1 d\bar{\mu}_1 + \Gamma_2 d\bar{\mu}_2 + \dots + d\sigma + 4\pi\bar{e}(n d\mu - \mu dn) = 0. \quad (5)$$

Supposing that the electrical moment of the dipole does not change by the act of adsorption we get

$$s_1 dT + \Gamma_1 d\bar{\mu}_1 + \Gamma_2 d\bar{\mu}_2 + \dots + d\sigma - 4\pi\bar{e}\mu dn. \quad (6)$$

Since in the liquid phase the electric moments of the water dipoles are saturated mutually, I find it necessary to consider the dipole moments in the vapour phase which are orientated in the neighbourhood of the geometrical interface. Thus, the dividing surface is placed in the vapour phase. The shifting of the geometrical interface, as made here, is common in the thermodynamics of surfaces (W. Gibbs). In this way the full electrical moment of the water dipoles may be taken into account. In one of my earlier papers I have already emphasized the necessity of respecting the water dipoles drawn from the vapour phase¹). The most obvious reason for doing this is that only free molecules and, namely, single dipoles foremost are able to build the strong electrical field which is observed at the interface air-aqueous solution.

At the dividing surface the concentration of the solute is $\Gamma_2 = 0$, and the equation becomes

$$s_1 dT + \Gamma_1 d\bar{\mu}_1 + d\sigma - 4\pi\bar{e}\mu dn = 0, \quad \text{and} \quad (7)$$

since no change of the dipole moment is expected in the vapour phase, $d\mu$ is supposed to be zero. At constant temperature the expression is simplified to

$$\Gamma_1 d\bar{\mu}_1 + d\sigma - 4\pi\bar{e}\mu dn = 0. \quad (8)$$

At equilibrium the partial thermodynamical potential of water is equal in both phases and at the interface. The change of the thermodynamical potential becomes zero gradually, the bulk of the solution being very dilute. Nevertheless, the change of the

¹) This Bulletin, 309—312 (1935).

surface tension and the potential is by no means small, almost the whole of the solute being adsorbed at the solution-air interface. Thus a further simplification of the equation 8 is possible by omitting $d\bar{\mu}_1$

$$d\sigma - 4\pi\bar{e}\mu dn = 0. \quad (9)$$

When the surface tension of water changes at the interface and the prepared solution is very dilute so that almost the whole solute is adsorbed at the interface, we may use the relation ¹⁾

$$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}\right)^{3/2} \frac{K(T_c-T)}{\sigma} = \left\{\frac{4\pi N}{3}\left(a_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right)\right\}^{3/2}. \quad (10)$$

The last equation may be expressed as follows

$$\sigma = A \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}\right)^{3/2}, \quad \text{where} \quad A = \frac{K(T_c-T)}{\left\{\frac{4\pi N}{3}\left(a_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right)\right\}^{3/2}}. \quad (11)$$

When σ is taken as a function of the dielectric constant of the surface layer, then a change of the dielectric constant at the interface must follow and, thus, we get from (9), (10) and (11) the expression

$$\frac{A}{(\epsilon-1)^{3/2}(\epsilon+2)^{3/2}} d\epsilon = 6\pi\bar{e}\mu dn, \quad (12)$$

where " $d\epsilon$ " is the change of the dielectric constant at the interface. From this equation it follows that a decrease of the dielectric constant at the interface is necessary to account for the decrease of the number of adsorbed water dipoles.

The decrease of the dielectric constant at the interface is accompanied by an adsorption of the solute from the bulk of the aqueous solution. Thus, the greatest change we could expect would be if the dielectric constant of the interface attained that of the solute in solid state. The dielectric constant of the solute in solid state being, as a rule, greater than that of air and much smaller than water, we may conclude that as a result of electrostatic forces a partial decrease of orientated water dipoles is

¹⁾ I regret to state that there is a misprint in the relation quoted, the exponent 2/3 being omitted in this Bull. 1935, p. 516.

possible; the entire annihilation of orientation, however, is quite improbable. An annihilation should be expected only when the dielectric constant of the absorbed solute would attain the same value as the dielectric constant of air, if we abstract from what is possible in reality. In this abnormal case a random distribution of dipole orientation would be a rule.

As the orientated water dipoles entail a positive charge to the aqueous phase¹⁾ and that charge decreases, when a capillary active substance is added to water, we may conclude that the greatest change of that potential observed in dilute solution is smaller than the full charge given by the orientated water dipoles. The changes of the dielectric potential accompanying the decrease of the surface tension of the most active substances hitherto investigated never exceed maximal values Fig. 3. Beyond these there is observed an abrupt lack of experimental values. The maximum values of the dielectric potential change observed in very dilute solutions were as given in table I.

TABLE I

ΔV , decrease of the dielectric potential drop in MV	172	256	488	515	601	605
$\Delta\sigma$ accompanying decrease of surface tension by percent .	1.1	2.2	7.8	13.3	22.8	23

The greatest decrease of the dielectric potential (605 MV) corresponds to a decrease of Δn dipoles per square centimeter, $\Delta n = n \frac{0.605}{300 \cdot 4\pi\mu}$; hence Δn is equal approximately $8.5 \cdot 10^{13}$. Taking the cross section of the water dipole equal $3 \cdot 10^{-8} \text{ \AA}$ we may calculate the number of the closely packed dipoles per square centimeter $\left(\frac{1}{3 \cdot 10^{-8}}\right)^2 = \frac{1}{9 \cdot 10^{-16}} = \frac{1}{9} 10^{16}$, that is, approximately 10^{15} closely packed dipoles per sq. cent. It follows that less than one tenth of that number is necessary to build a potential drop change of 0.605 Volt at the interface of 1/10 potassium chloride solution. It should be mentioned that all measurements were made with a solution of 1/10 potassium chloride as solvent,

¹⁾ This Bulletin 1935.

with the exception of some cases where buffer solutions were used. With regard to the change of the potential drop when potassium chloride is added to water to build an aqueous solution of 1/10 potassium chloride, we can say that it is not great, as was shown in Frumkin's measurements¹).

When looking at Fig. 3, a suggestion may occur to the mind to extrapolate the value of the dielectric potential to the point where the loss of surface tension attained an hundred percent. The curve in Fig. 3 may be represented by a type of an isothermal equation $\Delta V = k(\Delta\sigma)^n$. Thus, we get the equation $\log(\Delta V) = \log k + n \log(\Delta\sigma)$.

The boundary of the crowded values of dielectric potential decrease is given in Fig. 3. Combining different pairs of the values given in table I, we get for "k" 163.4, 175.7 or 239.1 and respectively for "n" 0.532, 0.477, or 0.331. The extrapolated values of ΔV are 1900 millivolts, 1500, or 1100. Supposing now that the surface tension decreases to zero, the dielectric potential drop would decrease from -1900, or -1500, or -1100 millivolts to zero, where the smallest value seems the most probable. When a graphical method of extrapolation is used, a value of 900 millivolts results. No exact values may be obtained from the extrapolation at present, and it may be only estimated that the potential drop at the water-air interface is between 605 to 1100 millivolts, 605 being the greatest decrease observed experimentally in very dilute solutions.

It should be mentioned that these numbers are much greater than the value got by J. A. Chalmer's and F. Pasquil²) who claim to have been able to determine the potential water-air drop experimentally and maintain that it is -0.26 V. These authors use in their experimental arrangement a filter paper soaked with water which is in contact with a copper tube³). They suppose that the water dipoles absorbed at the filter paper are absorbed at random, and that, in this way, it is possible to abolish the potential drop at one of the interfaces.

¹) A. Frumkin, Zeits. Physikal. Chem. (1924, 1925, 1926).

²) l. c.

³) B. Kamiński and W. Gosławski, This Bulletin, 319 (1935).

In the light of the views explained in this paper a rise of the dielectric constant at the water-air interface should be followed by an increase of the negative potential which is shown by strong electrolytes, and this is of some theoretical interest when the electrostatic theory of strong electrolytes is borne in mind.

Summary

On the basis of former extensive gaugings and considerations, a hypothesis is suggested that the orientation of water dipoles is the most important factor in building the potential drop at the water-air interface. The number of the orientated water dipoles decreases when capillary active substances are added.

The electric work of the dielectric potential, besides that of the surface tension, is added to the work in thermodynamical potential, the variation of the internal energy at the interface is considered, and Euler's theorem is applied. A differential equation results which is interpreted by the author on the basis of his former equations. From these it follows that when the number of the orientated dipoles decreases, a change of the dielectric constant at the interface takes place.

A number of parallel measurements of the surface tension change (abscissae) and of the dielectric potential change (ordinates) is shown graphically. From this it follows that the function is very intricate and that it depends on the electrochemical behaviour and capillary activity of the solute. Nevertheless change of the dielectric potential with decreasing surface tension exhibits regularities and the maximal change of the dielectric potential is of the type of an adsorption curve. Thus, the potential drop at the water-air interface may be estimated as 600 to 1100 millivolts by extrapolation.

Syntezy i przemiany fluorocyklenu. — Bildung und Umwandlungen des Fluorocyklens.

Note

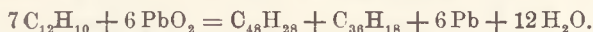
de MM. **K. DZIEWOŃSKI** m. t. et **L. GIZLER**,

présentée le 14 Juin 1937.

(Planches 8—9).

Fluorocyclen oder *peri*-Tetra-naphthylen-cyclooctadien ($C_{48}H_{28}$) wird aus Kohlenwasserstoffen wie Acenaphthen ($C_{12}H_{10}$)¹), Acenaphthylen ($C_{12}H_8$) bzw. auch aus den Polymeren des letzteren, d. h. den Heptacyclenen (α - oder β -, $C_{24}H_{16}$), dem Biacenaphthyliden oder so gen. Biacen ($C_{24}H_{16}$) sowie aus Polyacenaphthylen ($(C_{12}H_8)_n$)²), und zwar durch Dehydrierung derselben auf verschiedenen Wegen dargestellt. Es bildet sich dabei stets zusammen mit dem Dekacyclen ($C_{36}H_{18}$) und einigen anderen hochmolekularen, intensiv färbigen Kohlenwasserstoffen (wie z. B. dem grünen Chloren, $C_{48}H_{26}$, u. a.).

Man erhält das Fluorocyclen, wie wir feststellten, mit bester Ausbeute durch Erhitzen des Acenaphthens mit Bleisuperoxyd auf 220—280° bei gew. Druck (bzw. auf 180—220° und bei erh. Druck)³). Diese Reaktion, bei der sich neben Fluorocyclen auch Dekacyclen bildet, läßt sich in ihrem Endstadium durch folgende Gleichung darstellen:



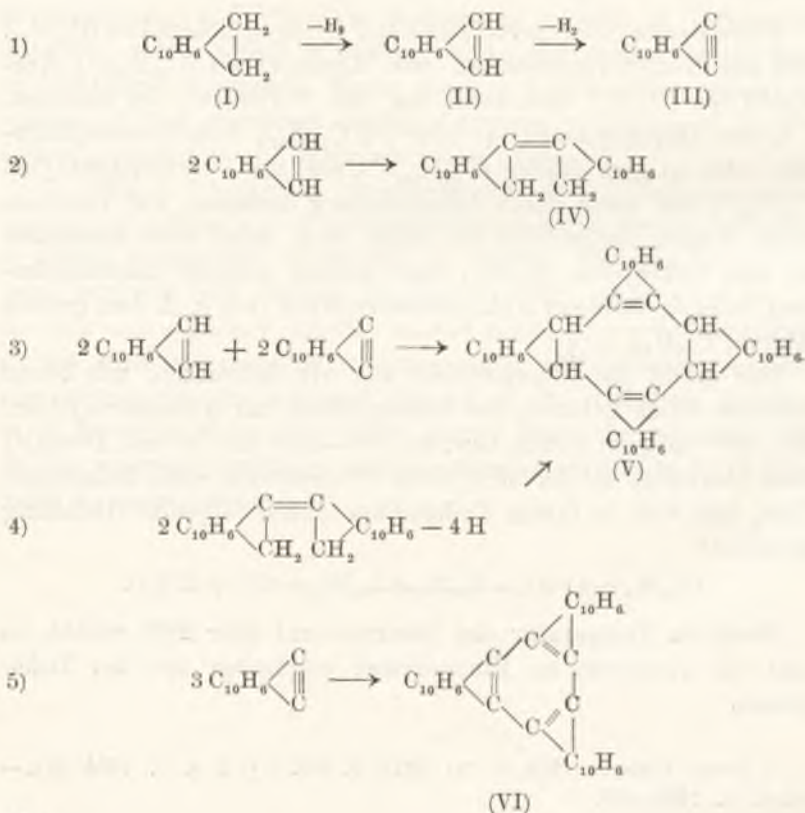
Wird die Temperatur der Reaktion auf über 280° erhöht, so sinkt die Ausbeute an Fluorocyclen zugunsten der des Dekacyclens.

¹) Dieses Bulletin, 1914, S. 281, 1917, S. 249. — ²) a. a. O., 1914, 287. —

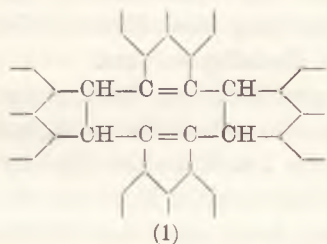
³) a. a. O., 1924, 430.

Es ist wohl anzunehmen, daß in der ersten Phase dieses Prozesses einfachere, und zwar zuerst monomolekulare Dehydrierungsderivate des Acenaphthens (I) entstehen, vor allem das stets bei dessen Dehydrierung auftretende Acenaphthylen oder *peri*-Naphthylen-äthen (II), sowie das bisher wegen seiner Unbeständigkeit nicht erfaßte Acenaphthin oder *peri*-Naphthylen-äthin (III, C₁₂H₈), und daß dann weitere Umwandlungen von Polymerisationscharakter folgen, indem Molekel dieser stark ungesättigten Verbindungen sich zu solchen des Fluorocyclens (V) und des Dekacyklens (VI) zusammenschließen. Als intermediäres Reaktionsprodukt könnte dabei vielleicht auch das sich durch Polymerisation des Acenaphthylens bildende Biacenaphthyliden (»Biacen«, IV) eine wichtige Rolle spielen.

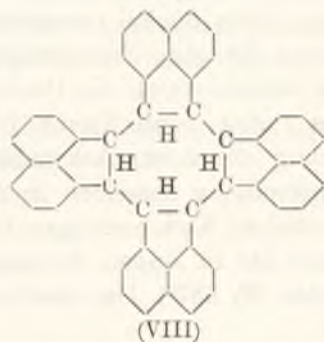
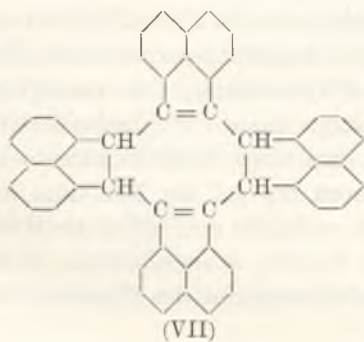
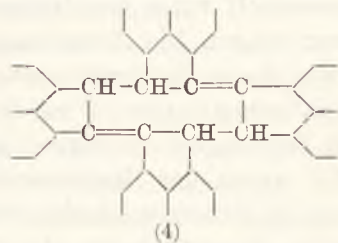
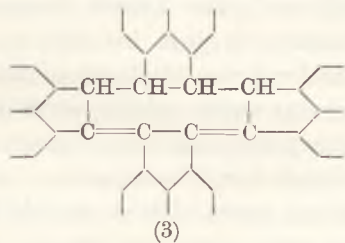
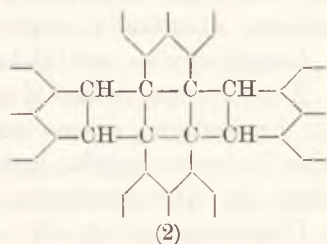
Schematisch lassen sich alle erwähnten Reaktionen folgendermaßen formulieren:



Das Fluorocyclenmolekül dürfte demnach ein aus je einem Paar Molekeln von Acenaphthylen und Acenaphthin entstandenes Gebilde darstellen, in welchem vier Naphthylenreste in *peri*-Stellungen durch je ein Paar Kohlenstoffatome des Cyclooctadien-zentralkernes symmetrisch gebunden wären (Formel VII). Die Lage der beiden Doppelbindungen im Cyclooctadienring des Fluorocyclenmolekels könnte sich nun aber bei der Labilität der in diesem Ring enthaltenen vier Wasserstoffatome, d. h. deren Wanderung von einem Kohlenstoffatompaar zum anderen, je nach den Molekelzuständen, verschieben. Demnach wären folgende drei, bzw. vier, in bezug auf die Verteilung der Wasserstoffatome und die Lage der Doppelbindungen verschiedene mögliche Gestaltungen des Cyclooctanrings in Betracht zu ziehen:



bzw.



Als ein schematischer Ausdruck dieser unstabilen Zustände im Cyclooctadienring des Fluorocyclenmolekels wäre die Konstitutionsformel VIII, d. h. das mittlere Bild dieser Möglichkeiten, in Erwägung zu ziehen.

Diese letzte Formulierung für die Struktur des Fluorocyclenmoleküls als eines durchaus labilen Atomgebildes trägt dem ausnehmend starken Fluoreszenzvermögen des Kohlenwasserstoffs am besten Rechnung, indem diese für ihn so charakteristische Eigenschaft durch seine außergewöhnliche Befähigung zu Strukturänderungen erklärt wird.

Die oben erwähnte Betrachtung der komplizierten, sich bei der Bildung des Fluorocyclens aus dem Acenaphthen abspielenden Vorgänge, sowie die obige Formulierung seiner Konstitution fanden neuerdings ihre Stütze in der von uns beobachteten, thermischen, quantitativ verlaufenden Spaltung des Fluorocyclens in Acenaphthylen und Dekacyclen als Zerfallsprodukte.

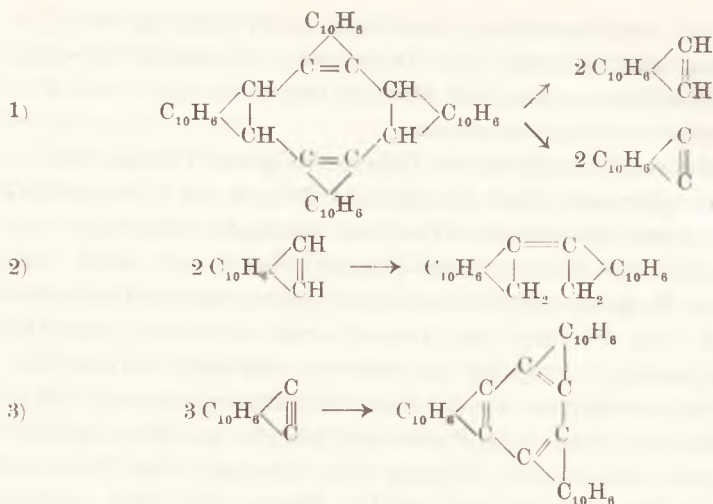
Fluorocyclen bildet einen unter gewöhnlichen Bedingungen sehr beständigen, schwer oxydierbaren und reduzierbaren Körper. Seine Unbeständigkeit, insbesondere die Labilität des Gleichgewichts der Atombindungen im Zentralkern seines Molekels, d. h. im Cyclooctadienring, tritt erst hervor, wenn man den Kohlenwasserstoff unter vermindertem Druck auf eine höhere Temperatur erhitzt. Die Zersetzung der Substanz beginnt bei 340° und etwa 12 mm Hg-Druck unter Ausscheidung von hellgelben Acenaphthylendämpfen. Wird die Temperatur weiter erhöht, so steigt die Zerfallsgeschwindigkeit des Fluorocyclens rasch an, bei etwa 390° nimmt der Reaktionsverlauf stürmischen Charakter an, indem die Schmelze in ein heftiges Sieden gerät. Neben dem hellgelben Acenaphthylen (F. 93°) wird jetzt auch das Biacen in Form eines dunkel orangeroten Sublimats (F. 275 — 276°) als das andere flüchtige Zersetzungsprodukt ausgeschieden. Da sich aber das letztere durch die thermische Polymerisation des Acenaphthylens (unter verm. Druck) bildet, kann man durch schnelle Ableitung der Acenaphthylendämpfe aus dem Erhitzungsraum die Umwandlung desselben in das Biacen bis auf ein Minimum einschränken. Nach beendigter Reaktion verbleibt schließlich als Rückstand das in langen, bronzegelben Nadeln ausgeschiedene Dekacyclen (F. 387°). Die erwähnte Zerfallsreaktion des Fluorocyclens

verläuft, wie wir feststellten, quantitativ unter Bildung von Acenaphthylen, bzw. Biacen, und Dekacyclen, und zwar in genau gleichem Verhältnis, ohne daß etwaige Dehydrierungs- bzw. Verkohlungsnebenprodukte entstehen.

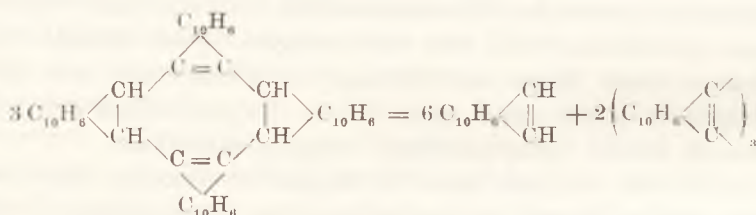
Die auf diese Weise bewirkte Umwandlung von Fluorocyclen in das wasserstoffärmere, hochschmelzende Dekacyclen (Trinaphthylenbenzol) sowie das wasserstoffreichere Acenaphthylen, bzw. dessen Dimeres das Biacen (*peri*-Dinaphthylen-buten) stellt eine interessante Reaktion dar, die mit einer Sprengung des Cyclooctadienringes und Bildung des Benzolkernes verbunden ist. Um diesen eigenartigen Vorgang zu erklären, muß angenommen werden, daß er, ebenso wie die Bildung des Biacens aus dem Acenaphthylen, eine sekundäre Phase des Zerfalls des Fluorocyclens darstellt, der die primäre Bildung des Acenaphthins, d. h. des *peri*-Naphthylenacetyls, vorausgeht. Ebenso wie das Acenaphthylen sich bei höherer Temperatur und unter vermindertem Druck zu Biacen polymerisiert, entsteht allem Anschein nach das Dekacyclen durch den Zusammenschluß von eben aus Fluorocyclen gebildeten, wohl sehr stark ungesättigten Acenaphthimolekeln. Diese Phase der Bildung des Dekacyclens aus dem Acenaphthin dürfte daher einen mit der Polymerisation des Acetyls zu Benzol völlig analogen Vorgang darstellen.

Somit läßt sich der beim Erwärmen im Vakuum über 340° stattfindenden Prozeß der Aufspaltung von Fluorocyclen in Acenaphthylen (bzw. Biacen) und Dekacyclen als eine Reihe von Umwandlungen darstellen, welche man teils als Depolymerisationen teils als diesen folgende Polymerisationsreaktionen betrachten kann. Dies wäre eine teilweise Umkehrung der Vorgänge, die sich bei der bereits beschriebenen Bildung von Fluorocyclen neben Dekacyclen aus dem Acenaphthen bzw. Acenaphthylen, bei der Einwirkung von Dehydrierungsmitteln, wie z. B. Schwefel oder Bleioxyde, abspielen dürften.

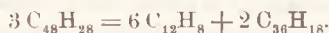
Der Verlauf der hier beschriebenen Umwandlungen ließe sich auf folgende Weise schematisch darstellen:



Die betreffenden Vorgänge kann man auch durch eine einzige Gleichung schematisch darstellen:



bzw. in summarischer Formulierung:



Den Gegenstand unserer Untersuchungen bildeten fernerhin die Hydrierungsumwandlungen des Fluorocyclens. Der Kohlenwasserstoff erwies sich bisher als ein sehr schwer reduzierbarer Körper. Versuche, ihn mittels bekannter Reduktionsmethoden zu hydrieren, scheiterten, wahrscheinlich infolge seiner sehr schweren Löslichkeit in den gewöhnlichen, bei der Hydrierung mittels Natrium verwendeten Wasserstoffspender (Äthylalkohol, Amylalkohol), so wie seiner sehr hohen Schmelztemperatur, welche seine Passivität gegen die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren verursacht. Es gelang uns dennoch, die Hydrierung des Fluorocyclens durchzuführen und zwar durch, Anwendung einer besonderen Methode, bei der das in einem

siedenden Gemisch von Amylalkohol und Xylol (bzw. einem anderen hochsiedenden, aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Lösungsmittel) suspendierte und teilweise gelöste Fluorocyclen durch die Einwirkung vom durch Natriummetall freigesetzten Wasserstoff hydriert wurde. Als Reaktionsprodukte erhielten wir unter diesen Bedingungen drei sich durch verschiedene Löslichkeit in Ligroin, bzw. Benzol unterscheidende Hydroderivate des Fluorocyclens, und zwar das Tetrahydrofluorocyclen (hellgelbe Säulen F. 348—349°), das Octohydrofluorocyclen (farblose, flache Nadeln, F. 336—337°) und das Dodekahydrofluorocyclen (farblose bzw. gelbliche Säulen, F. 326°)¹⁾.

Die beschriebene Hydrierung des Fluorocyclens führte also zu drei sich stufenweise um je 4 Wasserstoffatome voneinander unterscheidenden Hydroderivaten des Kohlenwasserstoffs:

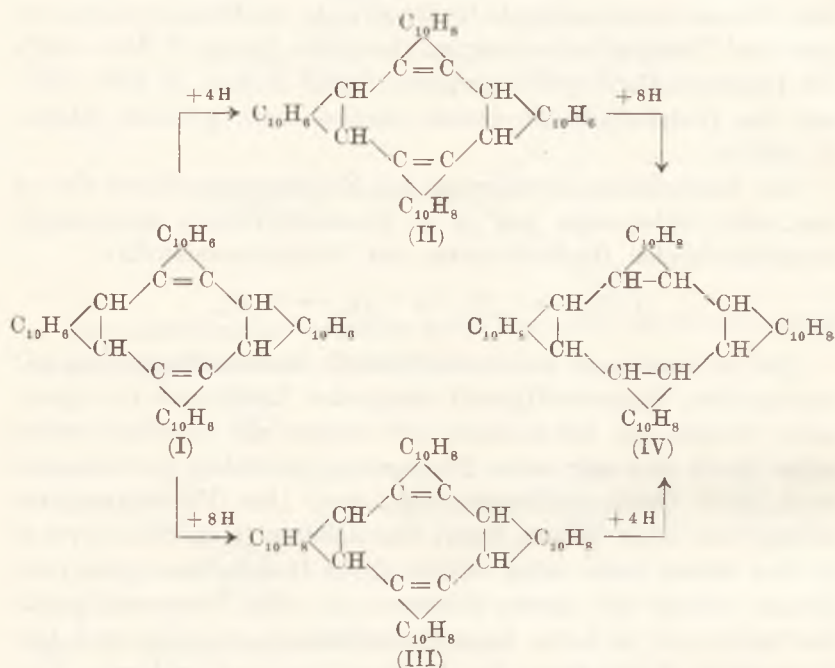


Die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe stellen Körper von mit wachsendem Wasserstoffgehalt steigender Löslichkeit in organischen Mitteln dar. Sie zeichnen sich ebenso wie das Fluorocyclen selbst durch eine sehr starke Fluoreszenz (besonders hervorragend stark beim Octohydrofluorocyclen!) aus. Ihre Fluoreszenzfarbe schlägt von einer blauen, bezw. blauvioletten (beim Fluorocyclen) in eine immer mehr reine violette (beim Dodekafluorocyclen) um. Ebenso nimmt bei diesen Körpern mit dem Wasserstoffgehalt die Löslichkeit in kalter konz. Schwefelsäure zu, indem auch hier interessante Änderungen der Lösungsfarbe von gelbgrün, über grünblau, bis rein blau und violett zu beobachten sind.

Zur Aufklärung der Konstitutionsfrage und der Bildungsweise der drei einzelnen Hydroderivate des Fluorocyclens scheint uns folgende Hypothese am meisten geeignet zu sein. Die stufenweise erfolgende Hydrierung, bei der jeweils 4 Wasserstoffatome an das Fluorocyclenmolekül addiert werden, weist darauf hin, daß diese paarweise und vor allem wahrscheinlich an den Naphthalinkernen und schließlich auch an den Cyclooctadienring treten. Damit dürfte wohl in erster Linie die Bildung des Tetrahydro-

¹⁾ Bei allen von uns ausgeführten Hydrierungsversuchen von Fluorocyclen (mit wechselnden Mengen von Natrium, Amylalkohol, Xylol) wurde stets die bevorzugte Bildung des Octohydrofluorocyclens festgestellt.

fluorocyclens (II) und des Octohydrofluorocyclens (III) als primärer, an Naphthalinkernen hydrierter Fluorocyclenderivate verbunden sein. In der zweiten Phase der Hydrierung würden dann die zuerst gebildeten Kohlenwasserstoffe weiter hydriert, wodurch das Dodekahydrofluorocyclen oder das *peri*-Tetra-dihydronaphthylen-cyclooctan (IV) entstehen dürfte:



Das Bestehen des für Fluorocyclen so charakteristischen, starken Fluoreszenzvermögens bei seinen Hydroderivaten, speziell bei Tetra- und Octohydrofluorocyclen (dieses fluorisiert bereits in festem Zustand sehr stark blau violett) findet in obigen Konstitutionsformeln eine plausible Erklärung. Es ist nämlich wohl ersichtlich, daß mit der partiellen Hydrierung der einzelnen Naphthalinringe des Fluorocyclenmoleküls diese teilweise einen cycloolefinartigen Charakter annehmen müssen. So wären die in Fluorocyclenmolekeln bereits bestehenden Tendenzen zu Wasserstoffatomenwanderung und mit diesen verbundenen Konstitutionsänderungen, so wie dadurch verursachten Fluoreszenzerscheinungen (speziell im Fall des Tetra- und des Octohydrofluorocyclens) weiter verstärkt.

Die Frage der Konstitution der genannten Hydrofluorocyclene betrachten wir nicht als vollkommen entschieden und behalten uns deren weitere Untersuchung vor, und zwar durch das Studium ihrer thermischen Zerfallsreaktionen, zu denen sie ebenso wie ihre Mutterverbindung Befähigung verraten.

Die Photolumineszenzeigenschaften einiger hier beschriebener Kohlenwasserstoffe bildeten bereits Gegenstand eingehender Studien im Institut für experimentelle Physik an der Józef Pilsudski Universität in Warszawa. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden zum Teil früher¹⁾ veröffentlicht, zum Teil werden sie vom Leiter des genannten Institutes, Professor Dr. St. Pieńkowski und seinen Mitarbeitern in dem vorliegenden Heft Bulletin Int.²⁾ beschrieben. Gleichzeitig erscheint hier die Beschreibung der im Institut f. med. Chemie an der Jag. Universität ausgeführten spektrophotometrischen Untersuchungen³⁾ über das Absorptionsvermögen im ultravioletten Spektralgebiet des Fluorocyclens und seiner von uns erhaltenen Umwandlungsprodukte.

Wir sprechen an dieser Stelle den Leitern beider erwähnten Institute, Prof. St. Pieńkowski und Prof. L. Marchlewski, unseren besten Dank für das Interesse aus, das sie den von uns studierten Reaktionen und Verbindungen entgegenbrachten.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Fluorocyclens.

Ein Gemisch von 50 g Acenaphthylen und 70 g trockenem Bleisuperoxyd wird zuerst auf 220°, dann 4—5 Stunden lang bis auf 280° erhitzt. Die Schmelze fängt an, sich bei 180° zu bräunen, und scheidet Wasser in Dampfform ab. Mit dem Steigen der Temperatur nimmt sie eine olivgrüne Farbe an. In der Vorlage des Destillationsapparates kondensiert sich Wasser, das aus der Reaktionsmasse teilweise unverändert entweichende Acenaphthen und das gebildete Acenaphthylen.

¹⁾ Acta Phys. Pol. **1933**, 1, 267, 273, 357, **1934**, 373, 401, **1935**, 355. — Dieses Bulletin, **1934**, 242.

²⁾ Dieses Bulletin, **1937**, S. 269.

³⁾ Dieses Bulletin, **1937**, S. 455.

Die nach erfolgter Reaktion erhaltene Schmelze wird erkalten gelassen, gepulvert und zuerst, um das Reaktionsprodukt von unverändert gebliebenen Acenaphthen (etwa 18 g) zu befreien, mit siedendem Alkohol ausgezogen. Sodann behandelt man den Rückstand mehrmals mit sied. Benzol, wobei das Fluorocyclen neben geringen Mengen Dekacyclen gelöst wird. Aus den Benzolauszügen scheidet sich nach dem Erkalten und Eindampfen ein bräunlichgelber, kristallinischer, hauptsächlich aus Fluorocyclen bestehender Niederschlag ab. Dieser wird durch Umkristallisieren aus Benzol oder Toluol gereinigt. Die Ausbeute an dem so erhaltenen, reinen Fluorocyclen beträgt (auf das in Reaktion eingetretene Acenaphthen bezogen) etwa 12 g, d. h. 37·5% der berechneten. Aus dem nach der Extraktion der Reaktionsmasse mit Benzol zurückgebliebenen Rückstand wird durch weiteres Ausziehen mit Xylol oder Cynol das ein wenig mit Fluorocyclen verunreinigte Dekacyclen (etwa 10 g) gewonnen:

Das Fluorocyclen kristallisiert in hellgelben, fein ausgebildeten Romboedern, F. 396—397°. Es löst sich sehr schwer in kalter, konz. Schwefelsäure, und zwar mit einer anfangs gelbgrünen, dann olivgrünen Farbe; in der Wärme wird es darin leichter und unter Sulfurierung gelöst¹⁾. Seine Lösungen in organischen Mitteln zeichnen sich bekanntlich durch sehr starke, blaue Fluoreszenz aus.

Thermische Zerfallsreaktion von Fluorocyclen in Acenaphthylen, Biacen und Dekacyclen.

Man bringt etwa 1 g Fluorocyclen in ein kleines, etwa 2 ccm fassendes Glas- oder Quarzkölbchen ein, welches zweckmäßig mit einem dicht über dem Destillationsgefäßchen abzweigenden, an eine Vakuumpumpe angeschlossenen Abflußröhrchen versehen ist. Am aufsteigenden Hals wird außerdem durch Ausblasen ein Kondensationsraum gebildet, der das Zurückfließen der entwickelten und sich kondensierenden Dämpfe in die Erhitzungszone im Destillationskölbchen verhindert.

Man reduziert nunmehr durch Auspumpen den Druck in dem Destillationsraum bis auf etwa 10 mm Hg und erhitzt das Destillationsgefäßchen in einem aus Wood'schen Metall bestehendem Bad, und zwar zuerst auf 345° dann 390—395°. Die Zerfalls-

¹⁾ Dieses Bulletin, 1924, S. 430.

reaktion des Fluorocyclens beginnt in ruhiger Weise, indem aus der erhitzten Substanz langsam hellgelbe Acenaphthyldämpfe entweichen, die sich an den Wänden des Abflußröhrchens in Form von zitronengelben Tafeln (F. 93°) kondensieren. Bei der Temp. von 365° ändert sich die anfangs hellgelbe Farbe der aus der Substanz entwickelten Dämpfe und wird dunkelorange-rot infolge der Beimengung des sich bei höherer Temperatur bildenden Biacens (F. 275—276°). Wird schließlich die Temperatur auf 380—390° gebracht, so gerät die geschmolzene Substanz in heftiges Kochen unter energischer Ausscheidung von Acenaphthylen- und Biacendämpfen. Die Reaktion nimmt dann bald ein Ende. Im Destillationskölbchen bleibt schließlich bloß Dekacyclen in Form von bronzegelben, langen Nadeln. Aus 1 g Fluorocyclen erhielten wir auf diese Weise 0·5 g eines Gemisches von Acenaphthylen und Biacen und ebenso viel Dekacyclen.

Wird das Fluorocyclen unter verm. Druck rasch auf 390° erhitzt und wird für eine rasche Ableitung der Acenaphthyldämpfe aus dem Destillationsraum und für dessen Abkühlung gesorgt, so läßt sich die Bildung von Biacen so einschränken, daß man fast ausschließlich Acenaphthylen als flüchtiges Zerfallprodukt des Fluorocyclens erhält.

Wir identifizierten die einzelnen, sich beim Zerfall des Fluorocyclens bildenden Kohlenwasserstoffe, und zwar als solche, sowie (im Fall des Acenaphthylens und des Biacens) in Form ihrer sehr charakteristischen Pikrate.

Hydrierung des Fluorocyclens.

Tetrahydrofluorocyclen, $C_{48}H_{32}$.

1 g Fluorocyclen wird in ein siedendes Gemisch von 200 ccm Amylalkohol und 200 ccm Xylol eingebracht und dieses, unter Rückfluß kochend, mit 4—5 g metall. Natrium in kleinen Portionen versetzt. Nachdem die ganze Menge Natrium mit dem Amylalkohol in Reaktion getreten ist, wird die erhaltene klare, stark blauviolett fluorisierende Lösung erkalten gelassen und, um das gebildete Natriumamylalkoholat zu zersetzen, mit Wasser versetzt. Aus der von der wäßrigen Schichte abgetrennten Lösung scheidet sich nun beim Stehen ein hellgelber, kleinkristallinischer Niederschlag ab, welcher hauptsächlich aus Octohydrofluorocyclen

besteht. Man filtriert das Gemisch und destilliert aus dem Filtrat Amylalkohol und Xylol mit Wasserdampf ab. Auf diese Weise wird eine hellgelbe Substanz abgeschieden. Man zieht sie zuerst mit sied. Ligroin aus, wodurch die in diesem leicht löslichen, höherhydrierten Fluorocyclenderivate gelöst werden, die man dann aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkristallisiert.

Das Tetrahydrofluorocyclen stellt hellgelbe Säulen, F. 348—349° dar. Es zeichnet sich durch eine im Vergleich mit dem Fluorocyclen wesentlich leichtere Löslichkeit in organischen Mitteln wie z. B. Benzol, Toluol u. a. aus; in Alkohol, in Ligroin ist es dagegen schwer löslich. Seine Lösungen fluorisieren blauviolett. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte ziemlich schwer, und zwar zuerst mit blaugrüner Farbe, die dann beim Stehen oder Erwärmen in dunkelblau übergeht.

Analyse: 0·0179 g Sbst., 0·0623 g CO₂, 0·0085 g H₂O. — 0·0176 g Sbst., 0·0612 g CO₂, 0·0083 g H₂O.

C₄₆H₃₂. — Ber. C 94·70, H 5·30. — Gef. C 94·92, 94·83, H 5·31, 5·27.

Octohydrofluorocyclen, C₄₈H₃₆.

Man erhält es stets bei allen hier beschriebenen Hydrierungsmethoden aus Fluorocyclen mittels Natrium und einem siedenden Gemisch von Amylalkohol und Xylol als das sich in größter Menge bildende Reaktionsprodukt. Mit bester Ausbeute (etwa 93% der angewandten Fluorocyclenmenge) stellt man es jedoch nach folgender Arbeitsweise dar.

1 g Fluorocyclen, in einem siedenden Gemisch von 150 ccm Amylalkohol und Xylol gelöst, bzw. teilweise aufgeschlemmt, wird mit 6—7 g metall. Natrium versetzt. Nach beendigter Reaktion verdünnt man die klar gewordene Lösung mit Wasser und läßt sie nach Abtrennung von der wäßrigen Schichte einige Zeit ruhig stehen, wobei sich an den Wänden des Gefäßes ein hellgraugelber, sandförmiger, feinkristallinischer Niederschlag reichlich abscheidet. Man filtriert ihn und kristallisiert aus sied. Ligroin (Sdp. 95—100°) um.

Das Octohydrofluorocyclen bildet feine, farblose, längliche Täfelchen, F. 336—337°, dar. Es löst sich ziemlich leicht in den meisten organischen Mitteln, wie z. B. Ligroin, Benzol und Xylol. Sowohl in Lösungen wie in fester, kristallinischer Form zeichnet es sich durch eine sehr intensive, prachtvoll blaustichig violette

Fluoreszenz aus. In kalter, konz. Schwefelsäure löst es sich beträchtlich leichter als das Fluorocyclen, bzw. auch Tetrahydrofluorocyclen, und zwar mit anfangs violetter, dann blauer Farbe.

Analyse: 0·0216 g Sbst., 0·0745 g CO₂, 0·0111 g H₂O. — 0·0209 g Sbst., 0·0724 g CO₂, 0·0105 g H₂O. — 0·0195 g Sbst., 0·0673 g CO₂, 0·098 g H₂O. — 0·0218 g Sbst., 0·0752 g CO₂, 0·0121 g H₂O. — 0·0208 g Sbst., 0·0717 g CO₂, 0·0108 g H₂O.

C₄₈H₃₆. — Ber. C 94·08, H 5·92. — Gef. C 94·07, 94·48, 94·13, 94·08, 94·01, H 5·75, 5·62, 5·62, 6·20, 5·81.

Molekulargewichtsbestimmung (nach der Siedepunkterhöhungsmethode ausgeführt, mit Äthylenbromid als Lösungsmittel, K = 64·5) 0·1822 g Sbst. in 26·75 g Äthylenbromid gel.: Erhöhung 0·07°.

C₄₈H₃₆. — Ber. M 612. — Gef. M 628.

Dodekahydrofluorocyclen, C₄₈H₄₀.

3 g Fluorocyclen werden im siedenden Gemisch von 500 ccm Amylalkohol und 500 ccm Xylol gelöst bzw. aufgeschlemmt und dieses wird mit 26 g metall. Natrium in kleinen Portionen versetzt. Die nach Beendigung der Reaktion erhaltene klare, schön violett fluorisierende Lösung wird erkalten gelassen und mit Wasser versetzt; dann trennt man sie von der wäßrigen Schichte ab, läßt einige Stunden lang stehen und filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Aus dem Filtrat nach diesem hauptsächlich aus Octo- und Tetrahydrofluorocyclen bestehenden Produkt destilliert man Amylalkohol und Xylol mit Wasserdampf ab. Der Rückstand bildet einen hellgraugelben Niederschlag. Man löst ihn in sied. Ligroin, filtriert die so erhaltene Lösung von dem ungelöst gebliebenen, noch beigemengten Tetrahydrofluorocyclen ab und dampft ein. Dabei scheidet sich das Dodekahydrofluorocyclen kristallinisch aus. Man reinigt es durch Umkristallisieren aus Ligroin (Kp. 80—90°). Es stellt kleine, gelbliche bzw. fast farblose, zusammenhaftende Säulen, F. 326°, dar.

Bei dieser Arbeitsweise erhält man aus 3 g zur Reduktion angewandten Fluorocyclen und 0·7 g Dodekahydrofluorocyclen, 2·1 Octohydrofluorocyclen und 0·1 g Tetrahydrofluorocyclen.

Das Dodekahydrofluorocyclen löst sich ziemlich leicht in allen organischen Mitteln, insbesondere in Ligroin, Benzol und Xylol, beträchtlich leichter als die beiden anderen Hydroderivate des Fluorocyclens. Es bindet hartnäckig Lösungsmittel und läßt sich von ihnen erst durch Trocknen im Vakuum befreien. Seine Lö-

sungen fluorisieren rein violett. In kalter, konz. Schwefelsäure löst es sich mit rein indigoblauer Farbe, die beim Stehen der Lösung in eine dunkelgrüne übergeht.

Analyse: 0·0203 g der bei 120° in Vakuum getr. Sbst. 0·0694 g CO₂, 0·0115 g H₂O. — 0·0190 g ebenso getr. Sbst. 0·0650 g CO₂, 0·0108 H₂O.
C₄₈H₄₀. — Ber. C 93·46, H 6·54. — Gef. C 93·24, 93·30, H 6·34, 6·36.

Dieser Abhandlung sind zwei Tafeln mit Mikrophotographien von auf Objektträgern gebildeten Kristallen der einzelnen hier beschriebenen Kohlenwasserstoffe beigegeben. Sie illustrieren wohl deutlich die kristallographische und zwar meistens hemimorphe Beschaffenheit dieser Körper und tragen so zu ihrer Charakteristik bei. Für die freundliche Herstellung von Kristallaufnahmen in dem hiesigen Mineralogischen Universitätsinstitut sprechen wir dem Herrn Dozenten Dr. Ludwik Chrobak unseren verbindlichsten Dank aus.

Wir stellen schließlich fest, daß uns die Ausführung der in unserer Arbeit beschriebenen Versuche dank der uns von dem Fundusz Kultury Narodowej zur Verfügung gestellten Subvention ermöglicht wurde.

Kraków. Organisch-chemisches Institut der Jag. Universität.

Pochłanianie światła pozafioletowego przez fluorocyklen i połączenia pochodne jego przemian. — The Absorption of Ultraviolet Light by Fluorocyclene and Products of its Transmutations.

Note

de MM. **WŁ. BEDNARCZYK** et **L. GIZLER**,

présentée le 14 Juin 1937 par M. L. Marchlewski m. t.

The present study is a supplement to the study of K. Dziewoński and L. Gizler on fluorocyclene and its derivatives¹⁾. We studied the absorption of ultraviolet light by fluorocyclene, its hydrogenized derivatives and products of its transmutations.

One of the authors²⁾ prepared the substances which were used for the examination and the other³⁾ carried out the measurements of absorption.

The optical method which we applied was the one constantly used in L. Marchlewski's laboratory⁴⁾. In our researches we used the Spekker-Hilger spectrophotometer and the source of the light was a spark between steel-tungsten electrodes.

1. Fluorocyclene, C₄₈H₂₈

For our investigation we used a product prepared (like all substances examined in this study) in K. Dziewoński's laboratory⁵⁾.

This product, purified by crystallization from xylene possessed a constant m. p. 396°—397° C.

¹⁾ This Bull. 1937, p. 441. — ²⁾ L. Gizler. — ³⁾ Wł. Bednarczyk. —

⁴⁾ Department of Physiological Chemistry of the Jagiell. Un. Cracov. —

⁵⁾ Department of Organic Chemistry of the Jagiell. Un. Cracov.

Chloroformic solutions of fluorocyclene containing per litre 0.00005 mol, $d=0.5$ cm; 0.000025 mol, $d=1$ cm were examined optically. The results are shown in Table I (averages). Solutions containing per litre 0.00005 mol, $d=1$ cm and 0.000025 mol, $d=2$ cm were also optically examined. In Table II the averages are given.

TABLE I

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	4308,	3.60	0.6	4162, 4047	4.38
0.2	4227,	3.90	0.7	4150, 4055	4.45
0.3	4200, 4000	4.08	0.8	4140, 4075	4.50
0.4	4187, 4017	4.20	0.9	4120, 4080	4.56
0.5	4170, 4035	4.30			

TABLE II

α	λ	$\log \epsilon$
0.2	3435, 3237,	3.60
0.3	3545, 3135,	3.78
0.4	3705, 3667, 3570, 3080,	3.90
0.5	3935, 3727, 3657, 3600, 3050, 2890, 2822,	4.00
0.6	3920, 3760, 3023, 2925, 2780,	4.08
0.7	3907, 3770, 2747,	4.15
0.8	3900, 3785, 2734, 2667, 2640,	4.20
0.9	3891, 3796, 2720, 2690, 2628,	4.25
1.0	3887, 3802, 2611, 2653, 2529	4.30
1.1	3884, 3810,	4.34
1.2	3880, 3817,	4.38
1.3	3875, 3822,	4.41
1.4	3870, 3837,	4.45

All the above values were used for the construction of the molecular extinction curve of fluorocyclene (in fig. 1, curve 1).

This curve shows five maxima: at 4100 Å ($\log \epsilon$ 4.59), 3855 Å ($\log \epsilon$ 4.47), 3640 Å ($\log \epsilon$ 4.20), 2975 Å ($\log \epsilon$ 4.14), 2705 Å ($\log \epsilon$ 4.70) and one very faint maximum at 2590 Å ($\log \epsilon$ 4.32).

2. Tetrahydrofluorocyclene, C₄₈H₃₂

This product, the result of the reduction of fluorocyclene, was recrystallized five times from a mixture of benzene and alcohol. The m. p. was 348–349° C.

The examined chloroformic solutions contained per litre 0.00005 mol and 0.000025 mol, $d = 2$ cm resp. 4 cm. The averages were:

α	λ	$\log \epsilon$	
0.1	4197,	3550, 3274,	3.30
0.2	4180, 4035, 3935, 3762, 3221,		3.60
0.3	4141, 4065, 3895, 3822, 3185,		3.78
0.4		3165,	3.90
0.5		3157,	4.00
0.6		3150,	4.08
0.7		3140, 2687, 2592	4.15
0.8		3129, 2777, 2558	4.20
0.9		3107, 2841, 2535	4.25
1.0		3062, 2915, 2520	4.30
1.1		3025, 2929, 2502	4.34
1.2		3010, 2944, 2495	4.38
1.3		2996, 2958,	4.41



Fig. 1.

The above values were used for constructing the molecular extinction curve 2, which shows three maxima: at 4110 Å ($\log \epsilon$ 3.85), 3860 Å ($\log \epsilon$ 3.80) and at 2980 Å ($\log \epsilon$ 4.42).

3. Octahydrofluorocyclene, $C_{48}H_{36}$

This product was recrystallized four times from ligroin and melted at 336—337° C.

Optically it was examined in chloroform-alcohol solutions (1:9) which were prepared in two concentrations: 0·00005 m and 0·000025 mol per litre. The thickness of the layers were 2 cm and 4 cm. The averages were:

α	λ	$\log \epsilon$
0·1	4562, 3692, 3302,	3·30
0·2	3180,	3·60
0·3	3152,	3·78
0·4	3141, 2606, 2539,	3·90
0·5	3127, 2671, 2507,	4·00
0·6	3118, 2712, 2489,	4·08
0·7	3097, 2783, 2472,	4·15
0·8	3075, 2832, 2464,	4·20
0·9	3036, 2887, 2457,	4·25
1·0	2997, 2915, 2448,	4·30
1·1	2976, 2941, 2441,	4·34
1·2		2436, 4·38
1·3		2429, 4·41
1·4		2420, 4·45
1·5		2413, 4·48

The curve 3 constructed from the above values is very different from the absorption curve of fluorocyclene, but the absorption curve of tetrahydrofluorocyclene shows that there are similarities between the spectrum of fluorocyclene and tetrahydrofluorocyclene.

The absorption curve of octahydrofluorocyclene shows only one maximum at 2960 Å ($\log \epsilon$ 4·34).

4. Dodecahydrofluorocyclene, $C_{48}H_{40}$

We used the preparation which was purified by crystallization from ligroin. The constant m. p. 326° C.

The examined chloroformic solutions contained per litre 0·00005 and 0·000025 mol; $d = 2$ cm resp. 4 cm. The averages were:

α	λ	$\log \epsilon$	α	λ	$\log \epsilon$
0.1	4137, 3687, 3260	— — — 3.30	0.5	3115, 2680, 2592	4.00
0.2	3177	— — — 3.60	0.6	3082, 2776, 2564	4.08
0.3	3150	— — — 3.78	0.7	3040, 3891, 2538	4.15
0.4	3136	— — — 3.90	0.8	3002, 2037, 2521	4.20
			0.9	2502	4.25

Using the above values we constructed the absorption curve 4, which is similar to the curve of the former combination. It shows also only one maximum at 2880 Å ($\log \epsilon$ 4.22).

5. Decacyclene, $C_{36}H_{18}$

A decacyclene preparation, which was purified by several crystallizations from cumene was examined optically. M. p. 387° C.

Chloroform solutions were used; one of them contained per litre 0.00025 mol and the other 0.000125 mol; the former was examined in a 2 cm layer and the latter in a 4 cm layer. The results obtained agreed fairly well, showing that the substance follows Beer's law. The averages were:

α	λ	$\log \epsilon$	α	$\log \epsilon$	
0.5	— — 3098, 3012	3.00	1.1	3450, 3355, 2730	3.34
0.6	— — 3155, 2935	3.08	1.2	3417, 3367, 2711	3.38
0.7	— — 3225, 2838	3.15	1.3	— — 2690	3.42
0.8	— — 3317, 2782	3.20	1.4	— — 2669	3.45
0.9	— — 3335, 2755	3.25	1.5	— — 2624	3.48
1.0	— — 3345, 2740	3.30	1.6	— — 2568	3.50

For other parts of the spectrum we used thinner layers namely for $c=0.00025$ mol/l, $d=1$ cm and for $c=0.000125$ mol/l, $d=2$ cm and we obtained the following averages:

α	λ	$\log \epsilon$
0.1	4685,	2.60
0.2	4525,	2.90
0.3	4390,	3.08
0.4	4200,	3.20
0.5	4020, 3550	3.30
0.6	3935, 3635	3.38
0.7	3880, 3708	3.44
0.8	3860, 3737	3.50

By comparing all the above values curve 5 was drawn. It will be seen that it shows two absorption maxima at 3810 Å ($\log \epsilon$ 3.56) and at 3395 Å ($\log \epsilon$ 3.42).

6. Biacenaphtylidene (biacene), $C_{24}H_{18}$

We used a product, whose constant m. p. after several crystallizations from benzene was $276.5^{\circ}C$.

Solutions of biacene in chloroform were used, conc.: 0.0001 m and 0.00005 m per litre; thickness of layers $d = 0.5$ cm and 1 cm.

The results for these two solutions agreed very well and the averages were:

α	λ	$\log \epsilon$
0.1 4280,	3110, 2902,	3.30
0.2 4185,	3359, 2781,	3.60
0.3 4160,	3483, 2749,	3.78
0.4 4140,	3525, 2727,	3.90
0.5 4122,	3545, 2711,	4.00
0.6 4110,	3700, 3645, 3565, 2699,	4.08
0.7 4107,	3712, 3720, 3580, 2683,	4.15
0.8 4100, 3940, 3875, 3730,	2663, 2432	4.20
0.9 4090, 3960, 3857, 3740,	2642, 2449	4.25
1.0 4082, 3975, 3855, 3750,	2612, 2487	4.30
1.1 4082, 3992, 3850, 3757,		4.34
1.2 4082, 3998, 3845, 3765,		4.38
1.3 4080, 4015, 3825, 3790,		4.40
1.4 4075, 4022,		4.45

Curve 6 represents the absorption of biacene in chloroformic solutions. It shows four maxima: at 4050 \AA ($\log \epsilon$ 4.49), 3810 \AA ($\log \epsilon$ 4.46), 3600 \AA ($\log \epsilon$ 4.19) and at 2570 \AA ($\log \epsilon$ 4.34).

Summary

The authors describe the absorption spectra as ascertained by quantitative measurements of the extinction coefficients of fluorocyclene, tetra-, octo- and dodeca-hydro-fluorocyclene, biacenaphtylidene and decacyclene.

All these substances follow Beer's law, and all show selective absorption.

The strongest selective absorbing hydrocarbons are fluorocyclene (with 6 maxima) and biacenaphtylidene (with 4 maxima). The decacyclen's absorption spectrum is selective, but less complicated than that of either fluorocyclene or biacenaphtylidene.

It is very interesting to note, that the hydrogenized derivatives of fluorocyclene possess absorption spectra of a more continual character, than that of their parent substances.

A similar fact was recorded by R. Grinbaum and L. Marchlewski¹⁾ in relation to phenantrene and its hydrogenized derivatives.

From the Department of Physiological Chemistry of the Jag. University.
Cracov, June 1937.

¹⁾ This Bull. 1937, p. 172

Badania spektrofotometryczne nad witaminem C. — Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums des Vitamins C.

Note

de M. B. SKARZYŃSKI,

présentée le 14 Juin 1937 par M. L. Marchlewski m. t.

Die ersten spektrophotometrischen Untersuchungen der Ascorbinsäure, welche von Bowden u. Snow ¹⁾ durchgeführt wurden, haben ergeben, daß sie selektiv ultraviolette Strahlen von 2650 Å Wellenlänge absorbiert. Das Absorptionsspektrum derselben in ultraviolettem Lichte wurde dann von Herbert, Hirst, Percival, Reynolds u. Smith ²⁾ genauer erforscht. Die von der Ascorbinsäure bewirkte, selektive Absorption des ultravioletten Lichtes zeichnet sich durch einen so großen Extinktionskoeffizienten aus, daß man schon in Konzentrationen von einigen Tausendstel mg in einem Kubikzentimeter das Vorhandensein der Verbindung auf diese Weise nachweisen kann. Auf Grund dessen wurden von verschiedenen Forschern einige Methoden ihrer quantitativen Bestimmung ausgearbeitet ³⁾, und alle gehen von der Voraussetzung aus, daß der Extinktionskoeffizient, sowie die Lage des Absorptionsbandes der Ascorbinsäure, unter allen Umständen unverändert bleibt. Die von mir durchgeführten spektrophotometrischen Messungen zeigen dagegen, daß der Wert für den Extinktionskoeffizienten und für die Lage des Absorptionsbandes je nach

¹⁾ Nature, **129**, 720, **1932**.

²⁾ Journ. Chem. Soc., **1933**, 1280.

³⁾ Plaut, Bülow u. Prukner, Zeitschr. f. physiol. Ch., **235**, 181, **1935**;
J. A. de Louveiro, Bull. Soc. Chim. Biol., XVIII, 757, 1936. A. Chevalier et Y. Choron, Bull. Soc. Chim. Biol., XIX, 511, **1937**.

den Umständen variiert. Trotzdem ich die bisher mit Hilfe der spektrophotometrischen Methoden bei der Bestimmung der Ascorbinsäure gewonnenen Ergebnisse nützlich finde, bin ich der Meinung, daß man doch bei ihrer Anwendung die qualitativen und quantitativen Schwankungen des Spektrums in höherem Maße berücksichtigen muß.

Die Lösung der Ascorbinsäure in Wasser zeigt im ultravioletten Spektrum ein deutliches Absorptionsband bei 2640—2660 Å. Bei Konzentrationen, welche bei spektrophotometrischen Untersuchungen in Betracht kommen und die zwischen 0·0008—0·004% liegen, zeigen die wäßrigen Lösungen der Ascorbinsäure eine Abweichung vom Beer'schen Gesetz. Der Extinktionskoeffizient wächst mit der Verdünnung von 48000 bis 55000. Trotzdem er keine großen Schwankungen zeigt, müssen diese doch bei quantitativer Auswertung berücksichtigt werden.

Beim Verschieben des pH in das saure Gebiet sinkt der Extinktionskoeffizient. Liegt pH unter 4·2, so nähert sich das Absorptionsband dem Gebiete der kurzen Wellen. Bei pH=2·4 sinkt die Lage des Absorptionsbandes auf 2400—2450 Å und der Extinktionskoeffizient beträgt 40.000.

Die Änderung der Lage des Absorptionsbandes und der Größe des Extinktionskoeffizienten, welche von pH abhängen, gehen aus den dem experimentellen Teile dieser Arbeit beigegebenen Kurven und Tabellen hervor.

In einer Lösung von 96% C_2H_5OH zeigt der Extinktionskoeffizient der Ascorbinsäure unwesentliche, unregelmäßige Schwankungen zwischen 40.000—46.000. Bei größeren Konzentrationen (also über 1·6 mg im 100 ccm) liegt das Maximum bei 2450 Å, bei kleinen Konzentrationen verschiebt es sich in der Richtung des langwelligen Gebietes, um bei Konzentrationen unterhalb 0·85 mg auf 100 ccm die Lage von 2650 Å einzunehmen. Die Lage des Absorptionsbandes in stärker konzentrierten, alkoholischen Lösungen der Ascorbinsäure ist die gleiche wie bei sauren, wäßrigen Lösungen. In beiden Fällen sinkt sie auf 2420—2450 Å. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums bei größerer Konzentration der Wasserstoffionen in wäßrigen Lösungen und bei größerer Konzentration in Alkohol berechtigt zu der Annahme, daß diese Erscheinungen in molekularen Veränderungen der Verbindung ihren Grund haben. Diese Veränderung kann durch

Zurückdrängung der Dissoziation der Ascorbinsäure verursacht sein. Das Absorptionsband bei 2650 Å (schwach saure wäßrige Lösungen und stark verdünnte, alkoholische Lösungen) entspricht also einem dissoziierten Zustand der Ascorbinsäuremoleküle, das Band bei 2450 Å (stark saure Lösungen und stärker konzentrierte, alkoholische Lösungen) entspricht dagegen demjenigen der nicht dissoziierten Verbindung.

Bei quantitativen Bestimmungen der Ascorbinsäure mittels spektrophotometrischen Methoden müssen die Verschiebungen des Absorptionsspektrums, welche von der Konzentration, von pH und von den Eigenschaften des Lösungsmittel abhängen, in Betracht gezogen werden.

Experimenteller Teil.

Ich arbeitete mit zwei Präparaten der Ascorbinsäure: der natürlichen, aus Paprikafrüchten (F-ma »Chinoin«) und einer synthetischen (F-ma »Roche«). Der Schmelzpunkt des Präparates der F-ma »Chinoin« betrug 188°. 10 mg von demselben verbrauchten 10·42 und 11·05 ccm $\frac{n}{100}$ Jodlösung. Sein Extinktionskoeffizient war etwas kleiner als derjenige der synthetischen Ascorbinsäure der F-ma »Roche«. Das Präparat hatte einen Schmelzpunkt von 192°; 10 mg davon verbrauchten 11·28 und 11·55 ccm $\frac{n}{100}$ Jodlösung.

Für die Messungen des Absorptionsspektrums bei verschiedenem pH benutzte ich Pufferlösungen: von Mc Ilvaine Na_2HPO_4 + Citronensäure und von Sörensen: HCl + Natriumcitrat. Alle Lösungsmittel wurden ausgekocht und mit Stickstoff gesättigt. Die Zeit von der Zubereitung der Lösung bis zum Ende der spektrophotometrischen Messung überschritt nie 15 Minuten.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit Hilfe des Specker-Hilger'schen Spektrophotometers durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Funken von hoher Spannung zwischen Stahl-Wolfram-Elektroden.

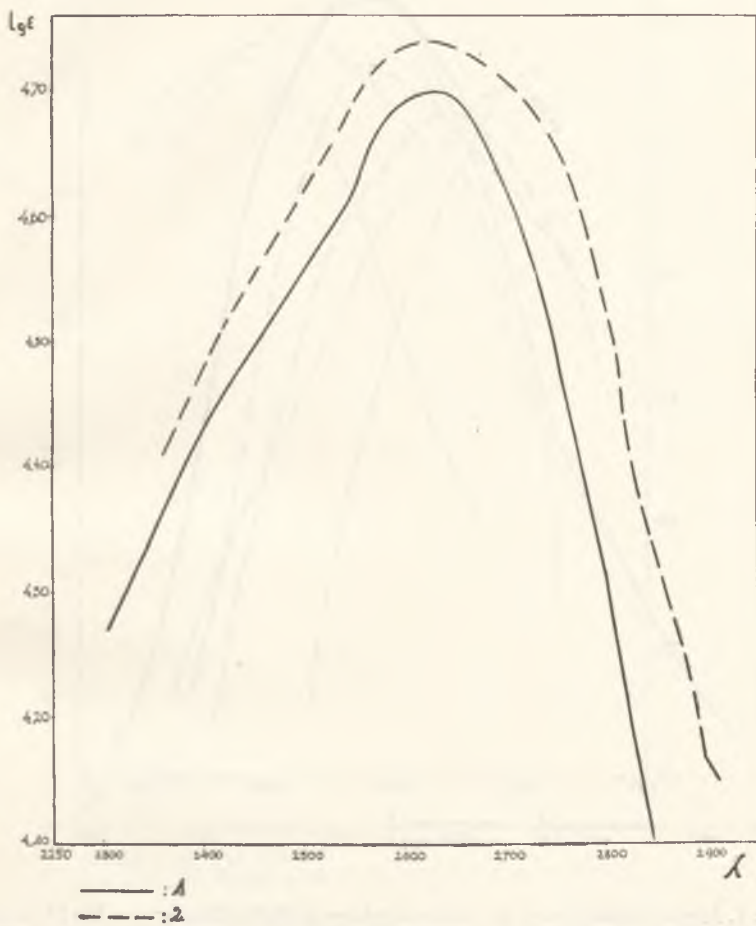


Fig. 1. Absorptionskurven der Ascorbinsäure in H_2O .

- 1) 3.25 mg in 100 cm
- 2) 0.87 mg in 100 cm.

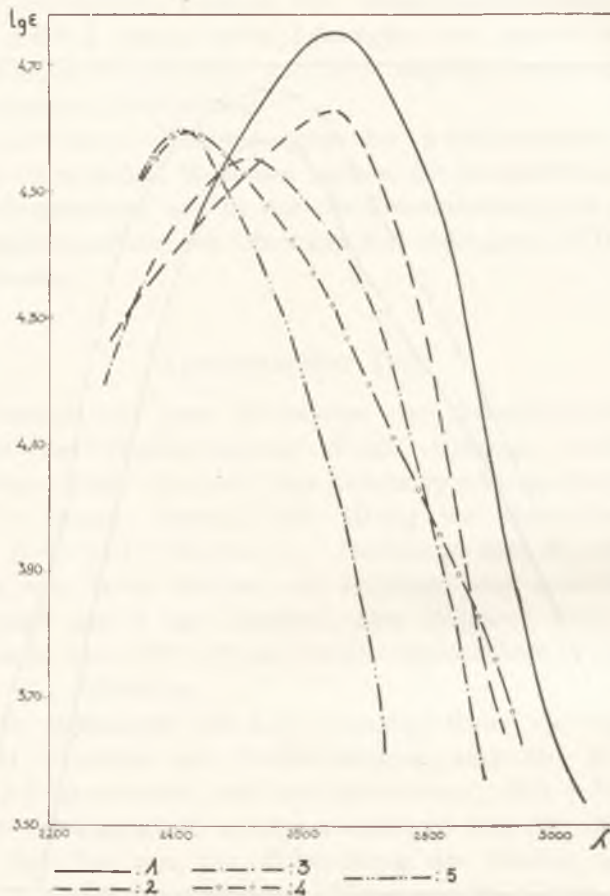


Fig. 2. Absorptionskurven der Askorbinsäure in Pufferlösung von Mc Ilvaine.

- 1) pH = 4.6
- 2) pH = 4.2
- 3) pH = 3.7
- 3) pH = 3.3
- 5) pH = 2.4.

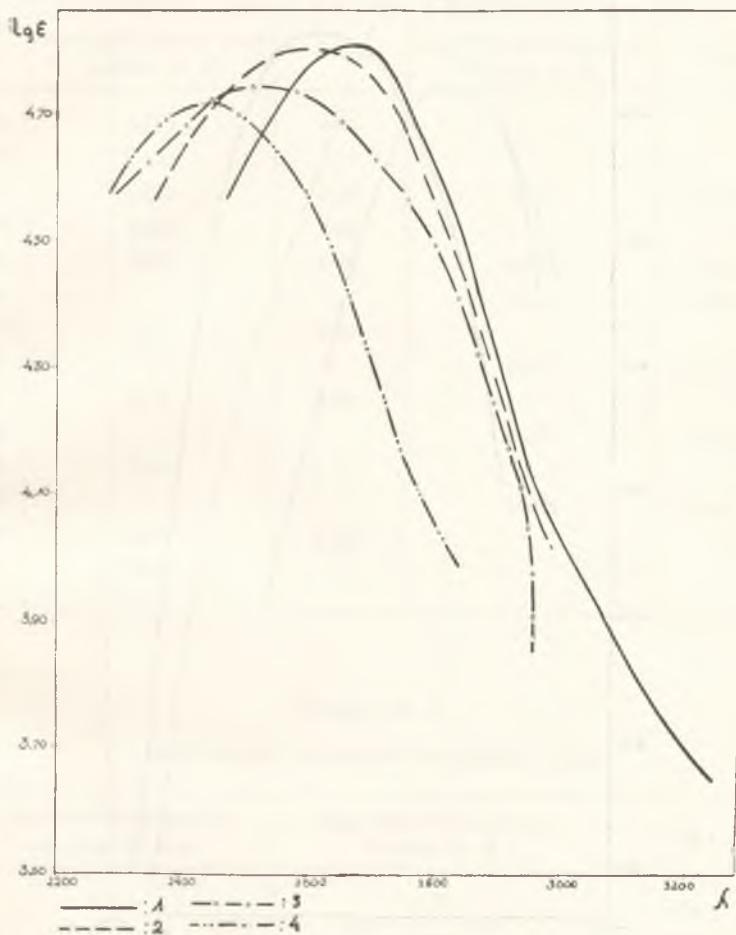


Fig. 3. Absorptionskurven der Ascorbinsäure in Pufferlösung von Sørensen.

- 1) pH = 4.8
- 2) pH = 4.0
- 3) pH = 3.4
- 4) pH = 3.0.

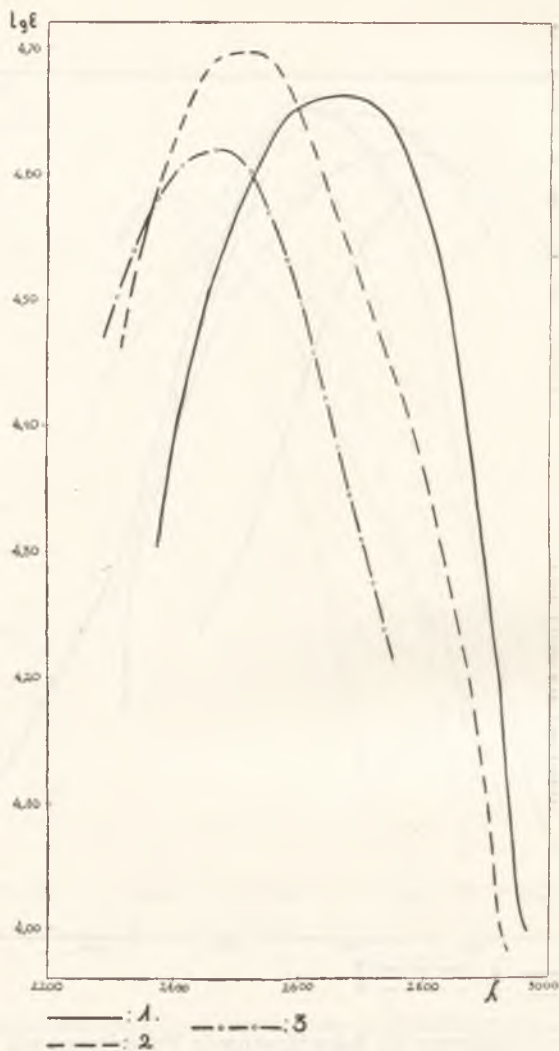


Fig. 4. Absorptionskurven der Ascorbinsäure in ÄthylalkohoL.

- 1) 0.74 mg in 100 ccm
- 2) 1.55 mg in 100 ccm
- 3) 6.21 mg in 100 ccm.

TABELLE I.

Ascorbinsäure in Pufferlösungen von Mc Ilvaine und von Sörensen.

pH	Pufferlösung von Mc Ilvaine		Pufferlösung von Sörensen	
	Lage des Absorptionsbandes in Å	Log ϵ	Lage des Absorptionsbandes in Å	Log ϵ
2.4	2410	4.60		
2.7	2400	4.57		
3.0	2420	4.59	2420	4.70
3.15	2420	4.60		
3.3	2420	4.60	2450	4.68
3.4			2440	4.72
3.75	2515	4.55		
4.0			2660	4.79
4.2	2650	4.63		
4.4			2660	4.83
4.6	2650	4.74		
4.8			2660	4.80
5.9	2650	4.70		
6.1	2650	4.72		

TABELLE II.

Ascorbinsäure, gelöst in Äthylalkohol 96%.

Ascorbinsäure-gehalt in mg/100 ccm	Lage des Absorptionsbandes in Å	Log ϵ
0.74	2650	4.64
0.80	2650	4.61
0.85	2630	4.67
1.27	2525	4.64
1.55	2510	4.68
1.90	2450	4.62
3.94	2460	4.63
6.03	2450	4.60
6.21	2450	4.62

ASKORBINSÄURE.
 Lösungen in H₂O.
 Präparat »Chinoine«.

Platte 261.
 1·66 mg in 100 ccm.
 Schichtdicke 1 cm.

α	λ
0·10	2950
0·20	2868
0·30	2842
0·40	2822, 2882
0·50	2800, 2314
0·60	2770, 2358
0·70	2730, 2416
0·80	2702, 2478
0·90	2674, 2556
1·00	

Platte 262 a.
 3·08 mg in 100 ccm.
 Schichtdicke 0·5 cm.

α	λ
0·20	2868
0·30	2822
0·40	2792
0·50	2772, 2270
0·60	2745, 2352
0·70	2712, 2444
0·80	2680, 2540
0·90	

Platte 262 b.
 0·748 mg in 100 ccm.
 Schichtdicke 2 cm.

α	λ
0·00	2938
0·10	2905
0·20	2878
0·30	2862, 2370
0·40	2840, 2438
0·50	2800, 2490
0·60	2770, 2535
0·70	2730, 2565
0·80	2688, 2610
0·90	

Präparat »Roche«.

Platte 269.
 3·25 mg in 100 ccm.
 Schichtdicke 0·5 cm.

α	λ
0·10	2908,
0·20	2848, 2246
0·30	2810, 2305
0·40	2780, 2375
0·50	2752, 2450
0·60	2726, 2515
0·70	2682, 2562
0·80	2665, 2594
0·90	

Platte 270 b.
 0·87 mg in 100 ccm.
 Schichtdicke 4·0 cm.

α	λ
0·50	2912
0·60	2888
0·70	2860
0·80	2843, 2338
0·90	2825, 2366
1·00	2818, 2384
1·10	2810, 2412
1·20	2797, 2442
1·30	2788, 2465
1·40	2772, 2488
1·50	2760, 2510
1·60	2748, 2528
1·70	2725, 2550
1·80	2708, 2565
1·90	2665, 2594
2·00	

ASKORBINSÄURE.

Lösung in Puffer von Mc Ilvaine (Na_2HPO_4 + Citronensäure).

Platte 247 a. pH = 2.4.

4.71 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.10	2730
0.20	2682
0.30	2634
0.40	2598
0.50	2570
0.60	2536
0.70	2500
0.80	2466, 2342
0.90	2436, 2382

Platte 247 b. pH = 2.7.

4.22 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.10	2730
0.20	2662
0.30	2618
0.40	2580
0.50	2540
0.60	2504
0.70	2462, 2342
0.80	2426, 2382

Platte 243. pH = 2.95.

5.2 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.10	2708
0.20	2670
0.30	2633
0.40	2600
0.50	2565
0.60	2535
0.70	2510
0.80	2490, 2326
0.90	2462, 2360
1.00	2430, 2392

Platte 240. pH = 3.15.

2.81 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 1.0 cm.

α	λ
0.10	2825
0.20	2734
0.30	2690
0.40	2652
0.50	2620
0.60	2602
0.70	2576
0.80	2554
0.90	2520
1.00	2494, 2334
1.10	2454, 2384

Platte 244. pH = 3.3.

4.7 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.10	2952
0.20	2870
0.30	2730
0.40	2692
0.50	2654
0.60	2612
0.70	2562
0.80	2515, 2347
0.90	2458, 2388

Platte 245. pH = 3.7.

5.15 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 1.0 cm.

α	λ
0.10	2885
0.20	2830
0.30	2782
0.40	2745
0.50	2720, 2304
0.60	2694, 2350
0.70	2655, 2392
0.80	2610, 2432
0.90	2550, 2485

ASKORBINSÄURE.

Lösung in Puffer von Mc Ilvaine ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Citronensäure}$).

Platte 246. pH = 4.2.

4.3 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.00	3030
0.10	2920
0.20	2845
0.30	2820
0.40	2800, 2295
0.50	2770, 2370
0.60	2742, 2420
0.80	2692, 2548
0.90	2670, 2624

Platte 241. pH = 4.6.

5.7 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.10	3048
0.20	2948
0.30	2910
0.40	2884
0.50	2870
0.60	2845
0.70	2830, 2390
0.80	2820, 2424
0.90	2810, 2450
1.00	2795, 2480
1.10	2770, 2498
1.20	2750, 2520
1.30	2736, 2542
1.40	2720, 2570
1.50	2705, 2595

Platte 242. pH = 5.9.

5.12 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.00	2940
0.10	2910, 2300
0.20	2868, 2365
0.30	2850, 2404
0.40	2834, 2418
0.50	2825, 2445
0.60	2814, 2460
0.70	2790, 2482
0.80	2765, 2510
0.90	2750, 2540
1.00	2742, 2560
1.10	2734, 2582
1.20	2720, 2602
1.30	2695, 2633

Platte 270 a. pH = 6.1.

2.27 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 1.0 cm.

α	λ
0.40	2850, 2470
0.50	2835, 2482
0.60	2820, 2520
0.70	2807, 2520
0.80	2790, 2542
0.90	2763, 2554
1.00	2744, 2568
1.10	2720, 2596
1.20	2700, 2620

ASKORBINSÄURE.

Präparat »Chinoin«.

Lösungen in Puffer von Sørensen (HCl + Natriumcitrat).

Platte 264. pH = 3.0.

4.37 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.10	3130
0.20	2842
0.30	2748
0.40	2708
0.50	2682
0.60	2652
0.70	2615
0.80	2592, 2282
0.90	2566, 2312
1.00	2522, 2348
1.10	2470, 2390

Platte 265. pH = 3.3

5.44 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.10	2890
0.20	2860
0.30	2820
0.40	2800
0.50	2760
0.60	2730
0.70	2692
0.80	2660
0.90	2630, 2286
1.00	2600, 2318
1.10	2578, 2345
1.20	2536, 2378
1.30	2498, 2408

Platte 266 b. pH = 3.4.

2.66 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.10	2960
0.20	2905
0.30	2850
0.40	2810
0.50	2750, 2290
0.60	2686, 2380
0.70	2610, 2450

Platte 266 a. pH = 4.0.

3.86 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.20	2982
0.30	2920
0.40	2882
0.50	2860
0.60	2830, 2324
0.70	2808, 2356
0.80	2780, 2385
0.90	2755, 2414
1.00	2735, 2442
1.10	2702, 2495
1.20	2656, 2552

ASKORBINSÄURE.

Präparat »Chinoïn«.

Lösungen in Puffer von Sörensen (HCl + Natriumcitrat).

Platte 267 a. pH = 4.4.

4.09 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.20	3100
0.30	2956
0.40	2914
0.50	2884
0.60	2862
0.70	2840, 2400
0.80	2820, 2438
0.90	2794, 2467
1.00	2770, 2500
1.10	2760, 2530
1.20	2738, 2555
1.30	2712, 2590
1.40	2680, 2640

Platte 267 b. pH = 4.8.

4.42 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.10	3240
0.20	3180
0.30	2950
0.40	2920
0.50	2890
0.60	2860
0.70	2845, 2450
0.80	2830, 2470
0.90	2800, 2490
1.00	2782, 2520
1.10	2760, 2550
1.20	2740, 2570
1.30	2725, 2595
1.40	2690, 2640

Präparat »Roche«.

Lösung in Äthylalkohol.

Platte 275 b.

1.86 mg in 250 ccm.

Schichtdicke 4.0 cm.

α	λ
0.20	3010
0.30	2962
0.40	2931, 2340
0.50	2914, 2360
0.60	2900, 2376
0.70	2878, 2395
0.80	2866, 2420
0.90	2838, 2442
1.00	2825, 2470
1.10	2805, 2408
1.20	2780, 2540
1.30	2745, 2586

Platte 273 b.

2.00 mg in 250 ccm.

Schichtdicke 4.0 cm.

α	λ
0.40	2930
0.50	2890
0.60	2860, 2350
0.70	2840, 2380
0.80	2827, 2418
0.90	2815, 2452
1.00	2805, 2490
1.10	2775, 2518
1.20	2745, 2556
1.30	2718, 2588

ASKORBINSÄURE.

Präparat »Roche«.

Lösung in Äthylalkohol.

Platte 272 b.
2·12 mg in 250 ccm.
Schichtdicke 4·0 cm.

α	λ
0·30	3050
0·40	2910
0·50	2882
0·60	2870
0·70	2855, 2320
0·80	2846, 2340
0·90	2835, 2362
1·00	2825, 2382
1·10	2810, 2410
1·20	2785, 2448
1·30	2770, 2486
1·40	2745, 2515
1·50	2716, 2545
1·60	2690, 2575

Platte 275 a.
3·19 mg in 250 ccm.
Schichtdicke 2·0 cm.

α	λ
0·20	3021
0·30	2920
0·40	2860
0·50	2834, 2268
0·60	2822, 2288
0·70	2804, 2316
0·80	2760, 2344
0·90	2710, 2368
1·00	2676, 2392
1·10	2640, 2420
1·20	2600, 2452

Platte 274 a.
4·87 mg in 250 ccm.
Schichtdicke 2·0 cm.

α	λ
0·30	2932
0·40	2900
0·50	2870
0·60	2840
0·70	2820
0·80	2785
0·90	2745, 2320
1·00	2710, 2332
1·10	2675, 2354
1·20	2648, 2378
1·30	2622, 2395
1·40	2592, 2420
1·50	2570, 2446

Platte 239 b.
1·90 cm in 100 ccm.
Schichtdicke 2·0 cm.

α	λ
0·40	2975
0·50	2890
0·60	2830
0·70	2775
0·80	2722
0·90	2692
1·00	2670
1·10	2630
1·20	2605, 2253
1·30	2580, 2290
1·40	2560, 2330
1·50	2530, 2360
1·60	2496, 2400

ASKORBINSÄURE.

Präparat »Roche«.

Lösung in Äthylalkohol.

Platte 273 a.

3.94 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 1.0 cm.

α	λ
0.40	2782
0.50	2708
0.60	2696
0.70	2668
0.80	2650
0.90	2638, 2280
1.00	2625, 2301
1.10	2610, 2322
1.20	2598, 2350
1.30	2580, 2372
1.40	2562, 2300
1.50	2542, 2398
1.60	2528, 2408
1.70	2502, 2422

Platte 272 a.

6.03 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.50	2746
0.60	2712
0.70	2666
0.80	2632
0.90	2610, 2290
1.00	2590, 2322
1.10	2552, 2352
1.20	2528, 2400

Platte 239 b.

6.21 mg in 100 ccm.

Schichtdicke 0.5 cm.

α	λ
0.30	2730
0.40	2708
0.50	2680
0.60	2650
0.70	2626
0.80	2604
0.90	2590, 2255
1.00	2575, 2295
1.10	2552, 2326
1.20	2520, 2364
1.30	2496, 2404

Przyczynki do oznaczania magnezu. — Contributions au dosage du magnésium.

Note

de M. F. *ROGOZIŃSKI* m. t.,

présentée le 14 Juin 1937.

Bien que les principes du dosage du magnésium aient été établis depuis longtemps avec une précision qui ne laisse rien à désirer, la détermination de cet élément ne cesse jusqu'à ces derniers temps d'intéresser les analystes.

A côté du procédé courant qui consiste dans la séparation du magnésium sous forme de phosphate ammoniac-magnésien, dans la transformation de ce sel en pyrophosphate de magnésium et en pesée du produit obtenu, on a entrepris dans différentes méthodes de doser dans le phosphate séparé soit l'azote, soit le phosphore, et de calculer d'après le taux de ces éléments la quantité du magnésium qui les accompagne.

On a essayé d'autre part d'appliquer un principe essentiellement différent à la séparation même du magnésium: Berg (1) le précipite avec une solution d'oxychinoline, en pesant ensuite le précipité obtenu; Dick et Rudner (2) emploient comme précipitant une solution d'arséniate de soude et ils pèsent le précipité d'arséniate ammoniac-magnésien

Nous n'avons pas l'intention de soumettre ici à une analyse détaillée tous les travaux, très nombreux, parus ces derniers temps et ayant pour objet le dosage du magnésium; nous ne voulons que décrire brièvement quelques modifications de la technique que nous avons employée dans nos dosages et qui nous ont donné des résultats satisfaisants.

Dosages macrochimiques.

Dès en 1916 W. Jones (3) a mis en lumière le fait que la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien, ayant pour but sa transformation en pyrophosphate magnésien, est une opération superflue; qu'on peut obtenir également des résultats de dosage corrects en pesant le phosphate ammoniaco-magnésien après l'avoir desséché à l'air jusqu'au poids constant.

Dans ses dosages Jones se servait de filtres en papier; il séchait les précipités en les abandonnant pendant un temps plus ou moins long à la température ordinaire. Ce procédé présente évidemment quelques inconvénients. Nous avons modifié sa technique en ceci que nous faisons la filtration sur un creuset de Neubauer en platine en appliquant la trompe et nous séchons le précipité en remplissant deux fois le creuset d'acétone pure, sitôt la filtration et le lavage terminés. Les dernières traces d'acétone sont éliminées en plaçant le creuset durant une demi-heure dans un dessiccateur ne contenant aucune substance desséchante et dans lequel on a fait le vide. Les résultats ci-dessous démontrent qu'on arrive en effet dans ces conditions à obtenir un précipité de composition constante, répondant à la formule $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. D'après le poids de ce précipité on calcule la quantité de magnésium, selon le rapport 24:32:245:50, soit en multipliant le poids trouvé par le facteur 0.09906.

Nos dosages ont été exécutés de la manière suivante: 5 g de sulfate de magnésium (pro Analysis, Merck) ont été dissous dans de l'eau distillée et le volume de la solution a été complété à un litre. On a obtenu de cette manière la solution étalon I, contenant 5 mg de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans 1 cm³. Deux échantillons à 50 cm³ de cette solution ont été acidifiés à l'acide chlorhydrique et précipités à chaud en présence du chlorure d'ammonium par une solution de phosphate de soude, exactement d'après la prescription de Schmitz (4). Le précipité obtenu a été filtré 24 heures après sur un creuset de Neubauer; il a été lavé à l'ammoniaque à 2 p. c. et calciné après dessiccation dans le même creuset. On a obtenu:

échantillon 1: 0.1143 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0250$ g Mg,

échantillon 2: 0.1140 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.02494$ g Mg.

On a trouvé en moyenne dans 50 cm³ de la solution I 24.97 mg de magnésium, soit 0.4994 mg de Mg dans 1 cm³.

On a placé ensuite 100 cm³ de la solution I dans une fiole jaugée de 500 cm³ et on a complété le volume avec de l'eau jusqu'à la marque. On a obtenu de cette manière la solution étalon II, contenant 0.09988 mg de Mg dans 1 cm³.

On a précipité ensuite, toujours exactement d'après la technique de Schmitz, des échantillons des deux solutions, à savoir des échantillons de la solution I à 50 cm³ et à 25 cm³ et des échantillons de la solution II à 50 cm³ et à 25 cm³. Le précipité obtenu, après filtration et lavage, a été desséché à l'acétone et pesé sous forme de NH₄MgPO₄.6H₂O. Le tableau I donne les résultats de ces dosages.

TABLEAU I.

Mg employé mg	Précipité g	Mg trouvé mg	Différence mg	En p. c. de la quant. employée
24.970	0.2508	24.850	0.120	-0.48
„	0.2512	24.880	0.090	-0.36
12.485	0.1254	12.420	0.065	-0.53
„	0.1254	12.420	0.065	-0.53
4.994	0.0505	5.003	0.009	+0.18
„	0.0507	5.023	0.029	+0.58
2.497	0.0256	2.536	0.039	+1.56
„	0.0257	2.546	0.049	+1.96

Ces nombres prouvent que la technique décrite ci-dessus donne en effet des résultats répondant à la réalité dans les limites de 25 mg à 2.5 mg de Mg.

Dosages microchimiques.

Dans ces dosages on séparait le magnésium sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien; on dissolvait le précipité lavé dans de l'acide nitrique; on précipitait la solution par du molybdate d'ammonium, exactement d'après la méthode de Lorenz-Pregl-Lieb (5) et on calculait la quantité du magnésium d'après le poids du précipité obtenu. La composition du précipité est, selon Lieb, (NH₄)₃PO₄.14MoO₃; chaque atome de magnésium (24.32 parties) répond ainsi à 2165 parties du précipité, autrement

dit 1 mg de Mg répond à 89 mg du précipité. Pour trouver le taux du magnésium d'après le poids du précipité il faut donc multiplier ce poids par le coefficient 0.011233. Le poids considérable du précipité molybdique fait qu'on peut peser sans difficulté sur une balance analytique ordinaire des quantités du précipité qui répondent à des centièmes de milligramme de magnésium.

Nos dosages ont été exécutés de la manière suivante:

On mesurait à l'aide d'une burette exacte des échantillons des solutions étalons I et II du sulfate de magnésium dans des tubes cylindro-coniques d'une centrifugeuse. Dans les cas où le volume de l'échantillon était inférieur à 5 cm³ on complétait le volume avec de l'eau, de sorte que tous les dosages étaient exécutés avec des échantillons de 5 cm³. On ajoutait ensuite 5 gouttes d'acide chlorhydrique à 10 p. c., 1 cm³ de phosphate d'ammonium à 10 p. c. et 2 cm³ d'ammoniaque concentrée; on agitait le tout avec un agitateur effilé et on plaçait le tube durant 10 minutes dans un bain chauffé à 80°. Les tubes, recouverts de capuchons en verre, étaient ensuite laissés en repos pendant la nuit. Le lendemain on centrifugeait les tubes pendant 10 minutes à une vitesse de 3000 tours par minute; on enlevait avec un petit syphon la liqueur qui surnageait; on ajoutait 2 cm³ d'ammoniaque à 2 p. c.; on triturait le précipité à l'aide d'un agitateur effilé; on complétait avec de l'ammoniaque jusqu'au volume initial et on centrifugeait. Ce lavage et cette centrifugation ont été répétés encore deux fois. Dans ces lavages on enlevait toujours le liquide avec le petit syphon, mais on ne remuait plus le précipité. Après ce lavage réitéré trois fois on enlevait définitivement le liquide et on dissolvait le précipité dans de l'acide nitrique additionné d'acide sulfurique, selon Lorenz. On employait en tout 15 cm³ d'acide; en cas de nécessité on facilitait la dissolution avec un agitateur. La solution obtenue était transvasée dans une large éprouvette en verre d'Iéna et on la précipitait à chaud avec une solution de molybdate d'ammonium, exactement d'après la technique de Lieb. Le précipité molybdique était filtré le lendemain sur un tube filtrant de Pregl et le tube était préparé pour le pesage selon la manière réglementaire. On pesait toujours les tubes de Pregl sur une balance analytique ordinaire à 0.1 mg près.

Les résultats obtenus étaient les suivants:

TABLEAU II.

Mg employé mg	Précipité g	Mg trouvé mg	Différence mg	En p. c. de la quant. employée
1.4982	0.1379	1.549	0.0508	+3.39
„	0.1361	1.529	0.0308	+2.06
0.9988	0.0906	1.018	0.0192	+1.92
„	0.0906	1.018	0.0192	+1.92
0.4994	0.0449	0.504	0.0046	+0.92
„	0.0450	0.506	0.0066	+1.32
0.2497	0.0225	0.253	0.0033	+1.32
„	0.0227	0.255	0.0053	+2.12
0.09988	0.0095	0.107	0.0071	+7.13
„	0.0096	0.108	0.0081	+8.13
0.04994	0.0047	0.053	0.0031	+6.13
„	0.0051	0.057	0.0081	+16.14

Les nombres du tableau II semblent prouver qu'en appliquant la technique décrite ci-dessus on obtient des résultats satisfaisants pour le taux du magnésium de 1.5 mg à 0.1 mg dans 5 cm³ de la solution. Pour les quantités de magnésium inférieures à 0.1 mg les résultats deviennent incertains.

Conclusions.

On a étudié quelques modifications dans la technique du dosage du magnésium qui permettent d'obtenir des résultats corrects dans des solutions contenant cet élément en quantité de 25 mg à 0.1 mg.

Dans le dosage macrochimique on précipite le magnésium d'après Schmitz; on lave le précipité à l'ammoniaque diluée; on le traite par l'acétone absolue; on le dessèche dans le vide et on le pèse sous forme de $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Dans le dosage microchimique le magnésium est précipité par le phosphate d'ammonium en présence d'ammoniaque concentrée; le précipité est lavé par centrifugation; il est transformé en phosphomolybdate d'ammonium et dosé d'après Lorenz-Pregl-Lieb. 1 mg de magnésium répond à 89 mg du précipité.

Bibliographie.

- 1) Berg R., Neue Wege zur Bestimmung und Trennung der Metalle mit Hilfe des o-Oxychinolin. (II. Mitteilung). Bestimmung und Trennung des Magnesiums. Zeitschr. f. analyt. Chemie, **71**, 23, 1927.
 - 2) Dick J. und Rudner A. Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Magnesiums als $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$. Zeitschr. f. analyt. Chemie, **96**, 245, 1934.
 - 3) Jones W., The admissibility of ammonium magnesium phosphate as a form in which to weigh phosphoric acid. Journ. of biolog. Chemistry, **25**, 87, 1916.
 - 4) Schmitz R., Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. Zeitschr. f. analyt. Chemie, **45**, 512, 1906.
 - 5) Lieb H., Die Mikroelementaranalyse mit Einschluß der Halogenbestimmung nach Fritz Pregl. Dans E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I., Chemische Methoden, Teil 3, Heft 2. Berlin-Wien, 1921.
-

O oznaczaniu wagowym chlorofilu. — Sur le dosage gravimétrique de la chlorophylle.

Note

de M. F. **ROGOZIŃSKI** m. t.,

présentée le 14 Juin 1937.

En abordant l'étude des transformations que subit la chlorophylle dans les phénomènes de la digestion animale, dont les résultats seront présentés ailleurs, il nous a fallu en premier lieu disposer d'une méthode permettant de doser ce pigment d'une manière exacte dans des matières d'origine végétale et animale. Jusqu'à ce jour on emploie dans ce but presque exclusivement les méthodes colorimétriques de dosage introduites par Willstätter (1), en s'appuyant sur les résultats de ses recherches classiques dans ce domaine. Ces méthodes présentent cet inconvénient que pour les appliquer il faut isoler la chlorophylle à l'état pur; il faut la libérer en particulier des différents colorants qui l'accompagnent, notamment des caroténoïdes. Autrement la présence de ces corps pourrait fausser le résultat du dosage colorimétrique. Cependant cette purification de la chlorophylle entraîne toujours certaines pertes; elle ne peut s'exécuter d'une manière strictement quantitative.

Tel fut le mobile qui nous a conduit à entreprendre des essais ayant pour but l'élaboration d'une méthode indirecte du dosage de la chlorophylle, basée sur la teneur de ce pigment en magnésium. Grâce aux recherches de Willstätter nous savons que le magnésium est un composant constant des deux chlorophylles *a* et *b*; nous savons aussi que dans le mélange naturel de ces deux pigments le magnésium apparaît dans la proportion constante de 2·7 p. c. Si l'on parvient donc à doser la quantité du magnésium contenue

dans la chlorophylle, on pourra calculer facilement la quantité du pigment même.

Pour que les essais dirigés dans cette direction puissent donner des résultats positifs, deux conditions essentielles doivent nécessairement être remplies: d'une part il faut extraire en totalité la chlorophylle de la substance étudiée, et ce sans aucune détérioration appréciable. Il n'est pas nécessaire que le produit obtenu soit pur; il peut au contraire être contaminé par différentes substances accompagnantes, en particulier par les pigments jaunes; l'unique condition est qu'il ne contienne, outre la chlorophylle, aucun composant magnésien. D'autre part il faut disposer d'une méthode qui permette le dosage exact des faibles quantités de magnésium dont il s'agit dans ces cas. Nos dosages étaient exécutés dans tous les cas d'après la modification décrite par ailleurs (2). Ici nous ne rapporterons que la technique de la séparation de la chlorophylle, ainsi que quelques résultats de nos dosages.

Pour l'extraction de la chlorophylle de la substance étudiée on procédait exactement selon les méthodes créées par Willstätter et devenues d'emploi général. Nous avons eu à faire exclusivement à des substances séchées à l'air et dont la teneur en eau ne dépassait pas 13 p. c.

10 g de la substance étudiée ont été mélangés dans un mortier en porcelaine avec 25 g de sable de quartz pur: on a bien humecté le tout avec de l'acétone à 30 p. c. et on l'a broyé soigneusement. La pâte semi-liquide a été transportée sur un disque de papier à filtrer épais (Schleicher et Schüll Nr 598), placé dans un entonnoir Buchner et humecté d'eau. En laissant d'abord l'extrait s'égoutter sous la pression ordinaire, on a commencé ensuite à faire le vide graduellement, jusqu'à l'action complète de la trompe. Toute l'opération a été répétée quatre fois en employant pour chaque extraction 50 cm³ d'acétone à 30 p. c. On a donc employé au total 200 cm³ d'acétone à 30 p. c. L'acétone de cette concentration ne dissout pas la chlorophylle; on peut constater facilement que l'extrait brun foncé obtenu n'abandonne à l'éther que des traces à peine perceptibles d'un colorant vert. On enlève par contre par ce traitement les matières solubles dans l'eau contenues dans la substance étudiée, et en premier lieu les sels magnésiens dont l'élimination est ici particulièrement visée. Ce premier extrait dans l'acétone diluée est rejeté. On traite en-

suite le résidu sur le filtre par l'acétone absolue sous la pression ordinaire, en ne mettant la trompe en action que lorsque l'extrait a fini de s'égoutter spontanément. Pour chaque extraction nous avons employé 150 cm³ d'acétone absolue et 150 cm³ d'acétone à 90 p. c., le tout appliqué par portions de 50 cm³. Le dernier extrait est quasi-incolore. Dans ces conditions l'extraction de la chlorophylle est complète. Le résidu sur le filtre n'abandonne aucun pigment vert quand on l'agite pendant une heure avec de l'acétone absolue. L'extrait acétonique vert sombre qui présente les caractères typiques d'une solution de chlorophylle est mélangé dans un entonnoir à séparation avec son double volume d'éther; en ajoutant avec précaution de l'eau au mélange on effectue la séparation des couches. Les pigments passent totalement dans l'éther; la phase acétonique est presque incolore. La solution étherée des pigments est lavée à plusieurs reprises à l'eau, séchée la nuit sur du sulfate de natrium anhydre et concentrée par distillation de l'éther. La solution concentrée est transvasée dans une capsule en platine et évaporée à sec. La pesée du résidu donne la teneur en substance sèche de l'extrait. Le résidu est incinéré dans un four électrique à une température de 500° environ. On obtient une cendre légère, parfaitement blanche. On la dissout dans de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 10 p. c. La dissolution est instantanée et complète. La solution de la cendre est transvasée dans un tube de centrifugeuse cylindro-conique; la capsule est lavée à l'eau acidulée, de manière à obtenir au total 5 cm³ de la solution. On y exécute le dosage du magnésium de la manière décrite (l. c.).

Voici quelques exemples des dosages de la chlorophylle exécutés d'après la méthode ci-dessus.

Echantillon de foin de trèfle rouge examiné au mois de mars, soit après une conservation de sept mois au moins.

On a trouvé dans 10 g de la substance séchée à l'air:

précipité phospho-molybdique: 41.4 mg = 0.465 mg Mg = 17.22 mg chlorophylle.

Dans un second échantillon:

précipité: 41.6 mg = 0.467 mg Mg = 17.30 mg chlorophylle soit dans 1 kg de foin: 1.722 g, resp. 1.730 g de chlorophylle.

Dans un autre foin de la même espèce on a trouvé pour 10 g:
 précipité: 36.4 mg = 0.409 mg Mg = 15.14 mg chlorophylle,
 précipité: 37.2 mg = 0.418 mg Mg = 15.48 mg chlorophylle, soit
 dans 1 kg de foin: 1.514 g, resp. 1.548 g de chlorophylle.

Dans des fèces de mouton séchées on a trouvé dans 10 g:
 précipité: 24.2 mg = 0.272 mg Mg = 10.07 mg chlorophylle,
 précipité: 23.1 mg = 0.260 mg Mg = 9.61 mg chlorophylle, soit
 dans 1 kg de fèces séchées: 1.007 g, resp. 0.961 g de chlorophylle.

Les exemples cités montrent que la concordance des doubles dosages est tout à fait satisfaisante.

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus à l'aide de notre technique avec ceux que donne la méthode colorimétrique du dosage, nous avons soumis à quelques essais les feuilles séchées de l'ortie. (*Folia Urticae conc.*).

Ce matériel a été, on le sait, l'objet des recherches étendues de Willstätter; sa teneur en chlorophylle est donc établie d'une manière parfaitement certaine.

Dans des échantillons de 10 g de ces feuilles nous avons dosé: la substance sèche dans l'extrait éthéré, la cendre dans cette substance, la teneur en magnésium de la cendre. Voici les résultats des deux dosages:

1. substance sèche 0.2208 g; cendre 2.7 mg; magnésium 1.209 mg,
2. " " 0.2206 g: " 2.1 mg; " 1.196 mg.

La teneur en chlorophylle, calculée d'après la quantité du magnésium trouvée, était, pour 10 g, de 44.77 mg dans l'échantillon 1., de 44.31 mg dans l'échantillon 2.

On voit ainsi que la chlorophylle forme 20 p. c. environ de la substance sèche de l'extrait éthéré; le reste est formé par des substances accompagnantes. Ces substances sont à peu près exemptes de cendre: dans l'échantillon 1. le magnésium calculé comme MgO forme 2.004 mg pour 2.7 mg de la cendre, dans l'échantillon 2. le magnésium comme MgO forme 1.983 mg pour 2.1 mg de la cendre. Ces nombres semblent confirmer l'opinion que le magnésium re-

trouvé dans les cendres de l'extrait étheré est uniquement un composant de la chlorophylle.

Les feuilles de l'ortie que nous avons étudiées contenaient 85·58 p. c. de substance sèche. En calculant les résultats ci-dessus pour la matière sèche nous trouverons que, d'après l'échantillon 1., un kg de feuilles sèches contenait 5·171 g de chlorophylle, d'après l'échantillon 2. 5·118 g.

Nous avons dosé ensuite la chlorophylle dans des feuilles d'ortie que nous avons récoltées nous-même. Les feuilles avaient été cueillies le 18 mai, desséchées en couche mince à la température de chambre dans une demi-obscurité et broyées finement.

Dans un échantillon de 10 g on a trouvé:

précipité molybdique: 0·1568 g = 1·7614 mg Mg = 65·24 mg de la chlorophylle. Les feuilles broyées contenaient 89·78 p. c.; 89·96 p. c., en moyenne 89·87 p. c. de substance sèche; en calculant pour le poids sec on trouve donc 7·259 g de chlorophylle pour 1 kg de feuilles sèches.

Willstätter (l. c. p. 54) écrit: »Während Brennesselblätter (mit Stielen) in frischem Zustand (berechnet auf die Trocken-substanz) 8—10 g Chlorophyll in 1 kg enthalten, pflegt das Chlorophyll des käuflichen Brennesselmehles nur 5—6½ g zu betragen. Die Blattsubstanz mag darin auch durch wertlose Bestandteile der Pflanze verdünnt sein«.

On voit que les résultats que nous avons obtenus se rapprochent sensiblement des nombres que donne Willstätter.

Si notre conclusion que le magnésium retrouvé dans la cendre de l'extrait étheré est un composant intégral de la chlorophylle répond vraiment à la réalité, nous devons trouver dans la substance sèche de cet extrait une quantité correspondante d'azote, à savoir, d'après la formule de la chlorophylle, quatre atomes d'azote pour un atome de magnésium. Pour résoudre cette question nous avons évaporé à sec dans un ballon de Kjeldahl un extrait de 10 g de feuilles obtenu de la manière ordinaire et nous y avons dosé l'azote. Nous avons trouvé 3·25 mg d'azote; la chlorophylle, calculée d'après le taux du magnésium, devrait contenir 2·78 mg d'azote; par conséquent la substance sèche de l'extrait ne contient qu'à peine 0·5 mg d'azote sous forme de composés azotés autres que la chlorophylle.

Nous avons remarqué plus haut que le magnésium dosé dans la cendre de l'extrait éthéré et calculé sous forme d'oxyde de magnésium ne répond pas exactement à toute la quantité de la cendre, dosée de la manière directe. Des traces d'autres composants de la cendre restent toujours à élucider; leur taux ne dépasse pas d'ailleurs quelques dixièmes de milligramme. Nous avons entrepris quelques essais pour déterminer la nature de ces substances, sans grand succès il est vrai. Nous avons procédé de la manière suivante: l'extrait de 10 g de feuilles obtenu de la manière ordinaire a été évaporé à sec dans une capsule en platine; il contenait 0.2228 g de substance sèche avec 2.3 mg de cendre. Le résultat était donc parfaitement conforme aux résultats cités ci-dessus. La cendre a été dissoute dans de l'eau acidulée; la solution a été sursaturée d'ammoniaque, acidulée avec de l'acide acétique, et précipitée à chaud par une solution bouillante d'oxalate d'ammonium. Aucune trace de précipité ne s'est formée au bout de 24 heures; il faut donc en conclure que la cendre ne contenait pas de calcium en quantité dosable. La solution a été évaporée de nouveau à sec dans la capsule en platine; le résidu a été incinéré dans un four électrique à 500°; la cendre a été dissoute dans de l'acide nitrique et la solution précipitée par le molybdate d'ammonium d'après Lorenz-Lieb (3). On a trouvé dans la cendre 0.007 mg de phosphore. En nous basant sur ces dosages nous pouvons constater seulement que la cendre de l'extrait éthéré ne contient pas de calcium et qu'elle ne contient que des traces de phosphore.

Ce n'est qu'après avoir terminé nos recherches que nous avons pris connaissance du travail de Deleano et Dick (4) où ces auteurs décrivent une méthode de dosage de la chlorophylle basée sur le même principe que la nôtre, mais essentiellement différente dans l'exécution. Ils extraient la chlorophylle des feuilles fraîches avec de l'alcool éthylique à 95 p. c.; ils font passer le pigment de l'extrait alcoolique dans du chloroforme, lavent la solution chloroformique à l'eau, évaporent le chloroforme et dosent le magnésium dans le résidu incinéré en le précipitant sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien et en pesant le précipité. Les résultats obtenus sont très exacts selon les auteurs.

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode au dosage de la chlorophylle dans les feuilles ortie séchées. Conformément aux indications de Willstätter (l. c. p. 74) nous avons employé

pour l'extraction l'alcool à 90 p. c. Ayant appliqué 400 cm³ de cet alcool par petites portions à 10 g de feuilles, le dernier extrait était déjà presque incolore, néanmoins l'extraction n'était pas complète: le résidu sur le filtre, traité par de l'acétone, abandonnait encore à l'extrait le pigment vert en grande quantité. Conformément à ce fait, l'extrait alcoolique traité ultérieurement d'après Deleano et Dick ne dosait que 14·27 mg de chlorophylle, soit le tiers environ de la quantité réelle.

Nous avons obtenu des résultats sensiblement meilleurs en appliquant l'acétone comme solvant et en faisant passer le pigment de l'acétone dans le chloroforme. Dans l'extrait obtenu de 10 g de feuilles nous avons trouvé dans ce cas 1·155 mg de magnésium ce qui répond à 42·77 mg de chlorophylle. Le résultat s'accordait bien dans ce cas avec ce que nous obtenions couramment en appliquant comme solvant l'acétone et l'éther de la manière plus haut décrite. Il semblerait donc que la technique de Deleano et Dick qui, selon les auteurs, donne de bons résultats pour les feuilles fraîches, est moins appropriée aux dosages de la chlorophylle dans les substances végétales desséchées.

Résumé.

La substance étudiée est traitée d'abord sur un Buchner par de l'acétone à 30 p. c. Ce premier extrait est rejeté. On dissout ensuite les pigments naturels dans de l'acétone à 100—90 p. c.; on les transporte dans l'éther; on lave à l'eau la solution étherée. Dans le résidu de cette solution on dose, après incinération, le magnésium par une technique microchimique. D'après la quantité de magnésium trouvée, on calcule la teneur de la substance étudiée en chlorophylle.

Bibliographie.

- 1) Willstätter R. et Stoll A., Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse. Berlin. 1913.
- 2) Rogoziński F., Contributions au dosage du Magnésium. Bull. de l'Acad. Polon. d. Sc. et d. L. Classe d. Sc. Math. et Nat. Série A. 1937.
- 3) Lieb H., Die Mikroelementaranalyse mit Einschluß der Halogenbestimmung nach Fritz Pregl. Dans E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I., Chemische Methoden, Teil 3., Heft 2. Berlin-Wien, 1921.
- 4) Deleano N. T. et Dick J., Eine neue Methode zur Bestimmung des Chlorophylls. Biochem. Zeitschr. **268**, 317, 1934.

*Badania elektrolizy koloidalnych roztworów srebra. —
Studien zur Elektrolyse kolloider Silberlösungen.*

Note

de **M. M. CENTNERSZWER** m. t. et M^{lle} **J. BOROWICZ**,

présentée le 8 Novembre 1937.

I. Ziel der Untersuchung.

1. Seit den Untersuchungen von Coehn¹⁾ ist bekannt, daß lyophile Kolloide elektrische Ladungen besitzen und sich daher im elektrischen Felde unter dem Einfluß von Potentialgefällen verschieben. W. Pauli²⁾ betrachtet Kolloide als starke Elektrolyte von hohen Molekulargewichten. Nach seiner Auffassung besteht ein Kolloidteilchen aus einem »Neutralteil«, welcher meist die Hauptmasse des Kolloidteilchens bildet, und aus dem »ionogenen Teil«, welcher sich über die Oberfläche des Kolloidteilchens verbreitet. Dieser »ionogene Teil«, dessen Masse bedeutend kleiner als die Masse des »Neutralteils« sein soll, besteht nach Pauli aus komplexen Verbindungen des Werner'schen Typus. Infolge der elektrolytischen Dissoziation zerfallen bekanntlich solche Komplexe in 2 Ionen, von denen das eine am Kolloidteilchen haftet und als »Kolloidion« bezeichnet wird, das andere aber als »Gegenion« in Lösung geht. Obwohl verschiedene Eigenschaften der Kolloidionen, wie z. B. ihre Leitfähigkeit, aufs genaueste untersucht wurden, sind wir bisher über die elementaren Vorgänge, welche bei der Elektrolyse der Kolloide auftreten, noch sehr wenig unterrichtet. Das einzige, was wir mit Sicherheit wissen, ist, daß die kolloiden Teilchen in Berührung mit einer der Elektroden ihre elektrische Ladung verlieren und in neutraler Form als Niederschläge ausgeschieden werden. Die elektrolytische Abscheidung

einiger Kolloide, wie z. B. des Latex, wird bekanntlich sogar in der Industrie zur Herstellung von Kautschukwaren verwendet.

Da die quantitative Seite der elektrolytischen Erscheinungen bei den Kolloiden bisher wenig untersucht worden ist, so haben wir einige Versuche unternommen, um uns über den Verlauf der Elektrolyse kolloider Lösungen Klarheit zu verschaffen und einen Einblick in den Mechanismus der elektrolytischen Erscheinungen zu gewinnen. Als erstes Beispiel haben wir Silbersole gewählt.

II. Herstellung kolloider Silberlösungen.

In der wissenschaftlichen Litteratur findet man zahlreiche Beschreibungen von Methoden zur Herstellung von Silbersole. Die meisten von ihnen liefern aber Lösungen von sehr verschiedener Teilchengröße. Wir wandten daher unsere Aufmerksamkeit nur solchen Verfahren zu, welche Lösungen von gleicher Teilchengröße liefern.

1. Als eine solche Methode ist zuerst diejenige von Voigt und Heumann³⁾ zu nennen. Es ist das eine »Reduktionsmethode«, welche auf der Einwirkung stark verdünnter Hydrazinlösungen auf Lösungen von $\text{Ag}(\text{OH})$ in reinem Wasser in Gegenwart von Na_2CO_3 beruht. Die nach der genauen Vorschrift von Voigt und Heumann hergestellten Sole erwiesen sich aber als sehr wenig stabil und für unsere Versuche, welche oft mehrere Tage dauerten, ungeeignet.

2. Wir wählten daher das Verfahren von Galecki und Kempf⁴⁾, welches die Ausbildung kolloider Silberpartikel auf vorgebildeten Silberkeimen bezweckt. Diese Methode liefert Silbersole, welche aus gleichartigen Teilchen bestehen. Die Größe dieser Teilchen hängt von der Menge der Keime ab, welche wir in die zu reduzierende Silbersalzlösung einführen. Zuerst wurde hierbei die »Lösung der Silberkeime« vorbereitet: zu diesem Zweck wurden in ein sorgfältig gereinigtes Kölbchen aus jenaer Glas von 250 cm³ Inhalt 100 cm³ sorgfältigst destilliertes Wasser eingeführt und dazu 1·5 cm³ 0·1%-ige AgNO_3 -Lösung und 0·5 cm³ etwa 20%-ige NH_3 -Lösung vom sp. G. 0·925 hinzugegeben.

Dieses Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und mit 5–6 cm³ einer ätherischen Phosphorlösung tropfenweise versetzt. Es bildet sich dann sofort ein klares Silbersol von intensiv gelber Farbe.

Diese »Keimsole« sind jedoch sehr unbeständig und verlieren schon nach einigen Tagen ihre charakteristische Färbung. Sie wurden daher von uns stets unmittelbar vor dem Versuch frisch bereitet und wegen ihrer Lichtempfindlichkeit vor Licht sorgfältig geschützt.

Die eigentliche kolloide Silberlösung wurde dann in einem anderen jenaer Erlenmeyerkolben aus 100 cm³ reinstem Wasser, 5 cm³ 0·1%-iger AgNO₃-Lösung, 1 cm³ etwa 20%-iger NH₃-Lösung und 2·5 cm³ 0·06%-iger Hydrazinlösung bereitet. Diesem Gemisch setzten wir dann 20 cm³ der »Keimlösung« zu und erwärmten das Gemisch unter fortwährendem Rühren auf etwa 80°.

Die nach dem Verfahren von Galecki und Kempf erhaltenen Lösungen sind in durchgehendem Licht tiefrot gefärbt, erscheinen in auffalendem Licht ganz trübe und von grünlich-grauer Farbe. Je frischer die verwendete »Keimlösung«, um so kleiner sind die Silberteilchen und um so haltbarer ist die Lösung.

Wenn man die Sole sorgfältig bereitet und vor Licht, Luft und Staub gut schützt, so lassen sie sich unverändert zwei bis drei Monate halten. Auf Grund analytischer Untersuchung des Ultrafiltrats haben wir uns davon überzeugt, daß sich das gesamte Silber in diesen Solen in kolloidalem Zustand befindet. Durch Verdoppelung der verwendeten Mengen von AgNO₃ und NH₃ konnten wir konzentriertere Silberlösungen von ähnlicher Haltbarkeit darstellen. Der einzige Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß auf diese Weise bei der Herstellung der Silbersole recht viele fremde Elektrolyte eingeführt werden, welche sich nachher nur schwer auswaschen lassen.

3. In den letzten Versuchsserien verwendeten wir daher das Verfahren von Kohlschütter⁵⁾, welcher Lösungen von Silberoxyd in Wasser mit gasförmigem Wasserstoff reduziert. Wir verwendeten zur Reduktion Lösungen von Ag₂O in reinstem Wasser, deren Gehalt an Ag-Ionen wir entweder konduktometrisch⁶⁾ durch Titrieren mit H₂SO₄ 0·000 1-n. bis 0·000 01-n., oder potentiometrisch durch Titration mit 0·000 1-n. KJ-Lösung bestimmten. Im letzteren Fall war die eine Platinelektrode in eine gesättigte Ag₂I-Lösung, die andere in die zu untersuchende AgOH-Lösung eingetaucht. Die erhaltene Lösung von AgOH von bekanntem Gehalt wurde bis zum Sieden erwärmt, dann in schwarzes Papier eingehüllt, mit gasförmigem, reinem, elektrolytischem

Wasserstoff reduziert und in der Wasserstoffatmosphäre abgekühlt. Bei der Reduktion scheidet sich aber ein Teil des Silbers in Gestalt eines Spiegels an den Gefäßwänden ab, und ein Teil der Silberionen bleibt unreduziert in der Lösung. Man muß daher, um den wirklichen Gehalt der erhaltenen Hydrosole an kolloidem Silber zu bestimmen, von dem vorher in der Lösung bestimmten Gesamtgehalt des Silbers sowohl das ausgeschiedene metallische Silber, wie auch die Menge der nicht reduzierten Silberionen in Abzug bringen. Das metallische Silber wurde nach



Fig. 1. Dialysator.

der Entleerung des Kölbchens in Salpetersäure gelöst, mit NaCl gefällt und gewogen. Das nicht reduzierte Silber wurde in der Lösung, wie oben angegeben, konduktometrisch oder potentiometrisch titriert. Das Verfahren von Kohlschütter ist daher von einer gewissen, durch Analysenfehler bedingten Ungenauigkeit nicht frei, besitzt jedoch den großen Vorzug, daß es ein sehr reines Sol liefert, da außer dem unreduziert gebliebenen AgOH in der Lösung keine fremden Elektrolyte enthalten sind. Das noch zurückgebliebene AgOH aber läßt sich entweder durch andauernde Reduktion oder durch nachherige Dialyse ziemlich vollständig entfernen. Die nach Kohlschütter hergestellten Hydrosole sind insbesondere zu Leitfähigkeitsmessungen geeignet und wurden von uns meist zu diesem Zweck verwendet.

III. Dialyse.

Die von uns hergestellten Silbersole wurden vor ihrer eigentlichen Untersuchung zwecks Entfernung fremder Elektrolyte sorgfältig dialysiert. Der dazu verwendete Dialysator (Fig. 1) bestand aus einer Glasglocke, deren untere Öffnung mit Pergamentpapier verschlossen war. Der Tubus enthielt ein Sicherheitsrohr mit einigen Tropfen NaOH (zum Schutz vor CO₂) und Watte (zum Schutz vor Staub). Um das Eindringen von Wasser aus dem äußeren Gefäß in die Glocke zu verhindern, achteten wir darauf, daß die Lösung in der Glocke stets höher steht, als im Außengefäß. Die Dauer der Dialyse betrug 1—1½ Tage. Bei längerer Dialysendauer koagulierten die Lösungen. Das zur Dialyse verwendete Wasser besaß die spezifische Leitfähigkeit von $12 \cdot 10^{-6}$.

IV. Zählung der Teilchen.

Zu diesem Zweck wurde ein Spaltultramikroskop von Zeiss verwendet. Im Gesichtsfeld befand sich ein Netz, welches aus 18 Quadraten bestand. Die Seite eines Quadrats betrug $7 \cdot 10^{-4}$ cm. Man sah im Gesichtsfeld glänzende, rasch bewegliche Punkte, welche bei entsprechender Verdünnung des Sols leicht zu zählen waren. Die Tiefe des Gesichtsfeldes betrug 2 Quadrate, und somit war der Inhalt einer elementaren Zelle gleich $2 \cdot 7^3 \cdot 10^{-12}$ cm³. Der Gesamthalt der 18 im Gesichtsfeld vorhandenen Zellen betrug somit:

$$v = 18 \cdot 2 \cdot 7^3 \cdot 10^{-12} = 12\,348 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3.$$

Bezeichnen wir die Gesamtzahl der Teilchen in den 18 Zellen mit z , so berechnen wir die Zahl der Silberteilchen in 1 Liter:

$$Z = \frac{1000 z}{12348 \cdot 10^{-12}} = 8 \cdot 1 \cdot 10^{10} z.$$

Außer diesen, im Ultramikroskop sichtbaren »Ultramikronen« können in der Lösung noch unsichtbare »Amikrone« enthalten sein, deren Durchmesser unterhalb $6 \mu\mu$ liegt und deren Zahl unbekannt ist. Sehen wir jedoch von der Existenz der »Amikronen« in der Lösung ab, so können wir die Masse des einzelnen Silberteilchens m_0 folgendermaßen berechnen:

$$m_0 = \frac{m}{Z} = \frac{m}{8 \cdot 1 \cdot 10^{10} z} g.$$

(wenn m die Masse des kolloiden Silbers in 1 Liter des Hydrosols bezeichnet). Nehmen wir an, daß ein kolloides Silberteilchen nur aus Silberatomen besteht, so können wir weiter die Zahl der Silberatome y in einem kolloiden Silberteilchen berechnen:

$$y = \frac{107.88}{m_0} = \frac{10788 \cdot 8.1 \cdot 10^{10}}{m}$$

Silberatome in 1 Silberteilchen.

Die nachstehende Tabelle I gibt die Resultate der Teilchenzählung für einige nach Kohlschütter hergestellte Silbersole wieder.

TABELLE I.

Zahl und Masse der Ag-Teilchen in einigen nach Kohlschütter hergestellten Ag-Solen.

N	Farbe der Lösung	Menge des kolloiden Ag in g/L(m)	Zahl der Teilchen in 1 L. Lösung (Z)	Masse des einzelnen Ag-Teilchens (m_0) in g	Zahl der Ag-Atome in einzelnen Ag-Teilchen (y)
1	gelb	0.0162	$1.89 \cdot 10^{12}$	$8.57 \cdot 10^{-15}$	$4.81 \cdot 10^7$
2	grün	0.00722	$2.43 \cdot 10^{11}$	$2.97 \cdot 10^{-14}$	$1.67 \cdot 10^8$
3	gelb	0.00852	$4.32 \cdot 10^{11}$	$1.97 \cdot 10^{-14}$	$1.11 \cdot 10^8$

Die Masse eines Kolloidteilchens ist also mehrere hundertmillionenmal größer als die Masse des Silberatoms: 1 Kolloidteilchen besteht demnach aus $48 \cdot 10^6$ bis $170 \cdot 10^6$ Silberatomen.

V. Ladung der Silberteilchen.

Betrachtet man nach der Theorie von Pauli Kolloide als komplexe Ionen von sehr hohem Molekulargewicht, welche von einer großen Anzahl der »Gegenionen« umgeben sind, so entsteht die Frage nach der elektrischen Ladung der einzelnen Silberteilchen. Man kann die Wertigkeit der »Kolloidionen« nach Wintgen ⁷⁾ berechnen, wenn man annimmt, daß für die Kolloidionen dieselben elektrolytischen Gesetze gelten, wie für einfache Ionen, insbesondere das Gesetz von Kohlrausch von der »unabhängigen Wanderung der Ionen«:

$$l_a = u + v \quad (1)$$

(l_a = die äquivalente Leitfähigkeit des Elektrolyts, u = Beweglichkeit des Kations, v = Beweglichkeit des Anions).

Bezeichnen wir weiter mit m die Masse des kolloiden Silbers in g in $1 l$ Lösung und mit A das (elektrochemische) Äquivalent des Silbers, so beträgt die Konzentration der Lösung:

$$c = \frac{m}{A \cdot 10^3} \frac{g - \text{Äquivalente}}{\text{cm}^3}$$

Die »Verdünnung« der Lösung ist dann gleich:

$$V = \frac{A \cdot 10^3}{m}$$

Dann ist die äquivalente Leitfähigkeit der Lösung gleich:

$$l_a = l \cdot V = \frac{l \cdot A \cdot 10^3}{m} \quad (2)$$

(wenn l die spezifische Leitfähigkeit der Lösung bezeichnet). Aus Gleichung 1 und 2 erhalten wir:

$$u + v = \frac{l \cdot A \cdot 10^3}{m} \quad (3)$$

Aus der Gleichung 3 läßt sich das elektrochemische Äquivalent des Silbers berechnen:

$$A = \frac{m(u + v)}{l \cdot 10^3} \quad (3a)$$

Die Beweglichkeit des (komplexen) Anions setzen wir (nach Svedberg u. Burton)⁸⁾:

$$v = 30,$$

die Beweglichkeit des Kations (Gegenions):

$$u = 350;$$

daraus folgt

$$A = \frac{380 m}{l \cdot 10^3} \quad (4)$$

Ein Grammäquivalent einwertiger Ionen enthält N Ladungen, wo $N = 0.606 \cdot 10^{24}$. Da wir in 1 Liter Silbersol m/l Gramm-äquivalente kolloiden Silbers haben, so beträgt die Gesamtzahl der Ladungen:

$$E = \frac{m \cdot N}{A} = \frac{m \cdot N \cdot l \cdot 10^3}{380 m} = \frac{N \cdot l \cdot 10^3}{380}. \quad (5)$$

Bezeichnen wir die Zahl der kolloiden Teilchen in 1 Liter Lösung mit Z , so läßt sich die Ladung e eines einzelnen Silberteilchens aus der Gleichung (4 a) berechnen:

$$e = \frac{N \cdot l \cdot 10^3}{380 Z} \quad \text{Einzelladungen.} \quad (4 a)$$

Besteht ein kolloides Silberteilchen aus y Atomen Ag, so beträgt die Wertigkeit des Silberatoms im Silbersol:

$$e_{Ag} = \frac{l \cdot N \cdot 10^3}{380 Z \cdot y}. \quad (5 a)$$

Als ein Beispiel führen wir eine nach Kohlschütter bereitete Silberlösung Nr. 2 (vgl. Tabelle I, S. 301), welche $m = 7.22 \cdot 10^{-3}$ g kolloides Silber in 1 Liter enthält. Die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung betrug: $l = 2.23 \cdot 10^{-5}$. Daraus berechnen wir folgende Werte:

$$\text{das elektrochemische Äquivalent des Ag: } A = \frac{380 \cdot 7.22 \cdot 10^{-3}}{2.23 \cdot 10^{-2}} = 123.$$

Die Zahl der Silberteilchen in 1 Liter dieser Lösung betrug: $Z = 2.43 \cdot 10^{11}$.

Daraus berechnen wir die elektrische Ladung des einzelnen Kolloidteilchens e und die Wertigkeit des Silbers, e_{Ag} :

$$e = \frac{0.606 \cdot 10^{24} \cdot 2.23 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{380 \cdot 2.43 \cdot 10^{11}} = 1.46 \cdot 10^8 \text{ Einzelladungen}$$

$$e_{Ag} = \frac{1.46 \cdot 10^8}{1.7 \cdot 10^8} = 0.858.$$

Die Tabelle II liefert uns eine Übersicht der für einige nach Kohlschütter hergestellte Silbersole erhaltenen Zahlen.

TABELLE II.

Elektrische Ladung der kolloiden Silberteilchen und die Wertigkeit des Silbers im kolloiden Zustand.

N	Farbe	Menge des koll. Ag in $g/l. (m)$	Spez. Leitfähigkeit d. Lösung (l)	Ladung des Ag-Teilchens (e)	El-chemisches Äquivalent (A)	Wertigkeit (e_{Ag})
1	gelb	0.0162	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$2.53 \cdot 10^7$	205	0.53
2	grün	0.00722	$2.23 \cdot 10^{-5}$	$1.46 \cdot 10^8$	123	0.87
3	gelb	0.00852	$2.93 \cdot 10^{-5}$	$1.08 \cdot 10^8$	110	0.97

Sieht man von den möglichen Versuchsfehlern ab, so kann man annähernd schließen, daß die Zahl der elektrischen Ladungen in einem einzelnen Silberteilchen zwischen 0.5 und 0.9 liegt, also stets kleiner ist, als die Zahl der vorhandenen Silberatome. Diese Tatsache steht in einem gewissen Widerspruch mit der Auffassung vom Bau der Kolloide, nach welcher die Masse des Neutralteils bedeutend größer sein soll, als die Masse des »ionogenen Teils«.

VI. Richtung der Wanderung der Kolloidteilchen im elektrischen Felde und die elektrolytische Abscheidung des metallischen Silbers an der Kathode.

Aus der Literatur wissen wir, daß kolloide Silberteilchen im elektrischen Felde zur Anode wandern³⁾, woraus geschlossen werden kann, daß sie negativ geladen sind. Diese Tatsache wurde auch von uns durch einige Versuche bestätigt. Zu den Wanderungsversuchen verwendeten wir Silbersole, welche nach der Methode von Galecki und Kempf hergestellt waren⁴⁾. Die Versuche wurden in einem in Fig. 2 abgebildeten Apparat ausgeführt, der aus einem U-Rohr bestand, in welches zwei Platinelektroden eingeschliffen waren. Durch die beiden in die Schenkel des U-Rohrs eingeschmolzenen Seitenröhren wurden die gasförmigen Produkte der Elektrolyse (der Wasserstoff und der Sauerstoff) abgeleitet und in Gasmeßröhren gesammelt. Außerdem war in den Stromkreis ein Kupferkulombometer, bzw. ein Knallgaskulombometer eingeschaltet, dessen Angaben eine Bestimmung

der durch den Apparat durchgeleiteten Elektrizitätsmenge ermöglichten.

Dabei wurde folgendes beobachtet. Gleich nach dem Anlassen des elektrischen Stroms wurde die Lösung an der Kathode

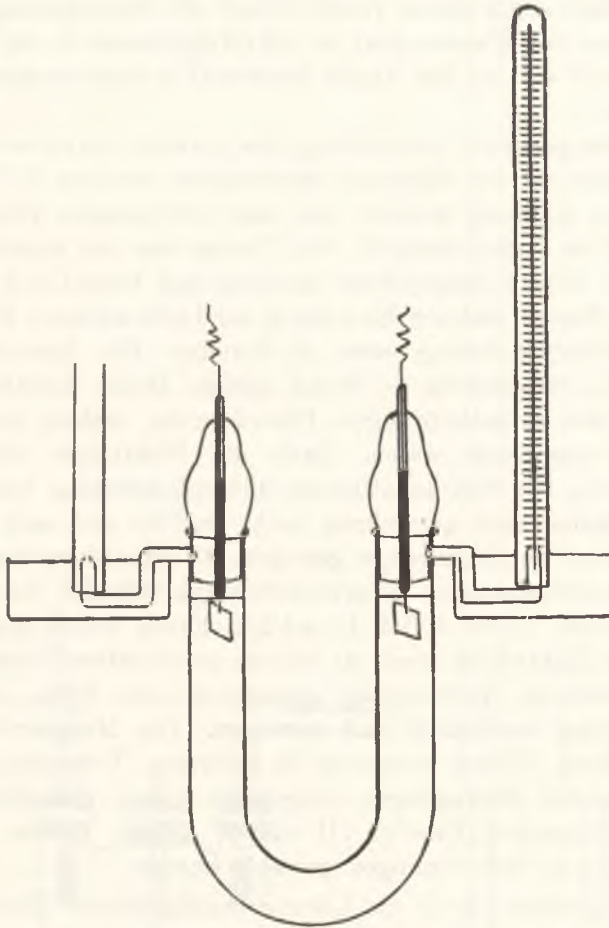


Fig. 2. Apparat zur Beobachtung der Wanderungsrichtung der Silbertheilchen und der elektrolytischen Abscheidung des Silbers.

entfärbt. Im Laufe der Elektrolyse verschob sich die Grenze der gefärbten Silberlösung stetig nach unten, bis sie die Biegungsstelle des U-Rohrs erreichte, um dann allmählich wieder nach oben bis zur Anode zu steigen. Indessen schied sich an der

Kathode metallisches Silber in Form von Dendriten ab. Dieser Versuch beweist uns, daß die kolloiden Silberpartikelchen zur Anode wandern, (was mit den in der Literatur vorhandenen Angaben übereinstimmt), daß aber gleichzeitig an der Kathode Silber im metallischen Zustand abgeschieden wird. Unabhängig davon findet infolge des Stromdurchgangs die Elektrolyse des Wassers statt, so daß infolgedessen an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff in bedeutenden Mengen entstehen.

Zwecks genauer Untersuchung des quantitativen Verlaufs der Elektrolyse der Silbersole verwendeten wir den in Fig. 3 abgebildeten Apparat, welcher aus einer dreihalsigen Flasche von etwa 1 Liter Inhalt bestand. Die Flasche war mit einem Rührer und zwei Gasableitungsröhren versehen und befand sich in einem dunklen Kasten, welcher die Lösung vor Licht schützte. Die Dauer der Elektrolyse betrug etwa 20 Stunden. Die Spannung war 30—40 V., Stromstärke 1—20 mA gleich. Beide Elektroden bestanden aus zylinderförmigen Platinblechen, welche an Platinhäkchen angehängt waren. Nach der Elektrolyse wurde die Platinanode mit dem anhaftenden Silberniederschlag vom Platindraht abgenommen, getrocknet, leicht gegläht und nach der Abkühlung auf der Mikrowage gewogen. Es kam öfters vor, daß ein Teil des schwammigen Silberniederschlags während der Elektrolyse von der Anode abfiel. In solchen Fällen wurde die Lösung nach der Elektrolyse durch ein kleines quantitatives Filter filtriert, der abfiltrierte Niederschlag gewaschen, das Filter mit dem Niederschlag verbrannt und gewogen. Die Mengen des ausgeschiedenen Silbers stimmten in mehreren Versuchen, welche unter gleichen Bedingungen ausgeführt waren, gut überein, wie die nachfolgenden Tabellen III und IV zeigen. In den Tabellen sind folgende Bezeichnungen gewählt worden:

f = die gesamte durch die Lösung durchgeleitete Elektrizitätsmenge in A -sek. (berechnet nach dem Kupferkulombometer).

v_H = Gesamtmenge des ausgeschiedenen Wasserstoffs (reduziert auf 0° und 760 mm Druck).

v_O = Gesamtmenge des ausgeschiedenen Sauerstoffs (reduziert auf 0° und 760 mm Druck).

f_H = die zur Wasserersetzung verbrauchte Elektrizitätsmenge in A -sek. (berechnet aus dem ausgeschiedenen Wasserstoff).

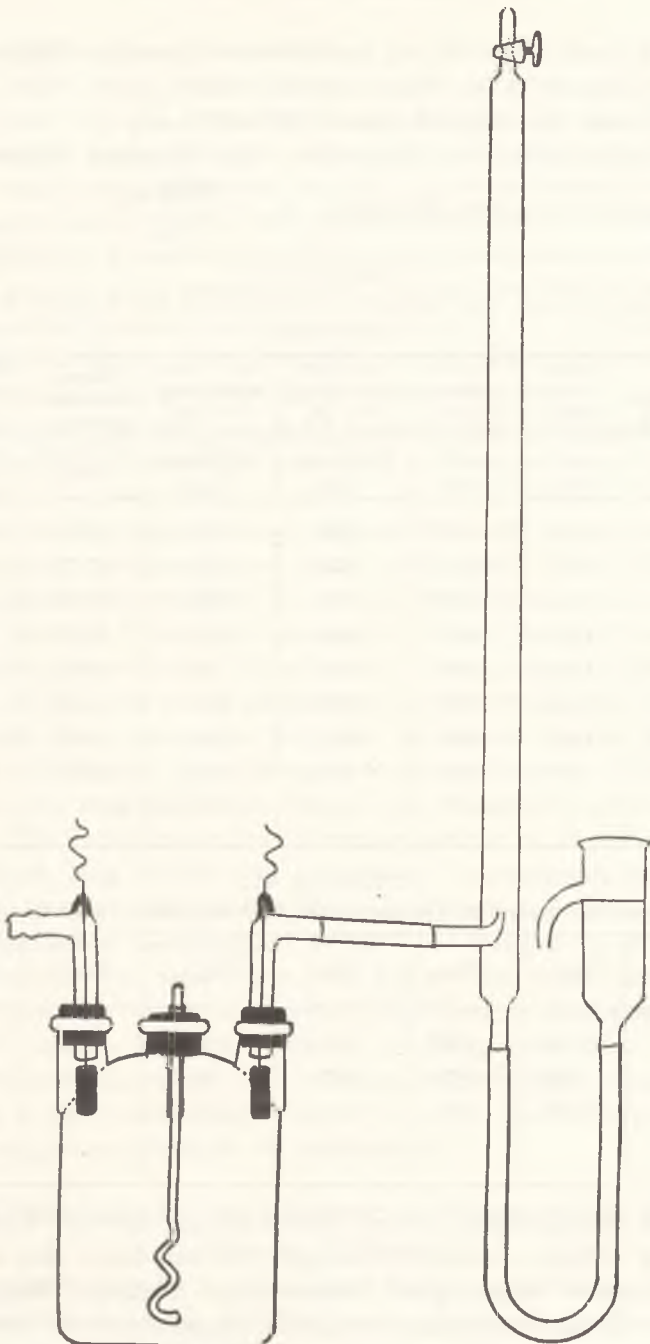


Fig. 3. Apparat zur Elektrolyse kolloider Silberlösungen.

f_{Ag} = die zur Ausscheidung des Silbers verbrauchte Elektrizitätsmenge in A-sek. (berechnet als Rest $f_{Ag} = f - f_H$).

m_{Ag} = Masse des ausgeschiedenen Silbers in mg.

A_{Ag} = elektrochemisches Äquivalent des kolloiden Silbers, berechnet aus dem Verhältnis: $A_{Ag} = \frac{9654 m_{Ag}}{f_{Ag}}$.

TABELLE III.

Elektrolyse der nach dem Verfahren von Galecki und Kempf bereiteten Silbersole.

El-Menge in A-sek (f)	Volum des Wasserstoffs in cm^3 (v_H)	Volum des Sauerstoffs in cm^3 (v_O)	Zur Ausscheidung des H_2 verbrauchte El-Menge (f_H)	Zur Ausscheidung des Ag verbrauchte El-Menge (f_{Ag})	Masse des ausgeschiedenen Ag (m_{Ag})	Elektrochemisches Äquivalent des Ag (A_{Ag})
1491	139.4	66.7	1200	292	12.20	4.03
1347	101.7	76.4	876	471	17.73	3.63
1312	101.5	59.2	874	438	18.77	4.13
1618	119.1	76.7	1025	593	22.72	3.69
1222	119.4	49.5	1028	194	9.00	4.47
1295	114.9	57.3	990	306	15.31	4.82
1260	116.2	30.8	1001	260	14.05	5.21
1123	98.7	28.4	850	274	14.55	5.13
						4.39

TABELLE IV.

Elektrolyse der nach dem Verfahren von Kohlschütter bereiteten Ag-Sole.

(f)	(v_H)	(v_O)	(f_H)	(f_{Ag})	(m_{Ag})	(A_{Ag})
132	4.78	4.60	41	91	9.26	9.77
191	6.53	7.43	56	135	5.53	3.9
210	5.04	6.87	43	167	6.92	4.0
						5.89

Wir beabsichtigten zuerst, durch Abzug der zur Wasserzerlegung nötigen Elektrizitätsmenge von der durch das Kupferkulombometer angezeigten Strommenge diejenige Menge der Elektrizität zu bestimmen, welche der ausgeschiedenen Masse des Silbers entsprach, um daraus das »elektrochemische Äquivalent«

des kolloiden Silbers festzustellen. Die Tabellen III und IV ergeben jedoch sehr kleine Werte, welche zwischen 3·6 und 9·8 schwanken (vgl. die letzte Spalte der Tabellen III und IV). Man kann jedoch gegen die von uns angewandte Berechnungsweise einen begründeten Einwand machen, der darin besteht, daß von uns angenommen wurde, die gesamte Strommenge werde ausschließlich zur Wasserzersetzung und Silberabscheidung verbraucht. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei der Elektrolyse noch sekundäre Prozesse stattfinden, welche sich der direkten Beobachtung entziehen. Diese Prozesse könnten die auf Rechnung der Silberabscheidung gesetzte Elektrizitätsmenge scheinbar vergrößern, wodurch das von uns berechnete elektrochemische Äquivalent des Silbers niedriger erscheinen muß, als es in Wirklichkeit ist. Zu Gunsten dieser Annahme spricht die Tatsache, daß auch das Volum des ausgeschiedenen Sauerstoffs nicht der verbrauchten Strommenge entsprach und auch nicht dem Volum des ausgeschiedenen Wasserstoffs. Es ist aus den Tabellen leicht zu ersehen, daß das Volum des Sauerstoffs kleiner ist, als das aus der Strommenge berechnete Volum, meist aber größer als dasjenige Volum, welches der zur Wasserzersetzung berechneten Strommenge entsprach. Es müssen also auch an der Anode bei der Elektrolyse der kolloiden Silberlösung sekundäre Prozesse stattfinden, welche die ausgeschiedene Menge des Sauerstoffs erniedrigen. In der Tat haben besondere Versuche, welche zu diesem Zwecke von Herrn Mag. Kurnicki in unserem Laboratorium angestellt wurden, gezeigt, daß bei der Elektrolyse des reinen Wassers von der spezifischen Leitfähigkeit $10^{-6}\Omega^{-1}$ die Mengen des gebildeten Wasserstoffs und Sauerstoffs stets hinter den durch das Gesetz von Faraday theoretisch geforderten Mengen zurückstehen.

Wir müssen demnach vorläufig die Frage nach dem elektrochemischen Äquivalent des kolloiden Silbers offen lassen und hoffen, in der Fortsetzung unserer Versuche diese Frage durch eine geeignete Methode zu entscheiden.

VII. Mechanismus der Ausscheidung des Silbers bei der Elektrolyse der Hydrosole.

Zur Erklärung der merkwürdigen Tatsache, daß bei der Elektrolyse der Silbersole die Abscheidung des Silbers an der Kathode stattfindet, während doch die kolloiden Teilchen zur Anode

wandern, kann man sich folgendes Bild machen. Es wurde angenommen (S. 302), daß das Verhältnis der Beweglichkeiten des »Kolloidions« und des »Gegenions« $(H') = \frac{30}{350}$ ist. Sind demnach in einer gegebenen Zeit 1000 H' -Ionen an der Kathode entladen, so müssen gleichzeitig $\frac{350}{380} \cdot 1000 = 921$ H' -Ionen zur Kathode zugewandert sein, während zu gleicher Zeit 79 negativ geladene »Kolloidionen« von der Kathode abgewandert sein müssen. Da jedoch die Kolloidionen recht große Volume haben und daher bei ihrer Wanderung große Reibungswiderstände überwinden müssen, so werden sie während des Transports in ihrer Bewegung gehemmt. Infolgedessen kann an der Kathode ein Überschuß an »Gegenionen« entstehen. Zum Ausgleich der Ladung wird ein Teil der kolloiden Silberteilchen entladen werden, welche sich in elektrisch neutraler, d. h. metallischer Form an der Kathode abscheiden.

Wir könnten uns auch vorstellen, daß die negativen Ionen, welche die kolloiden Teilchen umgeben (z. B. OH' -Ionen), im elektrischen Felde den schweren Kolloidteilchen voraneilen, wodurch letztere ihre Ladung verlieren und ausgeschieden werden. Beide Annahmen führen zu ein und demselben Resultat. Jedoch scheint uns die erste Annahme wahrscheinlicher zu sein, weil sonst das Silber in der ganzen Masse der Lösung koagulieren müßte, während in Wirklichkeit die Abscheidung nur an der Kathode stattfindet und das metallische Silber erst von dort aus in Form von Dendriten weiter wächst.

Unsere Annahme führt uns zu dem Schluß, daß die Menge des ausgeschiedenen Silbers keinesfalls einer Verminderung der Menge der ausgeschiedenen Zersetzungsprodukte des Wassers zu entsprechen braucht. Denn nach der oben dargelegten Auffassung muß der Prozeß der Koagulierung des Silbers zur gleichzeitigen Entladung beider Arten der Ionen, sowohl der positiven wie auch der negativen, führen. Der scheinbare Unterschied zwischen der durch das Gesetz von Faraday geforderten und der tatsächlich entwickelten Wasserstoffmenge würde, im Lichte dieser Auffassungen, anderen, zum Teil noch nicht bekannten, sekundären Prozessen, welche die Elektrolyse des Wassers begleiten, zugeschrieben werden müssen.

VII. Zusammenfassung.

Möglichst reine Lösungen kolloiden Silbers wurden nach den Methoden von Gałęcki u. Kempf und von Kohlschütter bereitet und elektrolysiert. Die einzelnen Silberteilehen enthielten je $48 \cdot 10^6$ bis $170 \cdot 10^6$ Silberatome. Die Zahl der elektrischen Ladungen an jedem Einzelteilchen wurde aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen berechnet. Sie ist kleiner als die Zahl der in einem Silberteilehen enthaltenen Silberatome und beträgt 0,53 bis 0,97 derjenigen Zahl der Silberatome, welche in einem kolloiden Silberteilehen enthalten sind.

Bei der Elektrolyse der Silbersole haben wir bestätigt, daß die Silberteilehen zur Anode wandern. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß während der Elektrolyse an der Kathode metallisches Silber in Form von Dendriten abgeschieden wird. Als der Hauptprozeß bei der Elektrolyse der Silbersole wurde die elektrolytische Zersetzung des Wassers erkannt. Die Abscheidung metallischen Silbers an der Kathode kann als Folge der Hemmung der Kolloidteilchen in ihrer Bewegung zur Anode erklärt werden.

Warszawa, Physikalisch-chemisches Institut der Józef Piłsudski Universität.

Literatur.

- 1) A. Coehn, Z. Elektroch., **4**, 63 (1897).
 - 2) Wo. Pauli, Die Naturwissenschaften, **20**, 551 (1932).
 - 3) J. Voigt und J. Heumann, Z. anorg. Chem., **173**, 27 (1928).
 - 4) A. Gałęcki u. R. Kempf, Roczniki Chemii, **8**, 40 (1928).
 - 5) V. Kohlschütter, Z. Elektroch., **14**, 49 (1908).
 - 6) J. N. Kolthoff, Konduktometrische Titration.
 - 7) R. Wintgen u. M. Biltz, Z. physik. Chem., **107**, 403 (1924).
 - 8) Wo. Pauli u. Valko, Elektrochemie der Kolloide, S. 201.
 - 9) Burton, Phil. Mag., (6) **11**, 425 (1906).
-

Wstępne pomiary ciepła wytwarzanego przez wewnętrzne odkształcenia bloku ołowianego, zachodzące pod wpływem własnego ciężaru. — Preliminary Measurements of the Heat Produced by the Internal Deformation of a Block of Lead Influenced by its Own Weight.

Note

de MM. *W. ŚWIĘTOSŁAWSKI* m. t., *L. KEFFLER* et *J. SALCEWICZ*

présentée le 6 Décembre 1937.

Two years ago we published (1) the principles of a new method for measuring the small heat effects produced by some physico-chemical processes of long duration. A few months later, the same method was applied for the investigation of the thermal processes accompanying the deformation of a lead block, suspended in a calorimetric thermostat kept at a constant temperature.

The phenomena observed are directly connected with the investigation which one of us (2) carried out in collaboration with J. Czochralski and other co-workers on the heat effects produced by the recrystallisation of aluminum alloys.

Experimental Procedure

According to the principles of the method (1) a lead block (of a mass of 18.4 kg) was suspended in an atmosphere of dry nitrogen inside the calorimetric vessel (fig. 1) by means of steel wires attached at three points on the upper surface. The calorimeter itself was placed in a brass thermostat (3) (of a 170 liters capacity) filled with water.

The water was stirred thoroughly by means of a jet of air saturated with water vapour and having the same temperature as the bath. The lower part of the thermostat, which was placed

on a concrete table, had an empty space reserved for the galvanometer and for the thermocouple commutator. The thermostat was carefully wrapped up in felt so as to ensure thermal insulation. The room temperature was kept constant within $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Under these conditions the fluctuations of the temperature of the bath did not exceed $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$. They were controlled by means of a Beckmann thermometer. In order to increase substantially the precision of the temperature readings, Keffler's (4) type of microtelescope was used and the thermometer was tapped electrically before each reading.

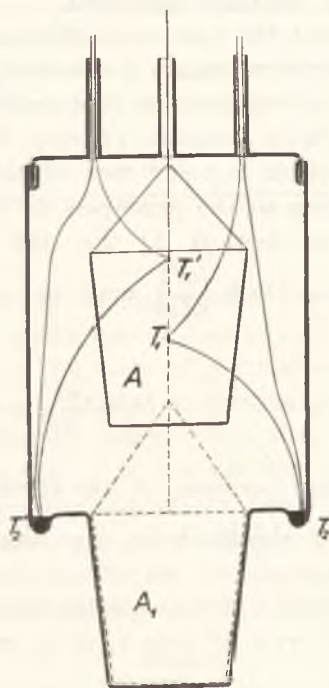


Fig. 1.

The temperature difference between the block and the bath was measured by means of a series of copper-constant thermocouples. One junction of each of the thermocouples was placed either well inside or near the outer surface of the block, the others was lodged in special hollows in the internal thermo-static vessel, as is shown in fig. 1. The connections between the

various thermocouples or between each of them and the galvanometer were made by means of a commutator.

The measurements were usually started by lowering the block down to the bottom of the thermostat in order to equalize the temperature of the block with that of the bath. The block was afterwards lifted and at the same time the bath temperature was changed by $\pm 0.1^\circ\text{C}$ or even less. From this moment it was kept constant to within $\pm 0.0001^\circ\text{C}$, the deflections of the galvanometer being recorded every half hour, by means of various thermocouples. In this way the process of cooling or heating of the suspended block was carefully controlled.

Let us suppose that the heat processes in the block cause an increase of its temperature, within a constant rate a degrees per hour, provided that the temperature of the surroundings is always equal to that of the block (adiabatic process). When, however, the temperature of the block is t and that of the surrounding medium t_0 , then according to the principles of the Świętosławski and Salcewicz method (1) the rate of change of the temperature inside the block $\left(\frac{dt}{dx}\right)$ may be represented by the following equation:

$$\frac{dt}{dx} = B(t - t_0) + a = B \left[t - \left(t_0 + \frac{a}{B} \right) \right] = B(t - t_A) \dots \quad (1)$$

where B is the cooling constant of the block, and $t_A = t_0 + \frac{a}{B}$ is the temperature of the block in the state of thermal equilibrium.

By integrating equation (1) between the limits of temperature t' and t'' during the interval of time τ_1 to τ_2 one gets:

$$\ln \frac{t_A - t'}{t_A - t''} = B(\tau_2 - \tau_1) \dots \quad (2)$$

The values for $\tau_2 - \tau_1 = \tau_3 - \tau_2$ as well as for t' , t'' and t''' are determined experimentally. They permit the calculation of the numerical data for t_A , B and a . These coefficients may also be determined by a graphical method, proposed by M. Łażniewski (not published yet).

For this purpose it is necessary to draw the tangents at the different points of the curve (fig. 2) and to calculate

$$\operatorname{tg} \alpha = B(t - t_0) + a \dots \quad (3)$$

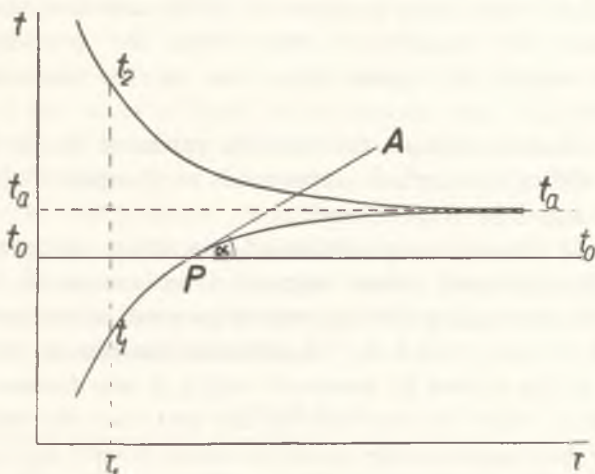


Fig. 2

Figure 2 represents the diagram for the change of temperature of the block when preliminarily heated to t_2 (or cooled to t_1) and left to tend towards the state of thermal equilibrium.

After the state of thermal equilibrium has been reached, and it is then found that the temperature of the block t_A and that of thermostat t_0 are equal, it is obvious that there are no processes occurring which produce or absorb heat. If however $t_A > t_0$, it means that there are some exothermal processes in the block. In the state of thermal equilibrium, the amount of heat produced is equal to that radiated by the block.

Results

It has already been mentioned that the investigations were carried out by means of a lead block weighing 18.4 kg, and having a heat equivalent of 561.2 cal/degree. The block was suspended inside the thermostat by means of a wire fastened to three hooks screwed into the upper surface of the block.

The preliminary experiment lasted 12 hours. During this interval the temperature of the block was recorded every 15 minutes. It changed from -0.0888 to $+0.030^\circ$ C as compared with the thermostatic temperature t_0 .

This experiment showed that under adiabatic conditions the temperature of the block rose spontaneously at a rate of $0.01155^\circ/\text{hour}$. It was found by calculations that the cooling constant B of that block is equal to 0.330 and that the system would reach the equilibrium state when the temperature of the block would be higher than that of the thermostat by $t_A = 0.0350^\circ \text{C}$.

Under these conditions the heat Q_r produced in the block is equal to 6.482 cal/hour , which corresponds to $Q_x = 352 \cdot 10^{-6} \text{ cal/hour}$, when calculated for 1 g of lead.

The most probable explanation of this effect is that the block is gradually deformed when suspended by means of the wire. It is worth mentioning that it was suspended immediately after being cast. It was found to be deformed mainly in the neighbourhood of the screws by means of which it was fastened. These deformations could be observed by the fact that the glass tubes containing the thermocouple junctions were broken and could not be removed from the block. Repeated measurements with the same block gave much smaller effects; this can be seen from the results obtained on the fourth and on the fifth day after the suspension of the block (see table I).

The columns in the tables are: D —number of days from the time when the block was suspended; H —duration of the experiment in hours; Δt_0 —difference between the temperature of the block and that of the thermostat at the beginning of the experiment; Δt_r the same difference at the end of the experiment; t_A —the temperature calculated for the block when in a state of thermal equilibrium; B —the cooling constant of the block; a —the rate of spontaneous heating of the block in degrees per hour (in an adiabatic process); Q_{Pb} —the total heat effect of the process in the block in cal. per hour and 1 g .

TABLE I

Nr.	D	H	Δt_0	Δt_r	t_A	B	a	Q_{Pb}	Q_x
							10^{-3}		10^{-4}
1	4	15.5	-0.088	+0.003	0.0042	0.298	1.30	0.730	0.40
2	5	13	+0.091	+0.009	0.0044	0.234	1.29	0.724	0.39

On the eighth day following the suspension, the block was lowered to the bottom of the internal thermostatic vessel. Three days later it was re-suspended as before, and then series of measurements were carried out without changing the position of the block.

If the heat effects are really caused by the internal deformation of the mass of lead, it is obvious that the lowering of the block should interrupt such deformation, or even cause different mechanical changes and that after re-suspending the block the processes of deformation should proceed in the same direction as formerly. As a matter of fact, the data of table II show that the heat effects measured on the twelfth day following the re-suspension of the block is even larger than that at the beginning as for the experiments numbered 1 and 2.

TABLE II

Nr.	<i>D</i>	<i>H</i>	Δt_0	Δt_r	t_A	<i>B</i>	<i>a</i>	Q_{Pb}	Q_x
							10^{-3}		10^{-4}
3	12	17	-0.091	+0.002	0.0049	0.287	1.41	0.791	0.43
4	18	14.5	+0.125	+0.005	0.0023	0.337	0.78	0.438	0.24
5	19	7.5	-0.009	+0.000	0.0024	0.300	0.71	0.398	0.22
6	24	14.5	-0.094	+0.001	0.0021	0.307	0.65	0.365	0.20
7	25	11	+0.042	+0.003	0.0021	0.307	0.65	0.365	0.20

The effects observed decrease with time and towards the end of the experiment, their magnitude reached only half of the initial value (table II). Hence it may be concluded that the principal processes causing the heat effects in the suspended block consist of the deformation of the block by its own weight. They are, therefore, transient processes, gradually vanishing with time.

In order to estimate the degree of accuracy of our measurements and to check the results obtained, a number of control experiment were carried out where the block was heated by means of definite quantities of radium preparations placed in its center. These radium preparations were introduced, by means of a special device, just before the measurements were started. One of them (*A*) contained about 4.47 mg of *Ra*, the other (*B*) approximately 17.8 mg.

The results of the experiments with *Ra* which were alternated with those without it are given in table III.

TABLE III

Nr.	<i>D</i>	<i>H</i>	Δt_0	Δt_r	t_A	<i>B</i>	<i>a</i>	Q_{Pb}	Q_z	
							10^{-3}		10^{-4}	
8	11	15	-0.094	+0.008	0.0084	0.300	2.52	1.414	0.77	Radium prep. A
9	14	17	-0.090	+0.006	0.0067	0.320	2.15	1.206	0.66	" " "
10	17	11.5	+0.034	+0.008	0.0060	0.313	1.88	1.055	0.57	" " "
11	21	14	-0.082	+0.016	0.0196	0.260	5.10	2.863	1.56	Radium prep. B
12	22	13	+0.082	+0.020	0.0178	0.310	5.51	3.092	1.68	" " "
13	23	11	-0.091	+0.013	0.0186	0.288	5.34	2.996	1.63	" " "

Since the origin and the history of our radium preparations is unknown, the total amount of heat evolved cannot be calculated precisely. It can only be stated that, within the experimental error which is estimated as $\pm 5\%$, the heat effects inside the lead block were increased by that from the radium preparation. Table IV allows a comparison of the effects Q_{Pb} from the measurements No: 3, 4, 6 and 7.

TABLE IV

Measurements	Q_{Pb}^*	Q_{Pb}	Q_{Ra}	Q_{gRa}
8 and 3	1.414	0.791	0.623	139.3
10 and 4	1.055	0.438	0.617	138.0
12 and 6	3.022	0.365	2.737	153.7
13 and 7	2.996	0.365	2.631	147.8
Average 144.7 cal/g per hour				

This average value differs only slightly from the data obtained with fairly old radium preparations, containing rather large quantities of polonium. I. Złotowski (5) has found that with a large lead ball of 14 cm diameter, the total heat effect of the *Ra* radiation, after subtracting the sum of the heat effects corresponding to polonium and radium *E*, was equal to 139.6 cal/g per hour.

The present paper forms a part of our investigations upon the method of measuring small heat effects produced by long lasting phisco-chemical or nuclear processes, such as the transformations of radioactive elements. This study may have some importance in radiology. It should be particularly emphasised that when metallic blocks — especially lead blocks — are used for absorbing the radiation (mostly γ -radiation), care should be taken as to the method of their suspension.

There follows from our observations that the block should be placed upon independent steel plates and that these and not the block itself — should be supported by wires.

The facts described in the present paper are in agreement with the observations of previous authors about the behaviour of metallic blocks such as those used in radiology.

To ascribe the heat effects observed in such blocks to small quantities of radioactive elements, possibly hidden inside their mass, does not account for the comparatively large amounts of heat evolved.

Our experiments seem indeed to prove that the effects observed are caused by an internal deformation of the lead. Hence, it is necessary to control separately, in each case, whether the block itself does not evolve small quantities of heat.

Summary

1) The method of Świątosławski and Salcewicz for measuring very small heat effects, produced in long lasting processes was applied to the qualitative as well as to the quantitative investigation of the thermal phenomena taking place inside a solid block of lead suspended from wires attached by means of screws to its upper surface.

2) It was found that over a long period of time the block produced small heat effects, probably caused by some internal deformation under the action of its own weight. Such a deformation was proved directly as the result of the change in the shape of the cavities containing the thermocouples.

3) The heat effect decreases with time changing from $0.40 \cdot 10^{-4}$ on the first day to $0.20 \cdot 10^{-4}$ cal/g per hour on the twenty first day.

4) The heat effects due to the internal deformation of lead may influence markedly the results of calorimetric measurements in radiology. When, therefore, large metallic blocks are used, it is necessary to control whether they do not by themselves evolve any heat.

For this reason the metallic mass should be placed on a steel base and not be suspended directly by means of the upper surface.

References

- 1) W. Świętosławski and J. Salcewicz, *Roczniki Chem.* **14**, 621 (1934).
 - 2) W. Świętosławski and J. Czochralski, *Wiadomości Inst. Met.* **3**, 59 (1936).
 - 3) W. Świętosławski, *Roczniki Chem.* **24**, 185 (1934); *Bull. Intern. Acad. Polonaise, A*, 64 (1934), with E. Bartoszewicz.
 - 4) L. Keffler, *J. Phys. Chem.* **34**, 1006 (1930).
 - 5) I. Złotowski, *C. R.* **199**, 284 (1934).
-

Dalsze studia nad otrzymywaniem i przemianami połączeń typu 2-arylo-4-aryloaminochinolin. — Weitere Studien über die Darstellung und Umwandlungen der 2-Arylo-4-arylaminochinoline.

Note

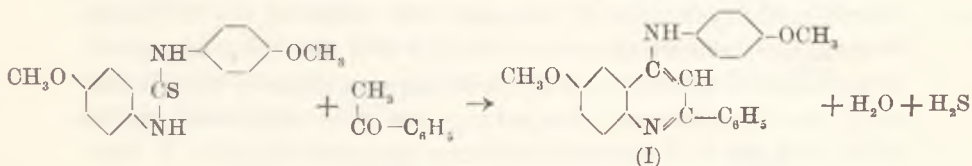
de MM. K. DZIEWOŃSKI m. t., W. GUMUŁKA et J. MOSZEW,

présentée le 4 Octobre 1937.

In der vorliegenden Abhandlung werden einige weitere Versuche über die Anwendung unserer zur Darstellung der Verbindungen vom 2-Aryl-4-arylamino-chinolin-typus dienenden Methode ¹⁾ sowie Untersuchungen über deren Umwandlungen beschrieben.

Es wurden zuerst folgende Reaktionen von Alkoxydiaryl-thioharnstoff mit Verbindungen von Acetophenontypus studiert und dabei als Hauptprodukte drei neue, ätherartige Derivate des 2-Phenyl-4-anilinchinolins erhalten:

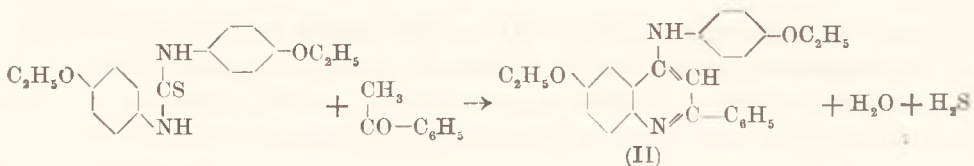
1) Kondensation vom p,p'-Dianisyl-thioharnstoff mit Acetophenon (bei 180—220°):



Reaktionsprodukt: das 2-Phenyl-4-anisidin-6-methoxychinolin (I, farblose Täfelchen, F. 204,5°).

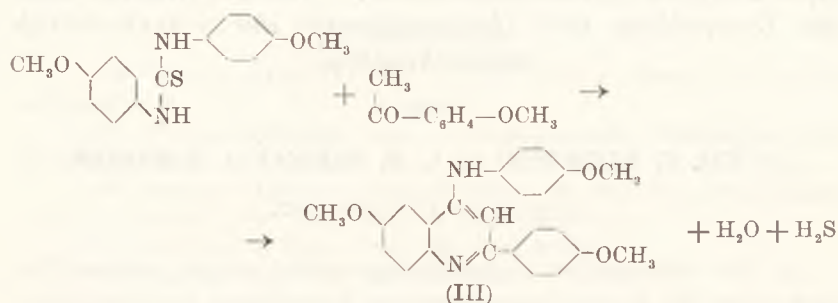
2) Kondensation vom p,p'-Diphenethyl-thioharnstoff mit Acetophenon (bei 180—220°):

¹⁾ Dieses Bulletin, 1932—1936.



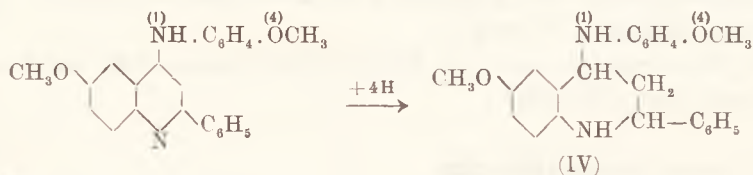
Reaktionsprodukt: 2-Phenyl-4-(p-phenetididyl)-6-methoxychinolin (II, farblose Säulen, F. 154·5—155°).

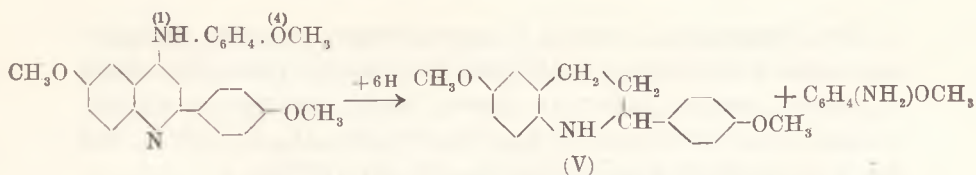
3) Kondensation vom p,p'-Dianisyl-thioharnstoff mit p-Methoxy-acetophenon:



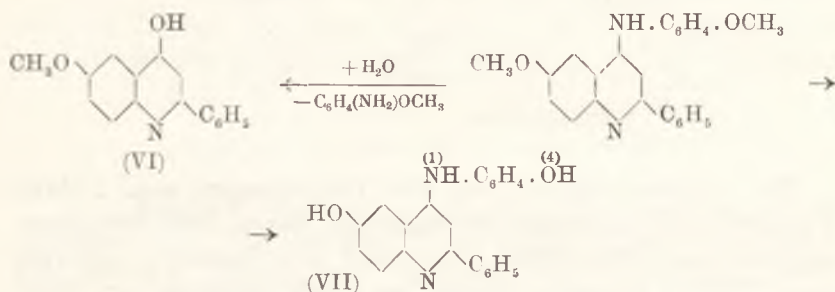
Reaktionsprodukt: 2-(p-Anisyl)-4-(p-anisididyl)-6-methoxychinolin (III, farblose Säulen, F. 164°).

Die so erhaltenen Verbindungen stellen starke und aktive einsäurige Basen von sekundär-tertiärem Charakter dar. Sie liefern fein kristallisierende Salze, Pikrate, Nitroso- und Acetyl-derivate sowie Additionsprodukte wie z. B. mit Jodmethyl sowie Äthylenbromid. Bei der Einwirkung von Natrium in Amylalkohollösung werden sie an ihrem Pyridinring hydriert. Das 2-Phenyl-4-anisididyl-6-methoxychinolin (I) wandelt sich dabei in das 2-Phenyl-4-anisididyl-6-methoxy-tetrahydrochinolin (IV) um, bei 2-(p-Anisyl)-4-(p-anisididyl)-6-methoxychinolin tritt dagegen zugleich mit Hydrierung des Pyridinringes Abspaltung des p-Anisididylrestes und es bildet sich das 2-(p-Anisyl)-6-methoxy-tetrahydrochinolin (V, farblose Prismen, F. 106·5—107·5°).

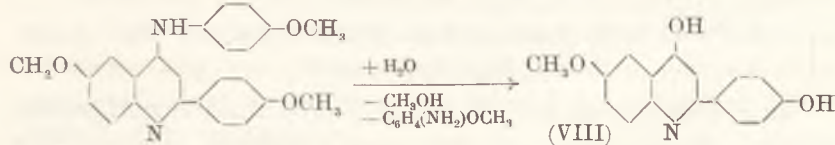




Durch Erhitzen mit Kalilauge oder mit Jodwasserstoff (in Eisessiglösung) gehen die obgenannten Basen unter Verseifung ihrer Arylaminreste oder ihrer Alkoxygruppen in entsprechende freie Hydroxylderivate der 2-Aryl-chinoline oder der 2-Aryl-4-arylaminochinoline über. So wandelt sich das 2-Phenyl-4-anisidin-6-methoxychinolin beim Schmelzen mit wässriger Kalilauge (bei 260°) unter Umsetzung ihres p-Anisidinrestes durch die Hydroxylgruppe in das 2-Phenyl-4-oxy-6-methoxychinolin (VI, farblose Nadeln, F. 293°)¹⁾ um. Mit alkoholischer Kalilauge dagegen auf etwa 200° unter Druck erhitzt, geht es infolge der Verseifung seiner beiden Methoxygruppen in das 2-Phenyl-4-(p-aminophenol)-6-oxychinolin (VII, grüne Nadeln, F. 217° u. Zers.) über.



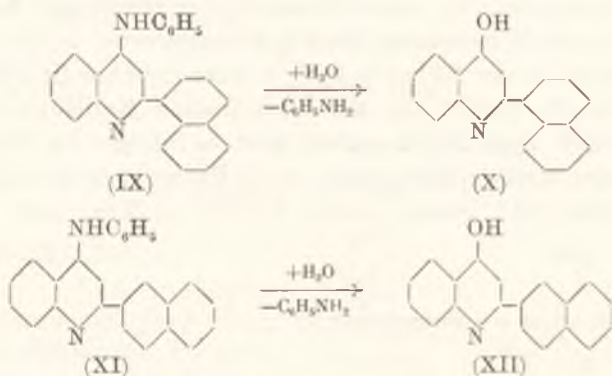
Das 2-(p-Anisyl)-4-(p-anisidin)-6-methoxychinolin (III) wird am besten durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung verseift und liefert dabei unter Abspaltung des p-Anisidinrestes das 2-(p-Oxyphenyl)-4-oxy-6-methoxychinolin (VIII, gelbgrüne Blättchen, F. 347°).



¹⁾ R. Seka und W. Fuchs (Mon. f. Ch. **57**, 52 (1931)) geben für diese Verbindung, welche sie ausgehend von der 2-Phenyl-4-oxy-6-methoxychinolin-3-carbonsäure erhalten haben, den Schmelzpunkt 287° an.

Den Gegenstand unserer Untersuchungen bildeten weiterhin zwei isomere Verbindungen, Derivate der 2-Naphthylchinoline, deren Synthesen bereits früher an dieser Stelle beschrieben wurden, nämlich das 2-(α -Naphthyl)-4-anilin-chinolin (IX, F. 219⁰)¹) und das 2-(β -Naphthyl)-4-anilin-chinolin (XI, F. 176⁰)²).

Diese beiden Basen spalten beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 200° unter Druck ihre Anilinreste, indem sie in entsprechende Derivate des 4-Oxychinolins, dh. das 2-(α -Naphthyl)-4-oxychinolin (X, Nadeln, F. 281⁰) und das 2-(β -Naphthyl)-4-oxychinolin (XII, Täfelchen, F. 291⁰) übergehen.



Sie reagieren ähnlich wie alle Verbindungen vom 2-Aryl-4-arylamino-chinolintypus mit salpetriger Säure, dem Essigsäureanhydrid und Alkyljodiden (Jodmethyl bzw. Jodäthyl), und zwar unter Bildung charakteristischer, gut kristallisierender, am Stickstoffatom ihrer Anilinreste substituierter Alkylderivate.

Versuchsteil.

I. Kondensation von Acetophenon mit p,p'-Dianisylthioharnstoff.

(Mitarbeiter: L. Bernaciński).

2-Phenyl-4-(p-anisidin)-6-methoxychinolin

C₂₃H₂₀O₂N₂ (Formel I)

40 g Acetophenon und 48 g p,p'-Dianisylthioharnstoff werden zuerst 3 Stunden lang auf 180° dann 2 Stunden lang auf 220° erwärmt. Die Reaktion erfolgt unter Schwefelwasserstoff- und

¹) Dieses Bulletin, 1933, S. 187. — ²) a. a. O. S. 191.

Wasserabscheidung. Die flüchtigen Zersetzungsprodukte (das p-Anisidin) sowie das teilweise unverändert gebliebene Acetophenon werden aus der Schmelze zu Ende der Reaktion unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit Benzol übergossen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber, kristallinischer Niederschlag ab. Man kristallisiert diesen aus Alkohol um. Die so erhaltene Substanz stellt farblose Tafeln, F. 204·5° dar. Sie zeichnet sich durch eine ziemlich leichte Löslichkeit in Alkohol, eine sehr leichte in Benzol, Eisessig und meisten organischen Mitteln aus. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Mit Säuren bildet sie gelbe, in Wasser schwer lösliche Salze.

Analyse: 0·1230 g Subst., 0·3502 g CO₂, 0·0642 g H₂O. — 0·0272 g Subst., 1·88 ccm N (17°, 749 mm).

C₂₃H₂₀O₂N₂. — Ber. C 77·49, H 5·66, N 7·87. — Gef. C 77·65, H 5·84, N 7·99.

Das Chlorhydrat, C₂₃H₂₀O₂N₂·HCl, entsteht beim Erwärmen der Lösung von Base in Eisessig mit verd. Salzsäure. Es kristallisiert aus Alkohol in gelben Täfelchen, F. 294° (u. Zers.).

Analyse: 0·1287 g Subst., 0·0472 g AgCl.

C₂₃H₂₁O₂N₂Cl. — Ber. Cl 9·27. — Gef. Cl 9·07.

Das Pikrat, C₂₃H₂₀O₂N₂·C₆H₂(NO₂)₃OH, bildet sich durch Erwärmen von 1·2 g der Base (I) und 0·76 g Pikrinsäure in Alkohol. Der nach Erkalten der Reaktionslösung ausgeschiedene Niederschlag stellt nach Umkristallisieren aus Alkohol gelbe Täfelchen, F. 224° (u. Zers.) dar.

Analyse: 0·0340 g Subst., 3·52 ccm N (14°, 740 mm).

C₂₉H₂₃O₅N₅. — Ber. N 11·97. — Gef. N 11·99.

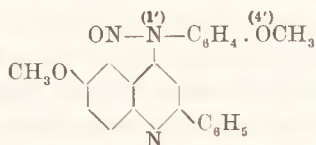
Verbindung mit Äthylenbromid, C₂₃H₂₀O₂N₂·C₂H₄Br₂. Man erwärmt das Gemisch von 5 g Base (I) und 30 g Äthylenbromid 5 Stunden lang zum Sieden. Das nach Erkalten ausgeschiedene Additionsprodukt kristallisiert aus Alkohol in grüngelben Blättchen, F. 270° (u. Zers.).

Analyse: 0·1077 g Subst., 0·0742 g AgBr.

C₂₅H₂₄O₂N₂Br₂. — Ber. Br 29·38. — Gef. Br 29·26.

Derivate.

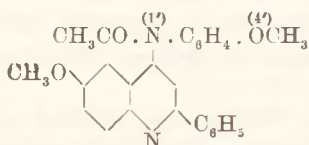
2-Phenyl-4-(nitroso-p-anisidin)-6-methoxychinolin



2 g Base (I) werden in 20 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte mit 0.85 g Natriumnitrit versetzt. Nach Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Man kristallisiert ihn aus Alkohol um. Gelbe Blättchen, F. 218° (u. Zers.).

Analyse: 0.0334 g Sbst., 3.12 ccm N (23°, 756 mm).
 $C_{23}H_{19}O_3N_3$. — Ber. N 10.91. — Gef. N 10.84.

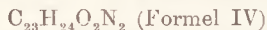
2-Phenyl-4-(p-acetylanisidin)-6-methoxychinolin



Die Lösung von 4 g Base (I) in 20 ccm Essigsäureanhydrid wird 6 Stunden lang zum Sieden erwärmt und hernach mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene, ölige Reaktionsprodukt erstarrt nach einiger Zeit. Man kristallisiert es aus Alkohol um. Farblose Blättchen, F. 163°.

Analyse: 0.0436 g Sbst., 2.65 ccm N (23°, 756 mm).
 $C_{25}H_{22}O_3N_2$. — Ber. N 7.04. — Gef. N 6.97.

2-Phenyl-4-(p-anisidin)-6-methoxy-tetrahydrochinolin



Die siedende Lösung von 5 g Base (I) in 150 ccm Amylalkohol wird mit 10 g metall. Natrium versetzt und 4 Stunden lang zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlen verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, säuert es mit Salzsäure an, trennt die alkoholische Schichte von der wäßrigen ab und filtriert den aus dieser nach einiger Zeit abgeschiedenen Niederschlag ab. Das so erhaltene Chlorhydrat des Hydrierungsproduktes kristallisiert aus Alkohol.

Durch Einwirkung von verd. Sodalösung geht es in die freie Base über. Diese stellt nach Umkristallisieren aus Alkohol farblose Täfelchen, F. 160°, dar.

Analyse: 0·0374 g Stbst., 2·52 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{23}H_{24}O_2N_2$. — Ber. N 7·78. — Gef. N 7·70.

2-Phenyl-4-(p-aminophenol)-6-oxychinolin

$C_{21}H_{16}O_2N_2$ (Formel VII)

5 g Base (I) werden mit 20 g Kaliumhydroxyd und 40 ccm Alkohol 3 Stunden lang auf 200° unter Druck erhitzt. Nach Ansäuern des Reaktionsgemisches mit verd. Salzsäure scheidet sich das Chlorhydrat des Verseifungsproduktes aus. Dieses wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und durch Einwirkung von Sodalösung in die freie Base umgewandelt. Die so erhaltene Substanz wird aus verd. Alkohol umkristallisiert. Sie zeichnet sich durch eine leichte Löslichkeit in Alkalien aus und stellt grünlichgelbe Nadeln, F. 217°, dar.

Wir stellten fest, daß die eben beschriebene Verbindung sich auch durch längeres Erwärmen der obgenannten Ausgangsbasis (I) mit Jodwasserstoff (sp. Gew. 1·6) in siedender Eisessiglösung erhalten läßt.

Analyse: 0·0326 g Stbst., 2·47 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{21}H_{16}O_2N_2$. — Ber. N 8·54. — Gef. N 8·65.

2-Phenyl-4-oxy-6-methoxychinolin

$C_{16}H_{13}O_2N$ (Formel VI)

In die geschmolzene Masse von 40 g Kaliumhydroxyd werden bei 240° 10 g Base (I) eingebracht und die Schmelze noch auf 260° eine halbe Stunde lang erhitzt. Man löst diese nach Erkalten in Wasser und neutralisiert die Lösung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus verd. Alkohol umkristallisiert. Gelbe, goldglänzende, flache Nadeln bzw. linsenförmige Blättchen, F. 163° u. Zers. Die so erhaltene Substanz stellt die 2 Moleküle Kristallwasser enthaltende 2-Phenyl-4-oxy-6-methoxychinolin dar.

Analyse: 0·0245 g Stbst., 0·0600 g CO_2 , 0·0128 g H_2O . — 0·0392 g Stbst., 1·78 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{16}H_{17}O_4N$. — Ber. C 66·87, H 5·97, N 4·88. — Gef. C 66·79, H 5·85, N 5·16.

Beim Trocknen über 110° bzw. durch kurzes Erhitzen auf ihre Schmelztemperatur (163°) wandelt sie sich in die wasserfreie Base um. Farblose Nadeln (aus Alkohol) bzw. Täfelchen (aus Nitrobenzol)¹⁾, F. 293° .

Analyse: 0.0230 g Sbst., 0.0646 g CO_2 , 0.0104 g H_2O . — 0.0448 g Sbst., 2.21 ccm N (19° , 740 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. — Ber. C 76.46, H 5.22, N 5.58. — Gef. C 76.60, H 5.06, N 5.62.

II. Kondensation von Acetophenon mit p,p'-Diphenethylthioharnstoff.

(Mitarbeiter: J. Bolesławicz).

2-Phenyl-4-(p-phenetid)-6-äthoxychinolin

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ (Formel II)

Das Gemisch von 20 g Acetophenon und 45 g p,p'-Diphenethylthioharnstoff wird zuerst 3 Stunden lang auf 130 — 140° , dann 2 Stunden lang auf 180° und schließlich 5 Stunden lang auf 270° erwärmt. Die dunkelbraune Reaktionsmasse wird hierauf in Alkohol gelöst. Aus der so erhaltenen Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein kristallinischer Niederschlag ab. Man kristallisiert ihn aus Alkohol um. Farblose Säulen, F. 155 — 156° . Ausbeute 27—28 g.

Analyse: 0.0231 g Sbst., 0.0663 g CO_2 , 0.0127 g H_2O . — 0.0257 g Sbst., 1.57 ccm N (19° , 741 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. — Ber. C 78.08, H 6.30, N 7.29. — Gef. C 78.28, H 6.15, N 6.96.

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, entsteht beim Versetzen der Lösung der Base (II) in Eisessig mit der berechneten Menge konz. Salzsäure. Gelbe, lange Nadeln, F. 285.5° (u. Zers.).

Analyse: 0.1586 g Sbst., 0.0557 g AgCl .

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. — Ber. Cl 8.43. — Gef. Cl 8.69.

Das Pikrat, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, wird durch Vermischen von heißgesättigten Lösungen von 1 g Base (II) und 0.6 g Pikrinsäure in Alkohol erhalten. Zitronengelbe Nadeln, F. 227.5° .

Analyse: 0.0284 g Sbst., 2.94 ccm N (23° , 741 mm).

$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_9\text{N}_5$. — Ber. N 11.42. — Gef. N 11.64.

¹⁾ Die Verbindung ist wohl mit der von R. Seka und W. Fuchs (a. a. O.) beschriebenen Base (F. 287) identisch.

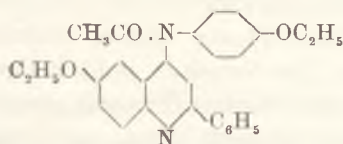
Das Jodmethylat, $C_{25}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3J$. Man erwärmt 4 g Base (II), 2 g Methyljodid und 5 ccm Methylalkohol 4 Stunden lang unter Druck auf 120° . Gelbe Säulen, F. $267-268^\circ$ u. Zers.

Analyse: 0.1966 g Subst., 0.0886 g AgJ.

$C_{26}H_{25}O_2N_2J$. — Ber. J 24.12. — Gef. J 24.36.

Derivate.

2-Phenyl-4-(p-äthoxyphenyl)-6-äthoxychinolin

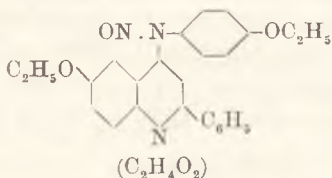


Die Lösung von 3 g Base (II) in 25 ccm Essigsäureanhydrid wird etwa 4 Stunden lang zum Sieden erwärmt. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung scheidet sich das Acetylierungsprodukt aus. Man wäscht es mit Wasser und kristallisiert aus Alkohol um. Farblose Säulen, F. $134.5-135.5^\circ$.

Analyse: 0.0104 g Subst., 0.6 ccm N (28° , 743 mm).

$C_{27}H_{26}O_3N_2$. — Ber. N 6.57. — Gef. N 6.40.

2-Phenyl-4-(p-nitrosophenyl)-6-äthoxychinolin (Acetat)



Man versetzt die Lösung von 2 g Base (II) in Eisessig mit 0.4 g Natriumnitrit. Der abgeschiedene, gelbe, kristallinische Niederschlag wird mit Alkohol durchgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Bräunlich rote Säulen, F. $143-144^\circ$ u. Zers.

Analyse: 0.0230 g Subst., 1.78 ccm N (21° , 737 mm).

$C_{27}H_{27}O_5N_3$. — Ber. N 8.88. — Gef. N 8.71.

III. Kondensation von p-Methoxyacetophenon mit p,p'-Dianisylthioharnstoff.

(Mitarbeiter: S. Sulko).

2-(p-Anisyl)-4-(p-anisidin)-6-methoxychinolin

$C_{24}H_{22}O_3N_2$ (Formel III)

Man erhitzt das Gemisch von 30 g p-Methoxyacetophenon mit 60 g p,p'-Dianisylthioharnstoff, und zwar zuerst eine Stunde lang auf 180° dann 4 Stunden lang auf 230° und schließlich 1 Stunde lang auf 240°. Die erkaltete Reaktionsmasse wird dann mit einer kleinen Menge Benzol bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen und das rückständige Produkt aus Benzol mehrmals umkristallisiert. Ausbeute 30—31 g. Die Substanz stellt hellgelbe Säulen, F. 164° dar. Sie löst sich sehr leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol, auch in kalter konz. Schwefelsäure, und zwar mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Ihre Salze sind gelb und in Wasser schwer löslich.

Analyse: 0·0361 g Sbst., 0·0982 g CO_2 , 0·0182 g H_2O . — 0·0243 g Sbst., 1·66 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{24}H_{22}O_3N_2$. — Ber. C 74·57, H 5·74, N 7·25. — Gef. C 74·18, H 5·64, N 7·60.

Das Chlorhydrat, $C_{24}H_{22}O_3N_2 \cdot HCl$, scheidet sich beim Versetzen der heißen Lösung der Base (III) mit überschüssiger konz. Salzsäure. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig), F. 274—275° u. Zers.

Analyse: 0·1118 g Sbst., 0·0380 g AgCl.

$C_{24}H_{23}O_3N_2Cl$. — Ber. Cl 8·39. — Gef. Cl 8·40.

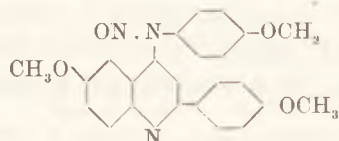
Das Pikrat, $C_{24}H_{22}O_3N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet sich aus 1 g Base (III) und 0·25 g Pikrinsäure in siedender, alkoholischer Lösung. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), F. 262° u. Zers.

Analyse: 0·0206 g Sbst., 2·18 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{30}H_{25}O_{10}N_5$. — Ber. N 11·38. — Gef. N 11·64.

Derivate.

2-(p-Anisyl)-4-(p-nitrosoanisidin)-6-methoxychinolin



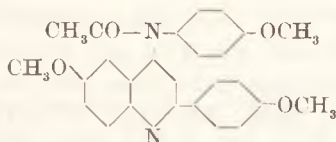
2 g Base (III) gelöst in etwa 20 ccm Eisessig werden mit 0·5 g Natriumnitrit versetzt. Das abgeschiedene gelbe Nitrosie-

564

rungsprodukt wird aus verd. Essigsäure umkristallisiert. Orange-gelbe Nadeln, F. 209—210° u. Zers.

Analyse: 0·0204 g Sbst., 1·92 ccm N (22°, 741 mm).
 $C_{24}H_{21}O_4N_3$. — Ber. N 10·12. Gef. N 10·50.

2-(p-Anisyl)-4-(p-acetylanisidin)-6-methoxychinolin



Das Gemisch von 3 g Base (III) mit 30 ccm Essigsäureanhydrid wird einige Stunden lang zum Sieden erwärmt. Das nach Verdünnung der Lösung mit Wasser ausgeschiedene Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, F. 162·5—163·5°.

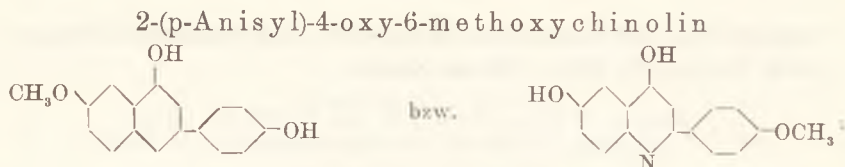
Analyse: 0·0282 g Sbst., 1·72 ccm N (21°, 747 mm).
 $C_{26}H_{24}O_4N_2$. — Ber. N 6·54. — Gef. N 6·90.

2-(p-Anisyl)-6-methoxy-tetrahydrochinolin

$C_{14}H_{19}O_2N$ (Formel V)

5 g Base (III), gelöst in 150 ccm Amylalkohol werden mit 10 g Natrium portionsweise versetzt und die Reaktionsflüssigkeit wird etwa 3 Stunden lang zum Sieden erwärmt. Man verdünnt dieselbe nach Erkalten mit Wasser, säuert sie mit verd. Salzsäure an und verdunstet die von der wäßrigen Lösung abgetrennte amyalkoholische Schichte. Das auf diese Weise kristallinisch abgeschiedene Hydrierungsprodukt stellt ein Chlorhydrat dar und bildet nach Umkristallisieren aus Eisessig gelbe Säulen, F. 234° u. Zers. Man wandelt es durch Erwärmen mit Sodalösung in die freie Base und kristallisiert diese aus Alkohol um. Farblose Prismen, F. 106·5—107·5°. Die so erhaltene Substanz löst sich sehr leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol. Ihre Lösungen zeichnen sich durch eine blaue Fluoreszenz aus.

Analyse: 0·0257 g Sbst., 0·0718 g CO_2 , 0·0158 g H_2O . — 0·0241 g Sbst.,
 1·14 ccm N (24°, 746 mm).
 $C_{17}H_{19}O_4N$. — Ber. C 75·79, H 7·11, N 5·20. — Gef. C 76·19, H 6·87, N 5·28.



Das Gemisch von 3 g Base (III), 10 ccm Jodwasserstoff (sp. Gew. 1·85) und 50 ccm Eisessig wird 7 Stunden lang zum Sieden erwärmt. Dabei scheidet sich ein orangegelbes, kristallinisches, jodhaltiges Produkt aus. Es wird mit kochender Sodalösung behandelt und die erhaltene freie Base wird aus Alkohol umkristallisiert. Linsenartige, gelbe Blättchen, F. 347°. Die Substanz löst sich leicht in Alkalien. Sie ändert ihre Farbe beim Erwärmen, und zwar wird sie bei 135° grün und bei 272° dunkelbraun.

Analyse: 0·0334 g Subst., 0·0850 g CO₂, 0·0143 g H₂O. — 0·0265 g Subst., 0·0671 g CO₂, 0·0118 g H₂O. — 0·0207 g Subst., 0·92 ccm N (22°, 747 mm).
 C₁₆H₁₃O₃N·½H₂O. — Ber. C 69·54, H 5·11, N 5·07. — Gef. C 69·40, 69·06, H 4·79, 4·98, N 4·99.

Umwandlungen der 2-Naphthyl-4-anilin-chinoline.

Derivate des 2-(α -Naphthyl)-4-anilin-chinolins¹⁾.

(Mitarbeiterin: Hilda Kragen).

Jodmethylat

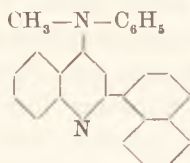


5 g Base (IX), 2·5 g Jodmethyl und 5 ccm Methylalkohol werden 4 Stunden lang unter Druck auf 120° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Täfelchen, F. 296° u. Zers.

Analyse: 0·1455 g Subst., 0·0689 g AgJ.

C₂₆H₂₁N₂J. — Ber. J 26·00. — Gef. J 25·60.

2-(α -Naphthyl)-4-methylanilin-chinolin



Man erwärmt 2·5 g Jodmethylat der Base (IX) mit 5 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol 5 Stunden lang zum Sieden. Der

¹⁾ Über die Darstellung dieser Base (farblose Blättchen, F. 219°) siehe dieses Bulletin, 1933, S. 187.

abgeschiedene Niederschlag wird hierauf abfiltriert, mit Wasser durchgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe, rhombische Täfelchen, F. 231—232°.

Analyse: 0·0239 g Subst., 0·0761 g CO₂, 0·0112 g H₂O. — 0·0246 g Subst., 1·68 ccm N (21°, 752 mm).
C₂₆H₂₀N₂. — Ber. C 86·63, H 5·60, N 7·78. — Gef. C 86·84, H 5·24, N 7·85.

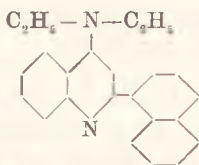
Jodäthylat



Das Gemisch von 5 g Base, 2 g Jodäthyl und 4 ccm Alkohol wird 4 Stunden lang unter Druck auf 110° erwärmt. Das Reaktionsprodukt kristallisiert aus Alkohol in gelben Säulen, F. 275—276° (u. Zers.).

Analyse: 0·1432 g Subst., 0·0672 g AgJ.
C₂₇H₂₃N₂J. — Ber. J 25·28. — Gef. J 25·37.

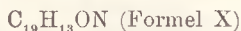
2-(α -Naphthyl)-4-äthylanilin-chinolin



Man erwärmt das Gemisch von 2·5 g Jodäthylat der Base (IX) und 75 ccm alkoholische Kalilauge 3 Stunden lang zum Sieden. Das aus der Lösung beim Erkalten abgeschiedene Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Säulen, F. 257°.

Analyse: 0·0244 g Subst., 0·0774 g CO₂, 0·0122 g H₂O. — 0·0220 g Subst., 1·49 ccm N (18°, 745 mm).
C₂₇H₂₂N₂. — Ber. C 86·59, H 5·93, N 7·49. — Gef. C 86·51, H 5·59, N 7·79.

2-(α -Naphthyl)-4-oxy-chinolin



5 g 2-(α -Naphthyl)-4-anilin-chinolin, 10 g Kaliumhydroxyd und 30 ccm Alkohol werden 4 Stunden lang unter Druck auf 200° erwärmt. Man verdünnt hernach die Reaktionsmasse mit Wasser,

filtriert das ausgeschiedene Produkt und kristallisiert es aus verd. Alkohol um. Farblose Nadeln, F. 281°.

Analyse: 0·0224 g Subst., 0·0693 g CO₂, 0·0094 g H₂O. — 0·0352 g Subst., 1·55 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₉H₁₃ON. — Ber. C 84·10, H 4·83, N 5·17. — Gef. C 84·37, H 4·69, N 5·03.

Das Pikrat, C₁₉H₁₃ON·C₆H₂(NO₂)₃OH, bildet sich beim Zusammengießen alkoholischer, heißgesättigter Lösungen von 1·25 g 2-(α -Naphthyl)-4-oxychinolin und 1·6 g Pikrinsäure. Gelbe Nadeln aus Alkohol) F. 185° u. Zers.

Analyse: 0·0309 g Subst., 2·95 ccm N (22°, 743 mm).

C₂₅H₁₆O₈N₄. — Ber. N 11·20. — Gef. N 10·80.

Derivate des 2-(β -Naphthyl)-4-anilin-chinolins (XI)¹⁾

(Mitarbeiter: M. Kozakiewicz)

Das Chlorhydrat, C₂₅H₁₈N₂·HCl, wird durch Versetzen der Lösung von 2 g Base (XI) in 20 ccm Eisessig mit 2 ccm konz. Salzsäure erhalten. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 264°.

Analyse: 0·1128 g Subst., 0·0415 g AgCl.

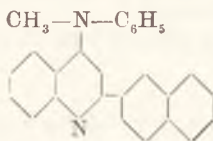
C₂₅H₁₉N₂Cl. — Ber. Cl 9·27. — Gef. Cl 9·11.

Das Jodmethylat, C₂₅H₁₈N₂·CH₃J. Man erwärmt das Gemisch von 5 g Base (XI) 3·1 g Jodmethyl und 5 ccm Methylalkohol 4 Stunden lang unter Druck auf 100°. Das ausgeschiedene Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Säulen, F. 195° u. Zers.

Analyse: 0·1137 g Subst., 0·0539 g AgJ.

C₂₆H₂₁N₂J. — Ber. J 26·00. — Gef. J 25·62.

2-(β -Naphthyl)-4-methylanilin-chinolin



Die Lösung von 2 g Jodmethylat der Base (XI) und 3 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Alkohol wird etwa 1 Stunde lang zum

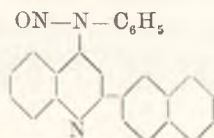
¹⁾ Die Base (farblose Blättchen, F. 176°) wurde in diesem Bulletin (1933, S. 191), beschrieben.

Sieden erhitzt. Man kristallisiert das nach Erkalten der Lösung ausgeschiedene Produkt aus Alkohol. Gelbe Blättchen, F. 222°.

Analyse: 0·0303 g Sbst., 0·0962 g CO₂, 0·0151 g H₂O. — 0·0287 g Sbst.,
1·90 ccm N (24°, 756 mm).

C₂₀H₂₀N₂. — Ber. C 86·62, H 5·59, N 7·77. — Gef. C 86·59, H 5·57, N 7·57.

2-(β-Naphthyl)-4-nitrosoanilin-chinolin

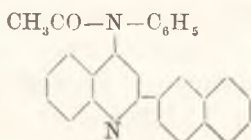


Die Lösung von 2 g Base (XI) in 20 ccm Eisessig versetzt man bei gew. Temperatur mit 0·42 g Natriumnitrit und kristallisiert das ausgeschiedene Nitrosierungsprodukt aus Alkohol um. Grünlichgelbe Täfelchen, F. 206° u. Zers.

Analyse: 0·0252 g Sbst., 2·44 ccm N (22°, 749 mm).

C₂₂H₁₇ON₃. — Ber N 11·20. — Gef. N 11·04.

2-(β-Naphthyl)-4-acetylanilin-chinolin



Man erwärmt die Lösung von 2 g Base in 20 ccm Essigsäureanhydrid zum Sieden. Das nach Erkalten und Verdünnen derselben mit Wasser ausgeschiedene Acetylierungsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Säulen, F. 163°.

Analyse: 0·02243 g Sbst., 1·42 ccm N (20°, 754 mm).

C₂₇H₂₀ON₂. — Ber. N 7·22. — Gef. N 7·32.

2-(β-Naphthyl)-4-oxychinolin

(Formel XII)

Das Gemisch von 2 g Base (XI), 10 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Alkohol wird etwa 5 Stunden lang unter Druck auf 200° erwärmt. Aus der erhaltenen Lösung scheidet sich nach Verdünnen derselben mit Wasser das Reaktionsprodukt ab. Man filtriert

es, wäscht mit Wasser durch und kristallisiert aus Alkohol um farblose Blättchen, F. 291°.

Analyse: 0·0327 g Subst., 0·1006 g CO₂, 0·0144 g H₂O. — 0·0259 g Subst.,
1·12 ccm N (22°, 749 mm).
C₁₉H₁₃ON. — Ber. C 84·10, H 4·83, N 5·17. — Gef. C 83·90, H 4·93, N 4·93.

Die Ausführung der in unserer Arbeit beschriebenen Versuche wurde dank der uns von dem Fundusz Kultury Narodowej im. J. Piłsudskiego zur Verfügung gestellten Subvention ermöglicht.

Kraków. Organisch-chemisches Institut der Universität.

Z badań nad syntezami pyrazolochinolin (III). — Synthesen in der Pyrazolochinolinreihe (III).

Note

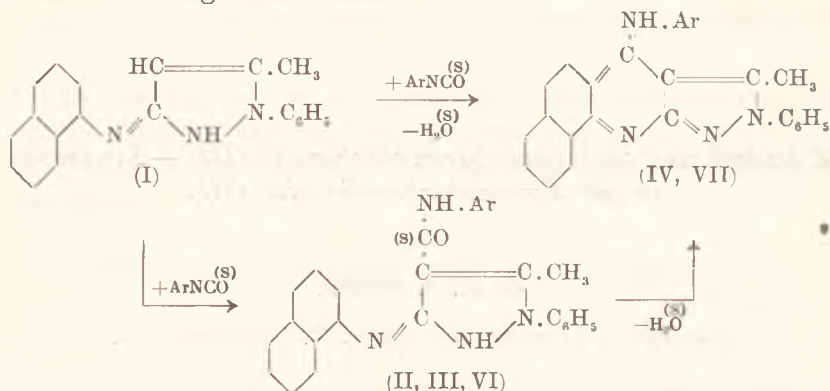
de M. A. KOCWA,

présentée le 4 Octobre 1937 par M. K. Dziewoński m. t.

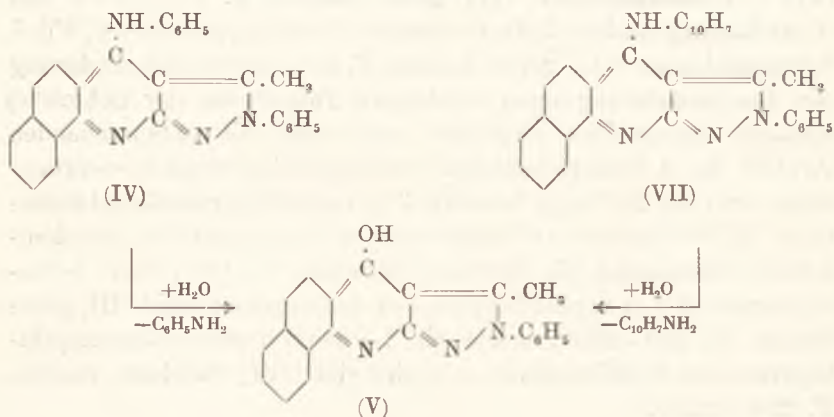
Weitere Untersuchungen über Bildung von Schiff'schen Basen Derivaten der Aryl-alkyl-pyrazolone ergaben, daß beim Verschmelzen von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) mit α -Naphthylamin das α -Naphthil dieses Pyrazolons (I, farblose breite Nadeln, F. 137—138°) gebildet wird. Analog dem früher beschriebenen¹⁾ 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)- α -naphthil reagiert das erhaltene Naphthil (I) mit Verbindungen von Carbanil- oder Thio-carbaniltypus unter Bildung entsprechender Pyrazolo- α -naphthochinolinderivate (4-Anilino-2,3-[1'-phenyl-5'-methylpyrazolo-(4',3')]-7,8-benzochinolin (IV, gelbe Nadeln, F. 179—180°) und 4-(α -Naphthylamino)-2,3-[1'-phenyl-5'-methylpyrazolo-(4',3')]-7,8-benzochinolin (VII, gelbe Nadeln, F. 218—219°)). Bei Änderung der Reaktionsbedingungen (niedrigere Temperatur der Schmelze) konnten intermediäre Produkte, und zwar die entsprechenden Arylide der 1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolon)-4-carbonsäure bzw. der 1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolon)-4-thionsäure isoliert werden (1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolon)-4-carbonsäureanilid (II, farblose Blättchen, F. 168°) bzw. 1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolon)-4-thionsäureanilid (III, gelbe Säulen, F. 259—260°), sowie ein 1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolon)-4-carbonsäure- α -naphthylid (VI, farblose Nadeln, F. 224—225°)).

¹⁾ Dieses Bulletin 1937, 234.

Der Verlauf dieser zur Kondensation eines Benzochinolinringes mit dem Pyrazolkern führenden Prozesse ist dem in meinen früheren Veröffentlichungen enthaltenen¹⁾ analog und läßt sich schematisch folgendermaßen darstellen:



Die Eigenschaften der aufgezählten Verbindungen vom Typus des 4-Arylamino-2,3-[pyrazolo-(4',3')]-7,8-benzochinolins erwiesen sich bei näherer Untersuchung ihrer Umwandlungen und ihrer Derivate als denen der früher beschriebenen²⁾ 4-Arylamino-2,3-[pyrazolo-(5',4')]-7,8-benzochinolin-derivate analog; so z. B. bilden beide beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (u. Druck) ein und dasselbe Hydrolyseprodukt, das 4-Oxy-2,3-[1'-phenyl-5'-methylpyrazolo-(4',3')]-7,8-benzochinolin (V, farblose Nadeln, F. 235°):

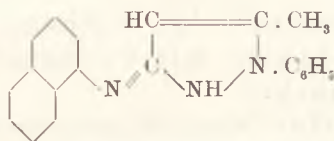


¹⁾ Dieses Bull. **1936**, 382—389, 390—402.

²⁾ Dieses Bull. **1937**, 232—238.

Versuchsteil.

1) Kondensation des 1-Phenyl-5-methylpyrazolons-(3) mit α -Naphthylamin.

1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3)- α -naphthyl (I)

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen von 1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3) (50 g), α -Naphthylaminchlorhydrat (52 g) und Phosphoroxychlorid (48 g) wird $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 270° erwärmt dann mehrere Male mit Wasser ausgekocht und durch Kristallisation aus Eisessig, endlich aus Alkohol gereinigt. Farblose, breite Nadeln, F. 137 — 138° , leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol.

Analyse: $0\cdot02072$ g Subst., $0\cdot06120$ g CO_2 , $0\cdot01019$ g H_2O ; $0\cdot02684$ g Subst., $0\cdot07917$ g CO_2 , $0\cdot01279$ g H_2O ; — $0\cdot02325$ g Subst., $2\cdot87$ ccm N (17° , 745 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$. — Ber. C $80\cdot23$; H $5\cdot73$; N $14\cdot05$. — Gef. C $80\cdot55$, $80\cdot45$; H $5\cdot50$, $5\cdot33$; N $14\cdot24$.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast (in Kampfer, $K=400$): $0\cdot0050$ g Subst., $0\cdot0890$ g Kampfer, $7\cdot5^\circ$ Schmelzpunkterniedr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$: Ber. 299 . — Gef. 300 .

Derivate.

Chlorhydrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\cdot\text{HCl}$, bildet sich beim Durchleiten von Chlorwasserstoff durch die benzolische Lösung der Base (I). Die Substanz wird mit heißem Benzol durchgewaschen und stellt hernach farblose Nadeln vom F. 183° dar.

Analyse: $0\cdot02660$ g Subst., $3\cdot03$ ccm N (23° , 734 mm); — $0\cdot15613$ g Subst., $0\cdot06591$ g AgCl .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$. — Ber. N $12\cdot52$; Cl $10\cdot57$. — Gef. N $12\cdot69$; Cl $10\cdot44$.

Pikrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\cdot\text{OH}$, entsteht beim Kochen eines äquimolekularen Gemisches alkoholischer, heißgesättigter Lösun-

gen von Base (I) und Pikrinsäure. Gelbe Blättchen (aus Alkohol), F. 169—170°.

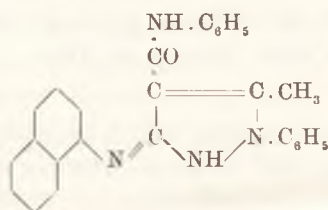
Analyse: 0·02300 g Subst., 3·26 ccm N (20°, 735 mm); 0·02320 g Subst., 3·32 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{26}H_{20}N_6O_7$. — Ber. N 15·91. — Gef. N 15·97, 15·95.

II) Kondensationen des 1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3)- α -naphthils mit Carbanil, Thiocarbanil und Carbo- α -naphthil.

A) Kondensation des 1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3)- α -naphthils (I) mit Carbanil.

1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolon)-4-carbonsäureanilid (II)



Ein äquimolekulares Gemenge von Naphthil (I) (4 g) und Phenylisocyanat (1·6 g) erwärmt man 2 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 200° und gießt hierauf die geschmolzene Masse in etwa 50 ccm Alkohol ein. Das ausgeschiedene Produkt wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Farblose Blättchen, F. 168°, leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

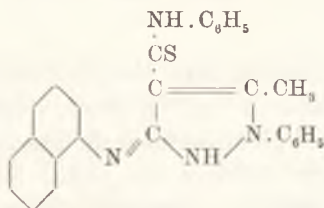
Das gleiche Produkt (II) kann auch aus dem im folgenden beschriebenen Thionsäureanilid (III) dargestellt werden.

Analyse: 0·02016 g Subst., 0·05714 g CO_2 , 0·00881 g H_2O ; 0·02749 g Subst., 0·07779 g CO_2 , 0·01352 g H_2O ; — 0·01720 g Subst., 2·07 ccm N (24°, 743 mm); 0·02977 g Subst., 3·60 ccm N (24°, 742 mm).

$C_{27}H_{22}ON_4$. — Ber. C 77·48; H 5·30; N 13·40. — Gef. C 77·30, 77·18; H 4·89; 5·50; N 13·52, 13·57.

B) Kondensation des 1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3)- α -naphthils (I) mit Thiocarbanil.

1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolon)-4-thionsäureanilid (III)



Äquimolekulare Mengen von Naphthil (I) (4 g) und Phenylsenfö (1.8 g) werden 2 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 200° erwärmt und die Schmelze hernach in etwa 50 ccm Alkohol eingegossen. Das ausgeschiedene Produkt wird durch Kristallisation aus Benzol gereinigt. Gelbe Blättchen (aus Alkohol gelbe Säulen), F. 259—260°, leicht löslich in Aceton, Chloroform, schwerer in Eisessig.

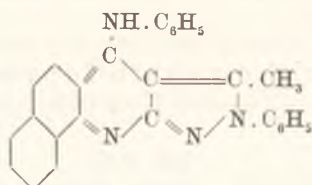
Analyse: 0.02351 g Subst., 0.06449 g CO₂, 0.01040 g H₂O; 0.02361 g Subst., 0.06469 g CO₂, 0.01060 g H₂O; — 0.02600 g Subst., 2.91 ccm N (19°, 742 mm); 0.02340 g Subst., 2.64 ccm N (18°, 743 mm); — 0.14790 g Subst., 0.07834 g BaSO₄.

C₂₇H₂₂N₄S. — Ber. C 74.61; H 5.11; N 12.90; S 7.38. — Gef. C 74.81, 74.73; H 4.95, 5.02; N 12.78, 12.94; S 7.27.

Umwandlung des 1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolon)-4-thionsäureanilids (III) in das oben beschriebene Anilid (II)

2 g Thionsäureanilid (III) werden mit 10 ccm gesättigter alkoholischer Chlorwasserstofflösung 4 Stunden lang auf 140—150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird hierauf mit Wasser ausgefällt und durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt. Farblose Blättchen, F. 168°. Die Substanz erwies sich als mit dem oben beschriebenen 1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolon)-4-carbonsäureanilid (II) identisch.

4-Anilino-2,3-[1'-phenyl-5'-methylpyrazolo-(4',3')]-
7,8-benzochinolin (IV)



Man erwärmt äquimolekulare Mengen von Naphthil (I) (10 g) und Phenylisothiocyanat (4.5 g) $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Einschmelzrohr auf 235—240° und gießt hernach die geschmolzene Reaktionsmasse in etwa 100 ccm Alkohol ein. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), F. 179—180°, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol.

Analyse: 0.02689 g Subst., 0.07956 g CO₂, 0.01323 g H₂O; 0.02590 g Subst., 0.07672 g CO₂, 0.01167 g H₂O; — 0.02810 g Subst., 3.46 ccm N (22°, 741 mm); 0.02592 g Subst., 3.26 ccm N (24°, 742 mm).

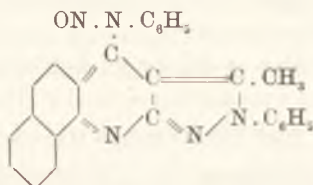
C₂₇H₂₀N₄. — Ber. C 80.96; H 5.04; N 14.00. — Gef. C 80.69, 80.79; H 5.50, 5.04; N 13.89, 14.11.

Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol, K = 50): 0.1012 g Subst., 16.00 g Benzol, 0.81° Gefrierpunkterniedr.; 0.0943 g Subst., 16.00 g Benzol; 0.71° Gefrierpunkterniedr.

C₂₇H₂₀N₄: Ber. 400. — Gef. 390, 415.

Derivate.

4-Phenylnitrosamino-2,3-[1'-phenyl-5'-methylpyrazolo-(4',3')]-7,8-benzochinolin

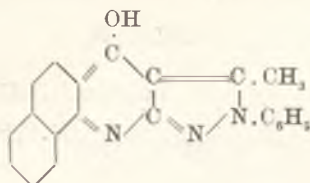


Eine gekühlte Lösung von 1 g Base (IV) in 20 ccm Eisessig versetzt man mit 0.5 g Natriumnitrit (gelöst in 2 g Wasser). Das nach etwa 4 Stunden ausgeschiedene Produkt wird aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe Säulen, F. 186° (u. Zers.).

Analyse: 0.02226 g Subst., 0.06151 g CO₂, 0.00940 g H₂O; — 0.02305 g Subst., 3.32 ccm N (23°, 739 mm).

C₂₇H₁₉ON₅. — Ber. C 75.49; H 4.46; N 16.32. — Gef. C 75.36; H 4.72; N 16.15.

4-Oxy-2,3-[1'-phenyl-5'-methylpyrazolo-(4',3')]-7,8-benzochinolin (V)

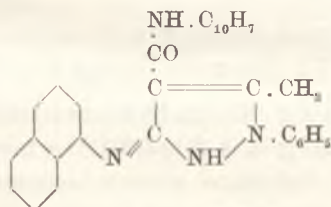


Ein Gemisch von 5 g Base (IV), 15 g KOH und 20 ccm Alkohol erwärmt man 4 Stunden lang unter Druck auf 200—220° und fällt das Reaktionsprodukt durch Ansäuern mit Salzsäure aus. Farblose Nadeln (aus Alkohol), F. 235°, leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol. Alkalische Lösungen zeichnen sich durch violette Fluoreszenz aus.

Analyse: 0·02351 g Subst., 0·06687 g CO₂, 0·00939 g H₂O; 0·02194 g Subst., 0·06253 g CO₂, 0·00956 g H₂O; — 0·02026 g Subst., 2·35 ccm N (24°, 746 mm); 0·02457 g Subst., 2·81 ccm N (24°, 746 mm).

C₂₁H₁₅ON₃. — Ber. C 77·51; H 4·65; N 12·93. — Gef. C 77·57, 77·73; H 4·47, 4·87; N 13·09, 12·90.

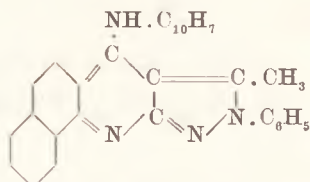
C) Kondensation des 1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolons) (I) mit α -Naphthylisocyanat.

1-Phenyl-5-methyl-3-(α -naphthilopyrazolon)-4-carbonsäure- α -naphthylid (VI)

Ein äquimolekulares Gemisch von Naphthil (I) (4 g) und Carbo- α -naphthil (2·25 g) wird 2 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 200° erwärmt und hierauf die geschmolzene Masse in etwa 50 ccm Alkohol eingegossen. Farblose Nadeln (aus Alkohol), F. 224—225°, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol.

Analyse: 0·02306 g Subst., 0·06722 g CO₂, 0·01048 g H₂O; 0·02353 g Subst., 0·06857 g CO₂, 0·01028 g H₂O; — 0·02310 g Subst., 2·39 ccm N (19°, 743 mm); 0·02200 g Subst., 2·28 ccm N (18°, 745 mm).

C₃₁H₂₄ON₄. — Ber. C 79·45; H 5·17; N 11·97. — Gef. C 79·50, 79·48; H 5·08, 4·89; N 11·82, 11·92.

4-(α -Naphthylamino)-2,3-[1'-phenyl-5'-methylpyrazolo-(4',3')]-7,8-benzochinolin (VII)

Naphthil (I) (5 g) und α -Naphthylisocyanat (2.9 g) werden im äquimolekularen Verhältnis im Einschmelzrohr $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 260—280° erhitzt; hernach wird die geschmolzene Reaktionsmasse in etwa 50 ccm Alkohol eingegossen. Das ausgeschiedene Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln, F. 218—219°, ziemlich schwer löslich in Aceton, Benzol und Toluol, sehr schwer in Eisessig.

Analyse: 0.02291 g Subst., 0.06930 g CO_2 , 0.01012 g H_2O ; 0.02256 g Subst., 0.06812 g CO_2 , 0.00984 g H_2O ; — 0.02180 g Subst., 2.45 ccm N (23°, 739 mm).

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_4$ — Ber. C 82.66; H 4.93; N 12.45. — Gef. C 82.50, 82.35; H 4.94, 4.88; N 12.60.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast (in Kampfer, $K = 400$): 0.00346 g Subst., 0.10280 g Kampfer, 3.0° Schmelzpunkterniedr.

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_4$: Ber. 450. — Gef. 449.

4-Oxy-2,3-[1'-phenyl-5'-methylpyrazolo-(4',3')]-7,8-benzochinolin (V). (Darstellung aus Base VII)

3 g Base VII, 10 g Kaliumhydroxyd und 15 ccm Alkohol werden 4 Stunden lang auf 200—220° erhitzt und hierauf das durch Ansäuern mit Salzsäure ausgeschiedene Reaktionsprodukt, wie schon oben angegeben, gereinigt. Farblose Nadeln (aus Alkohol), F. 235°. Die Substanz erwies sich als mit dem oben beschriebenen Oxyderivat (V) identisch.

Kraków, Universitätsinstitut f. pharmazeutische Chemie.

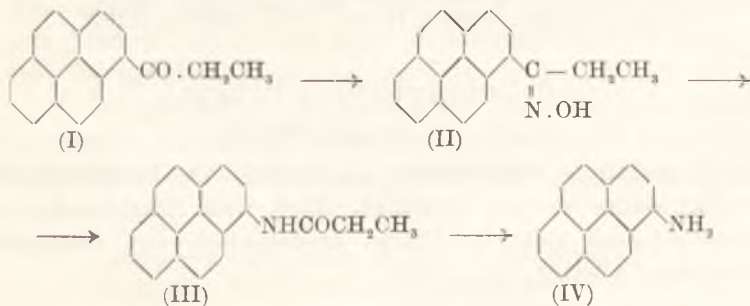
Studia nad pyrenem (II). — Untersuchungen in der Pyrenreihe (II).

Note

de MM. **K. DZIEWOŃSKI** m. t. et **P. TRZĘSIŃSKI**,

présentée le 8 Novembre 1937.

Bei weiteren Versuchen¹⁾ über die Bildung und Umwandlungen der aliphatischen Pyren-ketonderivate wurde die Einwirkung von Propionylchlorid auf das in Nitrobenzol gelöste Pyren ($C_{16}H_{10}$) in Anwesenheit von sublimiertem Aluminiumchlorid studiert. Als Hauptprodukt der Reaktion erhielten wir eine Verbindung von der Formel des Propionylpyrens ($C_{16}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, I, hellgelbe Täfelchen, F. 84—85°). Die Konstitution der Ketons wurde durch Beckmann'sche Umlagerung seines Oxims (II, farblose Säulen, F. 192—193°) in das Propionylaminpyren (III, farblose Nadelchen, F. 231—232°) und Verseifung desselben zum 3-Aminopyren²⁾ (IV, gelbe Blättchen, F. 117—118°) ermittelt. Diese Umwandlungen bewiesen nämlich, daß das untersuchte Keton das 3-Propionylpyren, dh. Äthyl-3-pyrenyl-keton (I) darstellt.



¹⁾ Dieses Bull., 1937, 81. — ²⁾ Mon. f. Chem., 2, 582, 1881.

Wird das 3-Propionyl-pyren in ätherischer Lösung mit Methylmagnesiumjodid versetzt und die Additionsverbindung (V) mit Salzsäure behandelt, so erhält man als Endprodukt der Reaktion einen Kohlenwasserstoff von der Molekularformel $C_{20}H_{16}$: das Isobutenylo-3-pyren bzw. das 2-Butenyl-3-pyren (VI, farblose Blättchen, F. 75—76°, das Pikrat: orangefarbene Nadeln, F. 140—141°).



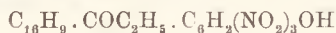
Versuchsteil.

3-Propionyl-pyren, bzw. Äthyl-3-pyrenyl-ke-ton (I)
 $C_{16}H_{10} \cdot CO \cdot C_2H_5$

50 g Pyren und 35 ccm Propionylchlorid in 350 ccm Nitrobenzol werden unter ständigem Rühren bei 18—23° portionsweise mit 40 g pulverisiertem, sublimiertem Aluminiumchlorid versetzt. Nach etwa 8 Stunden verdünnt man die Reaktionsmasse mit 300 ccm Benzol, wäscht das Additionsprodukt mit Benzol mehrmals durch und zerlegt es durch Kochen mit verd. Salzsäure. Die so erhaltene Substanz wird aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. Sie stellt hellgelbe Täfelchen, F. 84—85°, dar, ist schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Benzol und anderen aromat. Kohlenwasserstoffen; in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit orangefarbener Farbe. Ausbeute 42 g.

Analyse: 0·0273 g Sbst., 0·0882 g CO_2 , 0·0136 g H_2O .
 $C_{16}H_{14}O$. — Ber. C 88·34, H 5·47. — Gef. C 88·11, H 5·57.

3-Propionyl-pyren-Pikrat



Heiß gesättigte, alkoholische Lösungen von Propionylpyren und Pikrinsäure werden vereinigt. Nach dem Erkalten des Gemisches scheidet sich das Pikrat kristallinisch aus. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol), F. 158·5°.

Analyse: 0·0241 g Sbst., N 1·9 ccm (27·5°, 740 mm).
 $C_{24}H_{17}O_8N_3$. — Ber. N 8·63. — Gef. N 8·72.

3-Propionyl-pyren-oxim (II)



2 g Propionylpyren, gelöst in 20 ccm Alkohol, werden mit 1·5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3·5 g Kaliumhydroxyd, gelöst in kleinen Mengen Wasser, versetzt und das Gemisch wird 2 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Hernach verdünnt man es mit etwa 50 ccm Wasser und säuert schwach an. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, F. 192—193°.

Analyse: 0·0259 g Sbst., 1·245 ccm N (24°, 739 mm).
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ON}$. — B 5·13. — Gef. N 5·37.

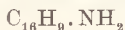
3-Propionylamino-pyren



Durch die Lösung von 2 g Propionylpyren-oxim in 20 ccm Essigsäureanhydrid wird trockenes Chlorwasserstoffgas etwa 40 Minuten lang hindurchgeleitet. Das Reaktionsgemisch versetzt man nun mit Wasser, filtriert das ausgeschiedene Umlagerungsprodukt und kristallisiert es aus Eisessig (unter Zusatz von Tierkohle) um. Farblose, feine, rosettenartig zusammenkristallisierende Nadelchen, F. 231—232°.

Analyse: 0·0262 g Sbst., 1·181 ccm N (28°, 737·5 mm).
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ON}$. — Ber. O 5·13. — Gef. N 4·96.

3-Aminopyren (IV)



Man erhitzt das Gemisch von 1·5 g Propionylaminpyren, 80 ccm Alkohol und 80 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden lang zum Sieden. Das gebildete Aminopyrenchlorhydrat wird mit verd. Sodälösung zerlegt und die ausgeschiedene Base aus verd. Methylalkohol (unter Zusatz von Tierkohle) umkristallisiert. Gelbe Blättchen, F. 117—118°. Die Substanz wurde mit dem 3-Aminopyren¹⁾ identifiziert.

Analyse: 0·0303 g Sbst., N 1·66 ccm (19·5°, 735 mm).
 $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}$. — Ber. N 6·45. — Gef. N 6·18.

¹⁾ a. a. O.

Isobutenylo-3-pyren, bzw. (2-Butenyl)-3-pyren (VI)

Man versetzt die aus 10 g Methyljodid und 1·8 g Magnesiumspänen in 180 ccm Äther erhaltene Lösung mit 12 g fein pulverisiertem Propionylpyren und erwärmt sie eine Stunde lang zum Sieden. Das gebildete Additionsprodukt wird hernach mit Salzsäure zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und Äther abgedampft. Den so erhaltenen Rückstand unterwirft man nun der fraktionierten Destillation unter verm. Druck. Das bei 200—220° und 4—5 mm Druck destillierende Produkt erstarrt beim Erkalten. Man wandelt es zwecks weiterer Reinigung in das Pikrat (F. 140—141°) um und zerlegt dasselbe mit Ammoniak. Die so erhaltene Substanz wird schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Blättchen, F. 75—76°. Der Kohlenwasserstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Analyse: 0·0238 g Sbst., 0·0820 g CO₂, 0·0128 g H₂O. — 0·0253 g Sbst., 0·0869 g CO₂, 0·0133 g H₂O.

C₂₀H₁₈ — Ber. C 93·70, H 6·30. — Gef. C 93·96, 93·67, H 6·02, 5·88.

Molekulargewichtbestimmung (nach Rast). 0·0110 g Sbst. gelöst in 0·1170 g Kampfer: Erniedrigung des Schmp. 15°. — 0·0126 g Sbst. gelöst in 0·1093 g Kampfer: Erniedrigung des Schmp. 18·8°.

C₂₀H₁₈ — Ber. M. 256. — Gef. M. 250, 245.

(2'-Butenyl)-3-pyren-Pikrat



Man vereinigt heiß gesättigte, alkoholische Lösungen von Isobutenylpyren mit Pikrinsäure. Nach Erkalten des Gemisches kristallisiert das Pikrat in feinen, roten Nadeln, F. 140—141°, aus.

Analyse: 0·0318 g Sbst., N 2·43 ccm (20°, 743 mm).

C₂₈H₁₉O₇N₃ — Ber. N 8·68. — Gef. N 8·70.

Die Ausführung der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche wurde dank der uns von dem Fundusz Kultury Narodowej im. J. Piłsudskiego zur Verfügung gestellten Subvention ermöglicht.

Kraków. Organisch-chemisches Institut der Jag. Universität.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
R. GRINBAUM and L. MARCHLEWSKI. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLII). Datisetin, Morin and Quercetin	1
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI and S. PIESZCZEK. On the Application of a Comparative Method of Measurements to the Determination of Critical Temperatures of Individual Liquids and their Mixtures	13
K. DZIEWOŃSKI and L. STERNBACH. Untersuchungen in der Pyrenreihe (I)	22
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI and E. RAMOTOWSKI. Contribution to the Study of the Influence of the Expansion of Vapours on the Efficiency of Distillation	27
WL. BEDNARCZYK and L. MARCHLEWSKI. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLIII)	36
R. GRINBAUM and L. MARCHLEWSKI. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLIV)	52
R. GRINBAUM and L. MARCHLEWSKI. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLV). Derivatives of Phenanthrene and Indole	66
WE. BEDNARCZYK and L. MARCHLEWSKI. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVI)	83
J. DĄBROWSKI and L. MARCHLEWSKI. Studies on Flax Cellulose	97
B. SKARŻYŃSKI. Studies on the Hydrolysis of Saccharose and Maltose under the Influence of Saccharase and Maltase by the Spectrographic Method	113
A. KOOWA. Weitere Synthesen in der Pyrazolochinolinreihe (I)	128
F. GÓRSKI. Polarimetric Titrations of Hydroxy-acids	135
S. PIENKOWSKI. Sur la fluorescence d'octohydrofluorocyclène	140
B. TWAŁOWSKA. Contribution à l'étude de la fluorescence et d'absorption du biacénaphtylidène (C ₃₄ H ₁₈)	149
Z. LEWKOWICZ. Die Abhängigkeit der Ausbeute der Fluoreszenz von Biacenaphthylidenlösungen von der Wellenlänge des anregenden Lichtes	156
S. MROZOWSKI. Über den Einfluß der Zusatzgase und des Magnetfeldes auf den Polarisationsgrad der Fluoreszenz des Joddampfes	166
H. LACHS und WE. PIEKIELNY. Über die Oxydation von Schwefeldampf unter niedrigem Druck	183
G. BIRSTEIN and M. BLUMENTHAL. Zur Kinetik des Kristallisationsprozesses	205
B. KAMIENSKI. On the Relation between Surface Phenomena and the Dissociation Constant of Weak Electrolytes in Aqueous Solutions	228
B. KAMIENSKI. Thermodynamical Considerations on the Dielectric Potential and Surface Tension	237
K. DZIEWOŃSKI and L. GIZLER. Bildung und Umwandlungen des Fluorocyclens (Tafeln 8—9)	246
WE. BEDNARCZYK and L. GIZLER. The Absorption of Ultraviolet Light by Fluorocyclene and Products of its Transmutations	261
B. SKARŻYŃSKI. Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums des Vitamins C	268
F. ROGOZIŃSKI. Contributions au dosage du magnésium	283
F. ROGOZIŃSKI. Sur le dosage gravimétrique de la chlorophylle	289
M. CENTNERSZWER and J. BOROWICZ. Studien zur Elektrolyse kolloider Silberlösungen	296
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, L. KEFFLER and J. SALCEWICZ. Preliminary Measurements of the Heat Produced by the Internal Deformation of a Block of Lead Influenced by its Own Weights	312
K. DZIEWOŃSKI, W. GUMUŁKA and J. MOSZEW. Weitere Studien über die Darstellung und Umwandlungen der 2-Arylo-4-aryl-aminochinoline	321
A. KOOWA. Weitere Synthesen in der Pyrazolochinolinreihe (II)	337
K. DZIEWOŃSKI and P. TRZEŚIŃSKI. Untersuchungen in der Pyrenreihe (II)	345