

52537

1379

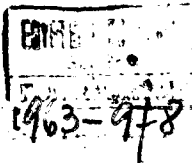
ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS VIII

FASCICULI 3-4



SZEGED, HUNGARIA
1962



~~52537~~

50 280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS VIII

FASCICULI 3-4



SZEGED, HUNGARIA

1962

Redigit

ÁGOSTON BUDÓ

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis

Editionem curant

T. BÉRCES, J. GYULAI et M. HALMOS

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

BUDÓ ÁGOSTON

Kiadja

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

Technikai szerkesztők

BÉRCES T., GYULAI J. és HALMOS M.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

ON THE APPLICABILITY OF STEPANOV'S RELATION IN THE CASE OF VISCOUS, QUENCHED SOLUTIONS

By J. HEVESI and L. KOZMA

Institute of Experimental Physics, The University, Szeged

(Received 16 October, 1962.)

It has been studied how STEPANOV's relation is fulfilled in the case of viscous, quenched solutions. The results show that the relation can be employed in the case of different concentrations of the quencher as well as of different viscosities. The considerable variability of T^* with the viscosity has been qualitatively interpreted.

1. STEPANOV found the relation

$$\frac{f_e(\nu)}{k(\nu)} = d(T) \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (1)$$

describing the connection between absorption and fluorescence spectra of complicated molecules on the basis of theoretical considerations [1], but the conditions in which eq. (1) is fulfilled are not sufficiently determined by the assumptions. By using new assumptions KETSKEMÉTY and co-workers [2], came to the formula

$$\frac{f_e(\nu)}{k(\nu)} = d(T) \eta^*(\nu) \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} n^2(\nu) \quad (2)$$

the applicability of which is better determined by the new suppositions. In these relations $f_e(\nu)$ means the fluorescence, $k(\nu)$ the absorption spectra; $d(T)$ is a constant independent of ν , h and k are Planck's and Boltzmann's constants, T the temperature of the solution. Owing to the yield function (1) and (2) differ considerably within certain spectral regions, whereas in other regions they are in good agreement.

If eq. (1) is fulfilled, the function

$$F(\nu) \equiv 3 \ln \nu - \ln f_e(\nu) + \ln k(\nu) \quad (3)$$

plotted *versus* ν gives a straight line. The temperature T can be determined from the slope of the straight. Already the first experiments led to the surprising result, that the temperatures calculated in this way (subsequently denoted T^*) are generally higher than the true temperatures T of the solutions. This statement has been confirmed by later calculations.

ALENCEV [3] interpreted the fact, that $T^* \cong T$ by supposing that part of the energy absorbed by the molecules is transformed into vibrational energy and if the transfer of this energy to the solvent does not take place in a considerably shorter time than τ , the mean life time of the excited states, then the excited molecule will

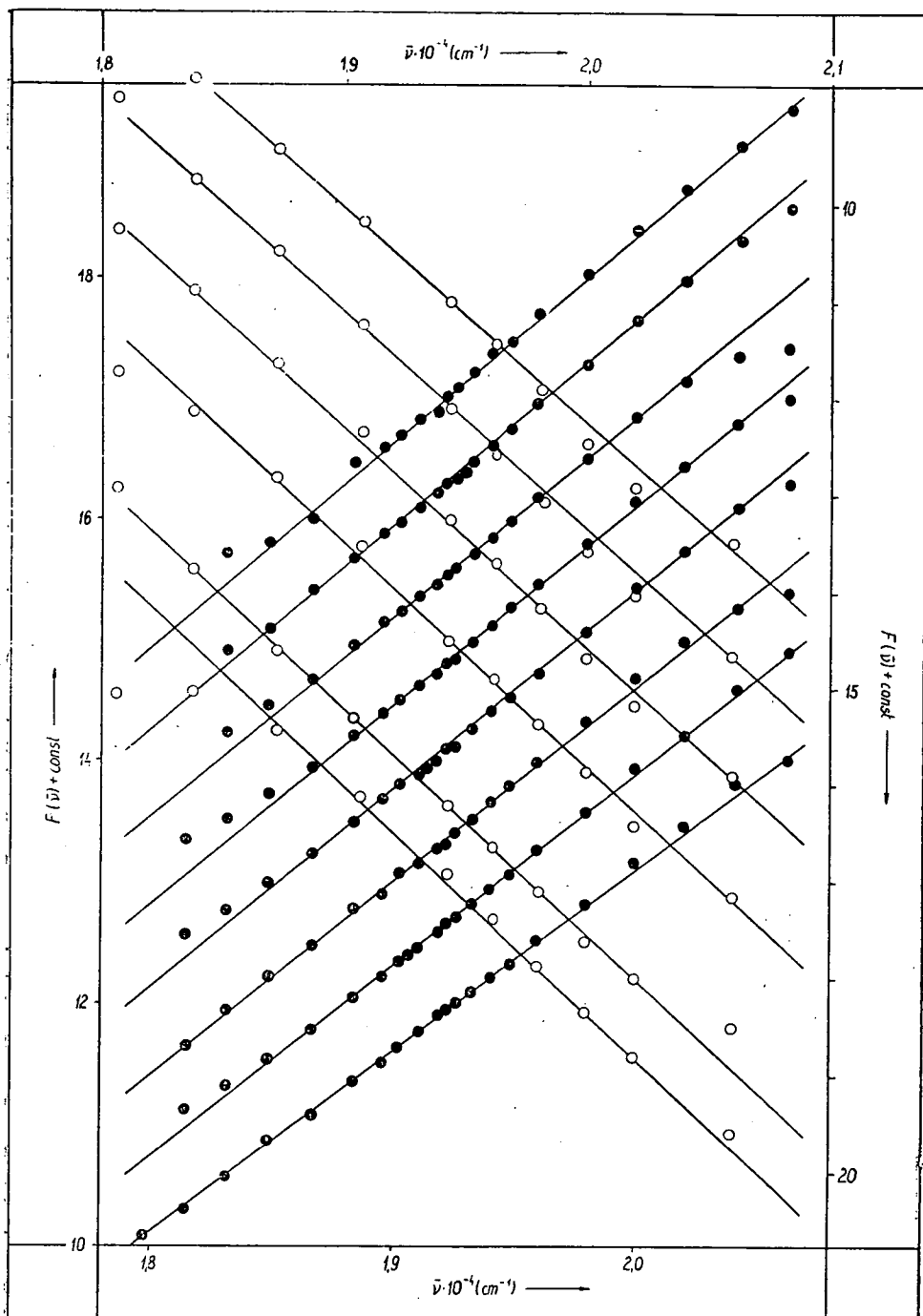


Fig. 1. a) Straights calculated with solutions of constant glycerine concentrations (○ ○ ○)
 b) Straights calculated with solutions of constant quencher concentrations (● ● ●)

remain in the „heated” state. Other authors saw the cause of this phenomenon in the changes of the absorption spectra caused by the absorbing foreign (non fluorescing) substances contained by the solutions [4], [5].

It can be seen that if T^* is not only apparently higher than T , then the difference of the temperatures $\Delta T = T^* - T$ must be in a close connection with the physical characteristics of the solution, e. g. mean life time of the excited states (depending on the degree of quenching), viscosity of the solutions and wavelength of the exciting light. The aim of our investigations was to study the dependence of ΔT on the abovementioned characteristics.

2. The measurements were carried out by using eq. (1), taking care to calculate T^* from data belonging to frequency regions in which eq. (1) and (2) are in good agreement.¹

The first part of our studies was carried out on a group of fluorescein solutions with constant concentrations of fluorescein, glycerin and NaOH ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 60 vol. %, and 3 weight % respectively) the concentration c_{KJ} of the quencher (KJ) varying between 0–1 mol/l. The spectra are published in a former paper [7]. The functions $F(\nu)$ calculated from these spectra are plotted in Fig. 1. As the figure shows, in the case of these solutions the linear relations were fulfilled as expected.

In Fig. 2 the temperatures T^* calculated from the slope of the straight lines of Fig. 1 are plotted versus $\lg c_{KJ}$ and the relative yield η/η_0 of the solutions measured with the method given in [8]. The figure shows that T^* increases with increasing c_{KJ} . It can be similarly seen that the increase of T^* with the decrease of η/η_0 is linear. Important data of these solutions are given in Table I.

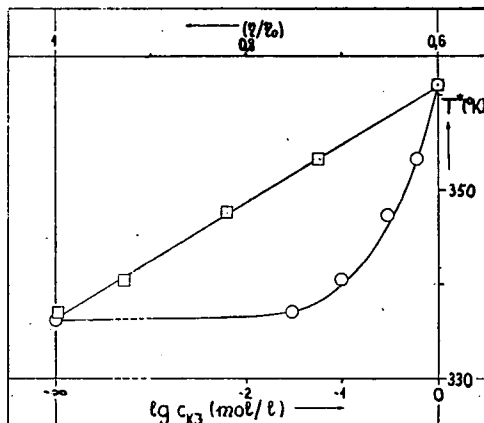


Fig. 2. Values of T^* versus $\lg c_{KJ}$ (o o o) and η/η_0 (□ □ □)

Table I.

η_v , T^* and η in solutions of different KJ concentrations

KJ (mol/l)	0	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$	1
η_v (cP)	28,016	28,542	28,690	29,226	30,351	32,532
T^* (°K)	336,11	336,98	340,4	347,3	353,18	361,68
η	0,94	0,93	0,90	0,78	0,39	0,22

¹ In the case of glycerine solutions GALANIN's [6] experimental data were taken as basis for the form of the function $\eta^*(\nu)$; as GALANIN paper shows, the yield function $\eta^*(\nu)$ of glycerinous fluorescein solutions can be regarded as constant from 495 μ to 515 μ with an error of $\pm 2,5\%$. Data involved in our calculations are taken from this spectral region.

The second part of our work involved a series of solutions with constant concentrations of fluorescein, NaOH and quencher (KJ) — $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 3 weight %, and $3 \cdot 10^{-1}$ mol/l respectively — and glycerine concentrations varying from 0 to 85 vol. %. The absolute yield η was measured with the method given in [9].

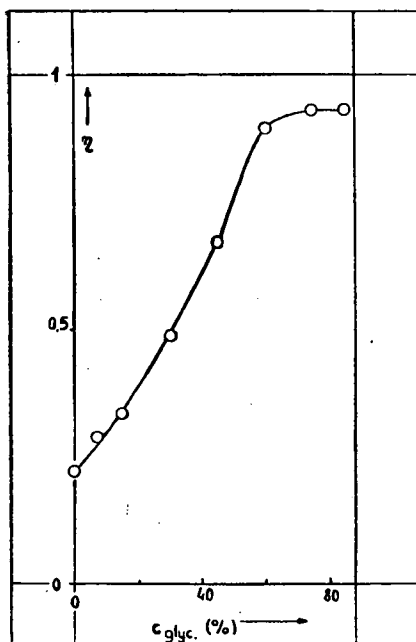


Fig. 3. Absolute yield η versus glycerine concentration in vol. %.

In Fig. 3 η is plotted versus glycerine concentration. It can be seen that the yield η increases with the glycerine concentration (*i. e.* with the viscosity η_v) as described by several authors (see *e. g.* [10]). Fig. 4 shows the absorption spectra, Fig. 5 the fluorescence spectra, the latter in arbitrary units. It can be seen that with the increase of the glycerine concentration the maxima of both spectra are shifted toward the longer waves (according to the experiences of other authors; see *e. g.* [11]). The spectra were measured with a grating spectrophotometer Optica Milano, Type CF-4, and the true fluorescence spectra determined using the method described in [9]. The straight lines calculated with eq. (3) are also plotted in Fig. 1. As in the case of the solutions of the first group, the agreement with eq. (1) is good. (It is to be noted that in our calculations quantum spectra are used and eq. (3) is written correspondingly).

Table II. gives the glycerine concentrations of the solutions in vol. %, the viscosity η_v (measured with a Höppler-viscosimeter), the absolute yield η and the values of T^* calculated from eq. (3). Fig. 6 shows the values of T^* versus η_v respectively η/η_{max} .

Table II.

η_v , T^* and η in solutions of different glycerine concentrations

Glic. conc. %	0	7,5	15	30	45	60	75	85
η_v (cP)	1,10	1,48	1,81	3,66	8,10	21,4	77,51	421,03
T^* (°K)	294,9	299,2	300,6	303,5	305,0	309,5	312,6	330,8
η	0,218	0,285	0,383	0,488	0,672	0,897	0,930	0,930

The comparison between the T^* shown in Fig. 2 — measured with constant concentration of fluorescein, NaOH and glycerin and variable concentration of the quencher — and the T^* shown in Fig. 6 — measured in solutions of constant fluorescein, NaOH and KJ concentration and varying glycerine concentrations — leads to the following important statements: —

a) The values of T^* of the second group, calculated with solutions of variable

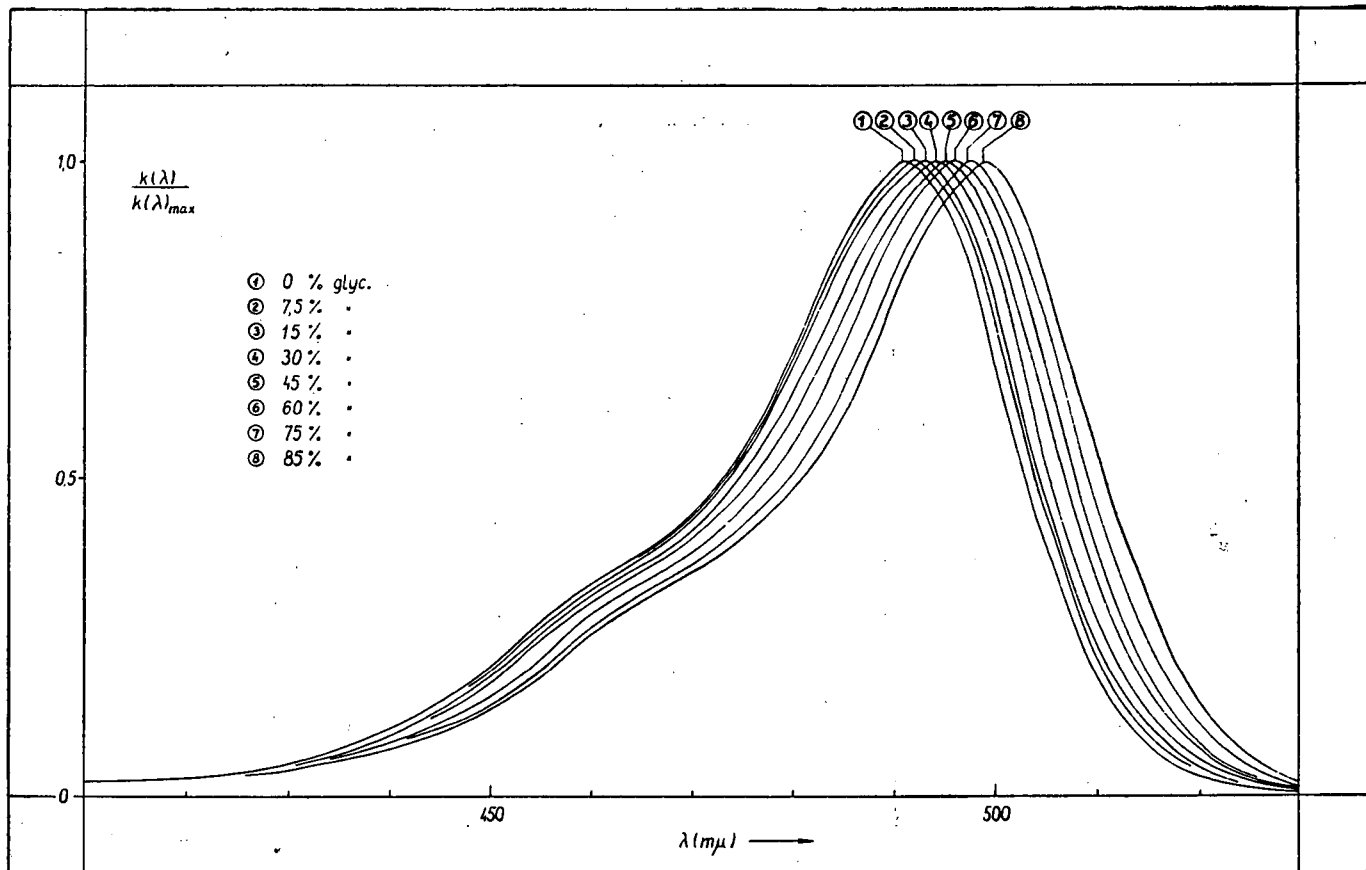


Fig. 4. Absorption spectra of solutions of different glycerine concentration

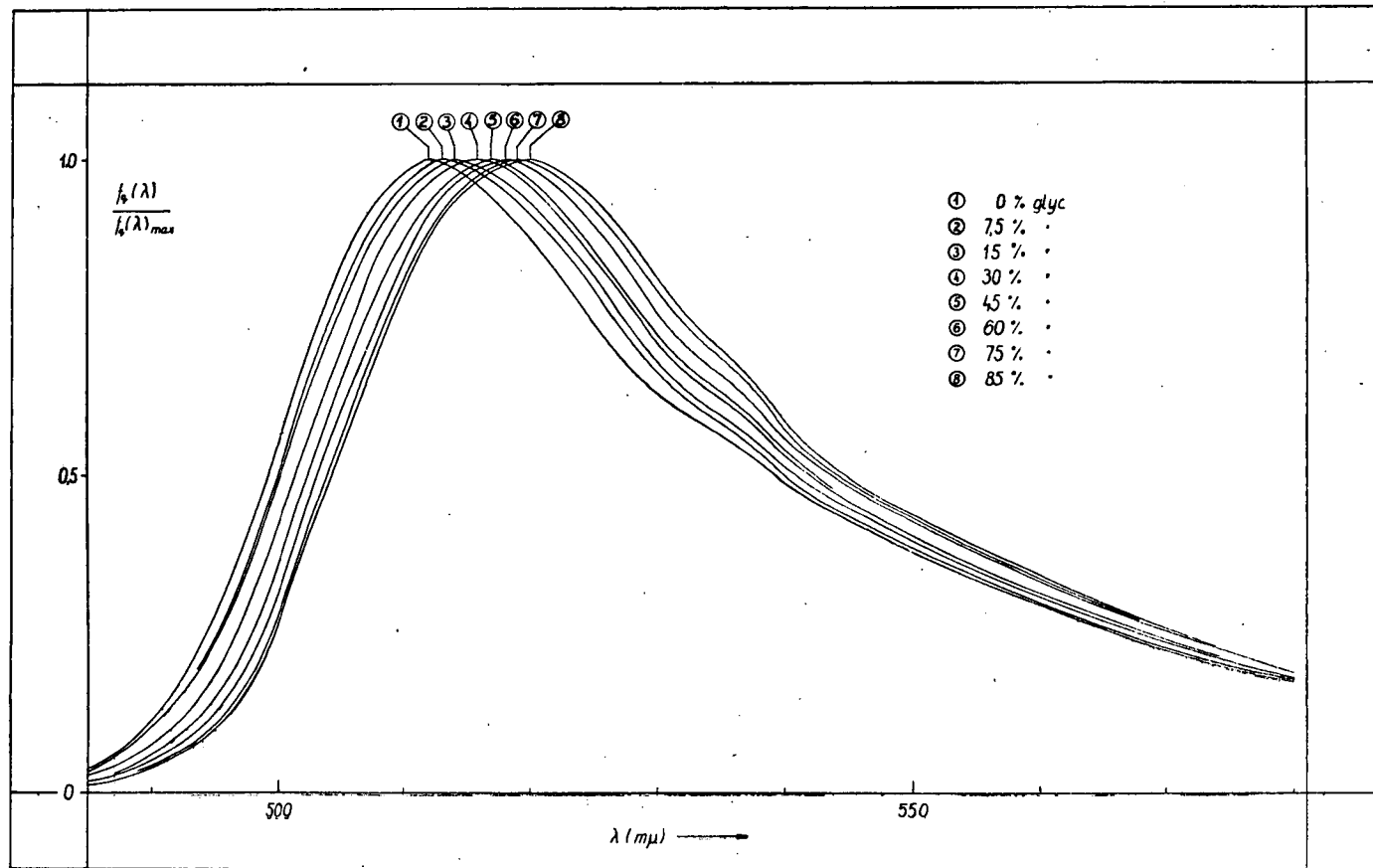


Fig. 5. Fluorescence spectra of solutions of different glycerine concentration

glycerin concentrations; are substantially lower (with aqueous solution equal to the room temperature), then those of the first group, calculated with solutions of varying concentration of the quencher.

b) In the second group T^* increases with increasing η/η_{\max} (more than linearly), whereas in the case of the first group it was found to decrease linearly.

3. The increase of T^* with the concentration of the quencher is in accordance with the quenching mechanism. The higher concentration of the quencher reduces the mean life time of the excited state [10], therefore the absorbed energy can not be totally emitted and will serve partly to produce the temperature $T^* > T$. It is easy to understand that this „remaining energy” — viscosity and temperature being the same — depends essentially on the mean life time of the excited state, that is on the concentration of the quencher.

The increase of T^* with the viscosity measured with constant concentration of the quencher (see Fig. 6) can be probably interpreted by the shift of the absorption and fluorescence spectra toward the longer waves.

It has been shown in [2] that in some cases T^* increases with diminishing wavelengths of the exciting light. In our case the wavelength of exciting light was constant but the mean wavelengths shifted toward the longer waves with increasing viscosity. Essentially the differences of the exciting and the emitted energy increased both in the case examined by [2] and in the case our investigations and this resulted in the increase of T^* in both cases. In order to clear up the problem more exactly, it would be of interest to study in detail the dependence of T^* on the wavelengths of the exciting light and on the shift of the absorption and the fluorescence spectra. Investigations to this purpose are in course.

* * *

The authors are indebted to thanks to Professor Dr. A. BUDÓ, director of the Institute for his useful advices during the revision of the manuscript, and to docents Dr. L. SZALAY and Dr. I. KETSKEMÉTY for their valuable help in the interpretation of the results.

References

- [1] Stepanov, B. I.: DAN URSS 112, 839 (1957).
- [2] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai: Ann. Phys. 7, 342 (1961).
- [3] Alencev, M. N.: Opt. i Spektr. 4, 690 (1958).
- [4] Alencev, M. N., L. A. Pahomitcheva: IAN URSS 24, 734 (1960).
- [5] Kravcov, L. A., A. N. Rubinov: Opt. i Spektr. 12, 636 (1962).

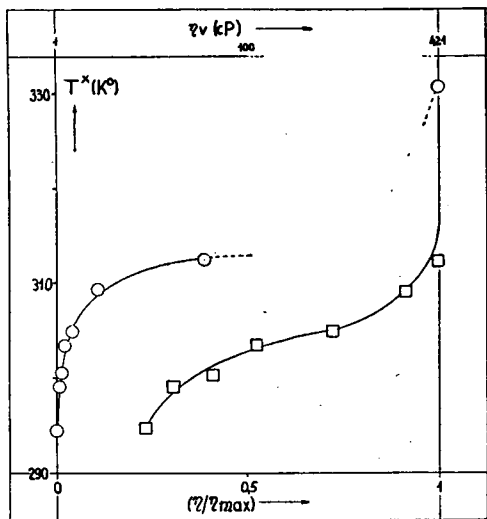


Fig. 6. Values of T^* versus η , (o o o) and η/η_{\max} (square square square)

- [6] Galanin, M. D.: Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk URSS 12, 3 (1960).
[7] Hevesi, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 16 (1962).
[8] Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 88 (1962).
[9] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 17 (1962).
[10] Levshin, V. L.: Photoluminescence of Liquid and Solid Substances (Moscow—Leningrad. 1951).
[11] Gáti, L., L. Szaláy: Acta Phys. et Chem. Szeged 5, 87 (1959).

О ПРИМЕНИМОСТИ СООТНОШЕНИЯ СТЕПАНОВА В СЛУЧАЕ
ВЯЗКИХ, ПОТУШЕННЫХ РАСТВОРОВ

Я. Хевеши и Л. Козма

В работе исследовалось выполнение соотношения Степанова для вязких, потушенных растворов. Результаты показывают, что так в случае различного тушения, так и различной вязкости можно применять соотношение Степанова. Мощное изменение T^* с вязкостью получило качественное истолкование.

UNTERSUCHUNG DER Fe(III)-KOMPLEXE AROMATISCHER SCHIFF-BASEN. III

O-Vanillin-Reihe

Von J. BALOG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität

Szeged

(Eingegangen am 15. Okt. 1962.)

Es wurden die Fe(III)-Komplexe der mit aromatischen Aminen gebildeten Schiff-Basen des O-Vanillins untersucht. Es werden weitere zehn verschiedene Fe(III)-Kelatkomplexe mit ihren analytischen Daten und Schmelzpunktwerten besprochen. Aus den in Alkohol-, Pyridin- und DMSO-Lösung zwischen 200–1200 $m\mu$ ausgemessenen Spektren kann auf kovalente Bindung der Komplexe geschlossen werden. Die Banden der für Übergangsmetallione charakteristischen $d-d$ Übergänge sind jedoch nicht mit voller Bestimmtheit nachzuweisen. Die Komplexe sind gegen Säuren und Basen gleichermaßen empfindlich; in 0,1*n* NaOH und 0,1*n* HCl zerfallen sie in ihre Bestandteile. Die in solchen Lösungen ausgemessenen Spektren zeigen im allgemeinen die für die freie Aldehyd-Komponente charakteristische Struktur.

In zwei bereits erschienenen Arbeiten [1, 2] befaßten wir uns mit dem Problem der Lichtabsorption der Fe(III)-Komplexe von aromatischen Schiff-Basen. In gegenwärtiger Mitteilung bringen wir die Daten zehn weiterer Komplexe, u. zw. der mit aromatischen Aminen gebildeten Komplexe des O-Vanillins, um dadurch zur Lösung der Frage näher zu gelangen.

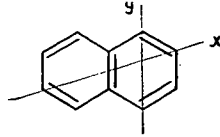
1. Versuchsteil

Die Komplexe der Reihe wurden in der bereits in [1] beschriebenen Weise dargestellt, mit dem Unterschied, daß die Reaktion in Butanol durchgeführt wurde. Die dargestellten Verbindungen — mit Ausnahme von Nr. 10, welche in Äthanol und Pyridin schwer löslich ist (s. Tab. I) — wurden aus Äthanol mehrmals umkristallisiert. Die analytischen Daten der Komplexe (C%, H%, N% und Fe%), sowie die Schmelzpunktwerte enthält Tabelle I. Die Absorptionsspektren sind mittels eines Beckman Du-Spektrophotometers bei Zimmertemperatur, mit 10,0, 1,0 und 0,1 cm Quarzküvetten ausgemessen. Das Lösungsmittel sowie das als Vergleichsmittel benutzte Äthanol und Pyridin wurden in der üblichen Weise, das Dimethylsulfoxyd (DMSO) durch zweimalige Vakuumdestillation gereinigt. Die Absorptionskurven und deren charakteristische $m\mu$ und $\log\epsilon$ -Werte sind in Fig. 1 bis 10, bzw. in den Tabellen II und III zusammengefaßt.

2. Diskussion der Versuchsergebnisse

Einige mit der Lichtabsorption der organischen Moleküle sowie des Benzols zusammenhängende Fragen wurden bereits in [2] berührt. Jetzt sind noch die auf die Lichtabsorption der zwei oder mehrere aromatische Ringe enthaltenden organischen Moleküle bezüglichen Ergebnisse kurz zu behandeln.

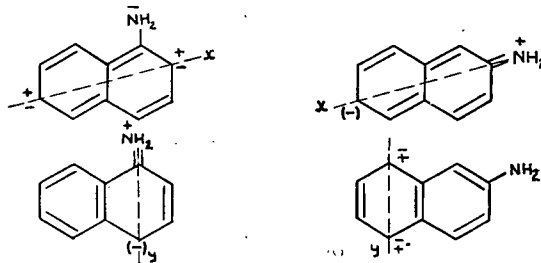
Die Moleküle der linear kondensierten aromatischen organischen Verbindungen besitzen eine längere und eine kürzere Achse (x bzw. y) [3].



So können sie gemäß der orientierten Lichtabsorption längs einer Achse oder beider Achsen erregt werden. Bei der ersten Erregung kann das Molekül das Licht im längeren, im kürzeren, eventuell in beiden Wellengebieten absorbieren. Wird das Molekül auf einen im Verhältnis zum früheren höheren Energiezustand erregt, so kann auch eine zweite Bande x' , y' auftreten [3]. In diesen Fällen ist die Reihenfolge der möglichen Banden $x y x' y'$.

Die x -Bande der Naphthalins ist bei $312 m\mu$, die y -Bande bei $276 m\mu$, die x' und y' Banden um $210 m\mu$ zu finden.

Beim dem in α bzw. β -Lage substituiertem Naphthalin werden bei Erregung längs der x bzw. y -Achse folgende Strukturen vorausgesetzt:



Mit der Methode der Molekularbahnen wurden die Termwerte, die Lage der Banden sowie die durch die Erregung verursachte Polarisation berechnet [4]. Der Übergang mit der kleinsten Energie ist ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$, die diesem Übergang entsprechende Bande hat die größte Wellenlänge; in diesem Falle wird das Molekül längs der y -Achse polarisiert. Im Falle eines ${}^1A_{1g} - {}^1B_{1u}$ Überganges mit einer höheren Energie erfolgt die Polarisation entlang der y -Achse; die entsprechende Bande befindet sich im Gebiete der kürzeren Wellen. Außerdem muß noch ein ${}^1A_{1g} - {}^1A_{1g}$ Übergang in Betracht gezogen werden, die die erste Bande ergibt.

Die Absorptionskurven der drei oder mehr Ringe enthaltenden, linear kondensierten aromatischen organischen Verbindungen sind ähnlich, mit dem Unterschied, daß die Absorptionskurve mit der Zunahme der Anzahl der Benzolringe in ihrer ganzen Ausdehnung gegen die längeren Wellen verschoben erscheint.

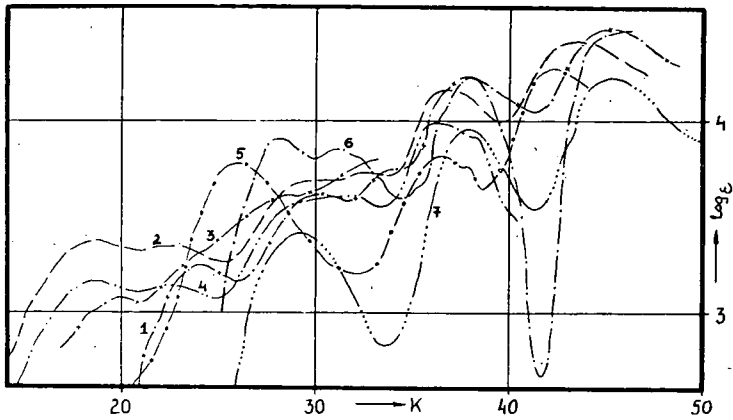


Fig. 1. Kurve 1: O-Vanillin-aethylendiämin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc = 0,00009586$) Kurve 2: in Äthanol; Kurve 3: in Pyridin; Kurve 4: in DMSO; Kurve 5: in $0,1n$ NaOH; Kurve 6: in $0,1n$ HCl; Kurve 7: O-Vanillin in Äthanol.

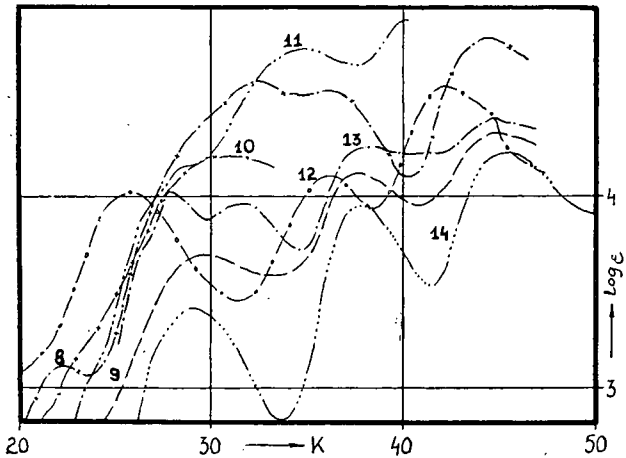


Fig. 2. Kurve 8: O-Vanillin-anylin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex ($cc = 0,00007362$) Kurve 9: in Äthanol; Kurve 10: in Pyridin; Kurve 11: in DMSO; Kurve 12: in $0,1n$ NaOH; Kurve 13: in $0,1n$ HCl; Kurve 14: O-Vanillin in Äthanol.

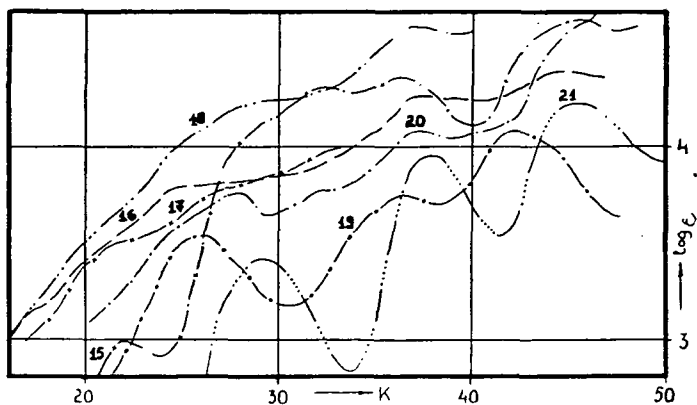


Fig. 3. Kurve 15: O-Vanillin-m-aminophenol in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc=0,00008810$) Kurve 16: in Äthanol; Kurve 17: in Pyridin; Kurve 18: in DMSO; Kurve 19: in 0,1n NaOH; Kurve 20: in 0,1n HCl; Kurve 21: O-Vanillin in Äthanol.

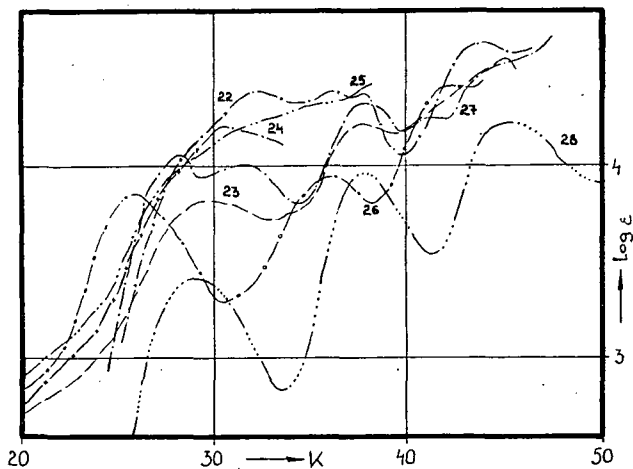


Fig. 4. Kurve 22: O-Vanillin-m-toluidin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex ($cc=0,00008247$) Kurve 23: in Äthanol; Kurve 24: in Pyridin; Kurve 25: in DMSO; Kurve 26: in 0,1n NaOH; Kurve 27: in 0,1n HCl; Kurve 28: O-Vanillin in Äthanol.

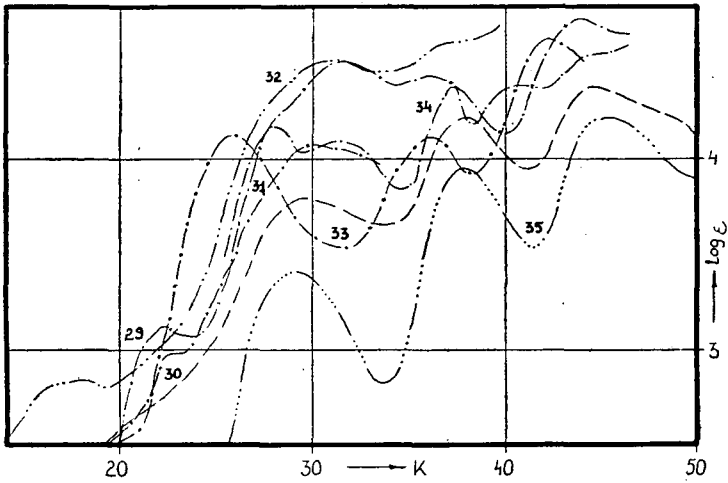


Fig. 5. Kurve 29: O-Vanillin-p-toluidin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex (cc=0,0000700) Kurve 30: in Äthanol; Kurve 31: in Pyridin; Kurve 32: in DMSO; Kurve 33: in 0,1n NaOH; Kurve 34: in 0,1n HCl; Kurve 35: O-Vanillin in Äthanol.

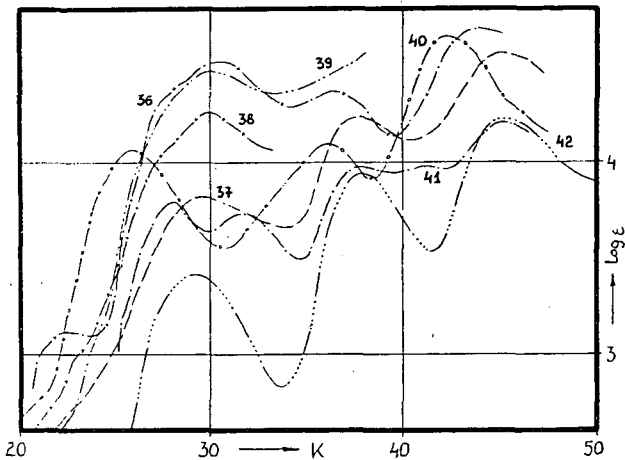


Fig. 6. Kurve 36: O-Vanillin-p-anisidin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex (cc=0,00006630) Kurve 37: in Äthanol; Kurve 38: in Pyridin; Kurve 39: in DMSO; Kurve 40: in 0,1n NaOH; Kurve 41: in 0,1n HCl; Kurve 42: O-Vanillin in Äthanol.

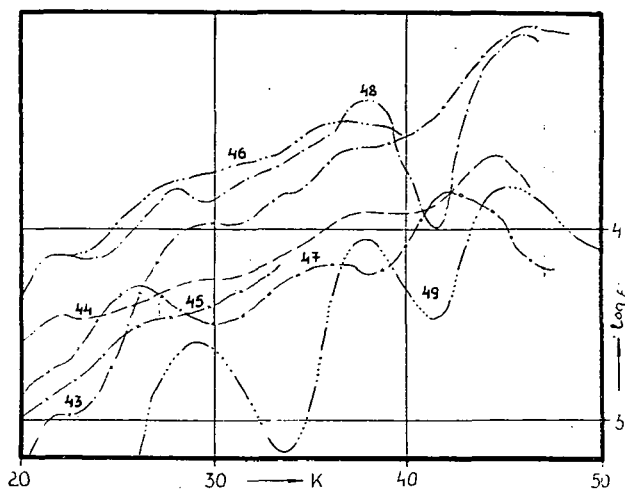


Fig. 7. Kurve 43: O-Vanillin-m-phenylendiimin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc=0,00004295$) Kurve 44: in Äthanol; Kurve 45: in Pyridin; Kurve 46: in DMSO; Kurve 47: in $0,1n$ NaOH; Kurve 48: in $0,1n$ HCl; Kurve 49: O-Vanillin in Äthanol.

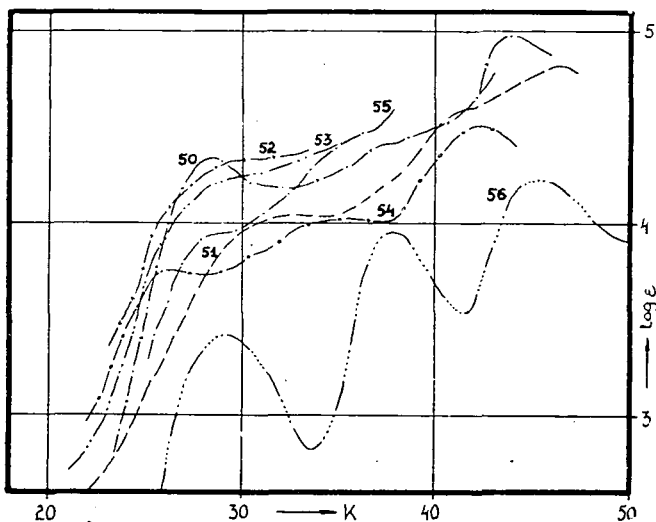


Fig. 8. Kurve 50: O-Vanillin- α -naphthylamin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex ($cc=0,00006218$) Kurve 51: in Äthanol; Kurve 52: in Pyridin; Kurve 53: in DMSO; Kurve 54: in $0,1n$ NaOH; Kurve 55: in $0,1n$ HCl; Kurve 56: O-Vanillin in Äthanol.

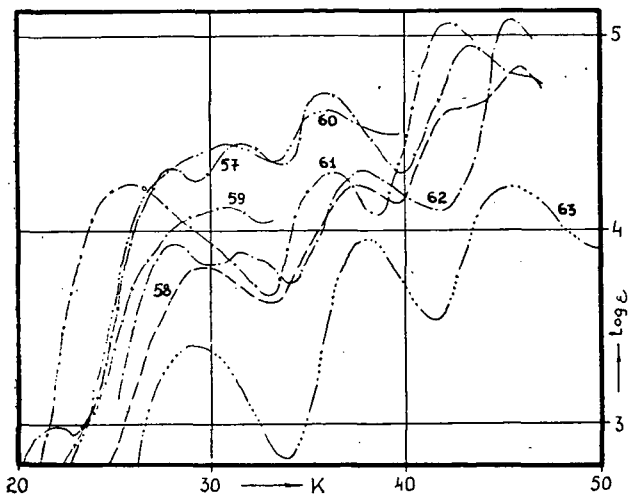


Fig. 9. Kurve 57: O-Vanillin- β -naphthylamin in Äthanol; Fe(III) Cl-Komplex (cc=0,00006218) Kurve 58: in Äthanol; Kurve 59: in Pyridin; Kurve 60: in DMSO; Kurve 61: in 0,1n NaOH; Kurve 62: 0,1 nHCl; Kurve 63: O-Vanillin in Äthanol.

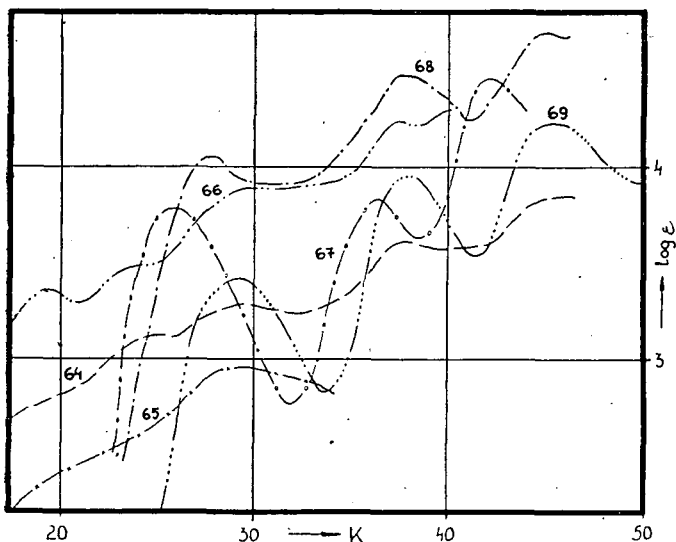


Fig. 10. O-Vanillin-imin-Fe(III)Cl-Komplex (cc = 0,00001051) Kurve 64: in Äthanol; Kurve 65: in Pyridin; Kurve 66: in DMSO; Kurve 67: in 0,1n NaOH; Kurve 68: in 0,1n HCl; Kurve 69: O-Vanillin in Äthanol.

Die Untersuchung der Struktur der Absorptionskurven führt zu folgenden Ergebnissen. Die zu den Erregungsvorgängen des gebundenen Radikals gehörenden hohen Banden sind auch in dem in Alkohol ausgemessenen Spektrum des Komplexes aufzufinden. Die Banden um 270μ zeigen im allgemeinen eine Verschiebung gegen die kürzeren Wellen, diejenige um 225μ dagegen in beiden Richtungen. Die Intensität der Banden ist in beiden Fällen geringer, als die der Liganden (Tab. III). Im Spektrum der Komplexe erscheinen auch über 460μ gut definierte Banden, sowie Inflexionen.

Die Kurven der Pyridinlösungen zeigen — im Gegensatz zu den in [2] gemachten Beobachtungen — in drei Fällen eine Verringerung der Extinktion (Fig. 1, 3, 10), in den übrigen Fällen wurde eine Extinktionssteigerung festgestellt. Die Spektren der Pyridinlösungen sind im Vergleich mit den in Alkohol ausgemessenen Spektren der Komplexe ziemlich verwachsen; es sind höchstens zwei Banden zu beobachten.

In den in DMSO-Lösung ausgemessenen Spektren der Komplexe erreicht die Anzahl der Banden vier und auch ihre Intensität ist — mit Ausnahme der Verbindungen Nr. 1, 4 und 8 — weit höher, als diejenige der Pyridinlösungen. In den Absorptionsspektren kann in drei Fällen eine starke Verschiebung gegen die langen Wellen beobachtet werden (Tab. III und Fig. 2, 3, 7).

In einer alkoholischen Lösung von $0,1n$ NaOH und $0,1n$ HCl sind alle Glieder der Reihe löslich. In den Spektren sowohl der basischen wie der sauren Lösungen sind scharfe Banden zu beobachten (s. Figuren). In den Spektren der basischen

Table I

No	Komplex	C %		H %		N %		Fe %		Smelzpunkt
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1.	O-Vanillin-aethylendiimin-Fe(III)Cl	51,76	51,86 51,80	4,21	4,30 4,26	6,70	6,64 6,69	13,38	13,42 13,40	> 350 °C
2.	O-Vanillin-anylin-Fe(III)Cl	61,84	61,90 61,94	4,41	4,38 4,42	5,15	5,20 5,14	10,28	10,40 10,32	270 °C
3.	O-Vanillin-m-aminophenol-Fe(III)Cl	57,67	57,70 57,74	4,17	4,23 4,20	4,86	4,90 4,82	9,70	9,80 9,83	> 350 °C
4.	O-Vanillin-m-toluidin-Fe(III)Cl	63,01	62,96 62,90	4,90	4,72 4,68	4,90	4,96 4,90	9,77	9,80 9,74	175 °C
5.	O-Vanillin-p-toluidin-Fe(III)Cl	63,01	62,04 63,00	4,90	4,86 4,89	4,90	4,91 4,97	9,77	9,92 9,90	> 350 °C
6.	O-Vanillin-p-anisidin-Fe(III)Cl	59,87	59,80 59,78	4,32	4,40 4,44	4,64	4,70 4,74	9,25	9,40 9,43	270 °C
7.	O-Vanillin-m-phenylendiimin-Fe(III)Cl	56,76	56,60 56,56	3,86	3,90 3,85	5,99	6,04 6,08	11,96	12,00 12,08	> 350 °C
8.	O-Vanillin- α -naphthylamin-Fe(III)Cl	67,15	67,25 67,18	4,35	4,40 4,44	4,35	4,30 4,32	8,68	8,60 8,56	> 350 °C
9.	O-Vanillin- β -naphthylamin-Fe(III)Cl	67,15	67,20 67,16	4,35	4,38 4,40	4,35	4,35 4,40	8,68	8,64 8,70	> 350 °C
10.	O-Vanillin-imin-Fe(III)Cl	49,08	49,20 49,31	4,12	4,24 4,18	7,18	7,30 7,25	14,33	14,30 14,27	> 350 °C

Tabelle II

No	Lösungs- mittel	Banden (m μ und log ϵ)							
1.	B	—	385 (3,78)	—	—	272 (3,82)	[264] (3,76)	—	236 (4,27)
	S	—	—	358 (3,92)	320 (3,85)	—	264 (4,23)	—	224 (4,43)
2.	B	—	390 (4,02)	—	—	296 (3,79)	—	—	236 (4,57)
	S	—	—	360 (4,02)	315 (3,95)	—	—	—	224 (4,41)
3.	B	—	385 (3,53)	—	—	275 (3,74)	—	—	236 (4,08)
	S	—	—	360 (3,76)	310 (3,77)	—	268 (4,08)	—	[222] (4,60)
4.	B	—	390 (3,85)	—	—	276 (3,94)	—	—	238 (4,41)
	S	—	—	355 (4,05)	315 (4,00)	—	264 (4,32)	[248] (4,26)	220 (4,54)
5.	B	[520] (2,50)	390 (4,12)	—	—	276 (4,11)	—	—	236 (4,63)
	S	—	—	360 (4,17)	320 (4,09)	—	268 (4,39)	—	248 (4,38)
6.	B	—	360 (4,06)	—	—	276 (4,10)	—	—	236 (4,66)
	S	—	—	360 (3,79)	320 (3,73)	—	264 (3,97)	[244] (3,97)	222 (4,23)
7.	B	—	385 (3,70)	—	—	[276] (3,81)	—	—	236 (4,19)
	S	460 (3,86)	—	355 (4,20)	—	—	260 (4,68)	—	218 (5,00)
8.	B	—	385 (3,76)	—	—	[284] (4,02)	—	—	236 (4,50)
	S	—	—	[360] (3,92)	—	[305] (4,18)	[260] (4,44)	—	220 (5,04)
9.	B	—	390 (4,25)	—	—	276 (4,29)	—	—	236 (5,06)
	S	—	—	360 (3,93)	320 (3,89)	—	264 (4,30)	—	220 (5,06)
10.	B	—	388 (3,78)	—	—	276 (3,82)	—	—	236 (4,45)
	S	—	—	360 (4,05)	—	264 (4,47)	—	—	222 (4,69)

B=0,1n NaOH — Äthanol
S=0,1n HCl — Äthanol

Tabelle III

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden (μ und $\log \epsilon$)						
1.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	420 (3,24)	333 (3,62)	[296] (3,75)	264 (4,22)	222 (4,48)	
		{	Alk.	540 (3,37)	440 (3,35)	340 (3,69)	[310] (3,73)	272 (4,16)	228 (4,42)
			Pyridin	500 (3,07)	—	353 (3,61)	—	—	—
			DMSO	550 (3,16)	[450] (3,14)	[345] (3,57)	[315] (3,61)	—	—
2.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	450 (3,11)	—	310 (4,59)	[276] (4,54)	226 (4,82)	
		{	Alk.	490 (2,36)	—	340 (3,68)	—	264 (4,12)	224 (4,32)
			Pyridin	—	430 (4,21)	—	—	—	—
			DMSO	—	—	350 (4,18)	—	285 (4,76)	—
3.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	460 (2,98)	—	[350] (4,10)	276 (4,36)	310 (4,30)	220 (4,65)	
		{	Alk.	—	[410] (3,77)	—	—	[268] (4,26)	[222] (4,36)
			Pyridin	480 (3,44)	380 (3,66)	—	—	—	—
			DMSO	—	—	[360] (4,20)	—	[272] (4,61)	—
4.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	—	310 (4,38)	276 (4,38)	264 (4,37)	228 (4,63)	
		{	Alk.	[480] (2,78)	—	340 (3,85)	—	264 (4,21)	[226] (4,50)
			Pyridin	[490] (2,86)	—	330 (4,20)	—	—	—
			DMSO	—	—	[330] (4,14)	—	—	—
5.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	450 (3,12)	—	—	315 (4,51)	[276] (4,44)	228 (4,73)	
		{	Alk.	—	—	336 (3,80)	—	263 (4,22)	224 (4,38)
			Pyridin	440 (2,98)	—	330 (4,07)	—	—	—
			DMSO	560 (2,83)	—	—	320 (4,52)	[272] (4,60)	—

Tabelle III

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
6.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	450 (3,11)	328 (4,53)	—	276 (4,37)	230 (4,69)	
		}	Alk.	—	—	340 (3,81)	—	264 (4,24)	224 (4,57)
			Pyridin	—	—	335 (4,27)	—	—	—
			DMSO	—	—	335 (4,47)	—	—	—
7.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	460 (3,03)	—	330 (4,03)	[296 (4,19)]	[272 (4,41)]	216 (5,05)	
		}	Alk.	—	450 (3,55)	[340 (3,73)]	—	[264 (4,09)]	224 (4,39)
			Pyridin	—	[380 (3,50)]	—	—	—	—
			DMSO	—	[460 (3,85)]	[355 (4,25)]	—	276 (4,56)	—
8.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	—	355 (4,35)	—	276 (4,48)	230 (4,96)	
		}	Alk.	—	—	310 (4,04)	—	[244 (4,57)]	[216 (4,85)]
			Pyridin	—	—	350 (4,29)	—	—	—
			DMSO	510 (2,80)	—	355 (4,19)	—	—	—
9.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	460 (2,98)	—	360 (4,31)	—	280 (4,70)	230 (4,94)	
		}	Alk.	—	—	340 (3,81)	268 (4,23)	[236 (4,61)]	220 (4,78)
			Pyridin	—	—	325 (4,12)	—	—	—
			DMSO	—	—	325 (4,45)	—	276 (4,62)	—
10.	Fe(III)-Komplex	Ligand Alk.	—	—	—	—	—	—	
		}	Alk.	[480 (3,10)]	—	[340 (3,28)]	—	260 (3,59)	222 (3,83)
			Pyridin	—	—	[350 (2,94)]	—	—	—
			DMSO	530 (3,35)	[430 (3,46)]	[340 (3,92)]	—	265 (4,23)	—

Lösungen sind drei charakteristische Banden zu finden, u. zw. um 390 $m\mu$, 276 $m\mu$ und 230 $m\mu$. In den in saurer Lösung ausgemessenen Spektren erhöht sich die Zahl der charakteristischen Banden auf vier; ihre Lage ist, die Verbindung Nr. 7 (Tab. I) ausgenommen, nahezu die gleiche.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Struktur der Spektren der untersuchten Fe(III)-Komplexe sowohl in saurer als in basischer Lösung derjenigen der freien Aldehyde ähnlich ist. In den in basischen Lösungen ausgemessenen Spektren erscheinen die Banden in stärkerem Maße langwellig verschoben, als die Banden der sauren Lösungen.

Literatur

- [1] Balog, J., J. Császár, E. Skribanek: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 93 (1961).
- [2] Balog, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 46 (1962).
- [3] Kiss, A.: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. 6, 47 (1955).
- [4] Coulson, C. A.: Proc. Phys. Soc. London 60, 257 (1948).

ИЗУЧЕНИЕ Fe(III)—КОМПЛЕКСОВ АРОМАТИЧНЫХ БАЗ ШИФФА, III СЕРИЯ О-ВАНИЛЛИНА

И. Балог

Авторы изучали Fe(III)-комплексы базы Шиффа о-ваниллином с ароматическими аминами. Приведены данные анализа и точки плавления десяти новых разных Fe(III)-хелатных комплексов. Из структуры спектров между 200—1200 $m\mu$ в спиртовых, пиридиновых и DMSO растворах авторы делали вывод на ковалентные связи этих комплексов. Все таки полосы d—d переходов, характеризующие ионы переходных металлов, не могли быть полностью обнаружены.

Комплексы чувствительны и на окиси и на щелочи, так как они падают на составляющие части в 0,1 N NaOH и 0,1 N HCl растворах. Спектры таких растворов вообще представляют структуру характерную на свободный альдегидный компонент.

ЧЕТЫРЕХСТУПЕНЧАТЫЙ МЕХАНИЗМ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ. IV

Трактовка цепных реакций по Семенову
и по четырехступенчатому механизму

П. Хун

Институт неорганической и аналитической химии университета Г. Сегед

(Поступило в редакцию 1-ое октября, 1962)

При кинетической характеристики цепных реакций четырехступенчатый метод учитывает и развитие цепей и последовательные периоды. В предыдущем периоде метод дает то же кинетическое представление что общая [теория Н. Н. Семенова Настоящая работа обсуждает вообще этот вопрос и иллюстрирует по примеру термического разложения одноокси хлора.

В исследовании механизма цепных реакций советский академик Н. Н. Семенов [1] ввел метод, получивший чрезвычайно широкое применение. Семенов описывает скорость цепного процесса (w) с помощью следующего выражения:

$$w = \frac{n}{\tau}, \quad (1)$$

где n -число активных центров, τ -средний промежуток времени с момента образования активных центров до вступления их в реакцию. В таком аспекте, для знания протекания цепного процесса во времени, необходимо определить число активных центров как функцию времени. Последнее можно определить с помощью процессов, производящих и потребляющих активные центры, следующим образом. Если мы введем n_0 активных центров в сек. посредством какого-либо воздействия (например, химическая реакция или физический процесс, такой как облучение, возбуждение и. т. п.), то эти активные центры, сталкиваясь с молекулами реагирующего вещества, частично продолжают цепную реакцию, но наряду с этим возможно, что они кроме регенерации носителя цепи могут, в некоторой степени, создавать новый носитель цепи (разветвление цепи), и далее, сталкиваясь друг с другом или со стенками сосуда, активные центры частично перестают существовать (обрыв цепи). Изменение числа активных центров в единицу времени складывается из этих трех факторов:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + \text{число разветвлений/сек.} - \text{число обрыва цепей/сек.} \quad (2)$$

В зависимости от того, что какой химический процесс мы предполагаем для реакций разветвления и обрыва цепей, вышеуказанное дифференциальное уравнение, по отношению к n , имеет различный вид. Основная концепция Семенова состоит в том, что он считает эти две реакции, по отношению к активным центрам, моно- или бимолекулярными реакциями, и в связи с этим, и число разветвлений в сек. и число обрывов цепи в сек. дается членом первого или второго порядка по отношению к n . Так, возможности развития цепи во времени даются следующими уравнениями:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn - gn = n_0 + (f - g)n, \quad (3)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn - gn^2, \quad (4)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn^2 - gn, \quad (5)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn^2 - gn^2 = n_0 + (f - g)n^2, \quad (6)$$

в зависимости от того, что какого порядка реакция разветвления, первого (3 и 4) или второго (5 и 6) или от того, что какого порядка реакция обрыва цепи, по отношению к n , первого (3 и 5) или второго (4 и 6). Здесь f и g -константы скоростей реакций разветвления и обрыва, соответственно. Решение этих уравнений можно дать в следующем виде: в случае (3)

$$n = \frac{n_0}{f - g} (e^{(f-g)t} - 1), \quad (7)$$

в случае (4)

$$n = \frac{2n_0(e^{qt} - 1)}{(q - f)e^{qt} + (q + f)} = \frac{f}{2g} + \frac{q}{2g} \operatorname{tgh} \left(\frac{q}{2} t - \operatorname{area} \operatorname{tgh} \frac{f}{q} \right), \quad (8)$$

где

$$q = \sqrt{f^2 + 4gn_0}.$$

При решении уравнений (5) и (6) нужно различать два случая в зависимости от того, что выражение $g^2 - 4fn_0$ или $g - f$ а) > 0 б) < 0 .

В случае (5)

$$n = \frac{2n_0(e^{qt} - 1)}{(g + q)e^{qt} - (g - q)} = \frac{g}{2f} - \frac{q}{2f} \operatorname{cotgh} \left(\frac{q}{2} t + \operatorname{area} \operatorname{cotgh} \frac{g}{q} \right), \quad (9a)$$

где

$$q = \sqrt{g^2 - 4fn_0},$$

или же

$$n = \frac{g}{2f} + \frac{q}{2f} \operatorname{tg} \left(\frac{q}{2} t - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{g}{q} \right), \quad (9b)$$

где

$$q = \sqrt{4fn_0 - g^2}.$$

Наконец решения уравнения (6):

$$n = \sqrt{\frac{n_0}{g-f}} \operatorname{tgh} \sqrt{n_0(g-f)} t, \quad (10a)$$

или

$$n = \sqrt{\frac{n_0}{f-g}} \operatorname{tg} \sqrt{n_0(f-g)} t. \quad (10b)$$

Из вышеуказанных уравнений дифференциальные уравнения (3) и (4), точнее, их решения (7) и (8) с успехом применялись в обсуждениях многочисленных химических процессов. Подобное применение уравнений (5), (6), (9) и (10) еще неизвестно, они приведены только для полноты схемы.

Золтаном Сабо [2] был дан другой метод анализа механизма цепных реакций, который в дальнейшем мы будем называть четырех-ступенчатым механизмом. Сущность этого метода заключается в следующем. С помощью какого-нибудь первичного процесса образуются активные частицы (таким же путем как в методе Семенова), которые сталкиваясь с молекулами реагирующего вещества или друг с другом, частично проводят цепной процесс, а частично приводят к обрыву цепей. Как среди реакций роста цепи, так и среди реакций обрыва и разветвления, существуют такие реакции, скорости которых имеют решающее значение в протекании всего процесса. А именно: а) если процесс идет последовательно в нескольких ступенях, тогда скорость самой медленной реакции определяет скорость всего процесса, б) если реакция протекает посредством параллельных процессов, тогда скорость самого быстрого из них определяет скорость всего процесса.

Согласно этой трактовки, скорость взаимодействия носителей цепи с реагирующим веществом пропорциональна концентрации этих двух партнеров и дается в следующем виде: $w = kcn$. Подобным же образом следует рассматривать реакцию разветвления, потому что разветвление имеет место вследствие столкновений активных центров с молекулами реагирующего вещества.

Реакцию обрыва тоже можно рассматривать как моно- или бимолекулярный процесс, который, в уравнении изменения числа активных центров, выражается линейным или квадратичным членом по отношению к n .

Процесс иницирования также может быть представлен в различных формах. Можно принять реакцию между молекулами реагирующего вещества либо моно- или бимолекулярной, либо же выбрать какой-то постоянный процесс возбуждения. Если константы скоростей этих реакций (иницирование, разветвление и обрыв цепи) обозначим соответственно k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , то по аналогии с вышеуказанными уравнениями (3)–(6) мы можем написать следующие уравнения:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + k_3cn - k_4n, \quad (11)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + k_3cn - k_4n^2, \quad (12)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + k_3cn^2 - k_4n, \quad (13)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + k_3cn^2 - k_4n^2, \quad (14)$$

где величина n_0 равна k_1 , если константа скорости иницирования не зависит от концентрации (например, возбуждение светом), или же равна k_1c или k_1c^2 , в зависимости от того, что по какой реакции образуются активные центры, моно- или бимолекулярной. Уравнение скорости процесса можно дать, с учетом процессов вызывающих расход исходного вещества, в следующем виде:

$$-\frac{dc}{dt} = n_0 + k_2cn. \quad (15)$$

Согласно сказанному выше, в связи с уравнениями (3)–(6), для сравнения этих двух методов достаточно исследовать связь между уравнениями (3), (4) и (11), (12), т. е. рассмотреть их аналогию и различие. Прежде всего следует указать на то, что для таких реакций, в которых рост цепи происходит достаточно быстро¹, из уравнений (11) и (12) можно прийти точно к таким же заключениям, какие вытекают из рассмотрения уравнений (3) и (4). То есть, в таких случаях в дифференциальном уравнении описывающем изменение числа носителей цепи, константа k_1 (k_1c , k_1c^2) и „коэффициент скорости” k_3c тоже относительно мало меняется, в связи с этим можно, с достаточной точностью, дать число активных центров (по крайней мере в момент развертывания цепи) с помощью уравнений (7) и

¹ (Под этим следует понимать, что при относительно малом изменении концентрации реагирующего вещества (3–20%), число активных центров становится постоянным или же достигает максимального значения.)

(8), а именно: $f = k_3 c_0$, $g = k_4$, $n_0 = k_1 c_0$ или же $k_1 c_0^2$ (сравни уравнения (3), (4) или (11), (12)).

(Для применения этих уравнений нужно оговорить следующее; за величину c_0 целесообразно брать не начальную концентрацию, если мы хотим исследовать процесс до x %-го превращения, а величину меньшую начальной концентрации на $2/x$ %)

Значительно большее различие между уравнениями наблюдается в том случае, если мы исследуем процесс в последующем периоде, когда изменение концентрации реагирующего вещества значительно больше (20—80%). В этом случае трактовка Семенова не может точно отражать процесс, так как в его уравнениях (3)—(6) n_0 и f уже не являются постоянными величинами, а зависят от концентрации и уменьшаются с уменьшением последних; выражения для n и f в данном случае: $n_0 = k_1 c$, или $k_1 c^2$, $f = k_3 c$, между тем g и здесь остается постоянной и равна k_4 . В таком случае для описания процесса более применимы уравнения четырех-ступенчатого метода (11)—(14).

Для исследования этих изменений нам, в первую очередь, следует заниматься изучением эффекта уменьшения n_0 во времени. Эта величина равна, если активные центры получаются благодаря химической реакции, $k_1 c$ или $k_1 c^2$. Величина n_0 , по мере прохождения реакции, т. е. вследствие уменьшения c , постоянно уменьшается, в результате чего темп увеличения числа активных центров увеличивается в меньшей степени, чем это следует из уравнений (7) или (8).

Из уравнения (3), для случая, когда $f - g > 0$, следует, что число активных центров беспредельно растет. Поскольку $n_0 > 0$, то $\frac{dn}{dt} < (f - g)n$, а если $(t_2 - t_1) \rightarrow \infty$ то решение уравнения: $\frac{dn}{dt} = (f - g)n$, т. е. уравнение

$$n_2 = n_1 e^{(f-g)(t_2-t_1)}$$

становится бесконечным.

При рассмотрении уравнения (4), с учетом уменьшения n_0 во времени, мы можем установить, что оно не приводит к интересным результатам, так как уравнение даже при постоянном значении n_0 не ведет к бесконечному увеличению числа активных центров. Во всяком случае можно показать, что вследствие уменьшения n_0 , для случая когда $t \rightarrow \infty$, $n(t)$ стремится к меньшему предельному значению, по сравнению с предельной величиной полученной из уравнения (8).

(Впрочем можно показать, что эта предельная величина равна нулю, но тот вывод, который в сущности исходит из того, что скорость первичной реакции стремится к нулю и, что реакция обрыва, в зависимости от

концентрации активных центров, является реакцией более высокого порядка, чем реакция разветвления, подробно здесь мною не дается.)

Уравнения (5) и (6) не представляют значительной важности с точки зрения химии (по крайней мере в данный момент), но из них, в сущности, можно прийти к аналогичным выводам, получаемым из уравнений (3) и (4).

В стационарных условиях, функция $f = k_3c$ и выражение $\Phi = f - g = k_3c - k_4$ в зависимости от времени, имеет гораздо большее значение чем n_0 . Если $t \rightarrow \infty$ и в связи с этим $c \rightarrow 0$, то это выражение в зависимости от c , имеет тот или иной знак: положительный — если c является большой величиной, и отрицательный — если c мала. (Значение критической концентрации $c_{\text{крит.}} = \frac{k_4}{k_3}$). По методу Семенова уравнением (3) можно характеризовать такие процессы, для которых величина $\Phi = f - g$ положительна, и которые всегда идут со скоростью экспоненциально увеличивающейся до бесконечности, из-за того, что концентрация активных центров стремится к бесконечности. Вышесказанное можно рассмотреть в несколько другом виде с точки зрения четырех-ступенчатого метода. Если процесс, проходящий через разветвление цепи, начинается с достаточно большой начальной концентрацией, то в начале он ведет себя подобно процессам ведущим к взрыву, вследствие сильного увеличения числа активных центров в начале процесса, причём скорость такого процесса тоже сильно возрастает. С понижением концентрации, выражение $f - g = k_3c - k_4$ становится отрицательным, и начиная с этого момента процесс ведет себя подобно процессам протекающим с постоянным (или почти постоянным) числом активных центров, т. е. по стационарной кинетике. Это утверждение позволяет восполнить пробел между двумя типами процессов — взрывом и стационарной реакцией. Согласно вышесказанному между этими реакциями существует лишь количественная разница: изменение знака выражения $f - g$ в случае взрывов имеет место при относительно низких концентрациях, а в стационарных реакциях при больших концентрациях. Вырожденные взрывы характеризует именно то, что изменение знака происходит не в самом начале и не в самом конце процесса.

Изменение знака в выражении $\Phi = f - g$ указывает и на то, почему некоторые вещества взрываются только тогда, когда реакция проводится при довольно большом значении начального давления или концентрации. Если мы введем в реакцию вещества имеющие значительно меньшие значения давления или же концентрации, по сравнению с вышеуказанными критическими величинами, то выражение $f - g = k_3c - k_4$, с самого начала, имеет отрицательное значение и следовательно, процесс ведет себя подобно стационарным реакциям.

Фигурирующая в трактовке Семенова величина, играющая роль аналогичную выражению $\Phi = f - g$, тоже может быть использована для случая бимолекулярного обрыва. Однако, из-за различия в порядке констант скорости реакции, в случае бимолекулярного обрыва, выражение $k_3 - k_4$ не учитывает, в желательной степени, реакции обрыва. Поэтому целесообразно описывать скорость реакции обрыва, формально, таким выражением скорости мономолекулярной реакции, константа скорости которой равна $k_4 n$, (Такая трактовка, на самом деле, справедлива для реакций, в которых изменения имеют место в течение короткого периода времени, когда величина n мало меняется.) Выражение $\Phi = f - g$, важное с точки зрения развития цепей, можно дать в этом случае разницей $k_3 c - k_4 n$. Это выражение, по ходу протекания реакции, может менять знак вследствие двух причин: из-за уменьшения c , и увеличения n . Для момента времени, когда имеет место изменение знака, характерно уравнение $n/c = k_3/k_4$.

Кроме разницы $k_3 c - k_4 n$, можно дефинировать еще одну величину типа Φ , характеризующую развитие цепей, а именно, с помощью выражения $q = \sqrt{f^2 + 4gn_0}$ фигурирующего в уравнении (8). Эта величина в уравнении (8), как и величина $f - g$ в уравнении (7), показывает то, что насколько быстро приближается процесс к его окончательному типу. Согласно уравнению (8) — это стационарное состояние.

Чем больше величина $\Phi = \sqrt{f^2 + 4gn_0}$, тем быстрее величина n стремится к соответствующей величине в уравнении (16), характеризующий стационарное состояние. По четырех-ступенчатой схеме, по мере развития реакции, естественно меняется и величина Φ , а именно, уменьшается согласно уравнениям:

$$\Phi(c) = \sqrt{k_3^2 c^2 + 4k_1 k_4 c}, \quad (17a)$$

или

$$\Phi(c) = \sqrt{k_3^2 c^2 + 4k_1 k_4 c^2} = c \sqrt{k_3^2 + 4k_1 k_4}. \quad (17b)$$

Это означает то, что становление процесса стационарным, из-за изменения величин f и n_0 во времени, менее определено, чем это следовало бы ожидать по методу Семенова. Последнее выводится из формулы (8), точнее, из ее более общей формы,

$$n_2 = \frac{f}{2g} + \frac{q}{2g} \operatorname{tgh} \left(\frac{q}{2} (t_2 - t_1) - \operatorname{area} \operatorname{tgh} \frac{2gn_1 + f}{q} \right)$$

согласно которой с уменьшением $\Phi = q$ в предыдущем уравнении, выражение $\frac{2gn_1 + f}{q}$ становится доминирующим по сравнению с членом $\frac{q}{2} (t_2 - t_1)$.

Скорость цепного процесса, при знании числа активных центров, опре-

деляется по методу Семенова согласно уравнению (I). По четырех-ступенчатой схеме эта величина дается уравнением:

$$w = k_2 c n. \quad (13)$$

Сравнивая эти уравнения получаем:

$$\tau = \frac{1}{k_2 c}, \quad (14)$$

т. е. среднее время жизни активных молекул (точнее, средний промежуток времени с момента их образования до вступления в реакцию) можно выразить через константу скорости и концентрацию вещества.

Далее я хочу показать подобное сравнение, описанное выше в общих чертах, на конкретном примере разложения хлормоноксида [3]. Реакция начинается бимолекулярным разложением, обрыв тоже идет по бимолекулярной реакции. Вследствие этого величину $f-g$, характеризующую развитие цепей, можно дать разницей $k_{3c} - k_{4n}$. Значения последней даны в нижеследующих таблицах. (Φ_4 — величина Φ , рассчитанная по четырех-ступенчатому методу, Φ_s по методу Семенова.

При составлении таблиц значения $\Phi_4 = k_{3c} - k_{4n}$ я взял из сообщений Э. Сабо, Φ_s рассчитал из тангенса угла наклона (начального участка) кривой $\ln w_t = \ln C + \Phi_s t$, полученной из зависимости $w_t = C e^{\Phi_s t}$. Согласно таблицам, Φ_s могут быть рассмотрены как средние значения Φ_4 , полученные из разности $k_{3c} - k_{4n}$, причем с повышением температуры это относится к все более начальной фазе реакции (100—110—120° С). При температурах 130 и 140° С уже нет возможности вычислить Φ_s по зависимости $\ln w_t = \ln C + \Phi t$, так как прямой начальный участок функции $\ln w_t = f(t)$ сокращается до нуля, и уже первые точки попадают на кривой участок.

Впрочем, таблицы наглядно показывают уменьшение во времени выражения $\Phi_4 = k_{3c} - k_{4n}$ и изменение его знака в ходе реакции.

Из вышесказанного можно сделать следующий вывод: Э. Сабо, методом четырех-ступенчатого механизма, по сути дела не отличным от Семенова путем, пытается истолковать ход цепных реакций, но его метод является усовершенствованием и уточнением метода Семенова, так как уравнения (3)—(6), описывающие развитие цепей, могут быть применены лишь к начальной фазе реакции, а уравнения четырех-ступенчатого механизма действительны для всего хода реакции.

Автор выражает благодарность профессору Э. Сабо за то, что он обратил внимание автора на учение механизма цепных реакций, давал ценные советы и оказал большую помощь в проведении этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Семенов Н. Н.: Цепные реакции, л., ОНТИ, (Госхимтехиздат 1934).
 [2] Szabó, Z.: Magy. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl., 1, 11 (1952);
 Szabó, Z. G.: Trans. Faraday Soc., 55, 1127 (1959);
 Szabó, Z. G., T. Bérces, P. Huhn: Trans. Faraday Soc., 55, 1129 (1959);
 Szabó, Z. G., P. Huhn, F. Márta: Trans. Faraday Soc., 55, 1131 (1959).
 [3] Beavear, J. J., B. Stieger: Z. physik. Chem., B 12, 93 (1931).

FOUR-STAGE MECHANISM OF CHAIN RECTIONS. IV.
 TREATMENT OF CHAIN REACTIONS BY THE METHOD OF THE
 FOUR-STAGE MECHANISM AND SEMENOV'S THEORY

By P. Huhn

The four-stage mechanism takes into consideration the development of the chain by representing the reaction categories, initiation, chain-branching and termination, by their rate-determining process. In the induction period the method coincides with SEMENOV more general theory, but it describes the reaction in the stationary period, too. The present work gives a short comparison of the two treatments using the kinetical data of the thermal decomposition of chlorine oxide.

100°C								
а) 412,8 мм			б) 407,0 мм					
t (МИН.)	$k_{3c} - k_{an}$	Φ_s	$k_{3c} - k_{an}$	Φ_s	$k_{3c} - k_{an}$	Φ_s	$k_{3c} - k_{an}$	Φ_s
0	0,0330		0,0334		0,0334		0,0334	
20-24	0,0321		0,0324		0,0324		0,0324	
40-44	0,0307		0,0308		0,0308		0,0308	
60-64	0,0282		0,0281		0,0281		0,0281	
80-84	0,0244	0,0239	0,0239		0,0239		0,0239	0,0250
100-104	0,0191		0,0183		0,0183		0,0183	
120-124	0,0130		0,0121		0,0121		0,0121	
140-144	0,0087		0,0064		0,0064		0,0064	
160-164	0,0029		0,0022		0,0022		0,0022	

110°C								
а) 490,4 мм			б) 390,0 мм			в) 298,0 мм		
t (МИН.)	$k_{3c} - k_{an}$	Φ_s	t (МИН.)	$k_{3c} - k_{an}$	Φ_s	t (МИН.)	$k_{3c} - k_{an}$	Φ_s
0	0,0613		0	0,0519		0	0,0387	0,0355
20-24	0,0593		9-12	0,0504		20-24	0,0368	
40-44	0,0389	0,0432	21-24	0,0476		40-44	0,0326	
60-64	0,0150		30-36	0,0435	0,0401	60	0,0275	
80-84	-0,0107		48-54	0,0322	(0,0440)*	80	0,0183	
100-104	-0,0066		66-72	0,0172		100	0,0098	
			84-90	0,0047		120	0,0030	
			102-108	0,0022		140	-0,0006	
						160	-0,0037	

* Семенов, введением подходящих единиц времени и скорости, преобразует единичные кривые скорости так, чтобы их начальный отрезок совпадал с кривой скорости, характеризованной данными „110° и 399 мм”. Из этой кривой он определяет $\Phi = 0,0440$.

120°C

а) 500,0 мм			б) 383,2 мм		в) 282,8 мм			г) 200,4 мм		
t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	Φ_s	$k_{3c} - k_{4n}$	Φ_s	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	Φ_s	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	Φ_s
0	0,125	0,114	0,0996	0,0990	0	0,0707	0,0769	0	0,0421	0,0401
5	0,121		0,0968		10	0,0673		9	0,0411	
10	0,111		0,0916		20	0,0604		18	0,0396	
15	0,095		0,0838		30	0,0497		30	0,0365	
20	0,072		0,0721		40	0,0337		42	0,0319	
25	0,047		0,0574		50	0,0177		54	0,0256	
30	0,023		0,0407		60	0,0055		66	0,0190	
35	0,007		0,0245		70	-0,0024		78	0,0129	
40	-0,005		0,0113		80	-0,0065		90	0,0069	
45			-0,0011					102	0,0023	
			-0,0046					114	-0,0009	

130°C

а) 436,0 мм		б) 296,1 мм		в) 207,6 мм	
t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$
0	0,161	0	0,1007	0	0,0685
2,5	0,156	5	0,0958	5	0,0663
5	0,146	10	0,0859	10	0,0623
10	0,111	15	0,0713	15	0,0563
15	0,0646	20	0,0526	20	0,0488
20	0,0259	25	0,0340	25	0,0401
25	0,0034	30	0,0187	30	0,0308
		35	0,0072	35	0,0220
		40	0,0001	40	0,0144
				50	0,0033
				60	-0,0022

 Φ_s рассчитать невозможно.

150°C

а) 372,0 мм		б) 176,0 мм		в) 140,6 мм		г) 132,0 мм	
t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$
0	0,2604	0	0,0880	0	0,0703	0	0,0660
1,5	0,2524	3	0,0837	4	0,0679	4,5	0,0635
3	0,2345	6	0,0757	8	0,0631	9	0,0586
4,5	0,2059	9	0,0647	12	0,0562	13,5	0,0514
6	0,1689	12	0,0521	16	0,0476	18	0,0426
7,5	0,1283	15	0,0395	20	0,0381	22,5	0,0332
9	0,0900	18	0,0280	24	0,0289	27	0,0243
10,5	0,0580	21	0,0185	28	0,0207	31,5	0,0166
12	0,0336	24	0,0110	32	0,0138	36	0,0104
				36	0,0084	40,5	0,0057
				40	0,0043		

 Φ_s рассчитать невозможно.

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF DIOLS AND CYCLIC ETHERS. I

Introduction. Preparation and Structure of Trimethylene Oxide

By M. BARTÓK and J. APJOK

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 15, 1962)

The authors wish to deal in the future with the syntheses and study of chemical changes of cyclic ethers. As an introduction to the first part of this series, a short summary of their aims and tasks is given. They deal with the synthesis of trimethylene oxide, the basic compound of four-membered cyclic ethers, as well as with the development and the present state of researches of its structure.

1. Introduction

Cyclic compounds form a very significant part of organic chemistry. These compounds became the subject of meaningful studies because of their frequency in the nature, widespread application in the practice and of the continuous widening of the circle of their utilisation. All this made important to take efforts to clear up several questions of theoretical importance. Cyclic systems and their chemical conversions are extensively treated in a number of publications. However, our knowledge is far not complete especially with regard to the revealing of relative regularities of cyclic compounds with different members. The present investigation includes heterocyclic compounds containing one oxygen atom, i. e. the syntheses and study of chemical transformations of cyclic ethers.

This work deals with questions concerning the preparation and structure of trimethylene oxide (1,3-epoxide, in English literature oxetane, in Russian β -oxide). First, as an introduction we give a short summary of the tasks before us and the aims of our researches.

The theoretical importance of four-membered cyclic ethers has been emphasized in numerous publications dealing with their preparation, physical and chemical properties. However, the chemistry of oxetanes was dealt with in detail only during the last decade. At the beginning of these investigations the chemistry of three-, five- and six-membered cyclic ethers, as compared to four membered ones, was largely known. Important studies within the circle of this group of compounds, however, are in progress even in these days since introduction and application of new methods and measuring apparatuses opened new vistas here, too. Thus it became possible to throw away old and faulty points of view and theories, to put in order the frequently discussed problems and the obtained data could be made more accurate, applicable for relative evaluations. To make clear the theoretical problems in the chemistry of these compounds is of major importance, thereby the practice gains considerable help. The practical application of 1,2-epoxides, of furan and

its hydrated derivatives as well as of various pyran derivatives themselves or as starting chemicals is widely known for organic chemists.

The preparation and study of chemical reactions of four-membered cyclic ethers got far less emphasis. This view is illustrated in ELDERFIELD'S [1] monography in 1950, which treats 1,2-epoxides on forty pages while oxetanes on one. The backwardness of researches in this field has several reasons. As a rule, four-membered cyclic systems are less frequent in nature as compared to other cyclic compounds. Four membered rings are also found in the nature as *e. g.* cyclobutane skeleton which appears in pynane serie of terpenes, in penicillin antibiotics β -lactam ring and oxetane skeleton is supposed to be in trichothecin [2] and terrein [3]. Five- and six-membered rings are considerably more numerous. KNUNJANTS and his coworkers [4] have summarized the problem of frequency, spreading and formation of four-membered cycles. Some of their statements could not be accepted.

The synthesis of trimethylene oxide and its derivatives is not acceptable for industrial purposes because of the low yield. Thus industry could not request four-membered cyclic ethers. 1,2-epoxides, five- and six-membered cyclic ethers were easy to obtain from olefines and furfurol, respectively. Application in industry and everyday life of all these cyclic ethers is well known.

Recently the interest in investigations of trimethylene oxide and its derivatives has arisen. Efforts to study this subject have earlier been taken but were not continued. *E. g.* in 1916 DERICK and BISSELL [5] turned to four-membered cyclic ethers but the first paper of the series remained uncontinued. In 1954 GAYLORD and his coworkers started a series on the same subject [6] but here the progress was broken, too. The behaviour of this group of compounds underwent a thorough and long study in 1950 by SEARLES and his coworkers, and their results in the study of oxetanes have been published in subsequent papers from this time on. Their investigations endeavoured to fill the abyss in the line of cyclic ethers and their significant results made possible to compare the physical and chemical behaviour of the members of series of cyclic ethers. As long as our knowledge of one member of the series is not complete, to establish general rules is not possible.

In view of this it is reasonable that the necessity to study oxetanes sooner or later had to arise on organic chemistry.

Investigations so far done claimed that in respect of geometry, stereochemistry and chemical changes of four-membered cyclic ethers, they from an independent system within cyclic ethers, that is, regarding their specificity they could not fit in any other family of compounds.

The Institute of Organic Chemistry of this University got into closer connection with the study of trimethylene oxide and its chemistry in 1954 [7]. Later the problems arisen led to the widening of the theme and resulted in a systematic study, starting from the preparation of simple oxetanes through the synthesis of more complicated four-membered cyclic ethers, of their chemical transformations. We had a double aim before us:

a) to study the theoretical problems of four-membered cyclic ethers in order to establish the relative connections between their chemical transformations. Thus the mechanism of formation of oxetanes formed from 1,3-halohydrins and their acetates has been examined. In order to establish the stability of cyclic ethers, their thermochemistry, thermal decomposition and chemical changes in presence of different contact catalysts (isomerisation, hydrogenation, hydratation and dehydra-

tation, etc.) have been also examined. By the study of catalytic changes of cyclic ethers with different number of members it becomes possible not only to examine the relative stability of certain members of the series but also to determine the direction of different cleavage reactions depending upon experimental conditions. This way we gain some data concerning the activity and selectivity of the catalysts, what is an addition to the knowledge of the mechanism of catalysts.

b) on the other hand we attempt to make possible the application in practice of four-membered cyclic ethers by studying their syntheses and their chemical changes. Considerable results have been attained in this respect by FARTHING [8], [9], CAMPBELL [10], [11] and by ROSE and his coworkers [12]. They all investigated the application of oxetanes in the field of plastics.

The practical use of trimethylene oxide and its derivatives can be realized only in cheap and large-scale syntheses. Therefore it is necessary to develop more precisely a method [13], which prepares oxetanes by the gas phase oxidation of saturated hydrocarbons in presence of corresponding catalysts.

2. Preparation of trimethylene oxide

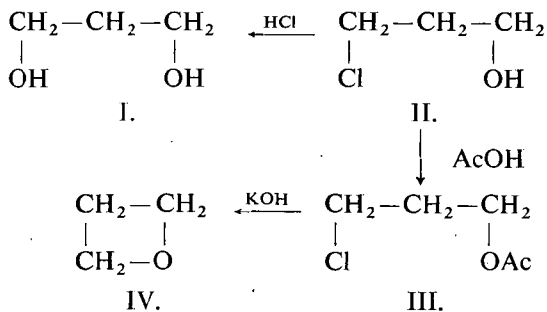
Methods of preparation of four-membered cyclic ethers can be divided into two groups:

a) Synthesis starting from 1,3-disubstituted compounds. Diols, halohydrins, haloacetates, aminoalcohols, mono- and ditosylates and brosilates, resp., of 1,3-diols and cyclic carbonates of 1,3-diols all serve as starting materials of this synthesis.

The best method in this group is WILLIAMSON's intramolecular ether synthesis starting from 1,3-halohydrins and haloacetates, respectively.

b) Oxetane molecule is built up from two units by means of the interaction of olefine and oxocompound, by photocatalysis. This method is not completely worked out thus is not so frequent, although it seems very simple. With its application it becomes possible to prepare oxetanes with more complicated structure from compounds easy to obtain.

A very good method to prepare trimethylene oxide is the intramolecular ring-closure starting from trimethylene glycol, through halohydrin. The first synthesis of trimethylene oxide, the basic compound of four membered cyclic ethers was reported by REBOUL [14]. He obtained trimethylene oxide from trimethylene chlorohydrin with potassium hydroxide with 5% yield. The most important physical constants of trimethylene oxide were determined by IPATIEV [15] who prepared it with the same method. All the other methods with one or two exceptions start from 3-chloropropyl acetate. A general scheme of the synthesis can be given as follows:



Starting from chloroacetate, oxetanes are obtained with better yield than from chlorohydrin. The reason of this and the mechanism of formation was given by DITTMER and his coworkers [16].

The detailed study of the mechanism of chemical reactions resulting in cyclic ethers from 1,3-halohydrins and haloacetates will be given in our future publications.

The description of a method starting from 3-chloropropylacetate is given by DERICK and BISSELL [5], who received trimethylene oxide with a yield of 22,5%.

All other methods applying 3-chloropropylacetate [17, 18, 19, 41, 20, 21, 36, 22, 39, 40, 12, 16, 57, 23, 38, 24] modify only slightly DERICK and BISSELL's method, or follow it completely. More significant differences could be found only in the preparation of starting substances II and III. The preparation of trimethylene chlorohydrin in greater amount for laboratory purposes can be best effected by MARVEL and CALVERY's method [25], according to which it is prepared from 1,3-propanediol and hydrogen chloride in a continuous system. According to LESPIEAU [19] and ALLEN and SPENGLER [26] II. can be converted into III by glacial acetic acid. BERMEJO and ARANDA [18] prepared 3-chloropropylacetate from 1,3-dichloropropane with silver acetate, while HENRY [27, 28] and more recently SEARLES [22] from trimethylene chlorobromide with potassium acetate in acetic acid medium. A simple method to prepare 3-chloropropyl acetate in less amount is described by BENNETT and HEATHCOAT [29]. 3-chloropropylacetate can be obtained in one step from 1,3-propanediol with acetyl chloride. This possibility was first dealt with by BOGERT and SLOCUM [30]. With a slight modification of their method ROSE [12] prepared 3-chloropropylacetate with 65% yield. Trimethylene oxide is formed from 3-chloropropylacetate by ring closure in the presence of bases. Mostly sodium and potassium hydroxides are used as bases. The attained maximum yield is 40–45%.

ALLEN and HIBBERT [31] prepared trimethylene oxide from 3-bromopropylacetate, synthesized from trimethylene glycol with acetyl bromide. IV was prepared direct from trimethylene glycol by SCHMOYER and CASE [32] with a yield lower than the chloroacetate method. The procedure involves dropping of concentrated sulphuric acid solution of glycol to hot aqueous solution of sodium hydroxide. Trimethylene oxide is distilled from the mixture.

To prepare trimethylene oxide was attempted in other ways, too, but all these attempts failed to result in cyclic ether. *E. g.* by the catalytic pyrolysis of cyclic carbonate of 1,3-propanediol, allyl alcohol was obtained with a yield of 59%, however, formation of IV was not observed [33]. The dehydration of trimethylene glycol on γ -aluminum oxide catalyst resulted in trimethylene oxide neither [34]. In this case propionaldehyde, allyl alcohol, propyl alcohol, ditrimethylene glycol and α -methyl- β -ethylacrolein were obtained as a result of the conversion.

We think it necessary to note that simultaneously with ring-closing reactions, different by-reactions also take place. This is to be seen from data of Table I. The main reaction is mostly accompanied by formation of allyl alcohol, which is formed by the nucleophilic elimination of hydrogen chloride. Intermolecular nucleophilic substitution also plays part [SN₂] to a less extent, as well as the cleavage of the molecule into two, as a result of which ethylene and formaldehyde are formed. Formaldehyde undergoes secondary reactions.

It is also worthy to note that CHAN and his coworkers [24] have prepared 3-deutero-, 2, 2, 4, 4-tetradeutero- and O¹⁸-trimethylene oxides. Physical constants of the three compounds were not published.

Table I summarizes the physical constants and yield of trimethylene oxide, as determined by different authors.

Table I

No.	Year of publication of syntheses	Starting compound	Applied bases	Yield in %	Trimethylene oxide			References
					boiling point C° (Hg mm)	d gr/cm ³	n _D ²⁰	
1	1878	trimethylene chlorohydrin	KOH	5	50°	—	—	14
2	1914	trimethylene chlorohydrin	KOH	—	45–46 (736)	0,8757 ²⁴	1,3901 ^{18,5}	15
3	1916	3-chloropropyl acetate	KOH	22,5	47,8 (760)	0,8930 ²⁵	1,3897 ²⁵	5
4	1926	3-chloropropyl acetate	KOH	32–3	45,8–46,4 (760)	—	—	17
5	1929	3-chloropropyl acetate	KOH	—	48–50	—	—	18
6	1934	3-bromopropyl acetate	KOH	21	45,5–47,5	0,8930 ²⁴	1,3895 ²⁵	31
7	1940	3-chloropropyl acetate	KOH	—	48,2 (761)	0,9038 ¹⁸	1,392 ¹⁸	19
8	1940	3-chloropropyl acetate	KOH	—	47,7 (760)	—	1,3928 ^{18,5}	41
9	1949	3-chloropropyl acetate	KOH	42–44	47–48	—	1,3905 ²⁶	20
10	1951	3-chloropropyl acetate	KOH + NaOH	42–45	48 (750)	—	1,3895 ²⁵	21
11	1953	—	—	—	45,7–46,5 (741)	0,9001 ²⁰	1,3915 ²⁰	35
12	1953	3-chloropropyl acetate	KOH + NaOH	—	47 (750)	—	1,3893 ²⁵	36
13	1954	3-chloropropyl acetate	KOH + NaOH	39–49	47 (745)	—	—	22
14	1955	3-chloropropyl acetate	KOH	—	—	—	1,3905 ²³	39
15	1955	3-chloropropyl acetate	KOH	40	—	—	1,3940 ^{20,5}	40
16	1956	3-chloropropyl acetate	KOH + NaOH	—	48 (770)	—	1,3929 ²⁰	12
17	1957	3-chloropropyl chloracetate	KOH	24,3	46–48	—	1,3885 ²⁶	16
18	1957	3-chloropropyl trimethylsilyl ether	KOH	41	47–49	—	1,3910 ²³	16
19	1957	3-chloropropyl acetate	KOH	—	47	—	1,3868 ²⁵	57
20	1958	3-chloropropyl acetate	KOH	24	47,0–47,2	—	1,3920 ²⁵	23
21	1959	3-chloropropyl acetate	KOH + NaOH	—	—	—	1,3899 ²⁵	38
22	1959	trimethylene glycol	NaOH	~ 30	—	—	—	32
23	1960	3-chloropropyl acetate	NaOH + KOH	—	48,5	—	1,3898 ²⁵	24

In the course of our researches we have also dealt with the synthesis of trimethylene oxide by different methods. Under laboratory conditions the easiest and most profitable method is the ring closure in presence of bases, starting from trimethylene glycol through 3-chloropropylacetate. This latter was prepared by MELTZER and KING's method [37]. The essence of the method is that butanediol is treated in presence of anhydrous calcium chloride with acetylchloride, applying strong cooling, thereupon 3-chlorobutylacetate was attained in one step. On applying this method to 1,3-propanediol, 3-chloropropylacetate was prepared with 67% yield. From this latter trimethylene oxide was received on effect of potassium hydroxide by the method described in Experimental, in 42–45% yield.

On the structure and main physical constants of trimethylene oxide

Investigations on the structure of trimethylene oxide are in progress even at the present time. Introduction of new physical and physico-chemical methods and their widespread application brought something new in the study of structure of organic compounds, and this brings us closer to the knowledge of the real structure of the compound in question.

Applying BAYER's theory (1885) developed for on the structure of homocyclic compounds, on the basis of plane geometry (in some respect denied today) to the four-membered trimethylene oxide ring, the basic compound of four-membered cyclic ethers would be a stretched, planar square molecule. However, examination of the geometry of the ring brought different results. According to the modern conception, trimethylene oxide molecule can be regarded as planar, however, the valency angle differs from 90° .

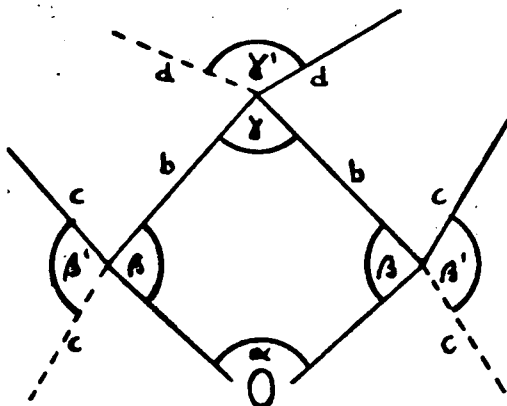
Some of the statements of the Introduction of this paper is also characteristic of the development of the research work regarding the structure of trimethylene oxide. After its discovery (REBOUL, 1878) nothing had happened for thirty years in the study of structure of four-membered cyclic ethers. The main physical constants of trimethylene oxide (boiling point, density, refractivity) were determined by IPATIEV [15] only in 1914. Its dipole moment was determined by HIBBERT and ALLEN [43] in 1932 (2,01 D), and the valency angle of the oxygen atom was found as 102° . This is an important date, for it was the starting point of studies on the structure of trimethylene oxide. Erroneous data were corrected in 1934 [31] and the C—O—C valency angle, calculated from experimental data, was given as 94° . In the same work the C—C and C—O bond distances as well as the dipole moments were also given. This latter value is reported in a table summarizing dipole moments published in 1934 [44]. According to more recent and more exact studies, the dipole moment of trimethylene oxide is $1,93 \pm 0,01$ D [57, 58, 55, 24]. In a paper published in 1940 DE VRIES ROBLES [45] gives the results of stereostructural calculations of cyclic compounds. The most probable state of the trimethylene oxide molecule was determined on the principle of minimum energy. The stretching energy was calculated using PAULING's data, and its minimum was found when the molecule had a planar conformation. Stereochemical models also brought the same results. Further investigations [46, 47] all endeavour to give a deeper insight in the structure of trimethylene oxide.

A considerable progress in this field was the application of electron diffraction,

Raman, — infrared and microwave — spectroscopy. The Raman spectrum of trimethylene oxide was first taken by KOHLRAUSCH and REITZ [41] and the infrared spectrum by BARROW and SEARLES [36]. The importance of this problem is supported by the fact that a number of groups of researches have concerned themselves with the infrared spectra [48, 49] and their analysis [40, 50, 51]. From the Raman and infrared spectra of trimethylene oxide ZÜRCHER and GÜNTHARD [40] have stated the normal vibration of the ring and from this deductions on the thermodynamical properties of trimethylene oxide were done. In their calculation data regarding the geometry of the ring were taken into account (SHAND's electron diffraction data) and on the basis of the results the ring was regarded as a planar one. However, they noticed that slight differences from the plane could not be estimated by the method of electron diffraction. In a later publication [52] applying Raman-, polarisation- and microwave-spectroscopy, some more exact data on the thermodynamical properties of trimethylene oxide were given.

The application of microwave spectroscopy in the study of the structure of trimethylene oxide was introduced on a larger scale by GWINN and his coworkers [53, 24, 54]. The microwave spectra of trimethylene oxide and deuterized trimethylene oxides were obtained. These investigations aimed to give a more exact picture of the planar and spatial character, resp. of the ring. According to the classical strain theory, trimethylene oxide ring is planar. On the contrary, hydrogen atoms favor the spatial arrangement of the ring. The real state is determined by the resultant of the opposing forces. GWINN and his coworkers, using microwave spectroscopy, calimed, that trimethylene oxide is essentially a planar molecule. The four membered ring may be considered to be vibrating about the planar configuration in all the vibrational states. As a result of their investigations concerning the structure of trimethylene oxide the following bond distances and valence angles are given:

<i>a</i>	1,449 ± 0,002 Å°
<i>b</i>	1,549 ± 0,003 Å°
<i>c</i>	1,091 ± 0,002 Å°
<i>d</i>	1,100 ± 0,003 Å°
α	91°59' ± 7'
β	91°44' ± 3'
γ	84°33' ± 1'
β'	110°18' ± 10'
γ'	110°44' ± 3'



Some physical constants of trimethylene oxide found in the literature and determined by us are given below:

Formula	C ₃ H ₆ O	O	27,55 %
Molecular weight	58,078	Boiling point (760 Hg mm):	48°
C	62,04 %	Density (d_4^{20})	0,8963 gr/cm ³
H	10,41 %	Refractivity (n_D^{20})	1,3936

Mole refraction (R_{MD})

Calculated	15,89	56
Found	15,47	
Difference	0,58	
Dipole moment	$1,93 \pm 0,01$ D	24
Specific heat (C_p^0) (at 25,1°C)	14,20 cal/degree mole	40
Entropy (S^0) (at 25,1°C)	63,399 cal/degree mole	40
Characteristic absorption band of the infrared spectrum:	10,15 μ	48
Characteristic values of the Raman spectrum:		40,52

It must be noted that the following physical and physicochemical properties of trimethylene oxide could not be found in literature:

freezing point, viscosity, surface viscosity, magnetic susceptibility, critical temperature, evaporation heat, heats of combustion and formation.

Experimental

1-chloro-3-acetoxyp propane was prepared by MELTZER and KING's method [37]. 206 g of powdered calciumchloride (1,89 mole) was added to 761 g of trimethylene glycol (10 mole) by constant stirring, the mixture was cooled with ice and NaCl to -10°C and under continued stirring 955 g of acetyl chloride (12,15 mole) was added dropwise to the mixture in about three hours. The temperature had risen up to 20°C . The reaction mixture was then stirred for twenty hours at room temperature, refluxed for one hour cooled and poured into 1500 g of ice. The two layer thus obtained were separated, the aqueous one extracted with ether. The organic layer was combined with the unified extracts washed with 20% aqueous NaCl and 20% aqueous Na_2CO_3 solutions and dried over anhydrous MgSO_4 . Fractional distillation gave 913 g of 1-chloro-3-acetoxyp propane (yield: 67%).

Boiling point: $68-70^\circ\text{C}$ (20 mm); d_4^{20} : 1,112; n_D^{20} : 1,4327; R_{MD} : found 31,90; calculated [56]; 31,88

Analysis: Calculated for $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_2$

Found:	C: 43,97;	H: 6,64;	Cl: 25,96%.
	C: 44,02;	H: 6,61;	Cl: 25,84%.

Trimethylene oxide was prepared according to NOLLER [20] by ring closure (KOH). A 2 l three-necked bottle was equipped with stirrer, thermometer, dropping funnel and a 40 cm Vigreux colum. The column was connected with a efficient cooler (because of the low boiling point and the great tension of trimethylene oxide, the main source of failure is the insufficient cooling). In the flask to the vigorously stirred mixture of 672 g of KOH (12 mole) and 60 ml water, 546 g of 1-chloro-3-acetoxyp propane (4 mole) was added dropwise at 140°C so that the velocity of distillation should be about 1 drop/sec. The reaction was complete after about one hour. The bottle was heated in an oil bath so that oil reached the neck of the bottle. The temperature of the oil bath was then raised to 150°C and maintained there for an hour. The crude product was dried over KOH and distilled through a column with a theoretical plate number of 30. Yield: 100 g (43%).

Boiling point: 48°C (760 mm); d_4^{20} : 0,8963; n_D^{20} : 1,3936
 R_{MD} : found 15,47; calculated [56]: 15,89.

* * *

The authors wish to express their thanks to Mr. Ö. Kovács for turning their attention to the present subject, further to Mrs. K. L. LÁNG and to Mr. T. SZÉLL for their interest in the problem and for their discussions.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ. I

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ПОСТРОЕНИЕ ОКИСИ ТРИМЕТИЛЕНА

М. Барток и Й. Анйок

В будущем авторы намерены заниматься приготовлением и изучением химических превращений органических окисей. Как введение первой публикации этой серии, они дают краткий обзор их задач и целей научной работы. Они занимаются синтезом окиси триметилена и также изучают развитие и современное положение исследований структуры данного соединения.

References

- [1] *Elderfield, R. C.*: Heterocyclic compounds, Vol. I. New York, 1954.
- [2] *Freeman, G. G., J. E. Gill., W. S. Waring*: J. Chem. Soc. **1959**, 1105.
- [3] *Klosa, J.*: Antibiotika. Verlag Technik Berlin, 1952, p. 48 and 141.
- [4] *Knunians, I. L., B. L. Diatkin., N. P. Gambarian*: Uszpekhi Khimii **25**, 785 (1956).
- [5] *Derick, C. G., D. V. Bissell*: J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2478 (1916).
- [6] *Gaylord, N. G., J. H. Crowdle, W. A. Himmler, H. J. Pepe*: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 59 (1954).
- [7] *Kovács, Ö., I. Weisz, P. Zöller, G. Fodor*: Helv. **39**, 99 (1956).
- [8] *Farthing, A. C., W. J. Reynolds*: J. Polimer Sci., **12**, 503 (1954).
- [9] *Farthing, A. C.*: J. Chem. Soc. **1955**, 3648.
- [10] *Campbell, T. W.*: J. Org. Chem. **22**, 1029 (1957).
- [11] *Campbell, T. W., V. S. Foldi*: J. Org. Chem. **26**, 4654 (1961).
- [12] *Rose, J. B.*: J. Chem. Soc. **1956**, 542.
- [13] U. S. P. **2**, 725, 344.
- [14] *Reboul, M.*: Ann. Chim. (5) **14**, 496 (1878).
- [15] *Ipatiev, A. V.*: Zhur. Rus. Fiz. Khim. Obshch. **46**, 62 (1914).
- [16] *Dittmer, D. C., W. R. Hertler, H. Winicov*: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4431 (1957).
- [17] *Noller, C. R., R. Adams*: J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1080 (1926).
- [18] *Bermejo, L., V. Gomez Aranda*: Anales soc. espan. fis. quim. **27**, 798 (1929).
- [19] *Lespieau, R.*: Bull. Soc. chim. France (5) **7**, 254 (1940).
- [20] *Noller, C. R.*: Org. Synth. **29**, 92 (1949).
- [21] *Searles, S.*: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 124 (1951).
- [22] *Searles, S., C. F. Butler*: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 56 (1954).
- [23] *Pritchard, J. G., F. A. Long*: J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4162 (1958).
- [24] *Chan, S. I., J. Zinn, J. Fernandez, W. D. Gwinn*: J. Chem. Phys. **33**, 1643 (1960).
- [25] *Marvel, C. S., H. O. Calvery*: Org. Synth. I, 533 (1941).
- [26] *Allen, C. F. H., F. W. Spangler*: Org. Synth. **29**, 33 (1949).
- [27] *Henry, L.*: Bull. acad. roy. Belg. (3) **32**, 261 (1896).
- [28] *Henry, L.*: Bull. acad. roy. Belg. (3) **738** (1906).
- [29] *Bennett, G. M., F. Heathcoat*: J. Chem. Soc. **1929**, 271.
- [30] *Bogert, M. T., Slocum, E. M.*: J. Amer. Chem. Soc. **46**, 763 (1924).
- [31] *Allen, J. S., H. Hibbert*: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1398 (1934).
- [32] *Schmoyer, L. F., L. C. Case*: Nature **183**, 389 (1959).
- [33] *Searles, S., D. G. Hummel, S. Nukina, P. E. Throckmorton*: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2928. (1960).
- [34] *Yurev, Yu. K., J. S. Levi*: Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. **78**, 725 (1951).

- [35] *Yurev, Yu. K., J. S. Levi*: Zhur. Obshch. Him. **23**, 2047 (1953).
- [36] *Barrow, G. M., S. Searles*: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1175 (1953).
- [37] *Meltzer, R. I., J. A. King*: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1355 (1953).
- [38] *Margerum, J. D., J. N. Pitts, J. G. Rutgers, S. Searles*: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1549 (1959).
- [39] *Bittker, D. A., W. D. Walters*: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1429 (1955).
- [40] *Zürcher, R. F., Hs. H. Günthard*: Helv. **38**, 849 (1955).
- [41] *Kohlrausch, K. W. F., A. W. Reitz*: Z. phys. Chem. (B) **45**, 249 (1940).
- [42] *Baeyer, A.*: Chem. Ber. **18**, 2277 (1885).
- [43] *Hibbert, H., J. S. Allen*: J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4115 (1932).
- [44] *Trans. Farad. Soc.* **30**, 904 (1934).
- [45] *H. de Vries Robles*: Rec. Trav. chim. **59**, 184 (1940).
- [46] *Sand, W., P. W. Allen, L. E. Sutton*: Acta Crystallographica **3**, 46 (1950).
- [47] *Gutowsky, H. S., R. L. Rutledge, M. Tamres, S. Searles*: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4242 (1954).
- [48] *Searles, S., E. F. Lutz, M. Tamres*: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2932 (1960).
- [49] *Henbest, H. B., B. B. Millward*: J. Chem. Soc. **1960**, 3575.
- [50] *Danti, A., W. J. Lafferty, R. C. Lord*: J. Chem. Phys. **33**, 294 (1960).
- [51] *Chan, S. I., J. Zinn, W. D. Gwinn*: J. Chem. Phys. **33**, 295 (1960).
- [52] *Zürcher, R. F., Hs. H. Günthard*: Helv. **40**, 89 (1957).
- [53] *Fernandez, J., R. J. Myers, W. D. Gwinn*: J. Chem. Phys. **23**, 758 (1955).
- [54] *Chan, S. I., J. Zinn, W. D. Gwinn*: J. Chem. Phys. **34**, 1319 (1961).
- [55] *Cumper, C. W. N., A. I. Vogel*: J. Chem. Soc., **1959**, 3521.
- [56] *Bacanov, S. S.*: Strukturnaja refraktometrija. Izd. MGU., 1959, p. 39.
- [57] *Gent, W. L. G.*: J. Chem. Soc. **1957**, 58.
- [58] *Gent, W. L. G.*: Trans. Farad. Soc. **45**, 1021 (1949).

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF DIOLS AND CYCLIC ETHERS. II

The Reaction of Butane-1,3-Diol Cyclic Sulphate with Hydrogen Chloride

By M. BARTÓK, J. APJOK and SZ. FÉNYI

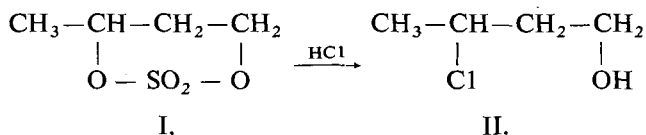
Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received September 15, 1962)

The authors report their investigations on the study of chemical transformations in butane-1,3-diol cyclic sulphate subjected to the effect of hydrogen chloride. As a result of the reaction, 3-chloro-butanol-1 (II), and 4-chloro-butanol-2 (III) were formed.

In a previous communication we have dealt [1] with a chemical transformation of butane-1,3-diol, taking place on effect of acetyl chloride. In accordance with SEARLES and his coworkers' statements [2], on applying the method of gas-liquid chromatography we pointed out that the reactions result in formation of two isomeric chloroacetates. All the results and statements concerning the similar transformations of 2-methyl-oxetane made it necessary to carry out the investigations described in the present paper.

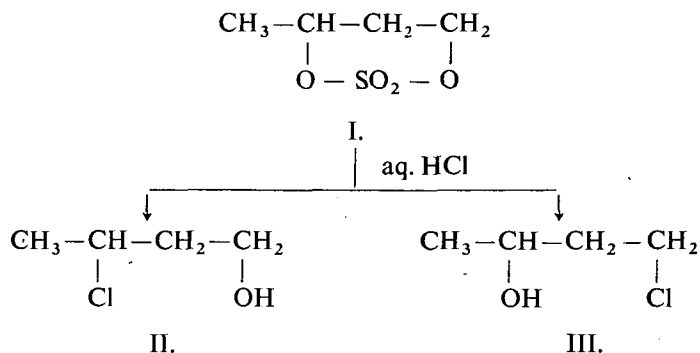
LICHTENBERGER and his coworkers [3-7] have far reachingly dealt with the synthesis and chemical changes of cyclic sulphates. In the course of their work they examined the cleavage of cyclic sulphates of 1,3-diols by hydrogen halide acids. They have stated that as a result of the change, 1,3-halohydrins are formed [3-6]. According to their investigations, starting from butane-1,3-diol, 3-chloro-butanol-1 was formed:



The reaction was carried out in a sealed tube, on effect of heating in a water-bath. The yield is 50%. The physical constants of the formed chlorohydrin agree with the data published by VERHULST [8]. It is fairly probable that the chlorohydrin synthesized by VERHULST is the mixture of two isomers.

In the course of the study chemical changes of diols relying upon data from literature and on our own observations, it appeared necessary to begin the study of cleavage reactions of butane-1,3-diol cyclic sulphate. The present paper deals with the transformation effected by hydrogen chloride. The gas-liquid chromatography was used in these investigations. Varying the experimental conditions it can be stated that by the reaction of a cyclic sulphate and hydrogen chloride, a pure

chlorohydrin isomer cannot be formed, but only the mixture of two isomers (II + III).



The reaction was carried out with aqueous hydrochloric acid solution by boiling in water-bath. Heating under atmospheric pressure, 14% of (II) and 86% of (III) formed. Under similar conditions but carrying out the procedure in a sealed tube, the yield is ~80% of (II) and ~20% of (III).

In order to evaluate the chromatograms, (II) and (III) were prepared. The synthesis of (II) was done by the reduction of β -chlorobutyraldehyde with LiAlH_4 , and that of (III) by SONDHEIMER and WOODWARD's method [9]. Tables I and II give physical constants of (II) and (III) found in the literature.

Table I

	Physical Constants of $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$				R_{MD}		Ref.
	Boiling Point °C	(Hg mm)	Density gr/cm ³	n_D^{20}	found	calcd.	
1.	67-8	(15)	6,0622 ²⁰ ₄	1,4446 ²⁰	—	—	8 ^a
2.	71	(17)	6,0650 ¹⁷ ₄	1,44436 ¹⁵	27,40	27,06	3 ^b
3.	75-6	(23)	1,0671 ²⁰ ₄	1,4441 ²⁰	27,04	27,06	10 ^b
4.	66-8	(15)	—	1,4396 ²⁷	—	—	11 ^b
5.	83,6-85	(32)	1,0626 ²⁰ ₄	1,4420 ²⁰	27,03	27,06	12
6.	74	(16)	—	1,4398 ²⁵	—	—	2
7.	—	—	1,06218 ²⁰ ₄	1,44464 ²⁰	—	—	17

a — likely mixture of (II) and (III)

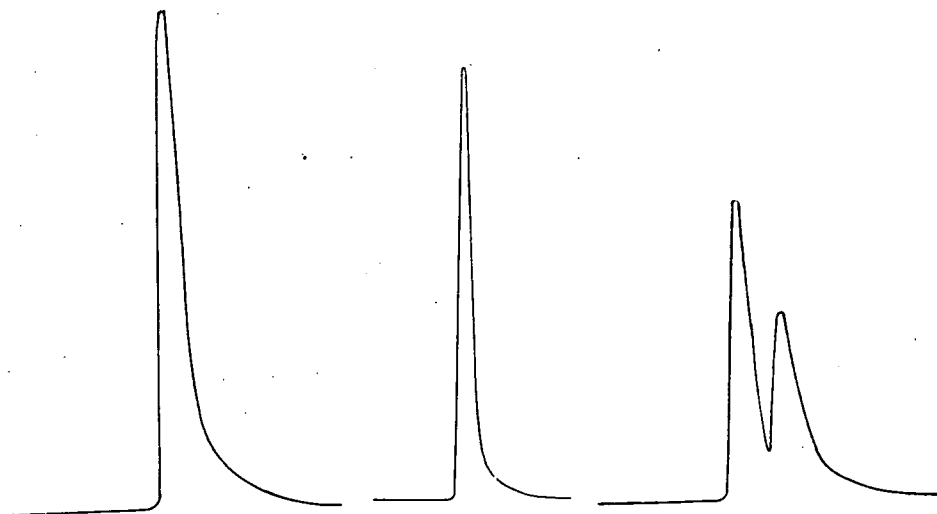
b — certain mixture of (II) and (III)

Table II

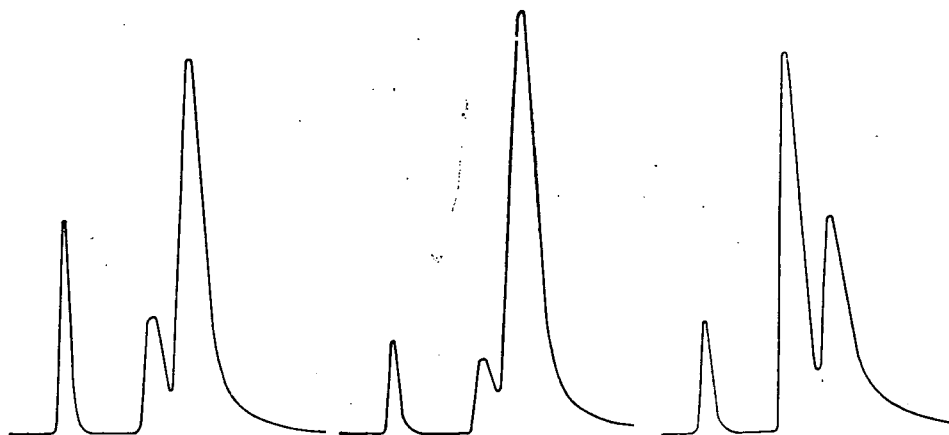
	Physical Constants of $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{Cl} \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$				R_{MD}		Ref.
	Boiling point °C	(Hg mm)	Density gr/cm ³	n_D^{20}	found	calcd.	
1.	67	(20)	—	1,4408 ²⁰	—	—	9
2.	63,7-64	(15)	1,0686	1,4430 ²⁰	26,93	27,06	12
3.	61	(10)	—	1,4440 ²⁰	—	—	2

Results of measurements¹

Fig 1 shows the chromatogram of 3-chloro-butanol-1 (II), Fig 2 that of 4-chloro-butanol-2 (III) and Fig. 3 represents the chromatogram of the mixture of the two compounds.

*Fig. 1**Fig. 2**Fig. 3*

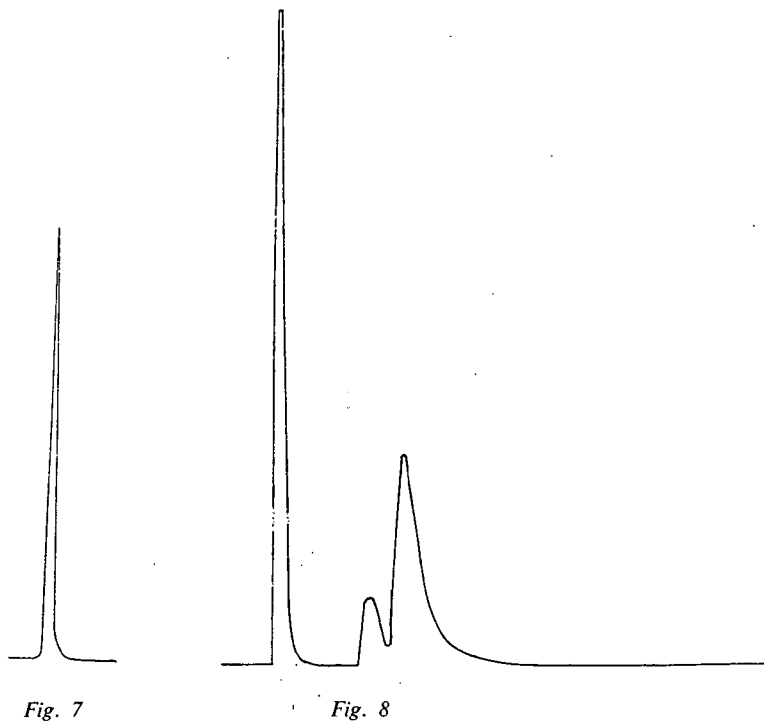
It can be seen that the time of rupture of (III) is shorter than that of (II), and a relatively good separation can be attained even on applying a short column.

*Fig. 4**Fig. 5**Fig. 6*

¹ To the quantitative comparison of the curves, the measures of Figs. 1, 3, 4, 5, 6, 10 should be multiplied by 2, and those of Figs. 2, 7, 8, 9, 10, 11, 12 by 3.

Fig. 4 shows the chromatogram of the reaction product (IV), of the cyclic sulphate and hydrogen chloride, performing the reaction in a sealed tube. Fig. 5 represents the chromatogram of mixtures of the latter with (II), while Fig. 6 these with (III).

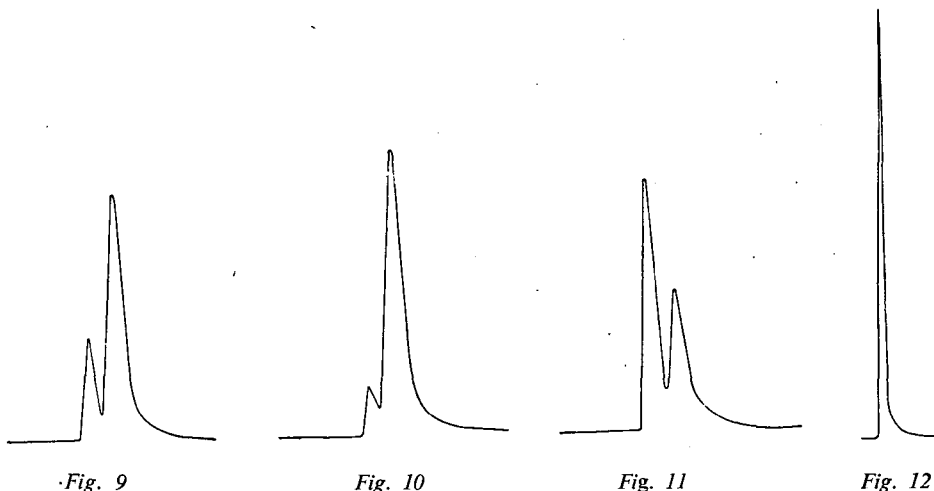
During the transformation a substance with lower b. p. was also formed in a relatively great amount. We supposed that under the conditions of the reaction, 1,3-dichlorobutane (VI) can also be formed. With the purpose of identification, 1,3-dichlorobutane was prepared from butane-1,3-diol by VOGEL's method [14], applied for the synthesis of 1,4-dichlorobutane. Fig. 7. shows the chromatogram of 1,3-dichlorobutane (VI), while that of the mixture of (IV + VI) is given in Fig. 8.



From these chromatograms it can be stated that the cleavage of a cyclic sulphate by hydrogen chloride under pressure yields $\sim 80\%$ of (II) and $\sim 20\%$ of (III) (calculated for (IV)—(VI)). The transformation is accompanied by formation considerable amount of 1,3-dichlorobutane.

Fig. 9 represents the chromatogram of the product (V) of reaction between butane-1,3-diol cyclic sulphate and hydrogen chloride, under atmospheric pressure. Figure 10 contains the chromatogram of mixture of (II + V), and Fig. 11 that of (III + V).

From the evaluation of the chromatograms it appears that the cleavage of butane-1,3 diol cyclic sulphate under the aforementioned conditions, besides a relatively small amount of 4-chloro-butanol-2 ($\sim 30\%$) mostly results in 3-chloro-butanol-1 ($\sim 70\%$).



In order to estimate the relative retardations the chromatogram of *n*-butanol^{II} (VII) was also taken-up under similar conditions (Fig. 12). Relative retardations (*r*) were calculated by the method as described by SCHAY [15], measuring the corresponding distances:

$$r_{II, VII} = \frac{48}{8,7} = \underline{5,5} \qquad r_{III, VII} = \frac{37,5}{8,7} = \underline{4,3}$$

$$r_{III, VII} = \frac{18,6}{8,7} = \underline{2,1}$$

Experimental

Butane-1,3-diol cyclic sulphate was synthesized according to the method described by J. and R. LICHTENBERGER (3). 90 g (1 mole) butane-1,3-diol (produced by CHEMISCHE WERKE HÜLS) was dissolved in 400 ml of chloroform and with cooling and stirring, 1000 g (20%) of oleum was added dropwise to the mixture during 2 hours. The temperature was maintained between 0–10°C. After pouring it on 1500 g ice and separation the aqueous layer was extracted with 3 × 300 ml chloroform. The combined organic phases were washed with water, saturated NaHCO₃ solution and water again. After drying over anhydrous K₂CO₃, the chloroform mixture was distilled in water-bath, condensed to 500 ml and purified three times with charcoal. After distilling the whole of the chloroform, the residue crystallizes when cooling. Recrystallizing it from ethanol the m. p. is 45°C. Yield: 76 g (50%).

Less amount (20 g) of butane-1,3-diol cyclic sulphate can be distilled under vacuum heating it carefully. The loss is 20–30%. B. p.: 133–140°C (2–5 Hg mm); n_D^{20} : 1,4321.

According to our observations butane-1,3-diol cyclic sulphate cannot be distilled in large amount, because it easily decomposes by intensive gas evolution.

Reaction of butane-1,3-diol cyclic sulphate with aqueous HCl

a) 10 g cyclic sulphate was heated in a sealed tube in water bath for 40 min with 25 ml of aqueous HCl solution of 1,18 density. After cooling, 100 ml water was added and the mixture extracted with ether three times. Thereafter the mixture was washed with NaHCO_3 , dried over anhydrous K_2CO_3 and distilled. 4 g (57%) of (IV) was yielded.

Bp.: 78–80°C (25 mm); n_D^{20} : 1,4428;

Analysis: Calculated for $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClO}$:

	C: 44,25;	H: 8,34;	Cl: 32,66%.
Found	C: 44,14;	H: 8,24;	Cl: 34,56%.

The chlorine content increased due to the presence of 1,3-dichlorobutane.

b) Starting from the formed amount the reaction mixture was kept under reflux current for 40 minutes. The yield was 3,25 g (46%) of (V).

Bp.: 74–76°C (25 mm); n_D^{20} : 1,4446;

Analysis:

Found:	C: 44,73;	H: 7,78;	Cl: 32,29%.
--------	-----------	----------	-------------

From data of analysis and from the chromatogram of the product it appears that (V) is contaminated by another product, having higher boiling point and it does not contain chlorine. Since it has no importance as regard to the study of the main process, we did not deal with its identification.

3-chloro-butanol-1 (II) was synthesized by hydrogenation of β -chlorobutyraldehyde [13–] with LiAlH_4 , starting from 300 g of crotonaldehyde. The yield was 25–30%. Bp.: 80–82°C (28 Hg mm). n_D^{20} : 1,4428;

Analysis:

Found:	C: 44,23;	H: 8,44;	Cl: 32,28%.
--------	-----------	----------	-------------

4-chloro-butanol-2 (III) was synthesized according to SONDHEIMER and WOODWARD's method [9.]

Bp.: 64–65°C; (15 Hg mm); n_D^{20} : 1,4412;

Analysis:

Found:	C: 44,49;	H: 8,31;	Cl: 32,67%.
--------	-----------	----------	-------------

1,3-dichlorobutane (VI) [14].

Bp.: 136°C (756 Hg mm); n_D^{20} : 1,4428;

Analysis: Calculated $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$:

	C: 37,82;	H: 6,35;	Cl: 55,83%.
Found:	C: 38,10;	H: 6,48;	Cl: 55,48%.

Gas-liquid chromatography investigations were carried out by a *Willy Giede GCHF 18/2 Type* apparatus.

Experimental conditions:

1. Carrier: thermolyt (grain size 0,2—0,4 mm).
2. Liquid phase: dioctylphtalate. Its amount on the carrier: 20%.
3. Length of the column: 1 m. Inner diameter: 6 mm.
4. Temperature: 120°C.
5. Carrier gas: 300 ml H₂/min.
6. Pressure: 0,3 atm.
7. Detector strom : 140 mA.
8. Sensitivity: 2 (end deflection — 3,8 mV).
9. Paper velocity: 600 mm/hour.
10. Sample: 0,005—0,02. ml,

The quantitative evaluation of the transformation product was carried out by planimetric determination of the chromatograms and by the determination of the mixture of known amount of (II) and (III).

Charge of the column

Thermolyt charge containing 20% dioctylphtalate was prepared according to the methods generally applied. Dioctylphtalate of corresponding amount was dissolved in absolute ether. With stirring the etheric solution, measured quantity of thermolyte of the corresponding grain size was introduced. The ether was allowed to evaporate with slow stirring and the filled column was placed into the gas chromatograph and kept in a H₂ current at 100°C.

MILLER's paper [16], dealing with the same field appeared after the completion of our experimental work (on 25 August, 1962). He claims that butane-1,3-diol cyclic sulphate results in two chlorohydrin isomers [73% (II) and 27% (III)] on heating with concentrated HCl in water bath.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ,
И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ III.

РЕАКЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКОГО СУЛЬФАТА БУТАНДИОЛА-1,3 С ХЛОРИСТЫМ
ВОДОРОДОМ

М. Барток, И. Апиок и С. Феньи

Авторы изучали химические превращения циклического сульфата бутандиола-1,3 происходящие под влиянием хлористого водорода. В результате реакции 3-хлоробутанол-1 (II) и 4-хлоробутанол-2 (III) были получены в зависящем от экспериментальных условий изменяющемся отношении.

References

- [1] *Bartók, M., Sz. Fényi, J. Apjok*: in press.
- [2] *Searles, S., K. A. Pollart, F. Block*: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 952 (1957).
- [3] *Lichtenberger, J., R. Lichtenberger*: Bull. Soc. chim. France **15**, 1002 (1948).
- [4] *Lichtenberger, J., R. Kircher*: Compt. rend. **229**, 1345 (1949).
- [5] *Lichtenberger, J., J. Hincky*: Bull. Soc. chim. France **18**, 796 (1951).

- [6] *Lichtenberger, J., L. Dürr*: Bull. Soc. chim. France **1956**, 664.
- [7] *Lichtenberger, J., J. Hincky*: Bull. Soc. chim. France, **1961**, 1495.
- [8] *Verhulst, J.*: Bull. Soc. chim. Belg. **40**, 85 (1931).
- [9] *Sondheimer, F., R. B. Woodward*: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5438 (1953).
- [10] *Therentheva, I. V., I. P. Tsukervanik*: Doklady A. N. SzSzsR. **86**, 558 (1952).
- [11] *Meltzer, R. I., J. A. King*: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1355 (1953).
- [12] *Forsberg, G.*: Nagra alifatiska klorhydriner och deras alkaliska hydrolys. Lund, 1954.
- [13] *Gaylord, N. G., J. A. Crowlle, W. A. Himmler, H. J., Pepe*: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 59 (1954).
- [14] *Vogel, A. I.*: A text-book of practical organic chemistry. London, 1956, p. 275.
- [15] *Schay, G.*: A gázkromatográfia alapjai. Budapest, 1961, p. 265.
- [16] *Miller, J. J.*: J. Org. Chem. **27**, 2680 (1962).
- [17] *S. S. Batsanov, V. I. Pakhomov*: Vestnik Moskovskogo Universiteta **83** (1954).

ÜBER DIE STABILITÄT UND STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN DER ORGANOSUSPENSIONEN. I

Sedimentation organophiler Bentonitsuspensionen in reinen organischen Flüssigkeiten

Von F. SZÁNTÓ und S. VERES

Kolloidchemisches Laboratorium der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. September 1962)

Es wurde die Sedimentationsgeschwindigkeit und Sedimentvolumen von organophilen Bentonitsuspensionen („*Bentone 34*“) in verschiedenen Flüssigkeiten untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Sedimentation in Nitrobenzol, in Tetrachlorkohlenstoff, in Zyklohexan, in den Alkoholen, sowie in Anilin, Pyridin und Azeton einen diffusen Charakter zeigt, während es in Benzol und Chlorbenzol mit einer scharfen Grenzfläche erfolgt. Im letzten Falle baut sich aus den organophilen Bentonitteilchen eine typische HOFMANNsche Kartenhausstruktur auf. In Nitrobenzol zeigt der organophile Bentonit eine besonders hohe Stabilität. Das läßt sich durch die Polarität und orientierte Adsorption des Nitrobenzols nicht erklären; vielmehr müssen wir annehmen, daß zwischen dem Nitrobenzol und der Oberfläche des organophilen Montmorillonits eine besondere Wechselwirkung existiert. Auf Grund unserer Untersuchungen gelangten wir zu der Folgerung, daß die HOFMANNsche Kartenhaustheorie auch auf organophile Bentonite anwendbar ist, und der Peptisationsgrad, sowie die zwischen den Teilchen wirkenden Adhäsionskräfte sind die Faktoren, wodurch die Stabilität der Suspensionen *bzw.* die Struktur der Sedimente determiniert wird.

I. Einleitung

Es ist charakteristisch für die besonders grosse praktische Bedeutung der Makromolekülen, daß die über die Organ dispersionen vorliegenden Abhandlungen vorwiegend die Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten der Lösungen von riesenmolekularen Stoffen behandeln. Verhältnismäßig klein — wenn auch rasch zunehmend — ist die Anzahl der Arbeiten, die sich mit dem Verhalten von festen Teilchen in organischen Medien, mit den Gesetzmäßigkeiten der Organosuspensionen befassen, wo doch diese Systeme sowohl von theoretischem, wie auch von praktischem Gesichtspunkt aus von großer Bedeutung sind. Von theoretischem Standpunkt sind die Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten der organodispersen Systeme in den relativ einfacher strukturierten Organosuspensionen für die Forschung eher zugänglich, als in den riesenmolekularen Kolloid-Lösungen; auch in der Praxis kommt die Rolle der Organosuspensionen und Suspensoiden, *bzw.* Aggregate in der Lack- und Druckerfarbenindustrie, in der Gummi- und Kunststoffindustrie, in der Technologie der Schmierstoffe, in der Ölproduktion, in der Asphalttechnologie, sowie auf zahlreichen anderen Gebieten in ständig wachsendem Grade zum Ausdruck.

Sowohl bei den Organosuspensionen und Suspensoiden, wie bei den dispersen

Systemen in wäßrigem Medium spielen die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen un dem Dispersionsmittel und zwischen den Teilchen selbst, also im Sinne der BUZÁGHschen Definition: die Kontinuität und die Adhäsionskräfte eine entscheidende Rolle. Die Eigenschaften und das Verhalten von organodispersen Systemen (Sedimentation, Koagulation, mit einem Wort = Stabilität; die Sediment- resp. Gelstruktur und rheologische Eigenschaften) werden durch diese Wirkungen determiniert. Das zu beweisen und in die Zusammenhänge tiefer einzudringen ist der Zweck unserer Abhandlungen.

Der sog. „organophile Bentonit“ oder „Bentone“ ist einer der interessantesten Modellstoffe auf diesem Gebiete. Die Aufmerksamkeit wurde durch E. A. HAUSER auf diesen Stoff gelenkt, während Einzelheiten bezüglich der Herstellung und Eigenschaften der verschiedenen „Bentone“-Typen sind den späteren Arbeiten von J. W. JORDAN und Mitarbeitern [1] zu verdanken. Ihre Feststellungen lassen sich in folgenden zusammenfassen:

Der mit langkettigen Aminen erzeugte Typ des organophilen Bentonits („Bentone 18“) zeigt eine gute Quellungs-fähigkeit in aliphatischen und aromatischen Kohlenhydrogenen und eine besonders hohe in Nitrobenzol. Als Maßstab der Quellungs-fähigkeit hat JORDAN das Sedimentvolumen angesehen. Die Quellungs-fähigkeit ist somit — seinen Ansichten nach —

1. von dem Grad des Ionenaustausches und
2. von der Kettenlänge der organischen Verbindung (z. B. des primären Aminsalzes) abhängig.

1. Die Quellungs-fähigkeit erreicht ein Maximum, wenn der Bentonit mit der seiner Ionenaustauschkapazität entsprechenden äquivalenten Menge des organischen Stoffes ersetzt wird.

2. Nach Beweis von Röntgen-Untersuchungen ordnen sich die C-Atomketten der durch Kationenaustausch eingeführten Verbindungen parallel mit den Basisflächen des Montmorillonits („legen sich“ auf die Oberfläche) und bedecken dieselbe — abhängig von der Kettenlänge — in verschiedenem Maße. Von 12 C-Atomzahl an, überschreitet der Bedeckungsgrad 50% und oberhalb dieser C-Atomzahl beginnt die sprunghafte Zunahme der Quellungs-fähigkeit.

Messungen in Mischungen von apolaren und polaren Organischen Flüssigkeiten zeigten, daß durch Einwirkung des polaren Komponenten (aliphatischer Alkohol), die Quellungs-fähigkeit bis zu gewissen Konzentrationen zunimmt; das Sedimentvolumen variiert also mit der Konzentration des polaren Komponenten entsprechend einer Maximumkurve. Diese Erscheinung und parallel damit die hohe Quellungs-wirkung des Nitrobenzols läßt sich nach JORDAN dahin erklären, daß die maximale Quellung wird nur in dem Falle erreicht, wenn die auf den Basisflächen verbleibenden polaren Oberflächenteile — infolge der orientierten Adsorption irgend-einer asymmetrisch polaren Verbindung — gleichfalls solvatisiert werden.

Jene organophile Bentonit-Typen, in denen sich zu der Oberfläche zwei lange aliphatische Ketten enthaltende quaternäre Amine knüpfen („Bentone 34“ Typen), zeigen auch in reinen apolaren Flüssigkeiten hohe Quellungs-fähigkeit.

Es sind in der Literatur über die Stabilität der organophilen Bentonit-Suspensionen keine systematische Untersuchungen vorhanden. Untersuchungen auf diesem Gebiete könnten doch wertvolle Aufschlüsse über die Stabilität und Struktur von Organosuspensionen geben; außerdem könnten diese Untersuchungen zu unseren praktischen Kenntnissen in Verwendung der organophilen Bentonite erfolgreich

beitragen. Auf Grund der Prüfung der Stabilität von Suspensionen lassen sich bedeutende Folgerungen über die Benetzungsbedingungen und über die zwischen den Teilchen entstehenden Kraftwirkungen ableiten [2]. Weitere Anhaltspunkte bieten sich für solche Folgerungen in den über die Sedimentstruktur und über das Sedimentvolumen gewonnenen Beobachtungen [3].

Im Laufe unserer diesbezüglichen experimentellen Arbeit, untersuchten wir die Sedimentationseigenschaften und Sedimentvolumina eines völlig apolaren organophilen Bentonits („*Bentone 34*“), u. zw. zunächst in reinen organischen Flüssigkeiten.

II. Versuchsmateriale und Methoden

Als Versuchsmaterial diente ein sog. „*Dutch Boy Bentone 34*“ kommerzieller Qualität. Der Stoff wurde 24 Stunden lang in einem Vakuum-Trockenschrank bei 45° C unter 30 Hg mm Druck getrocknet, und schließlich in einem Exsikkator aufbewahrt. Die zu den Untersuchungen verwandten organischen Lösungen waren

„*Chinoin*“ *p. a.* Produkte, die nach ihrer Reinlichkeit auf Grund ihres Brechungsindices und *DK* kontrolliert wurden.

Die Sedimentationsuntersuchungen wurden in mehreren zu 0,1 ml eingeteilten, 20 ml-Reagenzgläsern mit geschliffenem Pfropfen und von 10 mm innerem Durchmesser, bei 25 ± 0,1 C° ausgeführt. Die Konzentration der sedimentierten Suspensionen betrug — mit Ausnahme der Prüfung der Konzentrationsabhängigkeit — 1 Proz. (0,200 g „*Bentone 34*“ ad 20 ml). Um die entsprechende Benetzung zu erzielen, wurde die abgewogene Menge der Trockensubstanz in kleinen Mengen succesive den Lösungen zugesetzt, und die Suspension wurde nach jeder einzelnen Zugabe gut aufgeschüttelt.

Die *DK* der Flüssigkeiten wurde mittels einer Wechselstrom-Hochfrequenzbrücke (3 Mc ± 1 Proz.) bestimmt. Die Messungspunktlichkeit war: von Null bis zu 220 pF ± 0,5 Proz., von 220 bis zu 800 pF ± 1 Proz.

III. 1. Grunderscheinungen

(Qualitative Beobachtungen)

Unsere Messungen wurden in einer Reihe von verschiedenen Flüssigkeiten (Zyklohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol, Methyl-, Aethyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *n*-Oktylalkohol, Zyklohexanol, Azeton, Anilin und Pyridin) ausgeführt.

Unsere Beobachtungen lassen sich bezüglich der einzelnen Media in folgenden zusammenfassen:

a) In Tetrachlorkohlenstoff und Zyklohexan sedimentieren die relativ gut benetzten, aber nicht peptisierten Körner ohne Koagulation. Die Sedimentation hat einen diffusen Charakter. Das Sedimentvolumen ist klein, das Sediment läßt sich leicht suspendieren und es fließt, wenn das Reagenzglas schief gehalten wird. Die Lage ist auch in Pyridin ähnlich, hier ist aber schon eine Peptisation gewissen Grades auch zu beobachten.

b) In Benzol und Chlorbenzol erfolgt im Laufe der Suspendierung eine Peptisation der Körner. Einige Minuten nach dem Aufschütteln kann man das Er-

scheinen von flockenartigen Koagulate beobachten und beinahe gleichzeitig wird die *scharfe Grenzfläche* der ausscheidenden Suspension sichtbar. Das Sediment ist transparent, geschwollen, hat aber eine leicht suspendierbare, lockere Struktur. Das Sedimentvolumen erreicht hier im Vergleich zu dem in Tetrachlorkohlenstoff entstehenden eine mehrfache Größe.

c) In Methyl-, Aethyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl-, *n*-Oktylalkohol und in Zyklohexanol läßt sich bereits im Laufe der Suspendierung eine starke Koagulation beobachten. Die Verteilung der Sedimentation zeigt wieder einen *diffusen* Charakter. Das in Methyl- und Aethylalkohol erhaltene Sediment läßt sich leicht suspendieren, in *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *n*-Oktylalkohol, sowie in Zyklohexanol entstehen demgegenüber dichtere, angequollene, schwerer suspendierbare Sedimente. Das Sedimentvolumen ist klein.

In Azeton und Anilin ist ein mit dem des Methanols ähnliches Verhalten zu beobachten, allein ist hier der Koagulationsgrad geringer, was auch in der geringeren Sedimentationsgeschwindigkeit zum Ausdruck gelangt.

d) In Nitrobenzol sind die Teilchen nach der Suspendierung kaum wahrnehmbar; die Suspension ist besonders beständig. Der in einigen Wochen sich ansammelnde Niederschlag ist transparent, gelartig und sehr schwer suspendierbar.

Um den Überblick zu erleichtern, haben wir unsere qualitative Beobachtungen in Tab. I zusammengestellt.

III. 2. Quantitative Charakterisierung der Sedimentationsgeschwindigkeit

Die quantitative Charakterisierung wurde durch die geschilderten Erscheinungen sehr erschwert. Verhältnismäßig einfach war die Lage bei den mit scharfer Grenzfläche verlaufenden Sedimentationen. In diesen Fällen haben wir den durch die Grenzfläche zurückgelegten Weg in Abhängigkeit der Sedimentationszeit dargestellt. Die Suspendierung und Sedimentation wurde nach dem ersten Vorgang wiederholt ausgeführt. Mit fortschreitender Zeit erhielten wir infolge Quellungs- und Peptisationsvorgängen immer flacher verlaufende Kurven. Nach einer gewissen Zeit bedeckten die Kurven einander vollständig, die Sedimentationsgeschwindigkeit erreichte einen konstanten Wert. Verfolgt man die in verschiedenen Zeitpunkten aufgetragenen Sedimentationskurven, so sieht man, daß die auffallendsten Unterschiede an den Kurvenbogen zu beobachten sind. (Fig. 1.) Demzufolge verfolgten wir das folgende Verfahren.

Der lineare Anfangs- und Ausgangsabschnitt der Sedimentationskurven wurde verlängert (Fig. 2.) und von dem Schneidepunkt (P_M) der beiden Gerade eine Vertikallinie zu einer Gerade geführt, die sich dadurch ergab, daß die P_1 , P_2 Punkte miteinander verbunden wurden. Die Sedimentationsgeschwindigkeit wurde durch den dem Tangentenpunkte P_S angehörigen Geschwindigkeitswert $\frac{Y_{P_S}}{X_{P_S}}$ cm/sec charakterisiert.

Wenn wir die in verschiedener Zeit sedimentierten Systeme beobachten, läßt es sich feststellen, daß das Erscheinen der scharfen Grenzfläche — nach Verlauf der Suspendierung — mit fortschreitender Quellungszeit immer rascher bemerkbar wird. In völlig angequollenen Systemen wird die scharfe Grenzfläche beinahe sofort nach der Suspendierung sichtbar und die Sedimentation verfolgbar.

Im Falle der Sedimentation diffusen Charakters erschien eine scharfe Grenzfläche zwischen dem Sediment und der Suspension praktisch nur in dem Moment des vollkommenen Ausscheidens. Wir charakterisierten daher die Sedimentationsgeschwindigkeit durch den Quotienten der zwischen bis zu dieser Zeit entstandenen Sedimentoberfläche und dem Ausgangsniveau der Suspension bestehender Entfernung und der Sedimentationszeit. Die auf diese Art erhaltenen Sedimentationsgeschwindigkeitswerte waren charakteristisch für die Stabilität dieser Suspensionen.

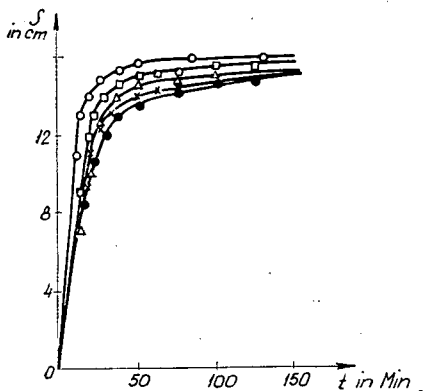


Fig. 1. Erklärung siehe Text.

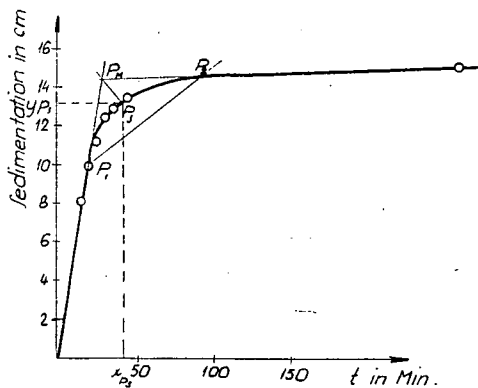


Fig. 2. Auswertung einer Sedimentationskurve

In Tetrachlorkohlenstoff, *n*-Butyl-, *n*-Oktylalkohol, sowie in Zyklohexanol und Nitrobenzol war der Charakter der Sedimentation in solchem Grade diffus, daß nicht einmal der Zeitpunkt des völligen Ausscheidens sich feststellen ließ; daher führten unsere diesbezüglichen Versuche zu keinen quantitativen Data. Auch in diesen Fällen ließ es sich doch qualitativ feststellen, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit in *n*-Butyl und *n*-Oktylalkohol niedriger ist, als in den drei ersten Gliedern der homologen Reihe.

Wir müssen bemerken, daß im Verhältnis zu den Effekten, können die aus den Verschiedenheiten der Dichte und der inneren Reibung sich ergebenden Unterschiede vernachlässigt werden.

III. 3. Sedimentationsgeschwindigkeit und *DK*

Wie aus den qualitativen Beobachtungen (Tab. I) und von den Ergebnissen der Tab. II zu ersehen ist, besteht zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Sedimentationsgeschwindigkeit, sowie dem Sedimentvolumen kein allgemein gültiger Zusammenhang. Es läßt sich ein Zusammenhang zwischen Sedimentationsgeschwindigkeit und *DK* nur im Falle von Media ähnlicher Struktur feststellen, nämlich in der homologen Reihe der Alkohole mit abnehmender *DK* — zunehmender C-Atomzahl — nimmt die Sedimentationsgeschwindigkeit ab, die Stabilität nimmt zu.

Tabelle I.
Verhalten der Suspensionen in verschiedenen organischen Media

Medium	DK des Mediums	Wechselwirkung mit dem Medium u. zwischen den Teilchen	Charakter der Sedimentation der Suspension	Charakter des Sedimentes
Tetrachlorkohlenstoff Zyklohexan Pyridin	2,25 2,01 12,50	gute benetzbarkeit, keine Peptisation, Koagulation	diffus	leicht suspendierbar flüssig, geringes Sedimentvolumen
Benzol Chlorbenzol	2,29 5,58	gute Quellung u. Peptisation; gleichzeitige Koagulation der peptisierten Teilchen	scharfe Grenzfläche	transparent, locker, leicht suspendierbar, grosses Sedimentvolumen
Methanol Ethanol Propanol Butanol Oktanol Zyklohexanol Azeton Anilin	33,56 25,49 21,08 17,85 3,20 15,00 20,83 6,72	sofortige Koagulation	diffus	Geringes SV Suspendierbarkeit nimmt mit Zunahme der C-Atomzahl ab.
Nitrobenzol	34,82	hochquellbar, starke Peptisation, keine Koagulation	diffus	dicht, transparent, schwer suspendierbar Geringes SV

Tabelle II.
Sedimentationsgeschwindigkeit und Sedimentvolumen der 1-proz. Suspensionen

Dispersionsmittel	DK des Dispersionsmittels (bei 25°)	Sedimentationsgeschw. cm/sec.	Sedimentvolumen ml
Tetrachlormethan	2,26	diffus	1,50
Benzol	2,29	0,0057	4,10
Methanol	33,56	0,1190	0,85
Ethanol	25,49	0,0436	1,20
n-Propanol	21,08	0,0163	1,00
n-Butanol	17,85	diffus	0,70
Azeton	20,83	0,0582	1,30
Nitrobenzol	34,82	diffus	0,30

III. 4. Änderung der Sedimentationsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Suspension

Wir führten in Benzol und Azeton — also in zwei verschiedenartigen Media — Untersuchungen aus, um auch die Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der Konzentration der Suspension zu beobachten. Unsere diesbezüglichen Meßergebnisse sind in der Tab. III. resp. Fig. 3. zusammengestellt.

Tabelle III.

Änderung der Sedimentationsgeschwindigkeit in Funktion der Suspensionskonzentration

Konzentration der Susp.	Sedimentationsgeschwindigkeit cm/sec	
	in Benzol	in Azeton
0,50	0,0172	—
0,75	0,0090	—
1,00	0,0057	0,0580
1,25	0,0045	—
1,50	0,0029	0,0512
2,00	0,0003	0,0487
2,50	0,0005	0,0385
3,00	0,00005	0,0280
4,00	—	0,0070

Wie aus diesen hervorgeht, wird die Sedimentationsgeschwindigkeit durch die Konzentration der Suspension je nach der Polarität der Media in wesentlich verschiedener Weise beeinflusst. Im Falle von Benzol ließ es sich feststellen, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit mit zunehmender Suspensionskonzentration in niedrigen Konzentrationsgebieten eine rapide, während bei Konzentrationen von 1-2 Proz. geringe Abnahme zeigt. Oberhalb von 2 Proz. ist die Abnahme ganz unbedeutend, und die Systeme sind fast thixotrop. In Azeton hingegen nimmt die Sedimentationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Suspensionskonzentration entsprechend einer nach der Abszisse beugenden Kurve ab.

ton hingegen nimmt die Sedimentationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Suspensionskonzentration entsprechend einer nach der Abszisse beugenden Kurve ab.

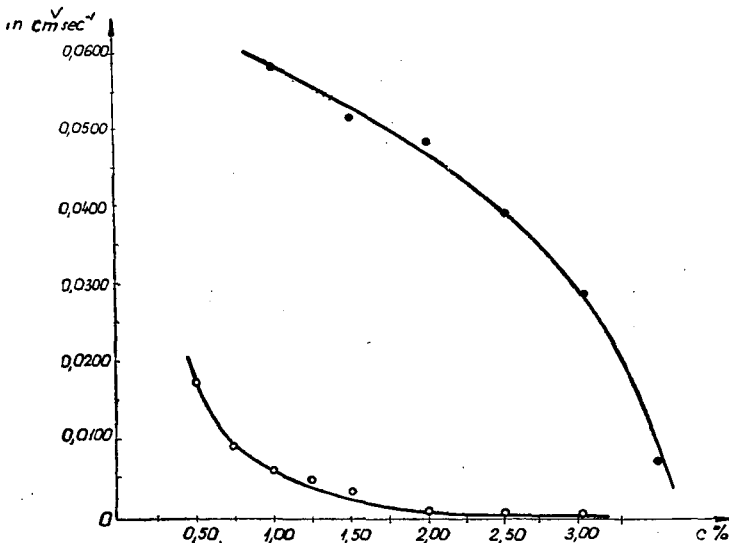


Fig. 3. Sedimentationsgeschwindigkeit als Funktion der Suspensionskonzentration

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse

Das Bild, das wir aus den angeführten Beobachtungen erhalten, ist recht kompliziert; die Deutung der Beobachtungen kann nur auf Überlegungen beruhen, die alle Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und dem Medium in Erwägung ziehen.

Die *DK*-Werte für Tetrachlorkohlenstoff und Benzol sind nahezu gleich, doch lassen sich große Unterschiede zwischen den beobachteten Wirkungen feststellen. Die Teilchen des organophilen Bentonits zeigen in Benzol eine gute Quellung und Peptisation, wogegen sie in Tetrachlorkohlenstoff nur benetzt werden, ohne beachtenswert zu quellen; eine Peptisation erfolgt in diesem Stoff praktisch überhaupt nicht. Diese Unterschiede müssen also auf weitere molekularstrukturelle Ursachen zurückgeführt werden. In Benzol zerfallen die Teilchen infolge der hohen Peptisation zu einzelnen Lamellen. Der Benzol solvatisiert jedoch die polaren Oberflächenteile nicht (JORDAN), daher können zwischen diesen Oberflächenteilen relativ hohe Adhäsionskräfte auftreten. So können die Lamellen des organophilen Bentonits — gleich die des Montmorillonits in einer wäßrigen Suspension — eine HOFMANNSCHE Kartenhausstruktur [4] aufbauen. Mit fortschreitender Quellungszeit nimmt die Peptisation und somit die Beständigkeit der Kartenhausstruktur zu. Darauf läßt es sich zurückführen, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit mit wachsender Quellungszeit abnimmt, sowie auch die Erfahrung, daß die scharfe Grenzfläche mit Zunahme der Quellungszeit — im Verlauf der Suspendierung — immer früher sichtbar wird.

In Chlorbenzol verläuft der Vorgang auf ähnliche Art; hier erreicht die Peptisation — wegen des größeren Dipolmomentes — sogar einen höheren Grad. Dies ist die Ursache dafür, daß hier die Sedimentationsgeschwindigkeit noch kleiner und das Sediment voluminöser ist, als in benzolischen Suspensionen. Die Systeme zeigen sowohl in Benzol, wie in Chlorbenzol ein nahezu thixotropes Verhalten.

In Tetrachlorkohlenstoff sind die Teilchen des Mahlproduktes gut benetzt, doch lassen sie sich praktisch nicht peptisieren; es kann somit in einer 1%-iger Suspension auch keine Kartenhausstruktur entstehen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist relativ groß und das Verhalten des Sediments weist eine Analogie mit den lyophile, große Teilchen enthaltenden Systemen auf. Auch in Zyklohexan sind die Verhältnisse ähnlich.

Die beständigste Dispersion entsteht in Nitrobenzol, wofür die Hochquellungs-fähigkeit und Peptisation des Systems verantwortlich ist.

Die besonders hohe Volumenvergrößerung, *resp.* Quellungs-fähigkeit in Nitrobenzol des mit einem primären Amin organophilisierten polaren Types („*Bentone 18*“), wurde auch von JORDAN [1] beobachtet. Diese Erscheinung läßt sich nach JORDAN durch die orientierte Adsorption der polaren Gruppen des Nitrobenzols auf den unbelegt gebliebenen polaren Oberflächenteilen der Montmorillonitlamellen, sowie durch die gleichzeitig auftretende Solvation der aliphatischen Ketten des organophilisierenden Stoffes befriedigend erklären. Wir haben demgegenüber gezeigt, daß in den geprüften aliphatischen Alkoholen trotz ihren relativ niedrigeren *DK* und ihrer Fähigkeit orientiert adsorbiert zu werden, keine stabile Suspensionen zu erhalten sind, sogar üben sie auf die Teilchen des organophilen Bentonits eine koagulierende Wirkung aus. Die Stabilität nimmt mit zunehmender C-Atomzahl der Alkohole, — also mit abnehmender *DK* — zu, doch nicht einmal in optimalem Falle wird die außerordentlich hohe Stabilität des nitrobenzolischen Systems erreicht.

Die besondere Wirkung des Nitrobenzols ist also nicht allein in der asymmet-

rischen Polarität, sondern vielmehr in den speziellen molekularstrukturellen Eigenschaften, *resp.* Wechselwirkungen zu suchen. Nur auf diese Weise läßt sich der scheinbare Widerspruch erklären, daß das in Alkoholen koagulierende apolare Bentonitprodukt in Nitrobenzol — das einen höheren *DK*-Wert aufweist, — ein besonders stabiles Sol bildet. In diesem Falle kann sich eine Kartenhausstruktur in einer 1%-igen Suspension wegen der hochgradigen Solvatation und Quellung nicht ausbilden (Vgl. Na-Montmorillonit in Wasser).

Azeton und Anilin üben auf die Stabilität der Systeme eine mit den Alkoholen analoge Wirkung aus.

Ein charakteristischer Unterschied läßt sich zwischen dem Verlauf der Sedimentationsgeschwindigkeit-Suspensionkonzentration-Kurven der benzolischen und azetonischen Systeme beobachten. Diesen Unterschied können wir auf das verschiedene Benetzungs- und Peptisationsvermögen der beiden Systeme und auf die davon ergebenden strukturellen Differenzen zurückführen. Diese Beobachtung ist für die rheologischen Eigenschaften der Suspensionen höherer Konzentration von großer Bedeutung, und zeigt darauf, daß zwischen Stabilität und rheologischen Eigenschaften enge Zusammenhänge bestehen. Auf die nähere Besprechung dieser Zusammenhänge werden wir in einer unserer folgenden Arbeiten zurückkommen.

Auf Grund unserer gegenwärtigen Ausführungen läßt sich die Folgerung ziehen, daß die HOFMANNsche Kartenhaustheorie auch auf die organophilen Bentonite anwendbar ist. Durch Veränderung der Benetzungsfähigkeit und Struktur des Mediums lassen sich die gleichen Typen von Suspensionen darstellen, wie im Falle der hydrophilen Tonmineralien durch Veränderung der Ladungsverhältnisse. Stabilität und Sedimentvolumen werden durch die zur Thixotropie neigende Kartenhausstruktur, diese wiederum durch die Peptisation und die zwischen den Teilchen wirkenden Adhäsionskräfte determiniert. Daraus folgt übrigens, daß JORDAN's Feststellung, daß für die organophilen Bentonite das Sedimentvolumen als Maß der Quellung anzusehen sei, nicht völlig zutreffend ist. Diese Feststellung ist lediglich in dem Falle gültig, wenn der Stoff in den zu vergleichenden Lösungen größenordnungsmäßig verschieden peptisiert wird. Unter ähnlichen Peptisationsbedingungen wird die Grösse des Sedimentvolumens durch die Adhäsion im BUZÁGHschen Sinne determiniert.

Literatur

- [1] Jordan, J. W.: J. Phys. Chem. **53**, 294 (1949).
Jordan, J. W., B. J. Hook, C. M. Finlayson: J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1196 (1950); Jordan, J. W., F. J. Williams: Koll.-Z. **137**, 40 (1954).
- [2] Buzágh, A.: Koll.-Z. **125**, 14 (1951).
- [3] Buzágh, A.: Acta Chim. Hung. **1**, 182 (1951).
Buzágh, A.: Kolloid Beih. **32**, 114 (1930).
- [4] Hofmann, U., A. Hausdorf: Koll.-Z. **110**, 1 (1945).
Hofmann, U., R. Fahn, A. Weiss: Koll.-Z. **151**, 97 (1957).

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE SALZSÄUREKATALYSIERTE CHALKONBILDUNG

Von GY. SIPOS, I. DOBÓ und B. CZUKOR
Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. September 1962)

Es wurde der Einfluß der Substituenten bei der Chalkonbildung in Gegenwart von Salzsäure als Katalysator untersucht und gefunden, daß der Säurekatalysator das hinsichtlich der alkalischen Kondensation am wenigsten vorteilhaft substituierte 4-Hydroxybenzaldehyd mit mehreren Ketonen bzw. in in mehreren Fällen zur Reaktion anzuzogen vermag als Natronlauge-Katalysator.

Wir haben die auf die Wirkung von im Aethanol gelösten Salzsäure-Katalysator vor sich gehende Chalkonbildung untersucht. Die Kondensation wurde einerseits unter gleichen Bedingungen andererseits aber auch unter abweichenden Verhältnissen (bei höheren Temperaturen, geringeren Säurekonzentration und verschiedenen

Tabelle I

*Die Kondensation von Benzaldehyd, 4-Nitro-, 4-Hydroxy- und 3-Methoxy-benzaldehyd
mit Nitro- und 4-Hydroxy-acetophenonen.*

Nr	-chalkon	Ausb. %	Schmp.	Lit. Schmp.	Misch-Schmp.	Summenformel	Mol. gew.	N-Gehalt	
								Ber.	Gef.
1.+	2'-Nitro,++	—	163	163	163	C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N	253	5,53	—
2.	2',4-Dinitro-	Kein Chalkon	—	169	—	C ₁₅ H ₁₀ O ₅ N	298	9,39	—
*3.+	2'-Nitro-4-hydroxy-	26	167	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	5,38
4.+	2'-Nitro-4-methoxy-	6	172	168	170	C ₁₆ H ₁₃ O ₄ N	283	4,94	—
5.	3'-Nitro,++	—	131	131	131	C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N	253	5,53	—
6.+	3', 4-Dinitro-	26	206	208	206	C ₁₅ H ₁₀ O ₅ N ₂	298	9,39	—
*7.+	3'-Nitro-4-hydroxy-	45	202	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₅ N	269	5,20	5,08
8.+	3'-Nitro-4-methoxy-	63	174	192	172	C ₁₆ H ₁₃ O ₄ N	284	4,94	—
9.+	4'-Nitro,++	—	150	150	150	C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N	253	5,53	—
10.	4', 4-Dinitro-	15	209	194	—	C ₁₅ H ₁₀ O ₅ N ₂	298	9,39	9,22
*11.+	4'-Nitro-4-hydroxy	11	202	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	5,30
12.	4'-Nitro-4-methoxy-	70	179	177	179	C ₁₆ H ₁₃ O ₄ N	283	4,94	—
13.	4'-Hydroxy-	53	177	174	176	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	224	—	—
*14.+	4'-Hydroxy-4-nitro-+++	—	249	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	5,42
15.+	4', 4-Dihydroxy-++	90	203	200	202	C ₁₅ H ₁₂ O ₃	240	—	—
*16.+	4'-Hydroxy-4-methoxy++	68	187	—	—	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	254	—	—

* Unseres Wissens bisher unbekanntes Verbindungen

+ In Gegenwart von Salzsäure als Katalysator zuerst dargestellt

++ Nur nach fünf Stunden sind die Chalkone entstanden (20 Std)

+++ Nur auf der Rückflußtemperatur darstellbar (30 Minuten)

Die Analyse des 4'-Hydroxy-4-methoxy-chalkons:

Ber. C 75,5 H 5,5 Gef. C 75,8 H 5,5

Reaktionsdauer) durchgeführt. Die Kondensationsreaktionen wurden zwischen äquivalenten Menge von Benzaldehyd-, Hydroxy- und Nitro-Benzaldehyd, sowie Nitro-, Hydroxy- und Nitro-hydroxy-acetophenone durchgeführt.

Die Kondensation von Benzaldehyd und der 3 isomeren Nitroacetophenone hat mehr als fünf Stunden lang gedauert (Tab. I.). Es war zur Reaktion von Benzaldehyd und Nitro-hydroxy-acetophenone (Tab. II.) schon fünf Stunden genug, ausgenommen das 5'-Nitro-2'-hydroxy-acetophenon.

Tabelle II

Die Kondensation von Benzaldehyd, 4-Nitro-, 4-Hydroxy- und 4-Methoxy-benzaldehyd mit Nitro-hydroxy-acetophenonen.

Nr	-chalkon	Aus. %	Schmp. °C	Lit. Schmp. °C	Misch. Schmp. °C	Summenformel	Mol gew.	N-Gehalt	
								Ber.	Gef.
1.	4'-nitro-2'-hydroxy-	26	195	198	196	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	—
2.	4', 4-dinitro- 2' hydroxy+ +	Kein Chalkon	—	210	—	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	—
*3. +	4'-nitro-2', 4-dihydroxy-	10	261	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₅ N	285	4,91	4,72
*4.	4'-nitro-2'-hydroxy-4- methoxy-	56	202	—	—	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ N	299	4,68	4,84
5. +	5'-nitro-2'-hydroxy-	—	183	180	181	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	4,84
6. +	5',4'-dinitro-2'-hydroxy-	—	237	230	239	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	—
7.	5'-nitro-2', 4-dihydroxy-	—	164	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₅ N	285	4,91	—
8.	5'-nitro-2'-hydroxy-4- methoxy-	34	165	162	163	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ N	299	4,68	—
*9.	2'-nitro-3'-hydroxy-+ +	40	135	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	5,34
10.	2', 4-dinitro-3'-hydroxy-	Kein Chalkon	—	217	—	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	—
11.	2'-nitro-3', 4-dihydroxy-	—	—	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₅ N	285	4,91	—
*12.	2'-nitro-3'-hydroxy-4- methoxy-	45	135	—	—	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ N	299	4,68	4,61
*13.	6'-nitro-3'-hydroxy-+ +	30	188	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	5,60
14.	6', 4-dinitro-3'-hydroxy-	Kein Chalkon	—	202	—	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	—
*15.	6'-nitro-3', 4-dihydroxy-	46	161	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₅ N	285	4,91	4,60
*16.	6'-nitro-3'-hydroxy-4- methoxy-	82	107	—	—	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ N	299	4,68	4,80
17.	3'-nitro-4'-hydroxy-	50	164	163	164	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	—
18.	3', 4-dinitro-4'-hydroxy-	80	224	216	220	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	—
19.	3'-nitro-4', 4-dihydroxy-	49	220	216	217	C ₁₅ H ₁₁ O ₅ N	285	4,91	—
*20.	3'-nitro-4'-hydroxy-4- methoxy-	66	151	—	—	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ N	299	4,68	4,91

* Unseres Wissens bisher unbekanntten Verbindungen

+ Nach längerer Reaktionszeit geringe Ausbeute (nach 48 Stdn. bei 3., 7%, bei 5., 50%, bei 6., 2%)

+ + Nur mit basisch (NaOH) darstellbar (s. Tab. III.) Die Lit. Schmp. teilweise s. in der Tab. III.

Das 4-Nitro-benzaldehyd reagierte in fünf Stunden mit mittlerer Produktion mit dem 3- und 4-Nitro-acetophenonen aber mit dem 2-Nitroacetophenon keine Reaktion, noch während längere Reaktionszeit auch. Demnach reagierten die Nitro-benzaldehyde schneller als das unsubstituierte Benzaldehyd. Die Herabsetzung der Säurekonzentration ergab entweder minimale Ausbeute oder es kam gar keine Reaktion zustand. Die Reaktion mit Nitro-hydroxy-ketonen verlief nur im Fall des 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenons mit guter Ausbeute, die übrige Ketone reagierten

mit sehr schwacher Produktion, während 3 Ketone (4-Nitro-2-hydroxy-, 2-Nitro-3-hydroxy- und 6-Nitro-3-hydroxy-acetophenone) unter den angewandten Bedingungen absolut keine Reaktion zeigten. Die Herabsetzung der Säurekonzentration bedeutete den Ausfall der Kondensation.

Reaktion von 4-Nitro-benzaldehyd- und 4-Hydroxy-acetophenon lieferte das Chalkon in mittlerer Ausbeute.

Das 4-Hydroxy-benzaldehyd reagierte mit allen 3-Nitroacetophenonen und zwar in besserer Ausbeute als 4-Nitro-benzaldehyd, das heißt, das 4-Hydroxy-benzaldehyd erwies sich bei seiner Reaktion mit Nitro-hydroxy-acetophenonen ein besserer Chalkonbildner als das 4-Nitro-benzaldehyd. Mit den Nitro-hydroxy-acetophenon lieferte die Chalkone in mittlerer Ausbeute; in zwei Fällen namentlich mit 5-Nitro-2-hydroxy- und 2-Nitro-3-hydroxy-acetophenon kam keine Kondensation zustande, aber auch das 4-Nitro-2-hydroxy-acetophenon reagierte auf der Rückflußtemperatur schnell (in fünf Minuten) und mit guter Ausbeute (66%). Demnach ist das 4-Hydroxy-benzaldehyd ebensolche Chalkonbildner wie das 4-Nitro-benzaldehyd.

4-Hydroxy-benzaldehyd und 4-Hydroxy-acetophenon kondensierten nahezu quantitativ miteinander.

Mit Anisaldehyd reagierten sämtliche Ketone mit vorzügliche Ausbeute.

Führeren Untersuchungen (I) zufolge reagierte das 4-Hydroxy-benzaldehyd bei Anwesenheit Natronlauge als Katalisator auch über den verschiedenen Bedingungen von den Nitro-hydroxy-acetophenonen lediglich mit dem 3-Nitro-4-hydroxy-acetophenonen.

Mit dem 4-Nitro-benzaldehyd kondensierten alle untersuchte Ketone in mittlerer Ausbeute zu Chalkone unter den gegenwertigen angewendten Bedingungen des alkalischen Katalyse und in nahezu gleicher Ausbeute kondensierte auch das Benzaldehyd mit den Ketonen, während unter diesen Bedingungen das 4-Hydroxy-benzaldehyd absolut nicht reagierte (Tab. III).

Aus den obigen Ergebnissen kann man darauf zu schließen, daß im Falle der

Tabelle III

Die Kondensation von Benzaldehyd und 4-Nitro-benzaldehyd mit Nitro-hydroxy-acetophenonen.

Nr.	-chalkon	Katalysator	Katalysatorkonz. %	Ausb. %	Schmp. °C	Lit. Schmp. °C	Misch-Schmp. °C	Summenformel	Mol. gew.		N-Gehalt	
									Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1.	4'-nitro-2'-hydroxy-	NaOH	3.8	50	190	190	190	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	—	—
2.	5'-nitro-2'-hydroxy-	NaOH	3.8	36	179	180	179	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	—	—
3.	2'-nitro-3'-hydroxy-*	NaOH	3.8	49	133	135	134	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	—	—
*4.	4'-nitro-3'-hydroxy-	NaOH	3.8	35	135	—	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	5,29	—
5.	6'-nitro-3'-hydroxy-**	NaOH	3.8	30	184	188	185	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	—	—
6.	3'-nitro-4'-hydroxy-	NaOH	3.8	30	130	158	—	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	269	5,20	—	—
7.	4', 4-dinitro-2'-hydroxy-	NaOH	3.8	43	211	211	211	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	—	—
8.	5', 4-dinitro-2'-hydroxy-	NaOH	3.8	40	230	230	230	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	—	—
*9.	2', 4-dinitro-3'-hydroxy-	NaOH	3.8	40	217	—	—	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	8,61	—
*10.	4', 4-dinitro-3'-hydroxy-	NaOH	3.8	5	208	—	—	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	8,90	—
*11.	6', 4-dinitro-3'-hydroxy-	NaOH	3.8	55	202	—	—	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	8,60	—
12.	3', 4-dinitro-4'-hydroxy-	NaOH	3.8	20	216	216	216	C ₁₅ H ₁₀ O ₆ N ₂	314	8,91	—	—

* Bisher unbekanntes Verbindung

** Siehe Tab. II.

Säurekatalyse die vom Ansicht der alkalischen Katalyse am ungünstigsten para-Hydroxygruppe von Benzaldehyd ein vorteilhaftes Substituent wird.

Wir danken Frau Dr. Lakos K. Láng und Frau Bartók G. Bozóki für die Ausführung der Mikroanalysen, sowie Herrn E. Gyürki für die technische Hilfe.

Experimenteller Teil¹

A) Durchführung der Kondensation in Gegenwart Salzsäure

Die Ketone (1 mMol) und Aldehyde (1 mMol) wurden in 10 ml, mit Salzsäurekalt gesättigtem absoluten Aethanol gelöst und bei Raumtemperatur 5 Stunden stehen gelassen (Tab. 1 und 2).

Nun wurde etwa die vierfache Menge Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben und bis zur Zusammentreten des Niederschlages stehen gelassen.

Die Kondensation wurde auch mit verdünnterem, 10% Salzsäure enthaltenden Aethanol versucht, jedoch erfolglos.

B) Durchführung der Kondensation in Natronlauge

1 mMol Keton wurde in 18 ml 6%-iger Natronlauge gelöst, mit äquivalenter Menge methanoliger Benzaldehydlösung (10 ml) versetzt, das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen, mit 3 ml cc. Salzsäure angesäuert und die erhaltene Chalkone aus einem Aceton-Wassergemisch (1:4) umkristallisiert.

Literatur

[1] Gy. Sipos, T. Széll, I. Várnai: Acta Phys. et Chem. Szeged, 6, 109 (1959).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ВОЗНИКНОВЕНИЮ ВЛИЯНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

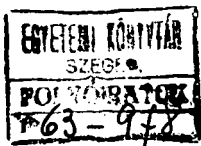
Г. Шупов, И. Добо, и Б. Цукор.

Было исследовано влияние заместителей при образовании калкона происходящем при действии катализатора соляной кислоты. Было найдено, что кислотный катализатора соляной кислоты. Было найдено, что кислотный катализатор может заставлять 4-гидроксibenzaldehyd наименьше выгодно замещённый, с точки зрения щёлочной конденсации, вступить в реакцию с большим числом реакционных партнёров, или в большем числе случаев, чем катализатор едкого натра.

¹ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

INDEX

<i>J. Hevesi and L. Kozma</i> : On the Applicability of STEPANOV's Relation in the Case of Viscous, Quenched Solutions	103
<i>J. Balog</i> : Untersuchung der Fe(III)-Komplexe aromatischer Schiff-Basen. III. O-Vanillin Reihe	111
П. Хун: Четырехступенчатый механизм цепных реакций. IV. Трактовка цепных реакций по Семенову и по четырехступенчатому механизму	123
<i>M. Bartók and J. Apjok</i> : Investigations in the Field of Diols and Cyclic Ethers. I. Introduction. Preparation and Structure of Trimethylene Oxide	133
<i>M. Bartók, J. Apjok and Sz. Fényi</i> : Investigations in the Field of Diols and Cyclic Ethers. II. The Reaction of Butane-1, 3-Diol Cyclic Sulphate with Hydrogen Chloride	143
<i>F. Szántó and V. Veres</i> : Über die Stabilität und strukturelle Eigenschaften der Organosuspensionen. I. Sedimentation organophiler Bentonitsuspensionen in reinen organischen Flüssigkeiten	151
<i>Gy. Sipos, I. Dobó und B. Czukor</i> : Untersuchungen über die Salzsäure Katalysierte Chalkonbildung	160



A kiadásért felelős: Budó Agoston

1963

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. november. — Megjelenés: március

Példányszám: 500

Ábrák száma: 32

Terjedelem: 5,5 (A/5) iv

Készült monó szedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—54 és az MNOSZ 5602—50 A szabványok szerint

Szegedi Nyomda Vállalat 63—4560

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1-2, 1928-29.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1-2, 1932.
” ” ” ” ”	Tom. III,	Fasc. 1-3, 1934.
” ” ” ” ”	Tom. IV,	Fasc. 1-3, 1934.
” ” ” ” ”	Tom. V,	Fasc. 1-3, 1937.
” ” ” ” ”	Tom. VI,	Fasc. 1-3, 1938.
” ” ” ” ”	Tom. VII,	Fasc. 1-3, 1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1-2, 1942.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1-6, 1948-50.
Acta Physica et Chemica, Nova series,	Tom. I,	Fasc. 1-4, 1955.
” ” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1-4, 1956.
” ” ” ” ” ”	Tom. III,	Fasc. 1-4, 1957.
” ” ” ” ” ”	Tom. IV,	Fasc. 1-2, 1958.
” ” ” ” ” ”	Tom. IV,	Fasc. 3-4, 1958.
” ” ” ” ” ”	Tom. V,	Fasc. 1-2, 1959.
” ” ” ” ” ”	Tom. V,	Fasc. 3-4, 1959.
” ” ” ” ” ”	Tom. VI,	Fasc. 1-4, 1960.
” ” ” ” ” ”	Tom. VII,	Fasc. 1-2, 1961.
” ” ” ” ” ”	Tom. VII,	Fasc. 3-4, 1961.
” ” ” ” ” ”	Tom. VIII,	Fasc. 1-2, 1962.

