

137

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XII

1966. SZEP. 174.

FASCICULI 1-2



SZEGED, HUNGARIA
1966



ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XII

FASCICULI 1-2

SZEGED, HUNGARIA

1966

Adiuvantibus

D. GÁL, J. I. HORVÁTH, K. KOVÁCS, F. MÁRTA, GY. SIPOS,
Z. G. SZABÓ et F. SZÁNTÓ

redigit

ÁGOSTON BUDÓ

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de

Attila József nominatae

Editionem curant

J. GYULAI, M. HALMOS et I. GALIBA

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

BUDÓ ÁGOSTON

A szerkesztőbizottság tagjai:

GÁL D., HORVÁTH J. I., KOVÁCS K., MÁRTA F., SIPOS GY.,
SZABÓ Z. G. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

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

Szerkesztőbizottsági titkárok:

GYULAI J., HALMOS M. és GALIBA I.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

FURTHER INVESTIGATIONS ON DEGREE OF POLARIZATION IN VISCOUS QUENCHED FLUORESCENT SOLUTIONS

By J. HEVESI

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received December 15, 1965)

The earlier statement that PERRIN-LEVSHIN's linear relation is formally not fulfilled in the case of viscous quenched solutions is supported by further experimental results. It is shown that in viscous quenched systems the relation $1/p=f(T/\eta_v)$ is not linear. The validity of the expression obtained for the relation between these quantities is checked by experimental results.

1. Introduction

It has been shown in an *earlier* paper [1] that the linear relation

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{k \cdot T}{v \cdot \eta_v} \cdot \tau \quad (1)$$

introduced by PERRIN and LEVSHIN [2] apparently loses its validity in the case of viscous solutions containing „dynamic quenchers”, inasmuch as the function $1/p=f(T/\eta_v)$ ceases to be linear. (In (1) p means the true degree of polarization, p_0 the fundamental polarization, k Boltzmann's constant, T absolute temperature, v volume of the fluorescent molecule, η_v viscosity of solution and τ lifetime of excited state.) This statement was supported by experimental data obtained for viscous solutions of fluorescein quenched by KI.

In that investigations the viscosity of solutions was varied by changing the temperature. The true degree of polarization p was determined from the degree of polarization p' obtained experimentally with the relation

$$p = \frac{p'}{1 - \kappa(1 - 0,6p')} \quad (2)$$

given by BUDÓ and KETSKEMÉTY [3]. (In (2) $\kappa = \kappa^{(1)} \cdot \eta$ is a correction factor for the effect of secondary fluorescence [4]; $\kappa^{(1)}$ and η can be determined by spectrophotometric measurements.) The experimental results obtained in this way actually showed the relation different from linear, which was to be expected (see Fig. 2 in [2]).

A quantitative relation was proposed [5] between p and T/η_v instead of the qualitative connection given in [1]. In the present paper the validity of this quantitative relation is supported by experimental results.

2. Theory

It is a known experimental fact that changes in the degree of quenching exert a considerable influence both on the yield and the degree of polarization of the luminescent system. Therefore VAVILOV [6] suggested as early as 1936 that the relative yield of luminescence η/η_0 and degree of polarization should be measured simultaneously. Namely, if the decay of luminescence obeys an exponential law, there will exist a proportionality between the relative yield and the lifetime τ of the excited state (see *p.* 133 in [2]), that is

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (3)$$

where η_0 and τ_0 are the yield and the decay time of the unquenched solution. Thus (1) can be written as follows

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{k \cdot T}{v \cdot \eta_v} \cdot \frac{\eta}{\eta_0} \tau_0. \quad (4)$$

In the case of non-absorbing quenchers — when (3) is fulfilled — (4) gives a linear relation between η/η_0 and $1/p$. The value of τ_0 can be calculated from the slope of the straight line, if p_0 , v , T and η_v are known.

The validity of the linear relation mentioned above was verified by several authors [7]—[8] for different luminescent systems, among others in our paper [9]

Table I

N	Concentration of dyestuff (mole/l)	Additive agent	Quencher (mole/l)	Temperature (°K)
1.	Fluorescein ($1 \cdot 10^{-4}$)	3 vol. % NaOH	KI (0—1)	293—333
2.	Fluorescein ($1 \cdot 10^{-4}$)	3 vol. % NaOH	KBr (0—2)	303—333
3.	Rhodamine B ($1 \cdot 10^{-4}$)	3 vol. % NaOH	KI (0—1)	303—323
4.	Tripaflavine ($1,25 \cdot 10^{-4}$)	$1 \cdot 10^{-3}$ mole/l HCl	Rhodamine B ($0—2 \cdot 10^{-3}$)	303—323

dealing with the dependence of the degree of polarization on concentration of quencher and temperature in viscous solutions of fluorescein. The linearity of relation (4) supports our hypothesis that the decay of luminescence can be considered as obeying the exponential law — with a good approximation — in the case of the quenched systems which were investigated. In this case we can write in (4) instead of η/η_0

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + k' \cdot c} \quad (5)$$

which formula was derived by BAUR [10] for dynamic quenching. In (5) c means the concentration of quencher, $k' = 4\pi a N' D \tau_0$, where a is the radius of the active sphere of the excited molecules, D the constant of interdiffusion, and $N' = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Substituting k' in (5), then (5) in (4) and reducing the constants in the equation obtained in the form

$$A = k \cdot \tau_0 \quad \text{and} \quad B = \frac{2}{3} a N' k \tau_0 \left(\frac{1}{r_l} + \frac{1}{r_k} \right) \quad (6a-b)$$

we have the relation

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \cdot \frac{A}{v} \cdot \frac{T}{\eta_v} \cdot \frac{1}{1 + B \frac{T}{\eta_v} \cdot c} \quad (7)$$

In (6b) r_l is the kinetic radius of the luminescent particle and r_k that of the quencher.

It can be seen that relation (7) corresponds to PERRIN—LEVSHIN's classical formula for $c = 0$, that is in absence of dynamic quencher. In the case of quenched solutions, *i. e.* for $c \neq 0$, $1/p$ plotted as a function of T/η_v should give a curve concave from below.

Table II

C_{KBr} (mole/l)	$B \cdot 10^{-5}$ poise [(mole/l)·grad]	$1/p$ (meas.; calc.)	$T(^{\circ}K)$			
			303	313	323	333
0	0	meas.	5,43	6,35	8,11	11,30
		calc.	5,43	6,35	8,11	11,30
$1 \cdot 10^{-1}$	3,414	meas.	5,30	6,25	7,96	10,75
		calc.	4,87	6,25	7,94	10,98
$3 \cdot 10^{-1}$	3,397	meas.	5,16	6,06	7,57	10,25
		calc.	4,77	6,06	7,64	10,40
$6,31 \cdot 10^{-1}$	2,428	meas.	4,87	5,83	7,33	9,69
		calc.	4,62	5,83	7,31	9,79
1	2,813	meas.	4,59	5,48	6,86	8,92
		calc.	4,43	5,48	6,83	8,89
1,259	1,238	meas.	4,38	5,44	6,70	8,61
		calc.	4,35	5,44	6,83	8,97
1,585	0,409	meas.	4,24	5,20	6,34	8,12
		calc.	4,26	5,20	6,66	8,91
1,995	2,195	meas.	4,14	4,87	6,00	7,41
		calc.	4,04	4,87	5,99	7,63

3. Experimental methods and calculations

In order to check the validity of relation (7) function $1/p = f(T/\eta_v)$ was investigated for four series of solutions, the composition of which and the interval of temperature is given in Table I. The composition of solvent was 60 volume % glycerol and water in each case. The glycerol used was purified to spectroscopic purity by repeated vacuum distillation.

The degree of polarization p' was measured by a photoelectric polarimeter [11], with the method given in [1].

The values of lifetime τ_0 used for calculating A were measured with a phase-fluorometer [13]. The lifetimes τ_0 obtained with the different solutions (see in Table I) were $5 \cdot 10^{-9}$ s, $4,6 \cdot 10^{-9}$ s, $4,07 \cdot 10^{-9}$ s, and $3,27 \cdot 10^{-9}$ s, respectively.

The molecular volumes v were taken from a paper of SZALAY and co-workers [12], or were determined with the method given in that paper from the experimental data based on the case $c=0$ (unquenched solution). In these calculations the values of $1/p_0$ obtained by extrapolation to infinite viscosity were used.

Knowing A , $1/p_0$ and v the values of B were determined from (7) substituting the values of $1/p$ measured for different concentrations of quencher. The values of B were calculated with the same values of T for all series of solutions. Table II gives, as an example the values obtained for the series of solutions 2. It can be seen that these values are varying with the concentration of quencher. It was not possible to determine an unequivocal connection between the changes of these two quantities.

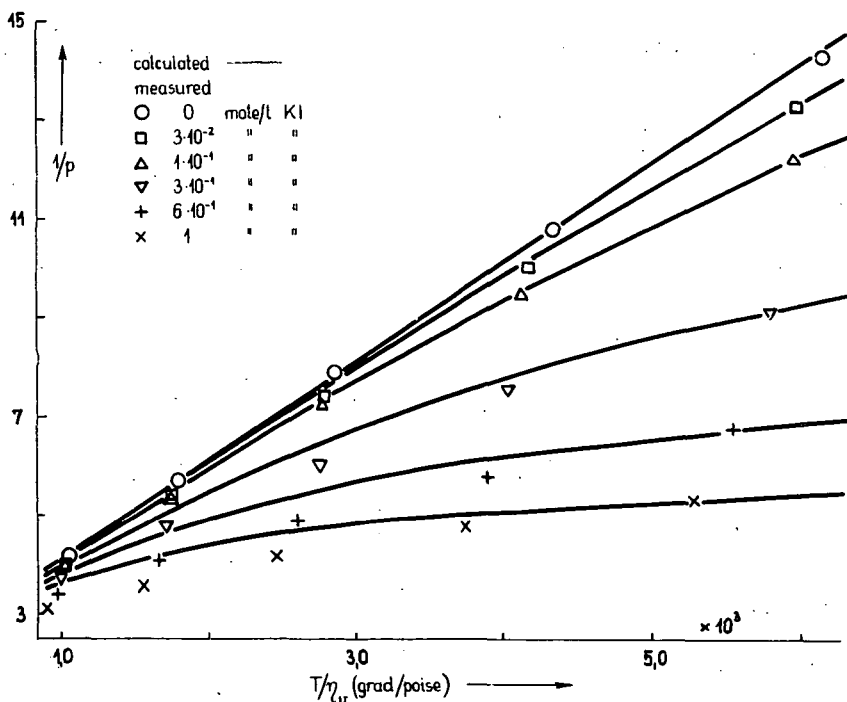


Fig. 1

4. Experimental results

The reciprocal values of true degrees of polarization p_m measured and the values of p_c calculated from (7) are plotted in Fig. 1 versus T/η_v for solutions of fluorescein quenched by KI (1st series). The figure shows clearly that the curves of $1/p=f(T/\eta_v)$ are concave from below for $c \neq 0$, whereas for $c=0$ the relation is linear. As it can be seen from the figure, the calculated values are in good agreement

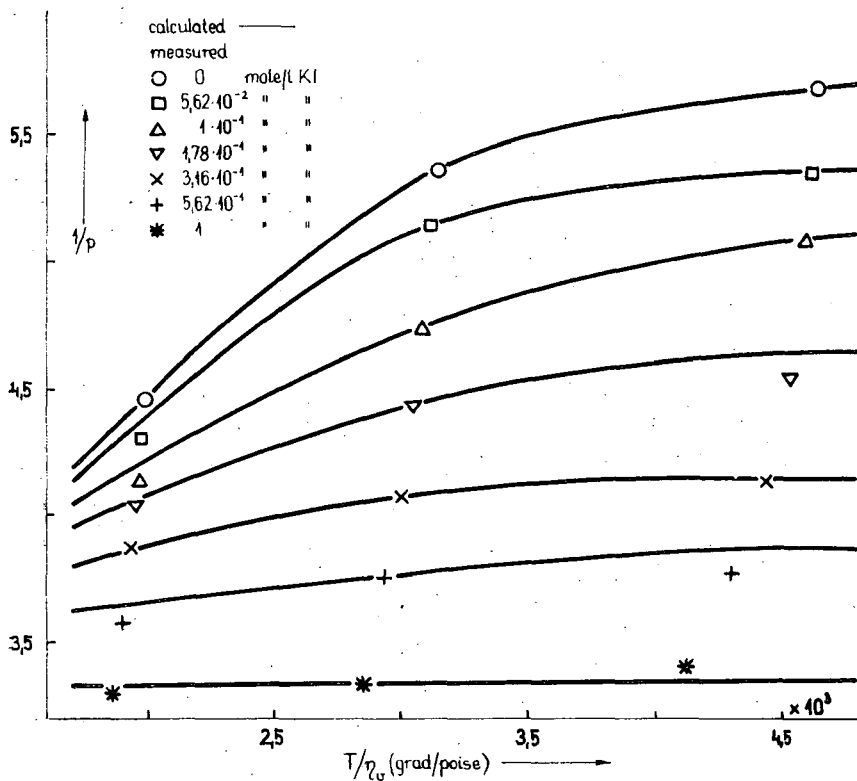


Fig. 2

with the measured ones, especially for lower concentrations of quencher. The divergence found for higher concentrations of quencher is probably connected with the fact that the optical properties of the system are altered by relatively high quantities of KI.

The values of $1/p_m$ and $1/p_c$ obtained with the 2nd series of solutions quenched by KBr are given in Table II. In this case the agreement between p_m and p_c is good again. A plot of these relations is not given because the degree of polarization shows only insignificant changes with concentration of quencher, because the quenching effect of KBr is very little. It can be seen from the table that the values of the degrees of polarization calculated and measured depend on both concentration of quencher and temperature.

Fig. 2 shows the values of $1/p_m$ and $1/p_c$ obtained with rhodamine B solutions quenched by KI (3rd series) as a function of T/η_v . It can be seen in the figure that in this case the agreement between p_m and p_c is also very good. As it is to be seen, the curves of $1/p=f(T/\eta_v)$ are concave from below again, but there exists no linear relation between $1/p$ and T/η_v even in the case of $c=0$ (unquenched solution). This can be attributed to the fact that concentration quenching takes place in the case of concentrations of dyestuff used in this series. Rhodamine B is known to associate at very low concentrations. These associates are generally not luminescent

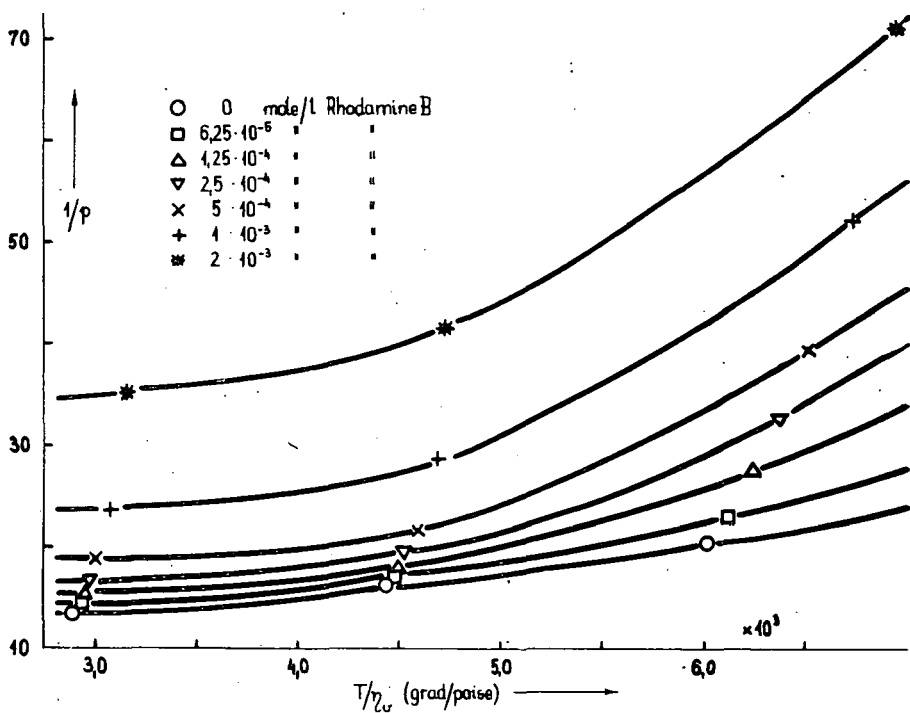


Fig. 3

(see e. g. LEVSHIN [14]; LEVSHIN and KROTOVA [15]), which, respectively the changing of τ_0 , may explain the divergence from linearity. In this case the system consists of more components (luminescent substances, solvent, non-luminescent associates) and changes in the energy state of the system are to be expected.

It can be seen from Fig. 3 that in the case of tryptaflavine quenched by rhodamine B (4th series, quenching by absorbing substance) the curves of the function $1/p=f(T/\eta_v)$ are quite different from those obtained with solutions quenched by non-absorbing substances. One of the causes of the relevant divergence can be found in the fact that the quenching mechanism in this system — energy transfer by resonance — is different from that taking place in systems quenched by non-absorbing substances. Another cause of the divergence can be found in the fact that the lifetime τ_0 of luminescence in the system tryptaflavine-rhodamine B depends

considerably on temperature, whereas in the case of fluorescein τ_0 is practically independent of temperature in the temperature interval under investigation (see e. g. STEPANOV [16] p. 210). Therefore relation (7), obtained for dynamic quenching, cannot be applied for this system.

The results mentioned above show that the function $1/p = f(T/\eta_v)$ is not linear in the case of viscous, quenched luminescent solutions. In the case of solutions quenched by non-absorbing substances the agreement between the measured true degrees of polarization p_m and the degrees of polarization p_c calculated with (7) is very good. For these systems (7) can be used for calculating the true degrees of polarization p by determining the quantities A , v , B from experimental data, whereas (7) cannot be applied for solutions quenched by absorbing substances because in this case the quenching mechanism is different.

* * *

The author is greatly indebted to Professor DR. Á. BUDÓ, director of the Institute for his interest in this work and for his valuable advices. Thanks are due to Professor DR. I. KETSKEMÉTY for the helpful discussions during the work.

References

- [1] Hevesi, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged, **8**, 16 (1962).
- [2] Levshin, V. L.: Photoluminescence of Liquid and Solid Substances (Moscow-Leningrad, 1951).
- [3] Budó, Á.: Magyar Fizikai Folyóirat **9**, 269 (1961);
Budó, Á., I. Ketskemény: Acta Phys. Hung. **14**, 167 (1962).
- [4] Budó, Á., J. Dombi, L. Szöllösy: Acta Phys. et Chem. Szeged, **2**, 18 (1956).
- [5] Hevesi, J.: Dissertation, Szeged, 1965.
- [6] Vavilov, S. I.: Acta Phys. Polon. **5**, 417 (1936).
- [7] Vavilov, S. I., A. N. Sevchenko: DAN URSS **3**, 274 (1936).
- [8] Kudrjasov, P. I., B. Ja. Sveshnikov: DAN URSS **115**, 894 (1957).
- [9] Hevesi, J.: Doctoral thesis, Szeged, 1961.
- [10] Baur, E.: Z. Phys. Chem. **B16**, 465 (1932).
- [11] Ketskemény, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged, **3**, 16 (1957).
- [12] Szalay, L., L. Gáti, B. Sárkány: Acta Phys. Hung. **14**, 217 (1962).
- [13] Bauer, R., M. Rozwadowski: Bull. Acad. Polon. Sci. **7**, 365 (1959).
- [14] Levshin, V. L.: Acta Phys. Polon. **26**, 455 (1964).
- [15] Levshin, V. L., L. V. Krotova: Opt. and Spectr. **13**, 809 (1962).
- [16] Stepanov, B. I.: Luminescence of Complex Molecules (Minsk, 1955).

ДАЛЬНЕЙШИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ О СТЕПЕНИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВЯЗКИХ, ПОТУШЕННЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Я. Хевеши

В настоящей работе с дальнейшими экспериментальными данными подтверждается то более раннее установление, что в случае вязких потушенных растворов линейное соотношение Перри́на — Лёвшина формально не выполняется. Показано, что для вязких, потушенных систем между обратным значением степени поляризации и абсолютной температурой, так же, как вязкостью растворов имеется нелинейное соотношение. Правильность соотношения, для вышеупомянутых величин подтверждается с экспериментальными данными.

ÜBER EINWIRKUNG EINER SAUERSTOFFATMOSPHERE AUF DOPPELT DOTIERTE MIKROKRISTALLINE KADMIUMSULFID—PHOTOLEITER

Von L. GOMBAY, J. LANG und J. KISPÉTER

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Dezember 1965)

Es wurden nichtstationäre und stationäre Zustände von aus Kadmiumpulver gepreßten, gesinterten und mit Indium-Kammelektroden versehenen, mit Kupfer und Chlor doppelt dotierten mikrokristallinen Photoleiter in Vakuum und in Sauerstoffatmosphäre untersucht. Nach den Meßergebnissen können die An- und Abklingprozesse, in Abhängigkeit von der Dotation und der Belichtungsstärke, durch exponentielle oder hyperbolische Funktionen angenähert werden. Die Zeitkonstanten der An- und Abklingprozesse waren in allen untersuchten Fällen größer als die der Abklingprozesse, was auf die Verschiedenheit der Wirkung der in beiden Prozessen mitwirkenden Zentren hinweist. Bei gleicher Belichtung sind die Zeitkonstanten bei Grundgittererregung kleiner als bei Ausläufererregung; bei Erregung mit derselben Wellenlänge sind die Zeitkonstanten für schwache Erregung größer als die für starke Erregung. Die photostromvermindernde Wirkung der Sauerstoffatmosphäre ist von der Dotation abhängig und reversibel; diese Wirkung ist durch an der Oberfläche des Kadmiumpulvers entstehende reversible Sauerstoffhafterme zu erklären.

Einleitung

Die Photoleitung von Kadmiumpulver-Einkristallen in Dämpfen der Komponenten sowie in fremden Dämpfen und Gasen wurde von zahlreichen Forschern untersucht [1—12]. Nach ihren Ergebnissen ist die Wirkung der Fremdatmosphäre stark davon abhängig, bei welcher Temperatur und welchem Druck bzw. unter welchen anderen Bedingungen der Dampf oder das Gas auf den Kadmiumpulver-Einkristall einwirkt; z. B. wird die Photoleitung in Sauerstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur kleiner; wenn aber der Kadmiumpulver-Einkristall einer mehrstündigen Wärmebehandlung bei 300°C unterworfen wurde, so wird die Photoleitung durch die Sauerstoffatmosphäre gesteigert und auch die langwellige Grenze erhöht [3]. Deshalb sind die auf die Wirkung verschiedener Fremdatmosphären bezüglichen Resultate nicht vollkommen übereinstimmend, da die Versuche unter stark abweichenden Bedingungen durchgeführt wurden. Noch weniger sind die Eigenschaften des mikrokristallinen Kadmiumpulver-Photoleiters in verschiedenen Atmosphären in ihren Einzelheiten bekannt, da diese Eigenschaften durch den Einfluß der Atmosphäre wesentlich verwickelter werden [16]. In vorliegender Arbeit wurde die Wirkung einer Sauerstoff-Atmosphäre auf mikrokristalline, doppelt dotierte Kadmiumpulver-Photoleiter bei Zimmertemperatur, unter nichtstationären und stationären Bedingungen untersucht, da die Kenntnis der Eigenschaften dieses Photoleiters sowohl theoretisch als praktisch von entscheidender Bedeutung ist, und zwar sowohl bei Ein- und Ausschaltung der Belichtung (nichtstationärer Zustand), als bei stationärer Belichtung (stationärer Zustand). Andererseits ist das Maß der atmosphärischen Einwirkung auf den Photoleiter in beiden Belichtungs-

zuständen stark von Art und Menge der Dotierung abhängig, deshalb wurden in dieser Arbeit die sehr häufig gebräuchlichen, mit Kupfer und Chlor in verschiedener Konzentration doppelt dotierten Kadmiumsulfid-Photoleiter untersucht.

Zur Charakterisierung der Empfindlichkeit der Photoleiter mit verschiedenen großen Oberflächen und Gitterabständen ist der Quotient

$$\frac{\Delta i}{i_0} = \frac{\Delta r}{r}$$

geeignet, falls die Photoleiter mit gleicher Energie und auf ihrer vollen Oberfläche gleichmäßig belichtet werden. In diesem Falle ist, wenn der Dunkelstrom (i_0) bzw. der Strom während der Belichtung (i) der Spannung proportional ist,

$$i_0 = \frac{V}{r_0}, \quad i = \frac{V}{r}.$$

Eine anschaulichere Photoleiter-Charakteristik kann erhalten werden, wenn die Anzahl der auf den Photoleiter einfallenden Photonen (n_1) gemessen und die Anzahl der infolge dieser Einwirkung entstehenden, den Strom erzeugenden Photoelektronen (n_2) bestimmt wird; dann gibt der Quotient die „effektive Quantenausbeute“

$$\eta = \frac{n_2}{n_1}$$

die Anzahl der durch ein einzelnes einfallendes Photon im Photoleiter erzeugten Photoelektronen an.

Wären alle einfallenden Photonen absorbiert und würden alle erzeugten Photoelektronen normal zum Photostrom beitragen, so wäre die effektive Quantenausbeute der im üblichen Sinne gebrauchten Quantenausbeute gleich. Doch ist die Anzahl der einfallenden und der absorbierten Photonen sowie die der durch Photonabsorption erzeugten und der photostromliefernden Elektronen im allgemeinen nicht gleich; so zeigt die Abweichung des Wertes η von der Einheit die Abweichung der Lichtausnützung von der Quantenausbeute. Ist z. B. $\eta > 1$, so bedeutet das, daß im Photostrom ein „Sekundärstrom“ von bedeutender Stärke fließt.

Experimentelles

Die Herstellung des mikrokristallinen Kadmiumsulfids erfolgte in ähnlicher Weise, wie es in einer unserer früheren Arbeiten [16] beschrieben ist; Form und Abmessungen des Photoleiters stimmten mit den dort angegebenen überein. Die Kupfer- bzw. Chlordotation betrug 0, 1, 2, 4, 8 Atome für je 1000 Kadmiumsulfid-Moleküle; die doppelte Dotation wurde durch alle möglichen Kombinationen dieser Werte durchgeführt. (Die Dotierung der einzelnen Proben ist durch ein in Klammern gestztes Zahlenpaar bezeichnet; die erste Ziffer gibt die Anzahl der 1000 Kadmiumsulfid-Molekülen zugefügten Kupferatome, die zweite Ziffer die der Chloratome an; z. B. Probe (2,4) enthält $2^0/_{00}$ Kupfer- und $4^0/_{00}$ Chlordotierung).

Zur monochromatischen Belichtung des Photoleiters diente ein Zeiss-scher Monochromator Typ. SPM 1 mit Glasoptik, dessen Eintrittspalte durch eine 90 W-Wolframspirallampe beleuchtet war; die bei den Messungen benutzten Spaltbreiten betragen im Intervalle 460–580 nm 0,5 mm, im Intervalle von 580–760 nm 0,2 mm und zwischen 760–1000 nm 0,1 mm. So war die durchgelassene Bandbreite $\Delta\lambda \approx 6$ nm; die spektrale Verteilung der Quantenausbeute, in Abständen von je 20 nm gemessen.

Die Eichung der zur Messung von η gebrauchten Lichtquelle erfolgte mit einem Zeiss-schen Vakuumthermoelement von der Empfindlichkeit $S_T = 1,6$ V/W und dem Eigenwiderstand $R_T = 5,74$; die Thermospannung des Thermoelements wurde mit einem Zeiss-schen Schleifengalvanometer von der Empfindlichkeit $S_g = 39,75 \cdot 10^{-9}$ V pro Skalenteil und dem Widerstand $R_g = 7,5 \Omega$ gemessen. Wenn eine Lichtenergie der Wellenlänge $\lambda(\mu)$, die an dem Thermoelement einen Ausschlag von n Skalenteilen hervorruft, die Oberfläche des Photoleiters trifft, wo sie einen Photostrom von $i(\mu A)$ erzeugt, so beträgt η

$$\eta = \frac{1,24}{S_g S_T^{-1} \left(1 + \frac{R_T}{R_g}\right)} \frac{i}{n\lambda} = 28,33 \frac{i}{n\lambda} \frac{\text{Elektron}}{\text{Photon}}$$

Im nichtstationären Zustände wurde die Messung mit einem Kompensationslinienschreiber der maximalen Empfindlichkeit $1 \mu V$ pro Skalenteil (bzw. 10^{-12} A pro Skalenteil) durchgeführt, und zwar bei einer Grundgittererregung von der Wellenlänge $\lambda = 460$ nm und einer Ausläufergebieterrregung von $\lambda = 1000$ nm, jeweils mit schwacher Belichtung (Spaltbreite 0,05 mm) bzw. starker Belichtung (Spaltbreite 1 mm), die bei $\lambda = 460$ nm einer einfallenden Photonenanzahl von $7,6 \cdot 10^9$ pro sec bzw. $3 \cdot 10^{12}$ pro sec bei $\lambda = 1000$ nm dagegen einer solchen von $1,1 \cdot 10^{12}$ bzw. $5,6 \cdot 10^{14}$ entspricht.

Zur Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffatmosphäre wurden die Proben zuerst 24 Stunden in einem Vakuum von 10^{-5} Torr gehalten und dann die Messungen im demselben Vakuum durchgeführt. (Das Vakuum wurde mit einer dreistufigen Leyboldschen Glasdiffusionspumpe erzeugt, und mit einem McLeod-Manometer gemessen.) Dann wurde der Photoleiter in einer Sauerstoffatmosphäre von 50 Torr untergebracht und der Photostrom nach 24 Stunden in derselben Atmosphäre gemessen. Der Sauerstoff wurde durch Elektrolyse aus einer 30%-igen KOH Lösung hergestellt, wobei Sorge getragen wurde, daß sich der Sauerstoff und der Wasserstoff nicht mischen [15]. Zwischen die den Photowiderstand umschließende Meßröhre und die Quecksilberdiffusionspumpe bzw. das Gasometer wurde die in der Fig. 1 eingezeichnete Falle angebracht, um die Quecksilber- bzw. Wasserdämpfe vom Photoleiter fernzuhalten.

Meßergebnisse und Diskussion

a) *Nichtstationärer Zustand.* Die nichtstationären Verhältnisse der Probe (1; 1) zeigt Fig. 2 in Vakuum und Fig. 3 in Sauerstoffatmosphäre. In beiden Figuren stellen die Kurven *a* bzw. *b* die An- und Abklingkurven für $\lambda = 460$ nm bzw. $\lambda = 1000$ nm bei starker Belichtung dar, während die Kurven *c* bzw. *d* die entsprechenden Kurven bei schwacher Belichtung und denselben Wellenlängen angeben (zur besseren Übersichtlichkeit sind die Kurven in beiden Figuren auf gleiche Amplituden normiert).

Die Werte der aus der Kurve mit dem Sättigungswert i_s bestimmbaren Zeitkonstanten geben, falls die Kurven exponentiell angenähert werden können, die

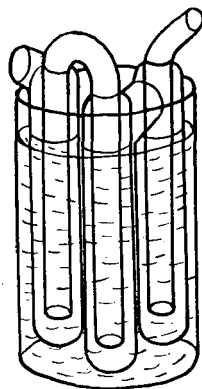


Fig. 1. Kühlfalle mit drei hintereinandergeschalteten, mit flüssiger Luft kühlbaren Elementen

3. Bei denselben Wellenlängen sind die Zeitkonstanten für schwache Belichtung größer als diejenigen für starke Belichtung, sowohl im Vakuum als in Sauerstoffatmosphäre, wie es durch den Vergleich den Zeitkonstanten der Kurven 2a und 2c, 2b und 2d, 3a und 3c, 3b und 3d bestätigt wird. Diese Gesetzmäßigkeit weist darauf hin, daß die mittlere Lebensdauer der Ladungsträger bei schwacher Belichtung größer ist.

4. Wenn der stationäre Sättigungswert nicht von dem stationären Ruhezustand (vom stationären Dunkelstrom) ausgehend zustandekommt, so zeigen die Kurven denselben Sättigungswert, doch ist zur Sättigung eine kürzere Zeit nötig; die Zeitkonstante des Anklingprozesses ist kleiner, die Zeitkonstante des entspre-

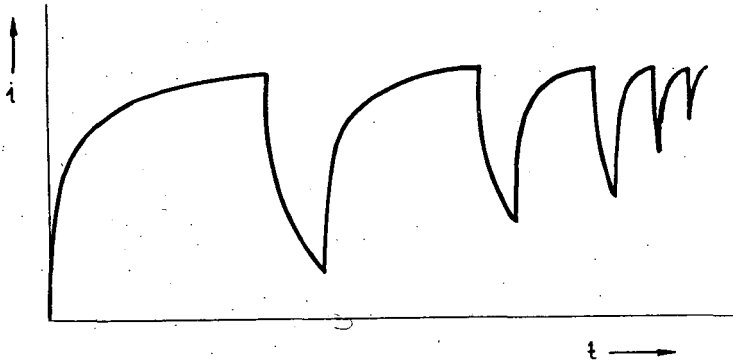


Fig. 4. An- und Abklingkurven von nichtstationären Dunkelströmen der Probe (1; 1)

chenden Abklingprozesses ist in diesem Fall ebenfalls kleiner. Diese Prozesse veranschaulicht Fig. 4. In solchen Fällen sind die Zeitkonstanten (τ) der aufeinanderfolgenden Prozesse exponentielle Funktionen des Dunkelstromes (i_0):

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{i_0}{i'_0}}$$

wo die Konstanten τ_0 und i'_0 von der Probe und der Belichtung abhängen; der Wert von τ_0 ist die Zeitkonstante für den Dunkelstrom $i_0=0$, und i'_0 derjenige Dunkelstromwert ($i_0=i'_0$), bei dem

$$\tau = \frac{\tau_0}{e}$$

wird.

b) *Stationärer Zustand.* Zur Untersuchung des stationären Zustandes wurde zuerst der Dunkelstrom (i_0), dann der Strom (i) bei Belichtung mit 100 Lux mittels einer Wolframlampe von 2900°K Temperatur an einer Probe von etwa 0,4 cm² effektiver Oberfläche gemessen. Beide Stromstärken wurden in Zimmeratmosphäre bei einer Feldstärke von 1000 V/cm bestimmt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die erste Zeile eines jeden Feldes enthält das die Dotierung der betreffenden Probe bezeichnende Zahlenpaar. Die 2. und 3. Zeile geben den Dunkelstrom (i_0) bzw. den Strom bei Belichtung (i) an. In der 4. Zeile sind die Werte

$\frac{i_0 - i}{i_0} = \frac{\Delta i}{i_0}$, d. h. der auf die Einheit des Dunkelstromes entfallende Photostrom enthalten. Die Meßergebnisse der Proben (1; 0), (2; 0), (4; 0), (8; 0) zeigen, daß der Dunkelstrom mit steigender Kupferdotierung kleiner wird, was den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen an Kadmiumsulfid-Einkristallen entspricht [13]. Dies kann dadurch erklärt werden, daß auch die absichtlich nicht dotierten Proben verhältnismäßig viele Fremdatome des Donortyps enthalten, die bereits bei Zimmertemperatur ionisiert sind und so einen relativ starken Dunkelstrom ergeben; bei zunehmender Konzentration der Kupferdotierung wird eine wachsende Anzahl von Elektronen eingefangen und dadurch der Dunkelstromwert herabgesetzt. Der Dunkelstromwert kann in günstigen Fällen unter 10^{-9} A sinken, während der Photostrom Werte um 4mA aufweist. Wird die Chlordotierung der Probe erhöht, so steigt der Dunkelstrom nach den Meßergebnissen der Proben (0; 1), (0; 2), (0; 4), (0; 8) stark an, während der Photostrom in Verhältnis zum Dunkelstrom nur schwach zunimmt, wie es aus den Werten $\frac{\Delta i}{i_0}$ hervorgeht. Dieses Verhalten entspricht der allgemeinen Gesetzmäßigkeit, daß Photoleiter mit kleinem Dunkelstrom unter gleichen Bedingungen eine relativ höhere Photosensibilität zeigen, als diejenigen mit hohen Dunkelstromwerten. Die Meßergebnisse der nahezu gleiche Kupfer- und Chlordotierungen enthaltenden Proben (1; 1), (2; 2), (4; 4), (8; 8) zeigen, daß eine solche Konzentration der beiden Dotierungen die günstigsten Verhältnisse für die Photostromstärke erzeugt, was mit den bisherigen Meßergebnissen ebenfalls in Einklang steht [14]. Die nicht vollkommen kompensierten Proben zeigen im allgemeinen, daß der Dunkelstrom mit der Chlorkonzentration wächst, bei wachsender Kupferkonzentration dagegen kleiner wird; die Steigerung der Kupferkonzentration übt auf die relative Stärke des Photostromes eine günstigere Wirkung aus, als die Erhöhung der Chlorkonzentration. Der exakte Vergleich der einzelnen Proben nach ihren Dotierungsgehalte wird dadurch stark erschwert, daß die Zeitdauer und Temperatur der Wärmebehandlung, sowie die Geschwindigkeit der Temperaturänderung einen starken Einfluß auf die Eigenschaften der Proben haben, und es daher sehr schwierig ist, die Wärmebehandlung unter vollkommen identischen Bedingungen durchzuführen.

Die 5. Zeilen der einzelnen Felder geben das Maximum der spektralen Verteilung der Quantenausbeute ($\eta_{v, \max}$) in Vakuum von 10^{-5} Torr. Die höchsten Werte des Maximums erscheinen bei guter Kompensation (Proben (1; 1), (2; 2), (4; 4), (8; 8)) als Zeichen dafür, daß die Verhältnisse für das Entstehen zahlreicher „Sekundärelektronen“ in diesen Fällen am günstigsten sind.

Die 6. Zeilen enthalten die Maxima der Quantenausbeute in Sauerstoffatmosphäre von 30 Torr ($\eta_{0, \max}$), welche in allen Fällen kleiner sind als die entsprechenden Werte in Vakuum.

Die 7. Zeilen zeigen die Abnahme der relativen Quantenausbeuten

$$\frac{\eta_{v, \max} - \eta_{0, \max}}{\eta_{v, \max}} = \frac{\Delta \eta}{\eta_{v, \max}}$$

Ein Vergleich der Abnahme der effektiven Quantenausbeute der bloß Kupfer bzw. bloß Chlor enthaltenden Proben zeigt, daß die mit Chlor dotierten Proben empfind-

Tabelle I

	(0; 0)	(1; 0)	(2; 0)	(4; 0)	(8; 0)
i_0 (μA)	1050	280	25	$3 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-3}$
i (μA)	7800	14600	7540	4580	4560
$\frac{\Delta i}{i_0}$	6,4	51	300	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^7$
$\eta_{V, \max}$	7610	12540	6250	1970	1570
$\eta_{0, \max}$	6410	11230	5730	1850	1540
$\frac{\Delta \eta}{\eta_{V, \max}}$	0,16	0,1	0,08	0,06	0,02
	(0; 1)	(1; 1)	(2; 1)	(4; 1)	(8; 1)
i_0 (μA)	2820	120	160	110	220
i (μA)	8670	46800	18600	24500	26500
$\frac{\Delta i}{i_0}$	2,1	389	115	221	119
$\eta_{V, \max}$	3680	71400	3320	4560	3210
$\eta_{0, \max}$	2250	20500	2014	4007	2910
$\frac{\Delta \eta}{\eta_{V, \max}}$	0,39	0,72	0,39	0,12	0,09
	(0; 2)	(1; 2)	(2; 2)	(4; 2)	(8; 2)
i_0 (μA)	2620	1260	35	22	40
i (μA)	5860	15800	46400	17400	26600
$\frac{\Delta i}{i_0}$	1,2	11,5	1324	789	664
$\eta_{V, \max}$	2260	6250	65800	24680	32270
$\eta_{0, \max}$	1450	4406	41300	23020	21178
$\frac{\Delta \eta}{\eta_{V, \max}}$	0,35	0,29	0,38	0,07	0,03
	(0; 4)	(1; 4)	(2; 4)	(4; 4)	(8; 4)
i_0 (μA)	4680	1100	105	20	105
i (μA)	8260	35000	26800	35200	30500
$\frac{\Delta i}{i_0}$	0,76	3,1	254	1759	289
$\eta_{V, \max}$	1460	4825	15310	35710	33380
$\eta_{0, \max}$	7350	3753	14230	1754	30340
$\frac{\Delta \eta}{\eta_{V, \max}}$	0,50	0,24	0,07	0,11	0,09
	(0; 8)	(1; 8)	(2; 8)	(4; 8)	(8; 8)
i_0 (μA)	6600	2450	54	6	$2 \cdot 10^{-2}$
i (μA)	12500	11500	3860	16600	25200
$\frac{\Delta i}{i_0}$	0,9	3,69	70,4	2765	$1,2 \cdot 10^5$
$\eta_{V, \max}$	3680	5830	2290	15090	18460
$\eta_{0, \max}$	1790	5110	2110	13280	15620
$\frac{\Delta \eta}{\eta_{V, \max}}$	0,51	0,12	0,08	0,12	0,15

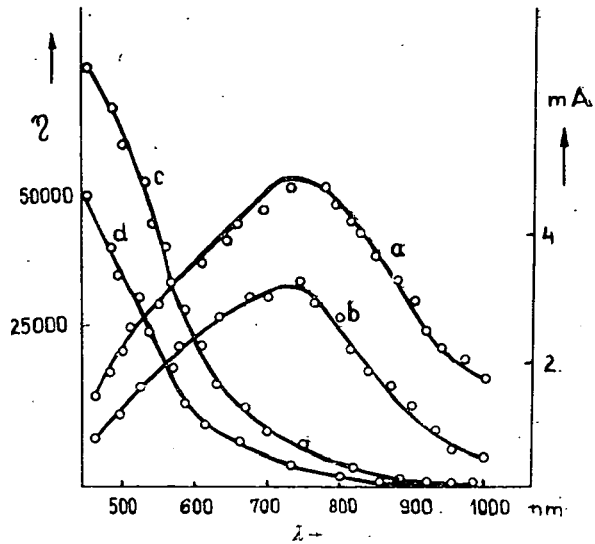


Fig. 5. Spektrale Verteilung des Photostromes von Probe (1; 1) (Kurve *a* in Vakuum, Kurve *b* in Sauerstoffatmosphäre) und des Wertes η (Kurve *c* in Vakuum, Kurve *d* in Sauerstoffatmosphäre)

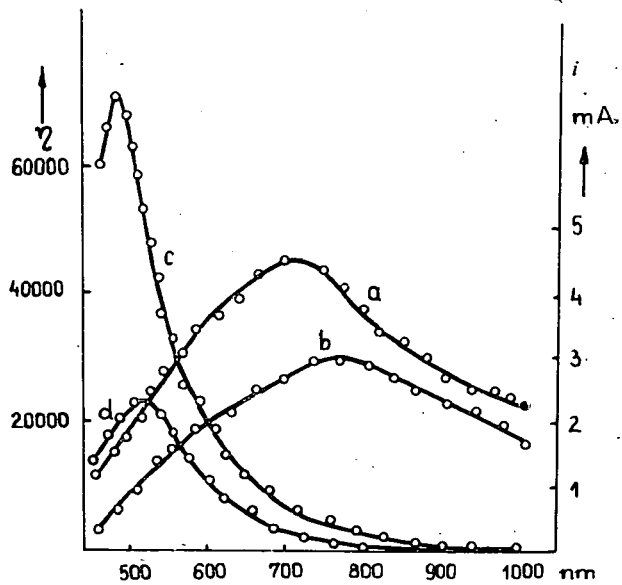


Fig. 6. Spektrale Verteilung des Photostromes und des Wertes η von Probe (2; 2). Bezeichnungen wie in Fig. 5

licher auf die Sauerstoffatmosphäre reagieren, als die bloß mit Kupfer dotierten. Dies ist mit der üblichen Annahme zu erklären, daß der absorbierte Sauerstoff an der Kadmiumsulfid-Oberfläche Haftstellen erzeugt. Daß diese Sauerstoffzentren hauptsächlich an der Oberfläche entstehen, kann aus der verhältnismäßig schnellen Reversibilität der Sauerstoffwirkung gefolgert werden. Dies äusserte sich in unseren Versuchen darin, daß bis zum Erreichen des Vakuums 10^{-5} Torr (in etwa 10 Minuten) dreiviertel der vermindernenden Sauerstoffwirkung verschwunden war, und nach 24 Stunden im Hochvakuum der ursprüngliche Zustand vollkommen wiederkehrte. Auch die gut kompensierten Proben mit maximalen Photoquantenausbeuten reagierten auf die Sauerstoffatmosphäre verhältnismäßig empfindlich, was durch die Sensibilität des Gleichgewichtes der gut kompensierten doppelten Dotierung zu erklären ist.

Die spektrale Abhängigkeit des durch die Wirkung der gleichen Lichtenergie erzeugten Photostromes und des Wertes von η ist in Fig. 5 und 6 dargestellt. Aus Fig. 5 ist ersichtlich, daß der Photostrom der Probe (1; 1) sowohl in Vakuum (Kurve *a*), als in Sauerstoffatmosphäre (Kurve *b*) bei 720 nm ein Maximum erreicht, während η mit abnehmender Wellenlänge sowohl in Vakuum (Kurve *c*), als in Sauerstoffatmosphäre (Kurve *d*) steigt. Fig. 6 zeigt dieselben Zusammenhänge für die Probe (2; 2). Ein auffallender Unterschied besteht darin, daß die η -Werte der Probe (2; 2) mit abnehmender Wellenlänge nur bis 480 nm steigen, was dadurch erklärt werden kann, daß in diesem Fall die Rekombination bei Wellenlängen unter 480 nm so stark wird, daß die Zunahme des Wirkungsgrades in Abnahme umschlägt. Weiters ist aus Fig. 6 ersichtlich, daß die den Strom stark vermindernde Wirkung des Sauerstoffes bei größeren Wellenlängen erscheint, als die dem maximalen Stromwert in Vakuum entsprechenden. Alle weiteren Proben folgen — von ihrer Dotierung abhängig — entweder den in Fig. 5 oder den in Fig. 6 dargestellten Gesetzmäßigkeiten.

* * *

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle Herrn Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für sein beförderndes Interesse ihren aufrichtigen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Kroeger, F. A., H. J. Vink, J. van den Boomgard: Z. Phys. Chem. 203, 1 (1954).
- [2] Bube, R. H.: J. Chem. Phys. 21, 1409 (1953).
- [3] Berger, H., K. W. Böer, E. H. Weber: Z. Phys. 158, 501 (1960).
- [4] Bube, R. H.: Phys. Rev. 101, 1668 (1956).
- [5] Kroeger, F. A., H. J. Vink, J. Volger: Philips Res. Rep. 10, 39 (1955).
- [6] Muscheid, W.: Ann. Phys. (Leipzig) 13, 305 (1953).
- [7] Liebson, S. H., E. J. West: J. Chem. Phys. 23, 1732 (1955).
- [8] de Vore, H. B.: Phys. Rev. 102, 185 (1956).
- [9] Kitamura, S. J.: J. Phys. Soc. Japan 15, 2343 (1960).
- [10] Asche, M., F. Eckart: Z. Phys. 164, 1529 (1961).
- [11] Asche, M., F. Eckart: Monatsber. Deutschen Akad. Wiss. Berlin 2, 261 (1960).
- [12] Gutjahr, H.: Z. Naturforschg. 12a, 1021 (1957).
- [13] Veit, W.: Z. angew. Phys. 7, 1 (1955).
- [14] Bube, R. H., S. M. Thomsen: J. Chem. Phys. 23, 15 (1955).
- [15] Paneth, F., K. Peters: Z. phys. Chem. 134, 365 (1928).
- [16] Gombay, L., J. Lang, J. Kispéter: Acta Phys. et Chem. Szeged 10, 23 (1964).

ДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ НА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ФОТОПРОВОДНИК CdS

Л. Гомбай, Я. Ланг, И. Кишпетер

Изучены нестационарные и стационарные состояния фотопроводники CdS с двойным загрязнениями Си и Сl в высоком вакууме и в кислороде. При равносильном освещении коротковолнового возбуждения постоянные времени меньше, чем при длинноволновом возбуждении. При возбуждении равной длиной волн постоянные времени слабого возбуждения больше, чем те же у сильных возбуждений. Редуцирующая фототок роль кислорода зависит от загрязнения и объясняется с реверсибильным осадком кислорода, возникающего на поверхности фотопроводника.

ÜBER DEN EINFLUSS DER DOTIERUNG MIT In UND Ga SOWIE MIT In+Cl UND Ga+Cl AUF DIE PHOTOLEITFÄHIGKEIT VON CdS-SINTERSCHICHTEN

Von M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Dezember 1965)

Das in unseren früheren Arbeiten [1, 2] beschriebene chemische Sensibilisierungsverfahren wurde jetzt auf den Einbau von In, Ga bzw. In+Cl und Ga+Cl in CdS-Photowiderstände angewendet. Durch Einbau der genannten Dotierungen sind CdS-Schichten von großer wirksamer Fläche und hoher Lichtempfindlichkeit herzustellen. Widerstand und Sensibilität der CdS-Schichten können durch Änderung der Dotierungskonzentration sowie der Temperatur und Zeitdauer des Temperns um mehrere Größenordnungen geändert werden. Die Lichtempfindlichkeit der dotierten Schichten übertrifft die der undotierten um 3—4 Größenordnungen. Die Schichten sind sehr stabil und behalten ihre Eigenschaften auch nach langdauernder Belastung. Die lichtelektrisch wirksame Fläche kann mehrere cm^2 betragen.

Herstellung von CdS-Photowiderständen

Die wasserlöslichen und sich auf Hitze zersetzenden Verbindungen von In, Ga und Cl wurden in CdS-Kolloidlösungen gelöst.¹ Das gewonnene Material wurde auf mit Platin- oder Aluminium-Elektroden versehene Glasplatten aufgetragen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die benützten Verbindungen zerfallen in der Lösung in ihre Komponenten und werden infolge des Eintrocknens wieder gebildet und wahrscheinlich in homogener Verteilung in die Schichten eingebaut. Nach dem Eintrocknen sind die Schichten zwecks Ausbildung der maximalen Lichtempfindlichkeit einer Wärmebehandlung zu unterwerfen. Die Dauer und die Temperatur des Eintrocknens übt einen entscheidenden Einfluß auf die Homogenität der Schichten aus.

Meßergebnisse

Die Dicke der eingetrockneten Schichten beträgt 30—50 μ , und ihr Widerstand, je nach der Entfernung der Elektroden und der Konzentration der Dotierung, 10^8 — 10^9 Ω . Diese Schichten besitzen noch keine Lichtempfindlichkeit. Durch die Wärmebehandlung wird der Widerstand — gleichzeitig mit der Ausbildung der Lichtempfindlichkeit — um 3—4 Größenordnungen verringert.

Die In- und Ga-Dotation ist nicht nur infolge der gesteigerten Lichtempfindlichkeit nützlich; sie sichert auch einen sehr guten Kontakt zwischen der lichtempfindlichen Schicht und dem verwendeten Metallelektroden. Hierüber wird in einer folgenden Arbeit eingehender berichtet.

¹ Für die Herstellung der Verbindungen von In und Ga möchte ich meiner Kollegin Frau E. RAUSCHER auch hier meinen besten Dank aussprechen.

Die spektrale Verteilung der Photosensibilität der einzelnen Schichten wurde bei einer Elektrodenspannung von 20 V mit einem durch eine 90 W Wolframglühlampe belichteten Zeisschen Spiegelmonochromator SPM1 aufgenommen. Die Spaltbreite betrug im Wellenlängenbereich 400 $m\mu$ —1000 $m\mu$ in jedem Fall 0,1 mm.

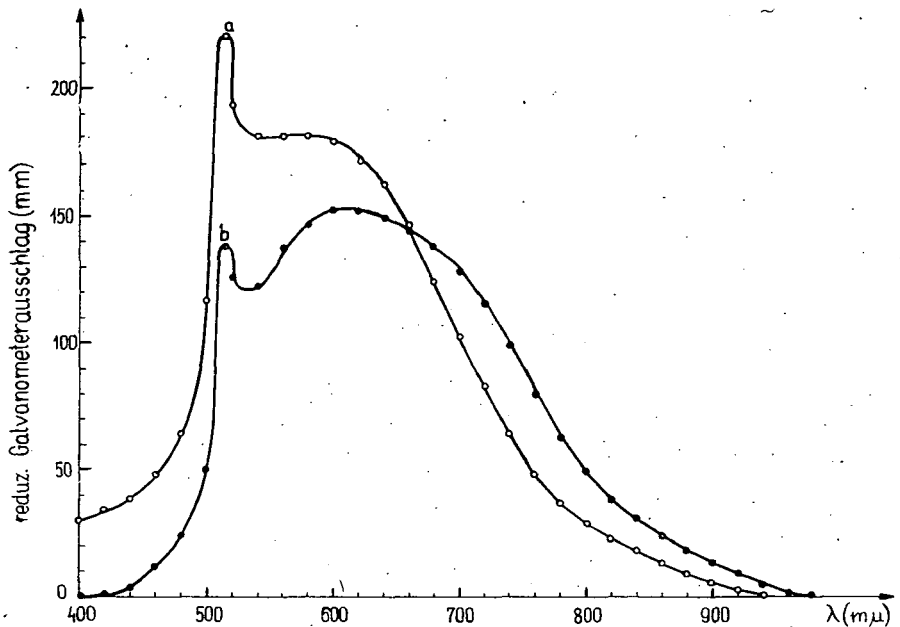


Fig. 1 Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit
a) mit In, b) mit In und Cl dotierten Schichten.

In Fig. 1 zeigt die Kurve *a* die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit einer mit In dotierten CdS-Schicht.² Wie ersichtlich, erscheint neben dem für das CdS charakteristischen Maximum ein neues Maximum bei etwa 570 $m\mu$, das der In-Dotierung zuzuschreiben ist. Kurve *b* derselben Figur stellt die spektrale Lichtempfindlichkeit einer mit In + Cl doppelt dotierten CdS-Schicht dar. Infolge der doppelten Dotierung erscheint ebenfalls ein zweites Maximum, doch an anderer Stelle bei etwa 600 $m\mu$.

In Fig. 2 zeigt Kurve *a* die spektrale Lichtempfindlichkeit einer mit Ga dotierten, Kurve *b* diejenige einer mit Ga + Cl dotierten CdS-Schicht. In beiden Fällen erscheint ein zweites Maximum bei etwa 560 $m\mu$, das ebenfalls auf die Gegenwart der Dotierung hinweist.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik der untersuchten Schichten war im Bereich von 1 bis 100 V, auf den sich unsere Untersuchungen beschränkten, bei allen Proben linear.

Die Homogenität der Schichten ist umso vollkommener, je langsamer das Eintrocknen erfolgt. Die Zeitdauer der Trocknung beträgt im allgemeinen mehrere

² Bezüglich der Figuren siehe auch die Anmerkung in [2].

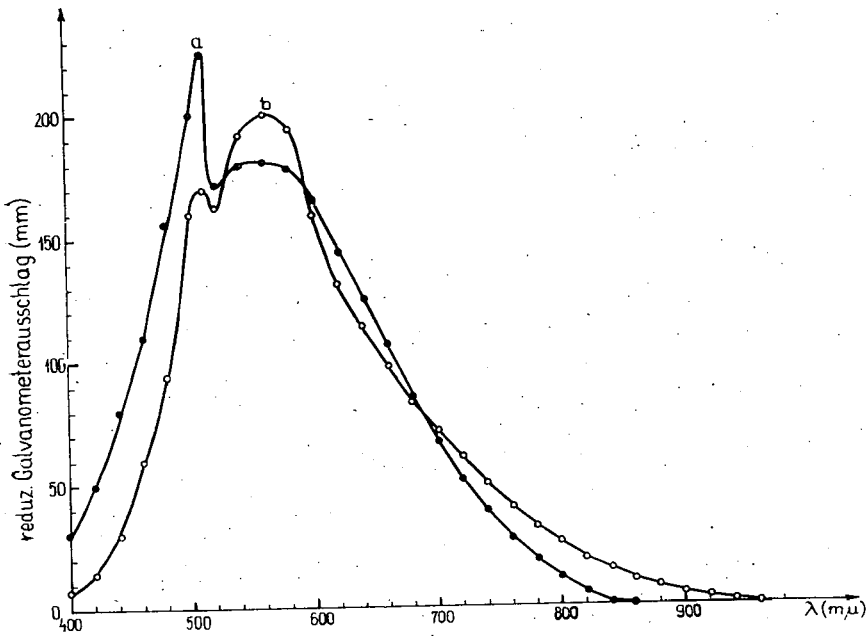


Fig. 2 Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit
 a) mit Ga, b) mit Ga und Cl dotierten Schichten.

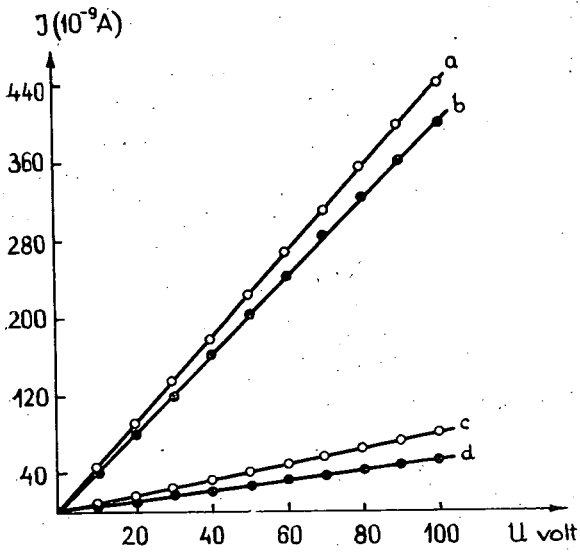


Fig. 3 Strom-Spannungs-Charakteristik von a) mit In,
 b) mit Ga, c) mit In und Cl, d) mit Ga und Cl dotierten
 CdS-Schichten.

Stunden, während für die Ausbildung der Lichtempfindlichkeit eine Wärmebehandlung von etwa einer Stunde nötig ist.

Die Lichtempfindlichkeit der Schichten hängt von der Konzentration der Dotierung und der Temperatur der Wärmebehandlung ab. Der Photostrom der mittels des erwähnten Monochromators belichteten Schichten ist das 10^3 — 10^4 -fache des Dunkelstromes.

Die Lichtempfindlichkeit der Schichten ändert sich auch nach mehrstündiger Belastung nicht.

Deutung der Meßergebnisse

Der Einbau von In und Ga in die CdS-Einkristalle bzw. die Wirkung der erwähnten Dotierungen auf die Photoleitung der CdS-Einkristalle wurde von mehreren Forschern untersucht [3, 4]. Auf Grund der an CdS-Einkristallen gewonnenen Ergebnisse kann angenommen werden, daß die In- und Ga-Atome die in den CdS-Sinterschichten infolge der Wärmebehandlung entstehenden Cd-Leerstellen ausfüllen. Da die äußeren Elektronenschalen von In und Ga um ein Elektron mehr haben, als Cd, wird bei der Dotierung mit diesen Elementen je Dotierungsatom ein leicht abtrennbares Elektron gewonnen. Die Atome der Chlordotierung nehmen den Platz der Schwefelleerstellen ein. Da Chlor in der äußeren Elektronenschale um ein Elektron mehr besitzt, als Schwefel, werden ebenfalls Donatorniveaus erzeugt.

Die Stelle des neben dem für reine CdS-Schichten charakteristischen Lichtempfindlichkeitsmaximum erscheinenden zweiten Maximums und das Empfindlichkeitsgebiet der Schichten wird durch die Konzentration der Dotierung bestimmt. Deshalb können aus der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit der Schichten keine eindeutigen Folgerungen auf die Art der Dotierung gezogen werden. Durch entsprechende Änderung der Konzentration kann erreicht werden, daß die Schichten in einem Gebiete von einigen 10 μ im sichtbaren Spektrum eine konstante Lichtempfindlichkeit aufweisen.

Ein Vorteil des für Herstellung von CdS-Photowiderständen ausgearbeiteten Verfahrens besteht darin, daß auf diese Weise sehr empfindliche Schichten von großer Oberfläche hergestellt werden können. Durch Änderung der Dotierungskonzentration kann der Dunkelwiderstand um mehrere Größenordnungen herabgesetzt werden, was auch bei Belichtung mit kleiner Lichtintensität eine bedeutende Stromlieferung ermöglicht.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Prof. DR. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts und Herrn Dozenten DR. L. GOMBAY für Ihre wertvollen Ratschläge zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

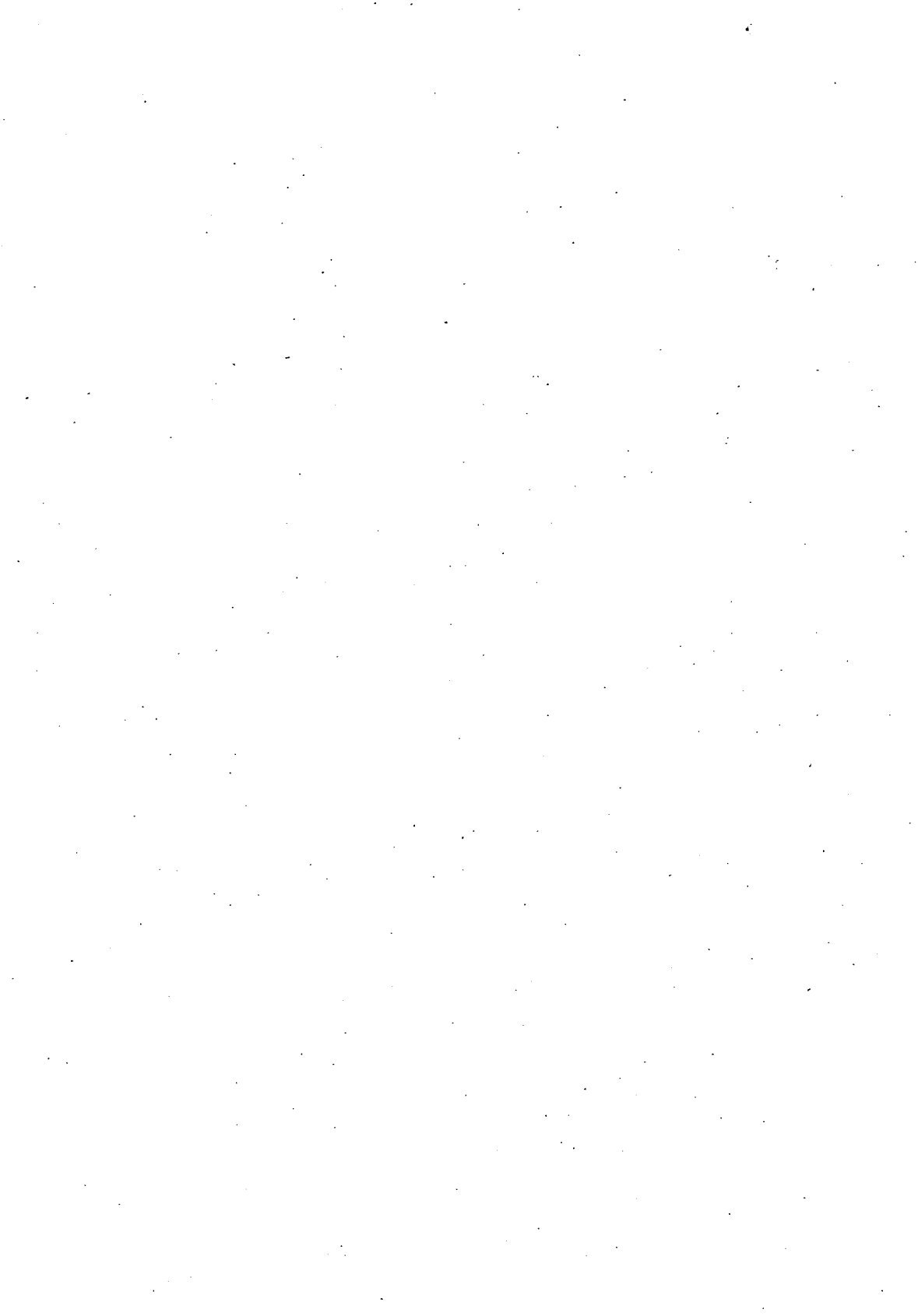
Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 21 (1957).
- [2] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 11, 85 (1965).
- [3] Kröger, F. A., H. J. Vink, van den Boomgaard: Z. phys. Chem. 203, 1 (1954).
- [4] Avinor, M.: Photoconductivity of Activated Cadmium Sulphide Single Crystals, Thesis, University of Amsterdam, 1959.

ОБ АКТИВИЗАЦИИ ИНДИЕМ И ГАЛЛИЕМ, А ТАКЖЕ $In+Cl$,
И $Ga+Cl$ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЙ CdS , ПРОИЗВЕДЁННЫХ
СПЕКАНИЕМ

М. Зёлен

Изложенный способ химической чувствительности в предыдущих работах [1], [2], теперь применён к застраиванию фотосопротивлений CdS , In и Ga , а также $In+Cl$ и $Ga+Cl$. С застраиванием отмечённых примесей изготавливаются резко чувствительные фотосопротивления CdS с большими поверхностями. Сопротивление и фоточувствительность слоев CdS изменяются в нескольких порядках величины с изменением концентрации примесей, а также с изменением температуры и времени нагревания. Чувствительность примесного слоя CdS на 3—4 порядка величины больше такого не примесного слоя. Слои являются очень стабильными и их свойства остаются и при долговременном применении. Фотоэлектрически эффективная поверхность может быть и несколько $см^2$.



ZUR UMKRISTALLISIERUNG VON AUFGEDAMPFTEN BROMHALTIGEN SELENSCHICHTEN

Von J. KISPÉTER, L. GOMBAY und J. LANG

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Dezember, 1965).

Es wurde der Umkristallisierungsvorgang von aufgedampften, mit Brom dotierten Selen-schichten während der Wärmebehandlung bis zur Ausbildung der polykristallinen hexagonalen Modifikation mittels gleichzeitiger Messung der spezifischen Leitfähigkeit und der Thermokraft untersucht, und die Ergebnisse durch Oberflächenmikroaufnahmen und Röntgendiffraktions-untersuchungen unterstützt. Die Meßresultate, die daraus berechneten Ladungsträgerkonzentra-tionen und Beweglichkeiten, sowie deren Vergleich mit den Mikro- und Röntgenaufnahmen lassen eine gute Deutung der beschriebenen Umkristallisierungsvorgänge zu.

Einleitung

Das Kristallisationsverhalten und die Struktur der verschiedenen Modifi-kationen in aufgedampften Selen-schichten bilden den Gegenstand eingehender Untersuchungen, da diese die technischen Eigenschaften der Gleichrichter ent-scheidend beeinflussen [1—4]. Die Ausbildung der hexagonalen polykristallinen Struktur, die im allgemeinen aus der glasig-amorphen Modifikation entsteht, wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst: so durch die Bedingungen des Aufdampfens (besonders durch die Temperatur der Grundplatte) und die Wachstumsgeschwindig-keit, Fremd Beimengungen und Textur der Schicht, d. h. die Lagerung der einzelnen hexagonalen fadenförmigen Kristallindividuen in derselben [5, 6]. Bei der Um-kristallisation tritt sofort die hexagonale Modifikation auf, wie das durch Röntgen-untersuchungen gezeigt wird; mit den unter speziellen Bedingungen entstehenden monoklinen (α - und β -) Modifikationen ist daher hier nicht zu rechnen [3].

Durch Aufdampfen auf Grundplatten von einer unter 50°C liegenden Tempe-ratur entsteht die amorphe Modifikation. Nach Röntgen- und Elektrondiffraktions-untersuchungen entstehen im amorphen Selen hauptsächlich Ringmoleküle, bzw. dem hexagonalen Selen ähnliche, aber ungeordnete kurze Kettenmoleküle (in Bereichen von etwa 10 Å), je nachdem die Temperatur der Grundplatte niedriger oder höher als die Zimmertemperatur ist [7—9]. Bei Grundplattentemperaturen von höher als 70°C entstehen in die Schicht eingebettete hexagonale Kristallkerne [10], doch bleibt der amorphe Charakter der Schicht bis zu Temperaturen von etwa 130°C erhalten [11].

Die maximale Kernbildungsgeschwindigkeit ist bei 110—120°C (nach [5] bei 90°C), das Maximum der Wachstumsgeschwindigkeit unmittelbar unter dem Schmelz-punkt zu finden [12]. Gewisse Fremd beimengungen begünstigen bei Beginn der Kristallisation die Kernbildung und beschleunigen das Kristallwachstum, während

andere eine hemmende Wirkung ausüben [13]. Die während der Wärmebehandlung aus dem amorphen Selen entstehenden hexagonalen Selenkristalle bestehen aus parallelen spiralförmigen Ketten, innerhalb deren starke kovalente Bindungen, zwischen den Ketten dagegen nur schwache VAN DER WAALSSche Bindungen vorhanden sind, denen der niedrige Schmelzpunkt des Selen zuzuschreiben ist [14, 15].

In der Literatur gibt es zahlreiche Arbeiten, die teils die Struktur der einzelnen Phasen bzw. die Oberflächenstruktur während der Umkristallisierung der Selen-schichten mit der Gleichrichterwirkung [16] und den photoelektrischen Eigenschaften [1] in Zusammenhang bringen, teils die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit [17], der optischen Reflexion [6] und Absorption [18] verfolgen und den Zusammenhang zwischen der Kinetik der Kristallisation und den Kristallformen mittels Röntgendiffraktionsuntersuchungen festzustellen trachten [19].

Der Zweck vorliegenden Arbeit war, an für die Herstellung von Selengleichrichtern benützten, mit Brom dotierten Selen-schichten die spezifische elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft während des Umkristallisierungsprozesses mittels deren gleichzeitiger Messung zu verfolgen, sowie die Änderungen der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit aus obigen Daten zu berechnen. Die erhaltenen Ergebnisse sind durch Oberflächenmikroaufnahmen und Röntgendiffraktionsuntersuchungen der Textur unterstützt.

Experimentelles

Bei unseren Untersuchungen wurde ein für die Herstellung von Selengleichrichtern allgemein verwendetes Selen mit 0,1 Atom-% Bromgehalt verwendet, welches wir von Reinstselen herstellten. Nach spektralanalytischen Untersuchungen konnten im Reinstselen folgende Verunreinigungen in geringeren als den angegebenen ppm-Konzentrationen nachgewiesen werden: 2 Si, 2 Te, 2 Cd, 1 Hg, 2 Fe, 1 Mn, 5 Mg, 5 Sn, 5 Sb, 2 As, 1 Bi, 1 Cu und 1 Ni. Die Proben wurden in Vakuum

von 10^{-3} Torr, durch Aufdampfen auf 5 mm breite Quarzplatten von 120°C Temperatur in einer Schichtdicke von 50μ hergestellt und zur Sicherung des ohmischen Kontaktes mit aufgedampften Goldelektroden im Abstände von 18 mm versehen [20].

Die zur Messung der spezifischen Leitfähigkeit und der Thermokraft benützte Einrichtung zeigt Fig. 1. Die Proben Pr wurden zwischen zwei, an einem Quarzstab a angebrachten Messingblöcken C eingebaut, deren eines durch den Heizkörper H erwärmt werden konnte. Zur Verbindung mit den Elektroden dienten mit Federn versehene Goldnadelsonden, die es ermöglichten, abwechselnd den Widerstand und die Thermokraft der Schicht:

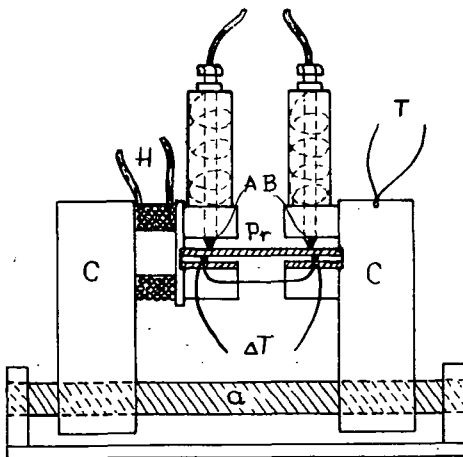


Fig. 1. Einrichtung zur Messung der spezifischen Leitfähigkeit und der Thermokraft.

zwischen den Punkten *A* und *B* zu bestimmen. Die Temperatur *T* der Probe sowie die Temperaturdifferenz ΔT zwischen deren Endpunkten wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement von 0,2 mm Durchmesser gemessen, weil dadurch die durch Wärmeleitung verursachten Fehler vermindert werden konnten. Die Einrichtung befand sich in einem Thermostat, dessen Temperatur von 30°C bis 200°C um 20°C/Stunde gesteigert wurde.

Der Widerstand der Proben, der in Kenntnis der geometrischen Daten die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit ermöglichte, wurde mit einem Megohmmeter Typ. EMG bei einer Feldstärke von 75 Vcm^{-1} nach je 10°C Temperaturerhöhung gemessen und die Thermospannung mittels eines entsprechend umgebauten Feussner-Kompensators ebenfalls in Abständen von je 10°C bestimmt. Die mittlere Thermokraft wurde bei jeder Messung aus den mit einer Änderung der Temperaturdifferenz ΔT um 0,5°C/Minute für $\Delta T = 1, 2$ und 3°C erhaltenen Werten berechnet.

Im Laufe des beschriebenen Umkristallisierungsprozesses wurden nach Erreichung der Temperaturen 60°C, 100°C, 150°C und 200°C einzelne Proben aus dem Thermostat entfernt und schnell abgekühlt. Von den Proben wurden vor der Wärmebehandlung sowie nach Erreichen der angegebenen Temperaturen Oberflächenmikroaufnahmen mit einem Zeiss-schen Metallmikroskop hergestellt und dieselben Proben einer Röntgendiffraktionsuntersuchung unterworfen. Zur Bestimmung der Textur der Schichten wurden mit dem Diffraktometer Aufnahmen in den ersten fünf Spektrallinien [(100), (101), (110), (102) und (111)] entsprechenden Winkelbereichen hergestellt. Aus den Intensitätsverhältnissen des Spektrums konnte auf Grad und Richtung der Orientation geschlossen werden.

Meßergebnisse und deren Deutung

Die Werte der spezifischen Leitfähigkeit σ und der Thermokraft φ_p , welche Durchschnittswerte aus Messungen an 6 Proben, im Temperaturbereich 30°C—200°C in Abständen von je 10°C darstellen, enthält Fig. 2. Aus diesen Werten können mit Benützung der in [21] gegebenen Zusammenhänge, Konzentration *p* und Beweglichkeit μ_p der Löcher berechnet werden, die ebenfalls in Fig. 2 eingezeichnet sind.

Die logarithmisch dargestellten Werte der spezifischen Leitfähigkeit (Kurve σ) ergeben drei wohl unterscheidbare gerade Abschnitte, woraus geschlossen werden kann, daß die Umkristallisierung in drei Hauptphasen vor sich geht, denen auf Grund des Zusammenhanges $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT)$ verschiedene „Aktivierungsenergien“ ΔE der Kristallisation zugeschrieben werden können, wie es sich aus der verschiedenen Steigung der $\ln \sigma = f(1/T)$ darstellenden Geraden ergibt.

Die Werte der Thermokraft (Kurve φ_p) sinken bis zu etwa 120°C (Beendigung der zweiten Phase der Umkristallisierung) nahezu exponentiell, über 120°C langsamer, jedoch ist auch diese Änderung gut meßbar. Dies ist deshalb zu betonen, weil die Ergebnisse der Thermokraftmessungen von der Änderung der Ladungsträgerkonzentration nur in geringem Maße abhängen [22]; bei der Umkristallisierung ist aber die Änderung der Ladungsträgerkonzentration besonders bis 120°C stark, und entspricht nahezu der Änderung der spezifischen Leitfähigkeit, wie dies aus der Kurve *p* ersichtlich ist. So erscheint der Kristallisierungsprozess außer der spezifischen Leitfähigkeit auch durch die Thermokraft entsprechend charakterisiert.

Die Kurve μ_p der Beweglichkeit zeigt bis etwa 80°C, dem steilen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit, eine starke Abnahme, den nach einem Minimum eine nahezu lineare Zunahme bis zu 200°C folgt.

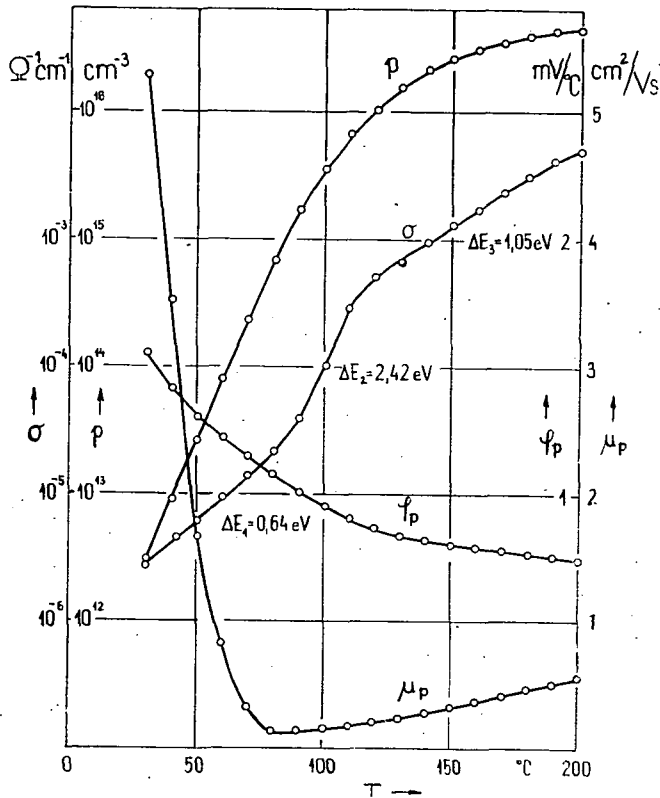
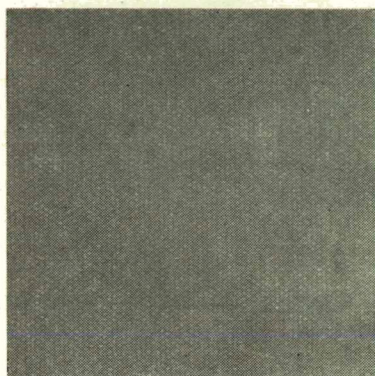
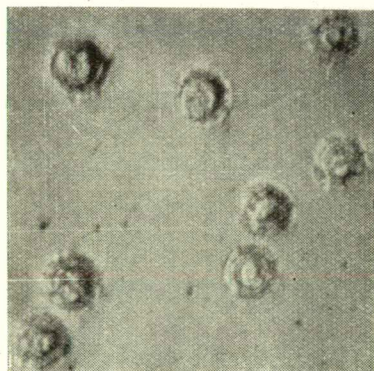


Fig. 2. Änderung der spezifischen Leitfähigkeit σ , der Thermokraft φ_p , der Lochkonzentration p , und der Lochbeweglichkeit μ_p während der Umkristallisierung.

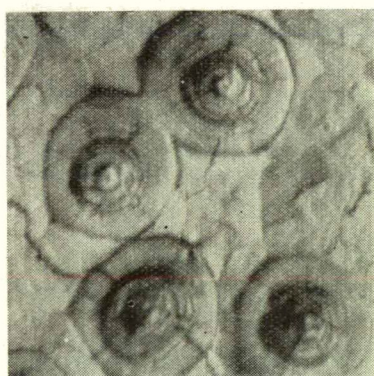
Die mit dem Metallmikroskop hergestellten Oberflächenaufnahmen zeigen Fig. 3 a–e. Fig. 3a entspricht den Aufnahmen von Selschichten ohne Wärmebehandlung bzw. auch dem Temperieren bis 60°C und zeigt eine für das amorphe Selen charakteristische strukturlose Oberfläche. Nach der Wärmebehandlung bis 100°C (Fig. 3b) erscheinen in größeren Abständen für den Beginn der Kristallisation charakteristische abgesonderte kleine Sphärolithe mit konzentrischen Schalen. Bei bis 150°C (Fig. 3c) bzw. 200°C (Fig. 3d) temperierten Proben ist das Wachsen der Sphärolithe zu beobachten, die im letzteren Falle fast die ganze Oberfläche einnehmen. Fig. 3e zeigt einen einzigen Sphärolith einer bis 200°C temperierten Probe in 1000-facher Vergrößerung. Es sind zahlreiche Risse zu beobachten, da das Selen bei dem Übergang in den kristallinen Zustand eine Volumenabnahme von 11%



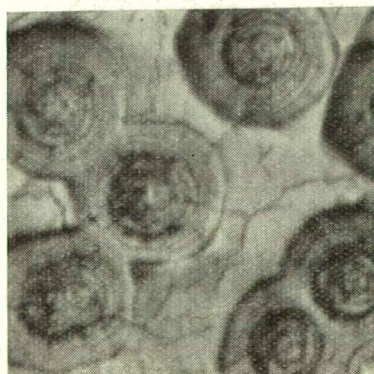
a)



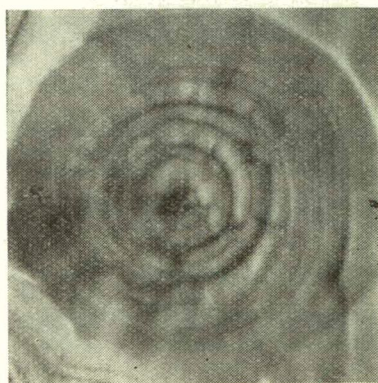
b)



c)



d)



e)

Fig. 3. Oberflächenmikroaufnahmen des Selens während der Umkristallisierung: a) Proben ohne Wärmebehandlung und nach Wärmebehandlung bis 60 °C, b) nach Wärmebehandlung bis 100 °C, c) bis 150 °C, d) bis 200 °C (400-fache Vergrößerung), e) bis 200 °C (1000-fache Vergrößerung).

aufweist. Die Risse sind infolge des langsamen Kristallisationsprozesses ausgeheilt und zeigen makroskopisch eine glatte, glänzende Oberfläche.

Die Röntgendiffraktionsuntersuchungen an den oben besprochenen Proben, die im Auftrage der Gleichrichterfabrik „Konverta“ im Forschungsinstitute für Fernmeldetechnik durchgeführt wurden, zeigen interessante Änderungen in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung. Die nicht bzw. bis 60°C temperierten Selenschichten sind noch amorph. Die ersten Zeichen der Kristallisation erscheinen bei den bis 100°C temperierten Proben, bei welchen die Reflexion der (101)-Flächen zu beobachten ist. In diesem Zustande ist die Reflexion noch breit, woraus geschlossen werden kann, daß die Orientierung noch unvollkommen ist bzw. sich nur auf kleine Gebiete erstreckt. Bei den bis 150°C temperierten Proben erscheinen bereits alle untersuchte Linien, doch kann auf Grund der Intensitätsverhältnisse gefolgert werden, daß die Schicht auch jetzt erst teilweise orientiert ist. Die Orientation erscheint erst bei den bis 200°C temperierten Proben scharf ausmessbar, bei denen die Kristallisation schon vorgeschritten ist.

In der ersten Phase der Umkristallisation (etwa bis 80°C), wo sowohl nach den Oberflächenaufnahmen als den Röntgendiffraktionsuntersuchungen die Schicht noch amorph ist, steigt die Leitfähigkeit σ mit der Temperaturzunahme; die aus unabhängig durchgeführten Thermokraftmessungen berchnete p -Konzentration zeigt eine ähnliche Änderung. Die Beweglichkeit μ_p nimmt — wahrscheinlich bis zum Auftreten der hexagonalen Modifikation — schnell ab. Die für diesen Abschnitt charakteristische Aktivierungsenergie der Kristallisation $\Delta E_1 = 0,64$ eV hängt wahrscheinlich mit der anomalen spektralen Sensibilität des amorphen Selens zusammen, da die optische Absorption bei Photonenergien von etwa 0,6 eV äußerst intensiv ist [23].

In der zweiten Phase der Umkristallisierung (im Intervalle von etwa 80°C bis 120°C) ist eine rasche Zunahme der Leitfähigkeit σ und der p -Konzentration zu beobachten. Die Beweglichkeit μ_p steigt nach einem Minimum bei etwa 80°C langsam an. Nach den Oberflächenaufnahmen und den Röntgendiffraktionsuntersuchungen beginnt in dieser Phase die Bildung der hexagonalen Modifikation, d. h. die Verbindung der kurzen unorientierten Kettenmoleküle der untersuchten Schichten zu längeren spiralen Kettenmolekülen ohne stärkere Orientierung. Diese Annahme scheint auch durch die Aktivierungsenergie der Kristallisation $\Delta E_2 = 2,42$ eV unterstützt, da die Bindungsenergie zwischen zwei Atomen derselben Kette 2,5 eV beträgt [4].

In der dritten Phase der Umkristallisierung erfolgt hauptsächlich die parallele Orientierung der langen Kettenmoleküle, was durch die Oberflächenaufnahmen und die Röntgendiffraktionsuntersuchungen bestätigt wird und in dem langsameren Anstieg der Werte von σ , p und μ_p zum Ausdruck kommt.

Es ist zu bemerken, daß der Umkristallisationsvorgang u. a. durch die Temperatur der Grundplatte bei dem Aufdampfen der Schicht, sowie durch den Ausmaß der Dotation stark beeinflußt wird. Zur weiteren Klärung dieser Einflüsse sind Untersuchungen im Gange.

* * *

Die Verfasser sind Herrn Professor A. BUDÓ, Direktor des Instituts, für sein ständiges förderndes Interesse, ferner der Gleichrichterfabrik „Konverta“ und dem Forschungsinstitut für Fernmeldetechnik für die Röntgendiffraktionsuntersuchungen zu aufrichtigen Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Blankenburg, L., G. Dietzel, P. Görlich, A. Krohs: Jena. Jb. 1958 II, 115.
- [2] Semiletow, S. A.: Kristallografiya 4, 629 (1959).
- [3] Moenke—Blankenburg, L.: Jena. Jb. 1959 I, 211.
- [4] Moenke—Blankenburg, L.: Jena. Jb. 1963 II, 487.
- [5] Keck, P. H.: J. Opt. Soc. Amer. 42, 221 (1952).
- [6] Kodeš, J., J. Kroczeck, J. Slavik: Acta Technica — Praha Nr. 4, 132 (1959).
- [7] Richter, H., F. Herre: Naturwissenschaften 44, 31 (1957).
- [8] Friedmann, H.: Z. Naturforschg. 11a, 373 (1956).
- [9] Richter, H., W. Kulcke, H. Specht: Z. Naturforschg. 7a, 511 (1952).
- [10] Keck, P. H.: J. Opt. Soc. Amer. 41, 53 (1951).
- [11] Nasledow, D. N., V. A. Dorin, U. M. Dikina: Zh. Tekh. Fiz. 25, 29 (1951).
- [12] Henkels, H. W.: J. Appl. Phys. 22, 1265 (1951).
- [13] Görlich, P.: Photoeffekte, Bd. 2 (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1963) S. 192.
- [14] Bradley, A. J.: Phil. Mag. 48, 477 (1924).
- [15] Straumanis, M.: Z. Krist. 102, 482 (1940).
- [16] Eckart, F., A. Schmidt: Ann. Physik 16, 134 (1955).
- [17] Šanderova, V., J. Kroczeck, J. Slavik: Acta Technica — Praha Nr. 2, 117 (1961).
- [18] Gilileo, M. A.: J. Chem. Phys. 19, 1251 (1951).
- [19] Mamedow, K. P., Z. D. Nuriewa: Kristallografiya 9, 271 (1964).
- [20] Nyland, C. M.: Philips Res. Rep. 3, 259 (1954).
- [21] Gombay, L., J. Gyulai, J. Kispéter, J. Lang: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 30 (1962).
- [22] Gobrecht, H., A. Tausend: Proceeding of the International Conference on the Physics of Semiconductor, Paris, 1189 (1964).
- [23] Dresner, J.: J. Phys. Chem. Solids 25, 505 (1964).

О ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИСПАРЁННЫХ СЛОЕВ
БРОМОСОДЕРЖАЩЕГО СЕЛЕНА

И. Кишпэтэр, Л. Гомбай, Я. Ланг

Была исследована перекристаллизация термообработкой загрязненного с бромом аморфного слоя селена в его гексагональную поликристаллическую модификацию. Перекристаллизация осуществлена с одновременным измерением электрической удельной проводимости и термической силы. Результаты измерений закреплены поверхностными микросъемками и рентгеновыми дифракционными исследованиями. Результаты измерений, а также полученные из них несущие заряд концентрации и подвижности вместе с данными поверхностных срезов и рентгеновой дифракции хорошо интерпретируют процесс перекристаллизации.

THE THERMAL DECOMPOSITION OF ETHYL NITRITE. I

Rate Pressure Relations

By F. MÁRTA and L. SERES

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged

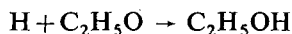
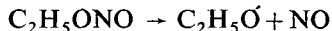
(Received December 15, 1965)

Facts are described which made the reinvestigation of the thermal decomposition of ethyl nitrite justifiable in spite of the fact that numerous studies have already been carried out in this respect. Some problems concerning the mechanism of the reaction are mentioned. The experimental apparatus, the method of preparation and purification of the substances and the analytical procedure are also described. From the experimental data it follows that the thermal decomposition of ethyl nitrite is a process taking place according to the first order. For the overall activation energy of the process 36,69 kcal was obtained and the value of the activation constant was $4,58 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$.

Introduction

Although the thermal decomposition of alkyl nitrites has been the subject of much study, some very important aspects of the mechanism of the decomposition are still not very clear. Since some steps of the thermal decomposition of organic compounds influenced by nitric oxide occur in the reactions of the decomposition of nitric esters, it might be of relevance to clear up the precise mechanism of the latter in the better understanding of the inhibition of free-radical reactions by nitric oxide.

The first investigations for the thermal decomposition of alkyl nitrites were carried out by STEACIE and SHAW [1—4]. The thermal decomposition of ethyl nitrite has been studied by these authors in a conventional static system in the temperature range 190—240°C at pressures of the order 50—550 torr. The reaction was followed by pressure measurement and by analysis. The main reaction products were found to be nitrogen monoxide, carbon monoxide, acetaldehyde and ethanol. The mechanism suggested by these authors



does not account for the products and the final pressure increase found experimentally. The percentage pressure increase — as it can be seen from Table I — never reached the 100% value as it could be expected on the basis of the mechanism.

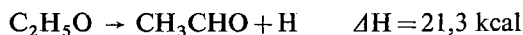
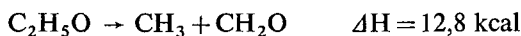
The investigation carried out by RICE and RODOWSKAS [5] STEACIE and CALDER [6], STEACE and KATZ [7], and particularly by GRAY [8] gave more and more evidence for the important role of alkoxy radicals in the decomposition of alkyl nitrites.

Table I
The final pressure increases found by STEACIE
and SHAW [1—4]

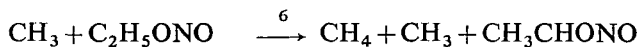
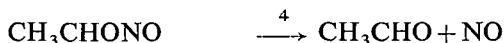
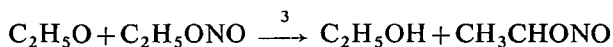
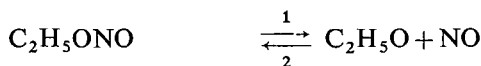
Temperature C°	Initial Pressure cm	Maximum Pressure Increase (per cent)
199,9	238,9	88,7
209,8	134,8	90,3
209,8	184,8	83,3
219,9	284,0	90,7
219,9	333,6	83,3
230,2	228,5	84,2
230,2	232,1	85,3
240,7	279,6	80,7

mean value: $\overline{85,8}$

GRAY's results made it possible to determine the activation energy of the decomposition of C_2H_5O radicals



and on the basis of the activation energies the first type of the decomposition of C_2H_5O radical seems to be more likely than the second one. This assumption was supported by ADLER, PRATT, GRAY [9] who were able to detect the presence of aldehyde of lower carbon number than the corresponding alkoxy radical in the products of the decomposition of nitrites. The results obtained in the study of the decomposition of alkyl nitrites [1—9] led to the proposal of the mechanism — written for the case of the ethyl nitrite — and which became known and referred to later on as the STEACIE—RICE mechanism



Steps (5) and (6) were observed only at temperatures of about 400°C and at very low pressures [5], so at lower temperatures only the first three steps seem to be important. The attention was first called to the existence of step (2) by POLLARD, PEDLER and HARDY [10]. These authors studied the reaction between NO_2 and C_2H_5ONO and found $C_2H_5ONO_2$ in the products. The formation of ethyl nitrate should take place in the $C_2H_5O + NO_2 \rightarrow C_2H_5ONO_2$ reaction. Since the ethyl nitrate decomposes at the temperature applied by the authors (190°C) its concentration varies according to a maximum curve as it is shown in Table II.

Table II

The variation in the pressure of ethyl nitrate formed in the reaction between NO_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$

Time of Reaction (min)	2,0	2,8	3,5	5,5	7,5	11	15	25	45	60
Pressure of Ethyl Nitrate (mm mercury)	1,8	2,5	3,9	4,4	5,1	5,3	4,6	3,4	0,9	0

On the analogy of this reaction the $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ reaction was postulated and experimentally substantiated by LEVY [11] having studied the thermal decomposition of diethyl peroxide in the presence of nitric oxide and ethyl nitrite. As it can be seen from Table III in the reaction between nitric oxide and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ radical produced by the decomposition of diethyl peroxide ethyl nitrite formed.

Table III

Product of the decomposition of diethyl peroxide (DEP) in the presence of ethyl nitrite and nitric oxide at 181 °C

Experiment	DEP	NO	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	Time (min)	Final Pressure of $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ Produced	Yield %
1	12	22	—	6,0	14,1	14,1	59
2	11,5	44,0	—	6,0	15,1	15,1	66
3	11,0	22,0	10,5	4,0	22,8	12,3	56
4	11,0	22,0	—	4,0	12,2	12,2	56
5	12,8	—	20,0	4,0	20,2	0,2	—
6	14,0	—	20,0	4,0	20,9	0,9	—

From this study it also became clear that the hydrogen abstraction from the ethyl nitrite molecule by $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ radical does not take place, so the step (3) postulated in the STEACIE—RICE mechanism should not play a role in the decomposition of ethyl nitrite. To substantiate this assumption the thermal decomposition of ethyl nitrite has been reinvestigated by LEVY [12] in the temperature range 161—201°C, at pressures of the order of 10—50 torr. The principal reaction products found by LEVY were acetaldehyde, nitric oxide, nitrous oxide together with the lesser amount of ethanol, hydrogen cyanide and water; mass spectrographic analysis, however, showed neither methane nor formaldehyde. The most striking result of LEVY's experiments is the appearance of nitrous oxide as a significant reaction product. CARTERS and TRAVERS [13] and PURKIS and THOMPSON [14] observed the formation of nitrous oxide in the decomposition of other nitrites, too. LEVY has studied the effect of reaction products on the decomposition. These results are listed in Table IV. From the data of Table IV it can be seen that added nitric oxide does not bring about a change in the value of specific rates, but added acetaldehyde gives rise to an increase. The effect of added nitric oxide and acetaldehyde on product distribution is shown in Table V, from which it can be seen that added nitric oxide results in an increase in the yield of acetaldehyde towards a limit of 100% and in that of nitrous oxide towards a limit of 50%. The addition of acetaldehyde eliminates

Table IV
The kinetics of the thermal decomposition of ethyl nitrite at 181 °C

Expt.	C ₂ H ₅ ONO	Initial Pressures (mm) Additive	Time (min.)	Reaction %	10 ⁵ ·k sec ⁻¹ *
1	16,7	— — — —	150	40,5	57,8
2	23,0	— — — —	200	50,8	59,3
3	19,7	93,0 NO	145	39,0	57,0
4	30,1	14,0 NO	200	49,2	56,5
5	30,1	34,0 NO	200	49,2	56,5
6	26,8	— — — —	300	68,1	63,6
7	18,8	— — — —	300	67,1	62,0
8	44,7	20,5 NO	300	64,3	57,3
9	44,7	— — — —	400	80,2	67,7
10	35,0	34,0 NO	450	79,4	57,3
11	31,0	30,0 CH ₃ CHO	126	52,6	97,0
12	31,0	50,0 CH ₃ CHO	126	57,0	110,3

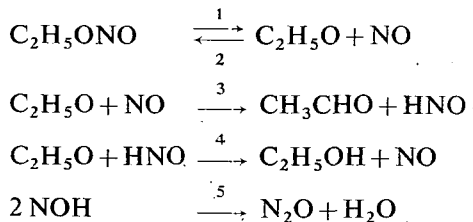
* First order rate constant, 2,303/t ln P₀/P

Table V
The products of the thermal decomposition of ethyl nitrite at 201 °C

Expt.	Time (min)	Initial Pressures		Reaction %	Yield %	
		C ₂ H ₅ ONO	Additive		CH ₃ CHO	N ₂ O *
1	10	29,6	—	20,0	83 ± 5	25 ± 5
2	15	29,6	—	27,5	87 ± 5	22 ± 4
3	30	29,6	—	51,4	70 ± 3	21 ± 2
4	76	29,6	—	84,2	62 ± 1	19 ± 1
5	245	59,5	—	100,0	60 ± 1	19,5 ± 5
6	10	21,2	33 NO	16,0	100 ± 8	50 ± 7
7	15	19,2	39 NO	26,6	89 ± 5	—
8	15	18,2	101 NO	24,1	100 ± 5	—
9	20	20,6	29 NO	34,5	87 ± 6	51 ± 5
10	30	33,5	33 NO	42,0	97 ± 3	48 ± 3
11	45	20,6	29 NO	59,0	86 ± 3	48 ± 3
12	45	18,2	101 NO	75,2	96 ± 4	—
13	76	33,5	32 NO	77,6	81 ± 2	49 ± 1
14	15	20,0	24,5 CH ₃ CHO	47,0	—	—
15	30	20,0	58,0 CH ₃ CHO	78,4	—	—

* 2 (moles nitrous oxide found/moles ethyl nitrite reacted)

nitrous oxide as a product. To account for these results, the mechanism for the pyrolysis of ethyl nitrite suggested by LEVY is:



which gives a rate expression for the disappearance of the ethyl nitrite:

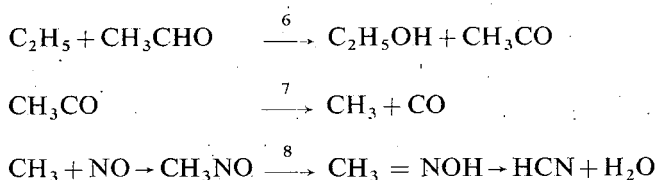
$$-\frac{d \ln [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} = k_1 \frac{k_3[\text{NO}] + k_4[\text{NOH}]}{(k_2 + k_3)[\text{NO}] + k_4[\text{NOH}]}$$

In the presence of added nitric oxide — assuming that $k_3[\text{NO}] \gg k_4[\text{NOH}]$ and $(k_2 + k_3)[\text{NO}] \gg k_4[\text{NOH}]$ — the rate expression becomes

$$-\frac{d \ln [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$$

i. e. the rate independent of the concentration of the nitric oxide which is in agreement with LEVY's experiments. The mechanism is able to account for the effect of added nitric oxide on the product distribution, however, not for the yield of nitrous oxide. The yield of the latter should reach 100% in the presence of added nitric oxide on the basis of LEVY's mechanism. To explain the yield of 50% found experimentally, LEVY has taken into consideration the consumption of HNO radical in the step $2 \text{NOH} \rightarrow 2 \text{NO} + \text{H}_2$, too. The fact that LEVY could not detect H_2 in the products contradicts the assumption of this step.

The effect of added acetaldehyde on the product distribution is explained by adding the following steps to the scheme:



It was found that added acetaldehyde increased the yield of hydrogen cyanide from 2% to 5—10%. It is rather surprising that LEVY could not detect carbon monoxide, all the more, since its yield, according to the mechanism, should be roughly equal to that of hydrogen cyanide.

The questions that arise in connection with the mechanism suggested by LEVY and other authors may be listed as follows:

a) LEVY's mechanism does not satisfactorily account for the 50% limiting yield of nitrous oxide in the presence of added nitric oxide; it should be 100%.

b) It is difficult to reconcile the mechanism suggested with the degree of pressure change observed experimentally.

c) On the basis of LEVY's mechanism the elimination of the nitrous oxide production by acetaldehyde cannot be explained.

d) There is a contradiction between the mechanism suggested and the existence of products such as hydrogen, methane, formaldehyde, and carbon monoxide.

The above mentioned problems made it desirable to reinvestigate the thermal decomposition of ethyl nitrite which was carried out in the temperature range of 200—230°C and at pressures in the order of 20—220 torr.

Experimental

The experiments were carried out in a conventional static system. The cylindrical Pyrex reaction vessel of 250 ml capacity was enclosed in an electrically heated furnace, the temperature of which was controlled to within $0,2^{\circ}\text{C}$. The reaction was followed by pressure measurements and by determination of the nitrite concentration gas chromatographically. The products of the reaction were analyzed by means of a Carlo Erba Fr. Mod. C gas chromatograph containing a thermal conductivity and a flame ionizing detector. The samples extracted from the reaction vessel by means of a rotary sampling valve were analyzed on two columns. One of them was packed with molecular sieve 5A and was used for the analysis of light-components of the products, the other was packed with $\beta\beta'$ -oxypropionitrite supported on fire brick and was used for the analysis of the remaining products. Dry nitrogen and helium were used as carrier gases.

All the reactants were carefully purified. *Ethyl nitrite* was produced by the method of STEACIE and SHAW and was dried over CaCl_2 for several days and finally distilled. The middle fraction of the distillation was collected and subjected to repeated trap-to-trap distillation under vacuum and stored in a bulb (temperature maintained at -5°C) connected to the vacuum apparatus. *Nitric oxide* was produced by the method of WINKLER from KNO_2 and HJ. The evolving gas was bubbled through traps containing sulfuric acid and KOH respectively, and after repeated distillation at low temperature under vacuum the product was introduced into the storing bulb. *Acetaldehyde and Ethanol*. P. a. productions of Reanal were used and purification was performed by the same procedure as described above. *Propylene* was produced by dehydration of isopropyl alcohol taking place at the temperature of 390°C in a tube reactor containing activated alumina. The evolving propylene was led through four traps; the temperature of the first trap and that of the third was maintained at -45°C , the second trap and the fourth contained 50% KOH solution, and P_2O respectively. The gas purified in this manner was subjected to repeated distillation under vacuum.

Results

a) *Effect of changes in the initial pressure on the decomposition of ethyl nitrite.*

For the investigation of the effect of initial pressure experiments were carried out at 210°C and at pressures of 20, 60, 100, 140, 180 and 220 torr. The results are shown in Fig. 1. It seemed necessary to check whether the reaction rate determined on the basis of the pressure increase corresponds to the rate of disappearance of the nitrite. This seemed questionable on the strength of the data from literature, since the final pressure change — as was reported by the majority of the authors — varied between 80—90%. For this purpose the concentration of ethyl nitrite has been determined at different stages of the reaction by a gas chromatograph and the results were plotted in Fig. 2. Since the final pressure change according to our experiments was found to be 85,1% with good reproducibility, it was concluded that the decomposition of 1,176 torr nitrite gives rise to a pressure change of 1 torr. On the basis of this assumption the concentration of nitrite was calculated at different stages of the reaction and the results were plotted in Fig. 2 in which the measured and

calculated values showed good agreement. From the results of the experiments carried out at different initial pressures the order of the reaction was determined. To check the validity of the first order stated by many authors, the $\log P-t$ values were plotted in Fig. 3. Fig. 3 clearly shows that the reaction is of first order up to

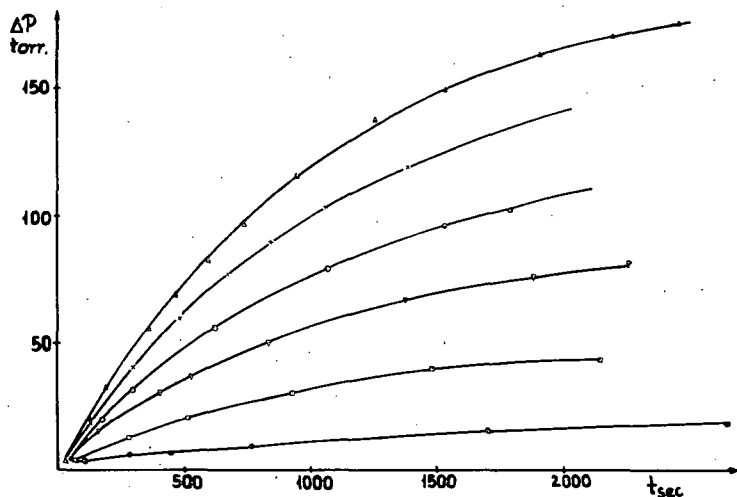


Fig. 1. $\Delta P-t$ curves at 210°C
 Δ 220 torr; \times 180 torr; \odot 140 torr; ∇ 100 torr;
 \square 60 torr; \otimes 20 torr;

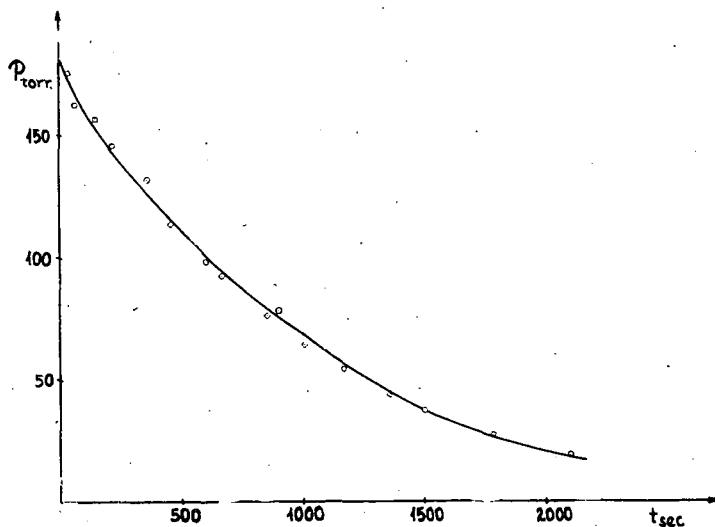


Fig. 2. Calculated and measured nitrite pressures plotted against time, $P_0=180$ torr; $T=210^\circ\text{C}$;
 \odot gas chromatographically measured
 \square calculated from pressure measurements

the point where 60—70% of the nitrite decomposes. This can also be seen from Table VI, where the rate constants calculated by first order are given. The graphically determined rate constants from the different initial pressures from Fig. 3 and those of the calculated ones are given in Table VII.

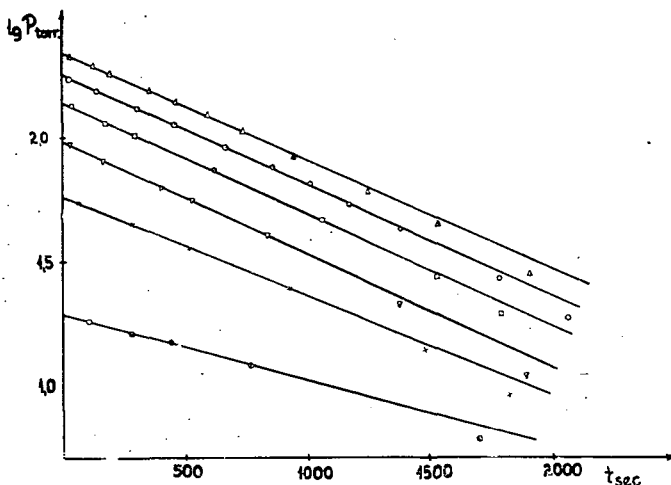


Fig. 3. The plot of the logarithm of pressures of nitrite against time; $T=210^{\circ}\text{C}$; Initial Pressures: 220, 180, 140, 100, 60, 20 torr

Table VI

First order rate constant, $T=210,2^{\circ}\text{C}$, $P=220$ torr

t_{sec}	ΔP_{torr}	Reaction %	$k \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$
24	4,2	2,255	0,948
118	20,8	11,16	1,005
194	33,1	17,78	1,208
358	56,4	30,27	1,006
467	69,8	37,48	1,005
593	83,6	44,89	1,001
533	97,9	52,57	1,017
944	116,2	67,65	1,036
1234	135,3	72,65	1,036
1536	150,6	80,87	1,070
1909	164,5	88,33	1,119
2199	171,7	92,2	1,152
2465	177,0	95,05	1,219

mean value: 1,0478

b) *Effect of temperature on the rate of the decomposition*

The effect of temperature has been investigated for all of the already mentioned initial pressures at temperatures 200, 210, 220 and 230°C . The effect of the temperature

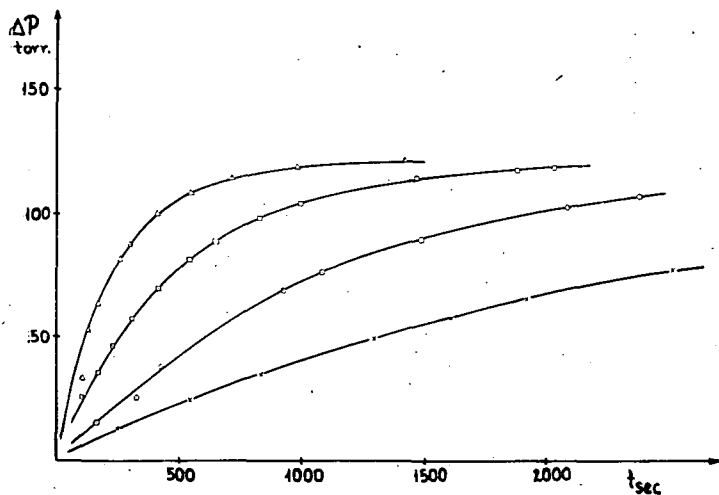


Fig. 4. Effect of temperature on the rate of the reaction,
 $P_0 = 140$ torr, $T = 200^\circ \times$, $210^\circ \circ$, $220^\circ \square$, $230^\circ \triangle$

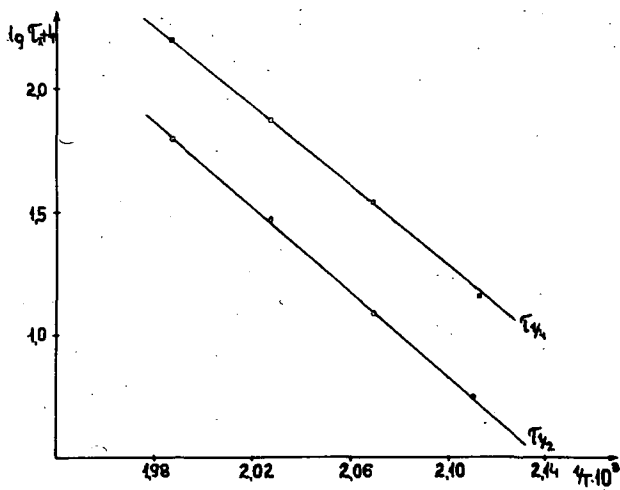


Fig. 5. The temperature dependence of half-times

is illustrated in Fig. 4. The temperature dependence of the reciprocals of half-times is shown in Fig. 5 and that of the calculated rate constants in Fig. 6. The activation energies were determined from the slopes of the straights of Fig. 5. and Fig. 6. The values of action constants (A) and that of the activation energies (ΔH) determined by

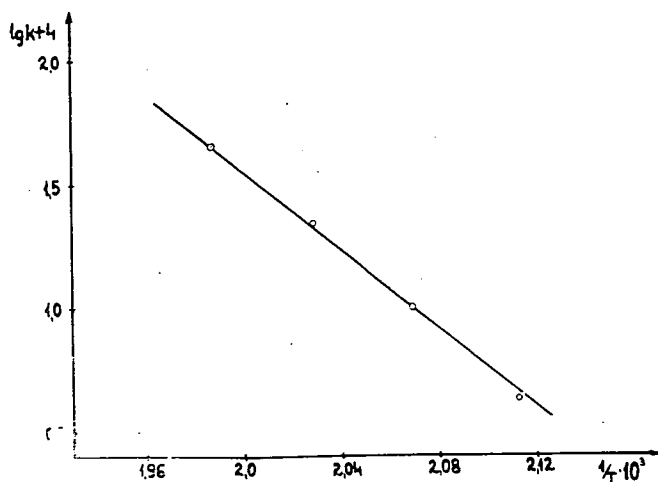


Fig. 6. The temperature dependence of rate constants

Table VII

First order rate constants at various initial pressures $T=210^\circ\text{C}$

P_0 torr	$k \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$ graphically	$k \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$ calculated
220	1,006	1,011
180	1,031	1,020
140	1,020	1,038
100	1,043	1,023
60	0,938	1,023
mean value:	1,008	1,0154

the method of the least squares are:

	ΔH	A
From the temperature dependence of k :	36,60 kcal	$3,38 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$
From the temperature dependence of $t_{1/2}$:	36,78 kcal	$5,78 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$
mean value:	<u>36,69 kcal</u>	<u>$4,58 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$</u>

These values are in good agreement with LEVY's 37,5 kcal and $6,10 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ values obtained for the activation energy and action constant.

The complete form of the rate constant of the overall process is:

$$k = 4,58 \cdot 10^{13} \exp(-36,69/1,98T) \text{ sec}^{-1}.$$

Studying the effect of temperature of the value of final pressure increase, no differences were found in the data of measurements taken at various temperatures.

References

- [1] Steacie, E. W. R., G. T. Shaw: Proc. Roy. Soc. (London) A **146**, 388 (1934).
- [2] Steacie, E. W. R., G. T. Shaw: J. Chem. Phys. **2**, 345 (1934).
- [3] Steacie, E. W. R., G. T. Shaw: J. Chem. Phys. **3**, 344 (1935).
- [4] Steacie, E. W. R., G. T. Shaw: Proc. Roy. Soc. (London) A **151**, 685 (1935).
- [5] Rice, F. O., E. L. Rodowskas: J. Am. Chem. Soc., **57**, 350 (1935).
- [6] Steacie, E. W. R., D. S. Calder: J. Chem. Phys. **4**, 96 (1936).
- [7] Steacie, E. W. R., S. Katz: J. Chem. Phys. **5**, 125 (1937).
- [8] Gray, P.: Proc. Roy. Soc., (London) A **221**, 462 (1954).
- [9] Adler, D. G., M. W. T. Pratt, P. Gray: Chem. Ind. (1955) 1517.
- [10] Pollard, F. H., A. E. Pedler, C. J. Hardy: Nature, **174**, 979 (1954).
- [11] Levy, J. B.: J. Am. Chem. Soc., **75**, 1801 (1953).
- [12] Levy, J. B.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 1780 (1956).
- [13] Carter, A. G., M. W. Travers: Proc. Roy. Soc. (London) A **158**, 495 (1937).
- [14] Purkis, C. H., H. W. Thompson: Trans. Farad. Soc. **32**, 1466 (1936).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭТИЛНИТРИТА. I

Соотношения скорости и давления

Ф. Марта и Л. Шэрзи

Описываются факты которые поддерживают важность изучения термического разложения этилнитрита, несмотря на факт что значительное число работ были уже выполнены здесь. Упоминаются некоторые проблемы о механизме реакции.

Оборудование, метод приготовления и очищения веществ а также аналитический процесс определения продуктов также приведены.

Из данных экспериментов видно что термическое разложение этилнитрита является процессом протекающим по первому порядку. Общее значение энергии активации 36,69 ккал и константа реакции: $4,58 \cdot 10^{13} \text{сек}^{-1}$.



THE THERMAL DECOMPOSITION OF ETHYL NITRITE. II

The Effect of Reaction Products on the Rate and Analytical Survey of the Products

By F. MÁRTA and L. SERES

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received December 15, 1965)

The reaction products from the thermal decomposition of ethyl nitrite have been determined by vapor-phase chromatography at various stages of the reaction for initial pressure of 140 torr. The products of the decomposition were found to be nitrogen monoxide, nitrous oxide, acetaldehyde, ethanol, acetal, and water. The yield of the acetaldehyde and that of the nitrous oxide was found to decrease as the reaction proceeded.

The effect of the products on the rate of the decomposition and on the composition of the products have also been examined.

The acetaldehyde increased the rate of the decomposition and the yield of the acetal and the ethanol, while, it decreased the yield of the nitrous oxide. The nitrogen monoxide reduced the rate and the yield of the acetal and increased the yield of the acetaldehyde and the nitrous oxide.

In a previous paper [1], the rate pressure relations of the decomposition of ethyl nitrite were reported. The correlation between the pressure increase and the actual rate of disappearance of nitrite was also given. It was thought reasonable to make an analytical survey of the products, as complete as possible, at the various stages of the reaction. This seemed necessary, because there was a contradiction between the mechanism suggested by various authors [2—5] and the existence of products such as hydrogen, methane, formaldehyde, and carbon monoxide.

Experimental

The experimental procedure employed for the separation and the determination of the reaction products has been briefly described in a previous paper [1]. The acetaldehyde, ethanol, acetal, water, and nitrite were separated at 50°C on a 160 cm column of 5 mm internal diameter packed with 10% of $\beta\beta'$ -oxipropionitrile supported on fire brick of 60—80 mesh. Helium at 20 ml/min was used as carrier gas. The oxides of the nitrogen were separated at room temperature in a 160 cm column of 5 mm internal diameter packed with molecular sieve 5A. A column packed with silicone oil was employed before the adsorption column to prevent the organic products from getting into the adsorption column. The determination of the water was carried out at 115°C on a column of 2 meters in length packed with 10% of silicone oil supported on fire brick. The identification of the peaks appearing on the chromatogram was carried out as follows: a known amount of the compound supposed to be present was added to the sample withdrawn from the reaction vessel.

and analysed by a chromatograph. When the increase of the peak in question was proportional to the amount of the added compound then it was accepted as a proof of the fact that the product was identical with the added compound.

Results

The products of the reaction, as we were able to identify by vapor-phase chromatography, were nitrogen monoxide, nitrous oxide, acetaldehyde, ethanol, acetal, and water. Quantitative analysis of these products were made at different stages of the reaction. Since in the literature there was contradiction between the mechanism of this reaction and the existence of some products we searched very carefully for some other possible products, such as methane, hydrogen, hydrogen cyanide, carbon monoxide, formaldehyde and formaldoxime, but none of these were present in detectable amount. Using helium as carrier gas, it was possible to identify the acetaldehyde, ethanol, acetal, ethyl nitrite, and the sum of nitrogen oxides from one sample as is shown in Fig. 1. The nitrogen oxides were separated and determined on a column packed with molecular sieve 5A as illustrated in Fig. 2. For

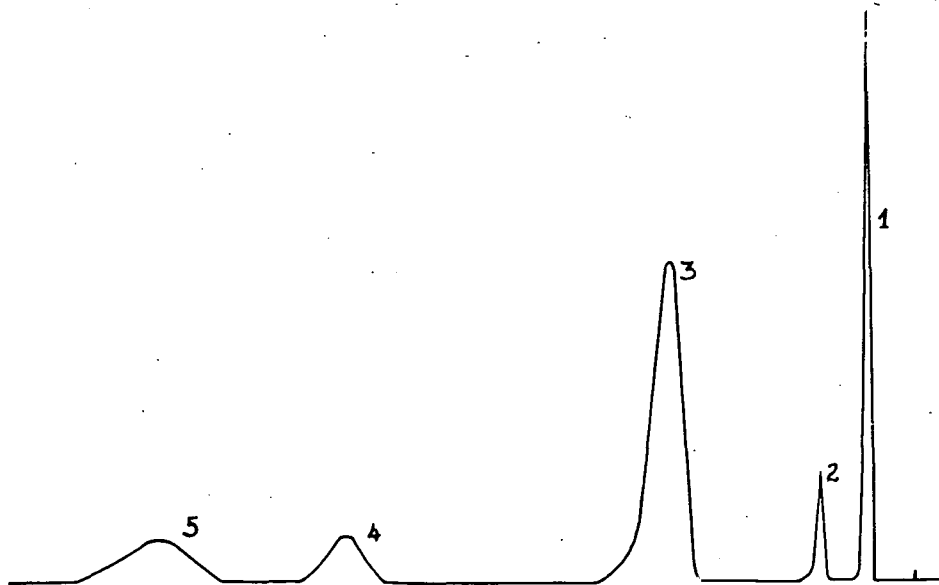


Fig. 1. The chromatogram of the products of the decomposition of ethyl nitrite, $P_0=140$ torr, $T=210^\circ\text{C}$; Sensitivities: 1. $\text{NO}+\text{N}_2\text{O}$ 256 mV 2. Ethyl Nitrite 64 mV 3. Acetaldehyde 64 mV 4. Acetal 64 mV 5. Ethyl Alcohol 64 mV

a longer period, we could not identify the peak appearing between the acetaldehyde and the ethanol, because this peak was produced by none of the possible products reported so far. In an effort to establish the product which brings about the peak in question, the assumption was made that it must have come about, in some way, in a reaction involving the other products. Therefore, different artificial mixtures of the products were prepared in the same ratio and quantity as they were found

in the analysis of the products of the decomposition of ethyl nitrite. Each of these mixtures was introduced into the reaction vessel, the temperature of which was maintained at where the decomposition of nitrite was investigated, and after a period

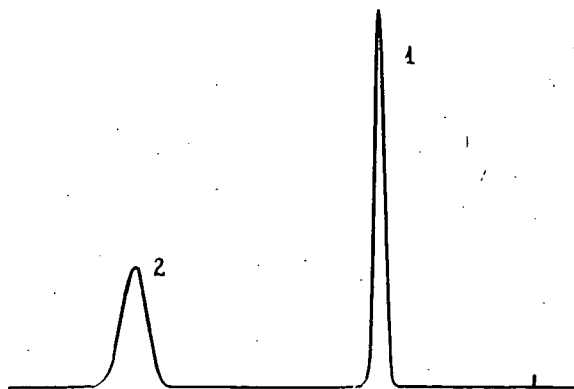


Fig. 2. The separation of nitrogen oxides formed in the reactions $P_0=140$ torr; $T=210$ °C; Sensitivities: 1. NO 1280 mV 2. N_2O 320 mV

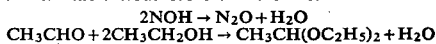
of time samples were taken and analyzed. Of all the mixtures (a) $NO + CH_3CHO + C_2H_5OH$, (b) $NO + CH_3CHO$, (c) $NO + C_2H_5OH$, (d) $CH_3CHO + C_2H_5OH$ only the mixtures of (a) and (b) gave the peak in question. Taking into account the possible reactions between the acetaldehyde and the ethanol, we came to the conclusion that this product must correspond to the acetal. To substantiate this assumption, acetal was synthesized, and the described procedure of identification was carried out which proved that the assumption had been correct. From the results of the analysis it was possible to determine the material balance of the products of the decomposition of ethyl nitrite as is shown in Table I. The difference observed

Table I

Material balance of the decomposition products of ethyl nitrite, $P_0=140$ torr; $T=210$ °C;

Nitrogen monoxide	118,4 torr
Nitrous oxide	10,1 „
Acetaldehyde	66,0 „
Acetal	11,2 „
Alcohol	16,7 „
Water*	21,3 „
Residual Ethyl nitrite	6,1 „
Total:	249,8 torr
Monometrically measured	260,3
Deviation	4,0%

* Water formed together with the nitrous oxide and the acetal



was determined only qualitatively.

does not exceed the limit of experimental error, and can be explained by the assumption that some of the higher boiling products formed condensed during the sampling. The appearance of a yellowish deposit was actually observed in the glass tubes, which may account for the theoretically expected lower value of the final pressure increase.

The change in the yields of the reaction products was determined as the function of time on the basis of analytical results. In the case of acetaldehyde the results are shown in Fig. 3., where the partial pressure of acetaldehyde is plotted against time. Plotting the logarithm of the partial pressure of acetaldehyde against time we did not get a straight, which indicated that as the reaction proceeded the

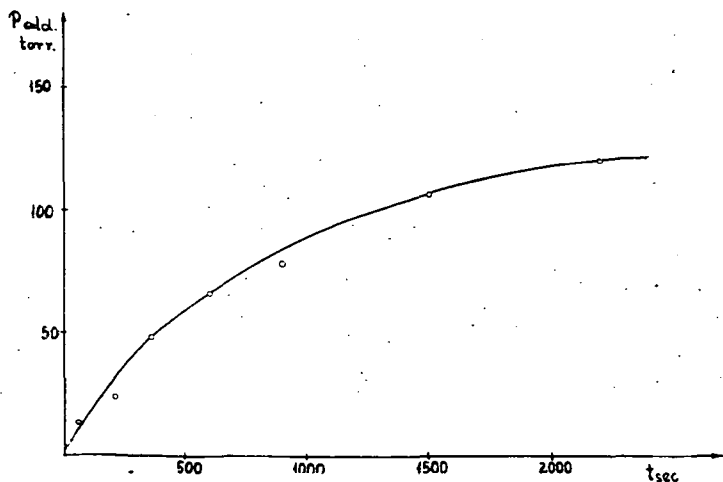


Fig. 3. The change of the partial pressure of acetaldehyde with time

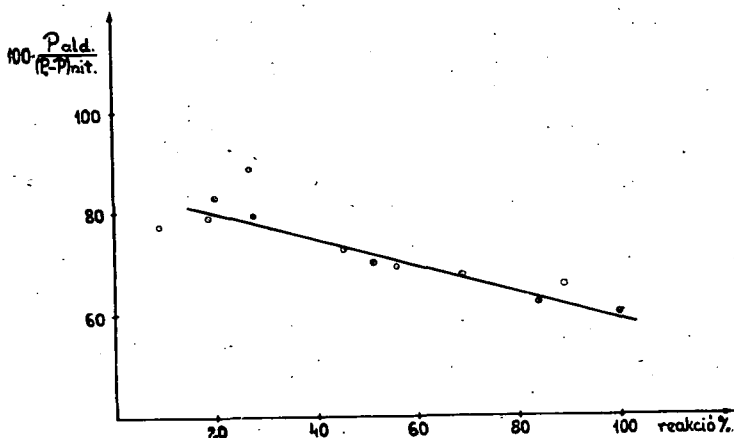


Fig. 4. The change in the yield of acetaldehyde with the proceeding of the reaction, \odot Own measurements; \bullet LEVY'S data

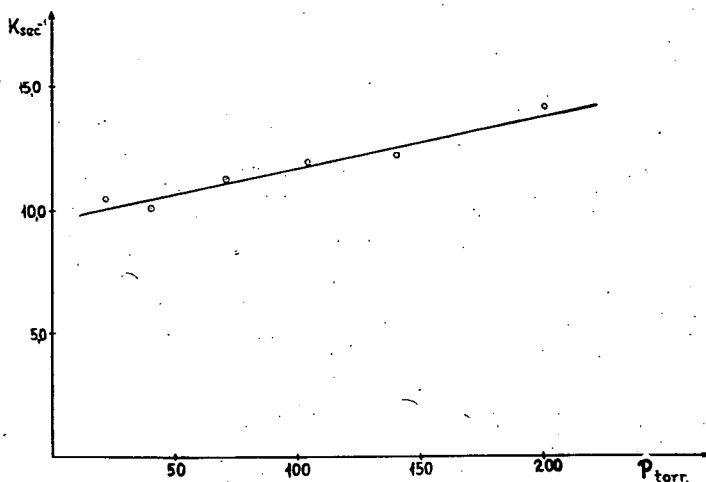


Fig. 5. The effect of acetaldehyde on the rate of the reaction

yield of acetaldehyde decreased. To prove this, the yield of acetaldehyde in percentages of the pressure of nitrite was plotted against the decomposition percentages of nitrite in Fig. 4, showing a decrease in the yield of the acetaldehyde. Fig. 4. also contains LEVY's [4] data obtained by infrared spectroscopy, showing good agreement with ours. It is worth-while to mention that LEVY did not pay attention to this experimental fact, although this is the one which proves the validity of the step $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$ postulated in his mechanism.

The change in the yields of nitrous oxide and ethanol was found to be similar, to a certain extent, to that of acetaldehyde.

From the results described above it seemed worth-while studying in somewhat more detail the effect of products such as nitric oxide, acetaldehyde, and ethanol, as well as that of the surface/volume ratio on the decomposition of ethyl nitrite. Accordingly, experiments were carried out in the presence of different amount of these products. The results of the experiments, carried out in the presence of added acetaldehyde, may be summarized as follows:

(a) The rate of the decomposition increased as shown in Fig. 5. in agreement with LEVY's results.

(b) The final pressure change decreased as can be seen from Table II increasing the amount of acetaldehyde.

(c) The order of the reaction is not influenced by added acetaldehyde as it is proved by the first order rate constants listed in Table III.

Table II
Effect of acetaldehyde on the decomposition of ethyl nitrite

$T = 110^\circ\text{C}$; $P_0 = 140$ torr;

P_{aldehyde} torr	ΔP_{torr}	$\tau_{1/2}$ sec
0	121,3	800
5	112,2	795
100	105,3	635
200	75,5	498

Table III

Effect of acetaldehyde on the decomposition of ethyl nitrite
 $T=210^{\circ}\text{C}$; $P_0=140$ torr; $P_{\text{acetaldehyde}}=100$ torr

t sec	ΔP torr	Reaction %	$k \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$
117	12,6	12,9	1,179
169	18,2	18,6	1,221
262	26,8	27,3	1,220
418	39,1	39,9	1,219
512	45,4	46,3	1,224
600	51,0	52,0	1,226
808	61,8	63,1	1,237
1077	72,2	73,7	1,230
1462	81,7	83,4	1,231
2374	92,7	94,6	1,240
3240	97,7	99,7	0,813

Table IV

The material balance of the products in the presence of
 acetaldehyde, $P_0=140$ torr; $P_{\text{aldehyd}}=140$ torr
 $T=210^{\circ}\text{C}$

Nitrogen monoxide	114,3 torr
Nitrous oxide	5,7 "
Acetaldehyde	36,6 "
Acetal	20,2 "
Alcohol	23,0 "
Water	25,9 "
Residual nitrite	3,0 "
Total:	368,7 torr
Manometrically measured	366,8 "
Deviation	0,5%

Table V

The effect of nitric oxide on the rate constant
 $T=209,8^{\circ}\text{C}$; $P_0=140$ torr; $P_{\text{NO}}=140$ torr

t sec	ΔP torr	Reaction %	$k \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$
232	12,0	12,4	5,686
449	23,8	24,6	6,302
569	29,5	30,6	6,408
699	34,8	36,1	6,389
866	41,2	42,7	6,425
1027	47,5	49,2	6,592
1378	57,6	59,7	6,585
1834	68,3	70,8	6,690
2444	78,1	80,9	6,671
3660	87,8	90,9	6,559
5462	92,8	96,2	5,946

(d) The yield of ethanol and acetal was increased, as it appears from the comparison of Table IV and Table I.

It is interesting to note that the yield of acetaldehyde is nearly half of that without added acetaldehyde.

The inhibition effect of nitric oxide was observed in the decomposition of alkyl nitrite, too. In the case of the decomposition of ethyl nitrite, however, LEVY found that the rate was not altered in the presence of added nitric oxide. In our experiments, carried out in the presence of added nitric oxide, it was found that:

(a) the rate of the decomposition decreased increasing the amount of nitric oxide,

(b) the order of the reaction remained unchanged. Table V shows that there is no tendency indicating any change, within the same reaction, in the values of the first order rate constants,

(c) the final pressure change is greater,

(d) the yield of the nitrous oxide and that of the acetaldehyde increased,

(e) the yield of the products identified by us as acetal and ethanol was reduced. The results are summarized in Table VI., and illustrated in Fig. 6.

The experiments carried out in the presence of added ethanol showed that neither the rate nor the final pressure increase was influenced by ethanol; this observation being in full agreement with that of LEVY's. The effect of ethanol is illustrated in Fig. 7. together with that of nitric oxide and acetaldehyde.

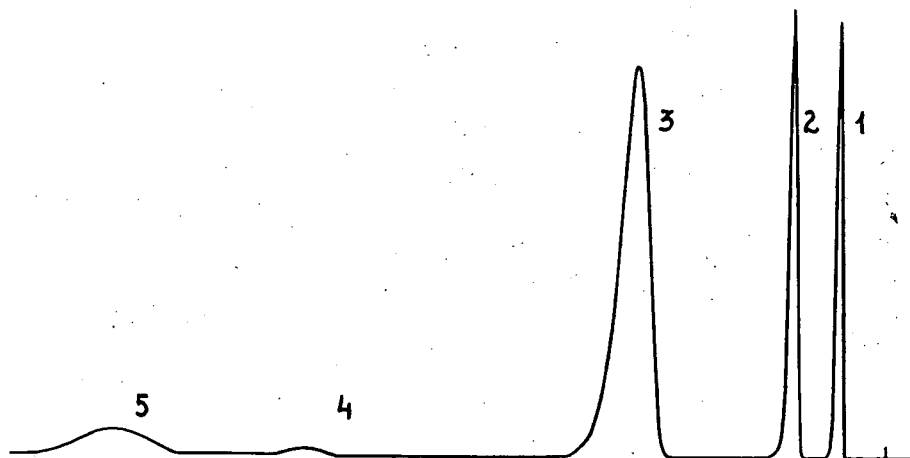


Fig. 6. Effect of nitric oxide on the decomposition of ethyl nitrite $P_0=140$ torr; $P_{NO}=140$ torr; $T=210$ °C; sample was taken after 40 minutes of the beginning of the reaction Sensitivities: 1. NO+N₂O 64 mV 2. Ethyl Nitrite 160 mV 3. Acetaldehyde 64 mV 4. Acetal 64 mV 5. Ethyl Alcohol 64 mV

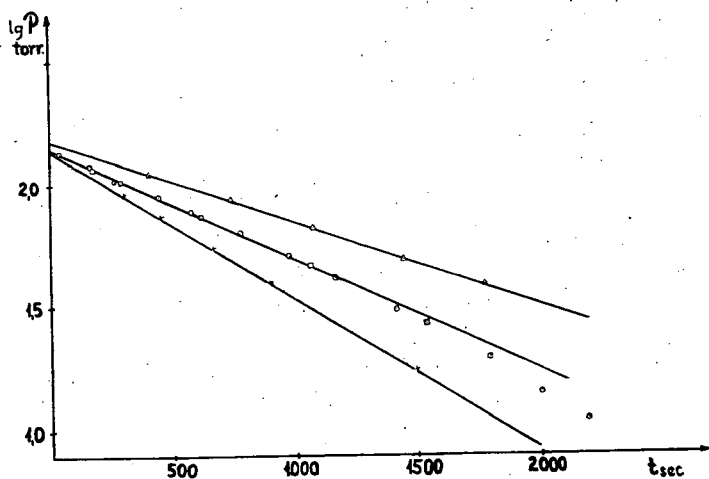


Fig. 7. The effect of the reaction products on the decomposition of ethyl nitrite
 ○ Ethyl Nitrite alone; △ Nitrogen Monoxide (140 torr);
 □ Ethyl Alcohol (30 torr); × Acetaldehyde (140 torr)

Table VI

The material balance of the products in the presence of nitric oxide, $P_0 = 140$ torr; $P_{NO} = 140$ torr;
 $T = 210^\circ\text{C}$

Nitrogen monoxide	84,9 torr
Nitrous oxide	20,0 „
Acetaldehyde	105,0 „
Acetal	4,1 „
Alcohol	13,4 „
Water	24,1 „
Residual nitrite	15,1 „
Total:	406,6 torr
Manometrically measured	421,0 „
Deviation	3,4%

For the sake of comparison with LEVY's experimental data, we summarized in Table VII the changes in products distribution — given in mole % — in the presence of acetaldehyde and nitrogen monoxide.

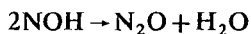
Table VII

Material balances of the decomposition of ethyl nitrite at conversion of 97%

Additive	NO	N ₂ O	acetaldehyde	ethyl alcohol	acetal
—	86,3±2	17,4±5	47,3±3	10,1±4	25,1±4
acetaldehyde 140 torr	81,2±2	4,5±3	26,1±4	15,7±6	43,2±5
nitrogen monoxide 140 torr	68,0±2	32,0±5	84,1±2	10,7±4	9,8±4

For the above analysis the samples were taken from the reaction of the decomposition of ethyl nitrite at initial pressure of 140 torr and at temperature 210°C. At the calculations it was taken into consideration that at the decomposition of 1 mole of ethyl nitrite 1 mole of NO or 1/2 mole of N₂O and 1 mole of acetaldehyde or 1 mole of ethyl alcohol or 1/3 mole of acetal formed, *i. e.* twofold of the pressure quantities obtained for N₂O and threefold of the values obtained for acetal were taken as the basis of the % calculation.

For the study of the effect of the surface on the reaction, experiments were carried out in a reaction vessel having a surface/volume ratio of 3,27 instead of 1,1. It was found that the increase in the value of S/V had no effect on the rate in agreement with the experiments of STEACIE and SHAW [2]. BENSON [6] assumed that the step of the formation of nitrous oxide



must be heterogeneous. Since it was not possible to observe any change in the yield of N₂O increasing the S/V ratio, this step also seemed to be homogeneous.

References

- [1] *Márta, F., L. Seres*: Acta Phys et Chem. Szeged **12**, 35 (1966).
[2] *Steacie, E. W. R., G. T. Shaw*: Proc. Roy. Soc. (London), A **146**, 388 (1934).
[3] *Steacie, E. W. R., G. T. Shaw*: J. Chem. Phys. **2**, 345 (1934).
[4] *Levy, J. B.*; J. Am. Chem. Soc., **78**, 1780 (1956).
[5] *Rice, F. O., E. L. Rodowskas*: J. Am. Chem. Soc., **57**, 350 (1935).
[6] *Benson, S. W.*: The Foundation of Chemical Kinetics (McGraw—Hill Book Company, 1960, New York).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭТИЛНИТРИТА. II

Влияние продуктов реакции на скорость и данные
анализа продуктов

Ф. Марта и Л. Шэреи

Продукты реакции термического разложения этилнитрита изучались методом хроматографии в паровой фазе в различных стадиях реакции и при начальном давлении 140 тор.

Следующие продукты разложения были получены: окись азота, закись азота, ацетальдегид, этанол, ацетал и вода. Выход ацетальдегида и закиси азота уменьшался с прогрессом реакции.

Влияние продуктов на скорость разложения и состав продуктов также изучались.

Ацетальдегид увеличил скорость реакции и выход ацетала и этанола, а уменьшил выход закиси азота. Окись азота уменьшил скорость и выход ацетала и увеличил тот же ацетальдегида и закиси азота.

ДАННЫЕ К ИЗУЧЕНИЮ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ГАЗХРОМАТОГРАФИИ

И. ГААЛ и Л. ИРИЦ

Институт неорганической и аналитической химии
университета имени Аттилы Йожефа, г. Сегед

(Поступило в редакцию 14-ого декабря, 1965 г.)

1. Авторами определены значения теоретических тарелок в стационарных фазах различной полярности. Установлено, что число теоретических тарелок увеличивается в порядке: диоктилфталат, парафиновое масло, гликоль этилена, силиконовая смазка и трикрезил-фосфат.

2. Хроматограммы полученные в 5 различных стационарных жидкостях показали что лучшее разделение указывается у изучаемых хлорированных углеводородов при силиконовой смазке.

3. Различные относительные объёмы ретенции в жидкой фазе сравнивались — это имеет значение в качественном анализе.

4. Изучалось изменение относительных объёмов ретенции с точкой кипения и определялась зависимость от температуры.

I. Введение

При изучении кинетики термических реакций между этиленом и хлором (1) было необходимо осуществить точный качественный и количественный анализ конечных продуктов.

После вышеупомянутой реакции продукты находятся в реакционном сосуде в виде газов и жидкостей. Так как газхроматография является самым выгодным аналитическим методом для изучения таких систем, её выбрали для качественного и количественного анализа продуктов. Г. Ф. Гаррисон (2) в своей работе описывает объём ретенции нескольких хлорированных углеводородов в отношении к тетрахлорметану. Он выбрал двух полярных и двух неполярных веществ в качестве стационарной жидкости. Первым были динонилфталат и трикрезилфосфат а другим парафиновое масло и силиконовая смазка. Измерения выполнены при температурах 35°C и 75°C.

Кайлеманс и Квантес (3) изучали загрязнение 1,2-дихлорэтана газхроматографическим путем, разделив фракции с высокой и низкой точками кипения на отдельных колонках и при различных температурах. Наши опыты выполнены при одной и то же температуре и таким образом измерения стали проще. В настоящей статье приведены некоторые данные к вышеупомянутым работам.

II. Техника и метод опытов

В соответствии с составом ожидаемого продукта реакции между этиленом и хлором, синтетичные соединения приготовились из Шухарт реагентов аналитической чистоты. Измерения выполнены газхроматографом изготовлен-

ным нами. Детектором служили ячейки измерения теплопроводности в стеклянной рубашке. В ячейке измерителем были нитья нажала 17 сопротивления. Измерительные ячейки включились в мостик Уитсона и сопряжение между двумя углами мостика регистрировалось компенсографом с конечным отбором 2 м V.

Колонки изготовились из разотерного стекла с 5 мм внутренним диаметром. Стационарную жидкость наносили на „fibrebrick” с размером частиц 200—400. Жидкость составляла 15% количества носителя. Введение пробы было через резиновые колпачки шприцем Гамильтона.

Скорость газа-носителя измерялась пузырьковым измерителем после колонки. Сосуд с колонками держали при постоянной температуре ультра-термостатом Геплера.

III. Обсуждение результатов

Чтобы охарактеризовать эффективность колонки сравнивались, числа теоретических тарелок которые получаются в различных стационарных жидкостях. С этой целью избрали пять таких жидкостей:

гликоль этилена,
диоктилфталат,
парафиновое масло,
трикрезилфосфат,
силиконовую смазку.

Зависимость теоретических тарелок от полярности стационарной фазы изучалась в пробке хлороформа. Число теоретических тарелок получили формулой: [4]

$$n = 16 \left(\frac{OB}{FG} \right)^2$$

Результаты приведены в Таблице I. Здесь даются значения числа теоретических тарелок (n), теоретическая тарелка приходящаяся на 1 м длины колонки (n^+) а также длины колонки эквивалентной одной теоретической тарелке. (НЕТР).

Таблица I
Значения теоретических тарелок в порядке увеличения полярности стационарной фазы

	n	n ⁺	НЕТР
диоктилфталат	125	63	16
парафиновое масло	130	65	15
гликоль этилена	164	82	12
силиконовая смазка	232	62	16
трикрезилфосфат	240	120	8

Хроматограммы полученные в различных стационарных жидкостях приведены на Рис. I. Хроматограммы получились такими искусственно изготовленными смесями жидкостей где пики легко сравниваются.

Рис. 1а. 1. воздух 2. 1,1,1-трихлорэтан + тетрахлорметан 3. хлороформ 4. 1,2-дихлорэтан 5. 1,1,2-трихлорэтан
15% гликоль этилена на „файебрик”
(200—400), 80°C

Рис. 1б. 1. воздух 2. этилхлорид 3. 1,1,1-трихлорэтан + тетрахлорметан 4. хлороформ 5. 1,2-дихлорэтан 6. трихлорэтилен
15% диоктилфталата на „файебрик”
(200—400) 80°C

Рис. 1с. 1. воздух 2. этилхлорид 3. хлороформ 4. 1,2-дихлорэтан 5. 1,1,1-трихлорэтан 6. тетрахлорметан 7. трихлорэтилен 8. 1,1,2-трихлорэтан
15% парафинового масла на „файебрик”
(200—400) 80°C

Рис. 1д. 1. воздух 2. этилхлорид 3. 1,1,1-трихлорэтан + тетрахлорметан 4. хлороформ 5. трихлорэтилен + 1,2-дихлорэтан 6. 1,1,2-трихлорэтан
15% трикрезилфосфата на „файебрик”
(200—400) 80°C

Рис. 1е. 1. винилхлорид 2. этилхлорид 3. транс-1,2-дихлорэтилен 4. хлороформ + цис-1,2-дихлорэтилен 5. 1,1,1-трихлорэтан 6. 1,2-дихлорэтан + тетрахлорметан 7. трихлорэтилен 8. 1,1,2-трихлорэтан 9. перхлорэтилен 10. симметричный тетрахлорэтан 11. пентахлорэтан
15% силиконовой смазки на „файебрик”
(200—400), 80°C

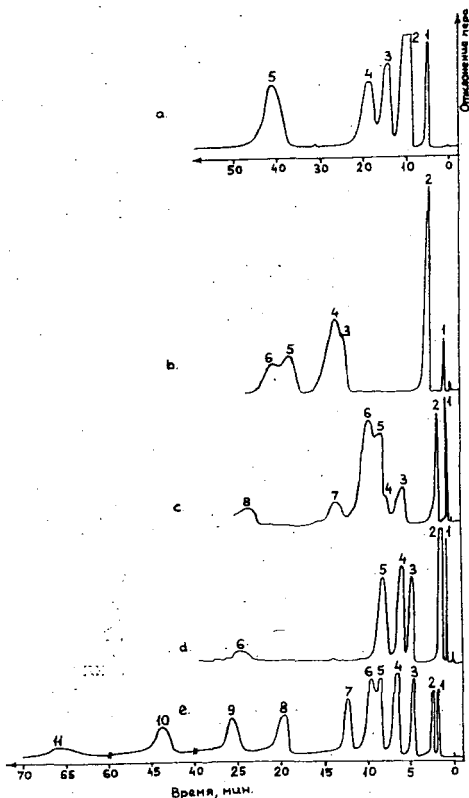


Таблица II

Объемы ретенции относящиеся к тетрахлорметану в различных стационарных фазах

	парафиновое масло	трикрезилфосфат	диоктилфталат	гликоль этилена	силиконовая смазка
1	—	—	—	—	0,19
2	0,17	0,25	0,29	0,64	0,25
3	—	—	—	—	0,48
4	0,58	1,25	1,05	1,45	0,68
5	—	—	—	—	0,68
6	0,78	1,00	1,00	1,00	0,89
7	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
8	0,83	1,65	1,05	1,95	1,00
9	1,26	1,65	1,72	1,22	1,28
10	2,24	5,32	4,83	4,55	2,04
11	—	—	—	—	2,68
12	—	—	—	—	4,58
13	—	—	—	—	6,83

На приведенных хроматограммах хорошо видно что наилучшее разделение получается в стационарной фазе силиконовой смазки. Сравнительные объёмы ретенции относящиеся тетрахлолрметану полученному на различных колонках приведены в Таблице II.

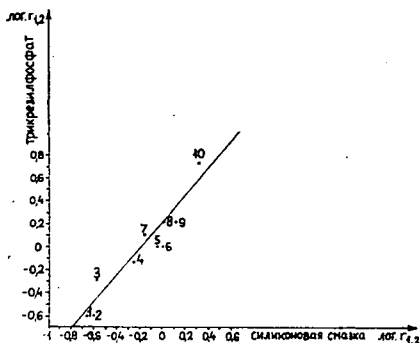


Рис. 2. Логарифмы относительных объёмов ретенции в стационарной фазе силиконовой смазки изображая напротив тех же трикрезилфосфата 1. 1,1-дихлорэтилен 2. этилхлорид 3. транс-1,2-дихлорэтилен 4. 1,1-дихлорэтан 5. 1,1,1-трихлорэтан 6. тетрахлолрметан 7. хлороформ 8. 1,2-дихлорэтан 9. трихлорэтилен 10. 1,1,2-трихлорэтан

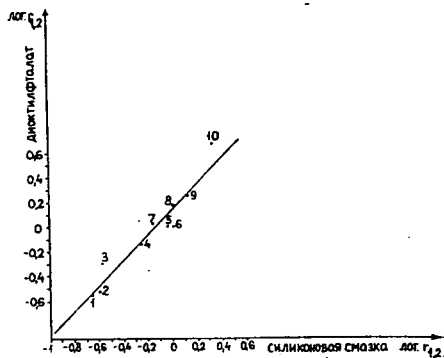


Рис. 3. Логарифмы относительных объёмов ретенции в стационарной фазе силиконовой смазки изображая напротив тех же диоктилфталата. 1. 1,1-дихлорэтилен 2. этилхлорид 3. транс-1,2-дихлорэтилен 4. 1,1-дихлорэтан 5. 1,1,1-трихлорэтан 6. тетрахлолрметан 7. хлороформ 8. 1,2-дихлорэтан 9. трихлорэтилен 10. 1,2-трихлорэтан

Графически изображая логарифмы объёмов ретенции (относящиеся тетрахлолрметану) определенные на колонке с полярной и неполярной разделительной жидкостью — подобно как у других рядов гомрлогов — получается одна прямая. Это и появляется в группе хлорированных углеводородов. В Рисунках 1 и 2 изображаются относительные объёмы ретенции измерены на колонке покрытой силиконовой смазкой напротив таких же значений полученных в разделительной жидкости диоктилфталата (Лог = лог изображение).

Эти данные пополнились значениями полученными Г. Ф. Гаррисоном [2] (на Рис. 2—3. точки 1,3,4). Как это видно из рисунок, значения размещаются на одной прямой в пределах ошибок опытов независимо от числа атомов угла, атомов хлора и насыщенности молекулы. При обеих прямых значение касателя угла наклона примерно один.

Изображая логарифмы относительных объёмов ретенции полученных в стационарной фазе силиконовой смазки в зависимости от точки кипения получается прямая (Рис. 4.).

Объёмы ретенции уменьшаются повышением температуры колонок. Влияние температуры на объёмы ретенции было изучено при некоторых хлорированных углеводородах. Рис. 5 изображает логарифмы специфичных объёмов ретенции этилхлорида-тетрахлолрметана и I, I, I-трихлорэтана в зависимости от реципрока температуры. Таким образом получается удовлетворительная прямая.

Специфичный объём ретенции вычислялся из следующего уравнения:

$$V_g = t_r F_c \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{P_i}{P}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_i}{P}\right)^3 - 1} \frac{1}{W} \frac{273}{T}$$

где t_r — редуцированное время ретенции в мин., F_c — скоростный объём газаносителя, P_i — давление вступающего и выступающего газа, P — количество

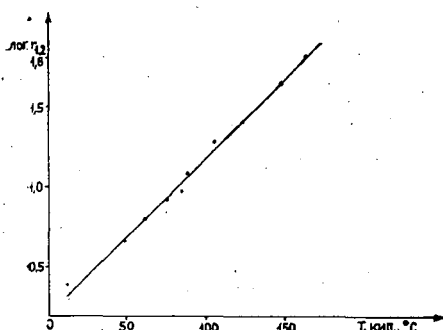


Рис. 4. Логарифмы относительных объёмов ретенции в стационарной фазе силиконовой смазки в зависимости от точки кипения

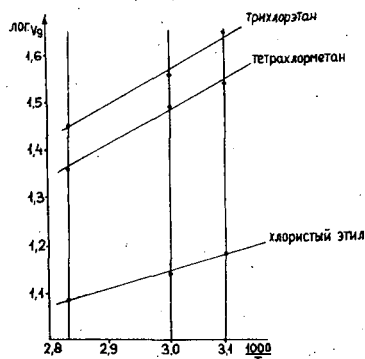


Рис. 5. Логарифмы специфичного объёма ретенции этилхлорида, тетрахлорметана и 1,1,1-трихлорэтана в зависимости от температуры

стационарной жидкости в колонке в граммах и $T = 237 + t$ где t — температура газа измерена в измерителе потока газа. Измерения выполнены при температурах 50, 60 и 80°C, $P_i = 267$ мм рт., $P = 758$ мм рт.: $F_c = 50 \frac{\text{мл}}{\text{мин}}$; $W = 8,89$ г, $T = 296$ К°. Время ретенции и специфичные объёмы ретенции приведены Таблице III.

Таблица III

Время ретенции и специфичный объём ретенции этилхлорида, тетрахлорметана в силиконовой смазке (15%) при 50, 60 и 80°C

С°	этилхлорид			тетрахлорметан			1,1,1-трихлорэтан		
	t_r	v_g	$\log v_g$	t_r	v_g	$\log v_g$	t_r	v_g	$\log v_g$
50	5,8	15,31	1,184	13,1	34,58	1,539	16,9	44,62	1,649
60	5,2	13,73	1,138	12,0	31,68	1,492	13,6	35,9	1,555
80	4,6	12,14	1,084	8,7	22,97	1,351	10,7	28,25	1,451

Таблица IV

Константы уравнения описывающего зависимость от температуры специфического объёма ретенции 1,1,1-трихлорэтана, тетрахлорметана и этилхлорида.

Вещества	A	B
1,1,1-трихлорэтан	-0,39	650
тетрахлорметан	-0,49	650
этилхлорид	0,14	340

Зависимость специфических объёмов ретенции веществ в Рис. 5 от температуры получается из уравнения

$$\log V_g = A + \frac{B}{T}$$

A и B — константы.

где V_g — специфический объём ретенции в мм, T — температура колонки в К°.

Численные значения констант приведены в Таблице IV.

* * *

Авторы выражают благодарность академику Золтану Сабо за обеспечение возможности провести опыты в Институте неорганической химии, профессору Л. Чани, доценту П. Хун и доктору Т. Берцеш за дискуссии.

DATA ON THE GAS CHROMATOGRAPHY OF CHLORINATED HYDROCARBONS

By I. Gaál and L. Iritz

1. The value of the theoretical plate numbers has been estimated in stationary phases of different polarity. It was established that the number increases in the following order: dioctylphthalate; paraffin oil; ethylene glycol; silicon grease; tricresyl phosphate.

2. Chromatograms of the five different stationary phases showed that the best separation as related to the studied chlorinated hydrocarbons was given by the silicon grease.

3. The relative retention volumes obtained in different liquid phases were compared. This is important for the qualitative analysis.

4. Changes in the relative retention volumes with the boiling point were investigated and the dependence on temperature determined.

Литература

- [1] Хун, П. неопубликованные результаты
- [2] Harrison G. F., Desty D. H.: Vapour Phase Chromatography (Butterworth Sci., Publ. London, 1957) p. 332.
- [3] Keulemans A. I., Kwantes A. Proc. 4 th World Petrol. Congr. Rome, 1955, Section VB, Paper 4.
- [4] Ambrose D.: Gas Chromatography (George Newnes, London).

STEROIDS. PART V.*

Epoxidation of Pregnane Derivatives and Examination of the Epoxides

By M. HALMOS, J. SZABÓ and A. ZOLTAI

Institute of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received December 15, 1965)

The different epoxidation reactions of pregnadienolone acetate have been studied, the 5,6-epoxides of a number of 16-substituted pregnane derivatives prepared and the cleavage of these epoxides examined. The infrared spectrum of a series of pregnane epoxides has also been studied.

In recent years, various 6- and 16-substituted pregnane derivatives, respectively, with hormone activity, antiphlogistic effect, *etc.* have been prepared and reported (1). Especially significant are the 6-halogen compounds. These may be synthesized through the epoxidation of the 5,6-double bond and subsequent cleavage of the epoxide ring to halohydrine.

It has already been mentioned [2] that pregnadienolone acetate and a number of 16-substituted pregnane derivatives were epoxidated and their transformation to halohydrine, furthermore their infrared spectra studied. The present communication gives a more detailed description of these results.

It has been known that epoxidation of unsaturated steroids can be carried out in case of isolated double bond mainly with peracids, while in case of α,β -unsaturated ketones with alkaline hydrogen peroxide [3]. The hydrogen peroxide treatment, described at first by WEITZ and SCHEFFER [4], may be applied selectively even in that case, when besides the α,β -unsaturated ketone a conjugated diene system is also to be found in the molecule [5]. There are only sparse data in literature concerning the epoxidation with peracids of the 16,17-double bond, conjugated with ketone [6]. BERNSTEIN epoxidated $\Delta_{4,16}$ -pregnadien-3,20-dione in the 20-ketal form with perbenzoic acid, thus breaking the ketone conjugation [7]. This way the 16,17-double bond of pregnadienolone acetate (I) could be epoxidated selectively with alkaline hydrogen peroxide to 3 β -hydroxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (II) [8, 9]. On the other hand, both the selective epoxidation of the 5,6-double bond (III) [10] and the preparation of the 5,6-16,17-diepoxide (IV) in two steps [11] can be achieved. In principle a similar method was followed in the present work, but the order of epoxidations was reversed and GRABER's [10] 4% peracetic acid was replaced by monopero-phthalic acid (MPA). Thus the preparation of the 5,6-epoxide (III), the 5,6-16,17-diepoxide (IV), and the acetate of the latter (V) could be accomplished with appropriate yield.

* Part IV. M. HALMOS and É. PUSZTAY, *Steroids* 7, 195 (1966).

Like pregnadienolone acetate, its 16 β -methyl derivative, 3 β -acetoxy-16 β -methyl- $\Delta_{5,16}$ -pregnadien-20-one (VI) could also be transformed selectively to the 16,17 α -epoxide (VII) with alkaline hydrogen peroxide [12]. Both the latter and 3 β -hydroxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (II) were acetylated (VIII) (IX).

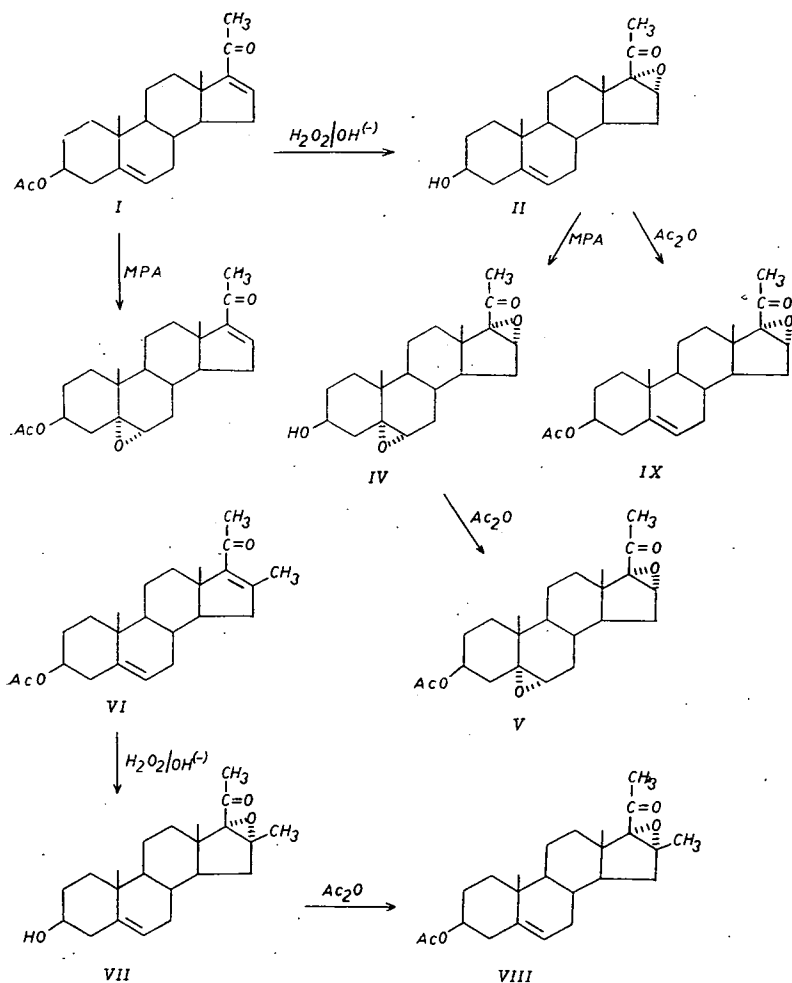


Fig. 1

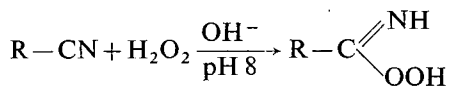
The above described epoxidations with alkaline hydrogen peroxide were carried out in the presence of acetonitrile, as well. It was found that in the presence of that the epoxide forming reaction was faster and more unidirectional, which is in accordance with the observation of PAYNE and coworkers [13, 14] that at about pH 8 the interaction of hydrogen peroxide and nitrils results in the formation of

Table I

No	5,6-unsaturated compound	Reference	Mark	Acetate (di- or triacetate)								5,6 α -epoxide							
				Mark	m. p. °	[α] _D ²⁰	R _f	Anal. %				Mark	m. p. °	[α] _D ²⁰	R _f	Anal. %			
								calculated		found						calculated		found	
								C	H	C	H					C	H	C	H
1.	3 β ,20 β -dihydroxy-16 α -hydroxymethyl- Δ ₅ -pregnene	18	XIVd	XIVh	166—168	—69° (CHCl ₃)	0,60	70,85	8,92	70,70	8,65	XVc	163—166	—57° (CHCl ₃)	0,53	68,54	8,62	68,40	8,79
2.	3 β ,20 β -dihydroxy-16 β -hydroxymethyl- Δ ₅ -pregnene	18	XVIa	XVib	167—169	—15° (CHCl ₃)	0,62	70,85	8,92	70,76	8,99	XVII	148—151	—8° (CHCl ₃)	0,56	68,54	8,62	68,61	8,80
3.	3 β ,20 β -dihydroxy-16 α -cyano- Δ ₅ -pregnene	18	XIVc	XIVg	212—214	—56° (dioxane)	0,58	73,03	8,72	73,12	8,79	XVb	161—165	—27° (CHCl ₃)	0,51	70,39	8,40	70,30	8,42
4.	3 β ,20 β -dihydroxy-16 α -carboxy- Δ ₅ -pregnene	18	XIVb	XIVf	186—188	—52° (dioxane)	0,58	69,92	8,85	69,81	8,76	m i x t u r e							
5.	3 β ,20 β -dihydroxy-16 α -carbomethoxy- Δ ₅ -pregnene	18	XIVa	XIVe	189—190	—62° (dioxane)	0,62	70,40	8,75	70,22	8,68	XVa	199—207	—28° (CHCl ₃)	0,51	68,04	8,46	67,78	8,57
6.	3 β ,20 β -dihydroxy-16 β -carboxy- Δ ₅ -pregnene-16,20-lactone	18	XVIIIa	XVIIIb	237—240	—36° (dioxane)	0,50	74,54	8,85	74,49	8,72	XIX	275—283	—32° (CHCl ₃)	0,39	71,61	8,51	71,44	8,37
7.	3 β -hydroxy-16 α -cyano- Δ ₅ -pregnene-20-one	19	XXa	XXb	196—198	+16° (CHCl ₃)	0,57	75,16	8,67	75,15	8,78	XXI	185—189	+27° (CHCl ₃)	0,50	72,14	8,32	72,07	8,38
8.	3 β -hydroxy-16,17 α -carboxymethylene- Δ ₅ -pregnene-20-one	20	XXIIa	XXIIb	192—196	+33° (CHCl ₃)	0,57	77,80	9,25	77,71	9,17	XXIII	183—185	+21° (CHCl ₃)	0,48	74,57	8,86	74,18	8,76
9.	3 β -hydroxy-16-exomethylene-17 α -hydroxy- Δ ₅ -pregnene-20-one	12, 21	XXIVa	XXIVb	204—206	—148°* (CHCl ₃)	0,54	74,57	8,86	74,55	8,71	XXV	231—235	—162° (CHCl ₃)	0,47	70,24	8,16	69,84	7,97
10.	3 β -hydroxy-16 β -methyl- Δ _{5,16} -pregnadien-20-one	22, 31	XXVIa	XXVIb	177—178	—83° (EtOH)	0,61	77,79	9,25	77,70	9,31	XXVII	193—198	—	0,55	74,57	8,86	74,38	8,78
11.	3 β -hydroxy-16,17 α -epoxy-16 β -methyl- Δ _{5,16} -pregnadien-20-one	12	XXVIIIa	XXVIIIb	179—181	—18° (CHCl ₃)	0,52	74,57	8,86	74,50	8,92	XXIX	184—186	—25° (CHCl ₃)	0,46	71,61	8,51	71,58	8,56
12.	3 β -hydroxy- Δ ₅ -pregnene-20-one	23	XXXa	XXXb	145—146	+19° (CHCl ₃)	0,60	77,05	9,56	76,86	9,47	XXXI	164—168	+13° (CHCl ₃)	0,54	73,76	9,15	73,58	9,17

* mono-3-acetate

peroxycarboximide acids, which are excellent epoxidating agents.



The transformation of the above epoxides to chlorohydrine was examined. The epoxides were treated with dry hydrogen chloride gas in chloroform or according to the method of SCHWARZ and SYHORA [15] with aqueous acetone and hydrogen chloride, with the only modification that the solution had been saturated with MgCl_2 , in order to prevent hydrolysis to diol. This technique, being known from analytical chemistry [16], was applied to increase chloride ion concentration. 3β -Acetoxy- $16,17\alpha$ -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (IX) and 3β -acetoxy- $5,6\alpha$ - $16,17\alpha$ -diepoxypregnane-20-one (V) afforded the corresponding mono- (X) and dichlorohydrine (XI), respectively, with hydrogen chloride gas in chloroform. 3β -Acetoxy- $5,6\alpha$ -epoxy- Δ_{16} -pregnene-20-one (III) yielded a dihalogen derivative under identical conditions, which on basis of analytical data and of the disappearance of the IR band characteristic of conjugation may presumably be represented by structure XII. The addition of HCl is rendered probable by a number of similar known additions to the $16,17\alpha$, β -conjugated unsaturated oxo-bond. With aqueous acetone and hydrogen chloride III gives the corresponding unsaturated chlorohydrine (XIII).

Further the epoxidation of pregnenolone and some $\Delta_{5,6}$ -unsaturated pregnane derivatives were studied. Prior to epoxidation the free hydroxyl groups of these compounds were acetylated. The experimental results are shown by Table I.

It is to be noted that at the epoxidation of $3\beta,17\alpha$ -diacetoxy- 16 -exomethylene- Δ_5 -pregnene-20-one (XXIVb) the exomethylene bond does not react with monopero-phthalic acid under the experimental conditions applied. It is proved by the

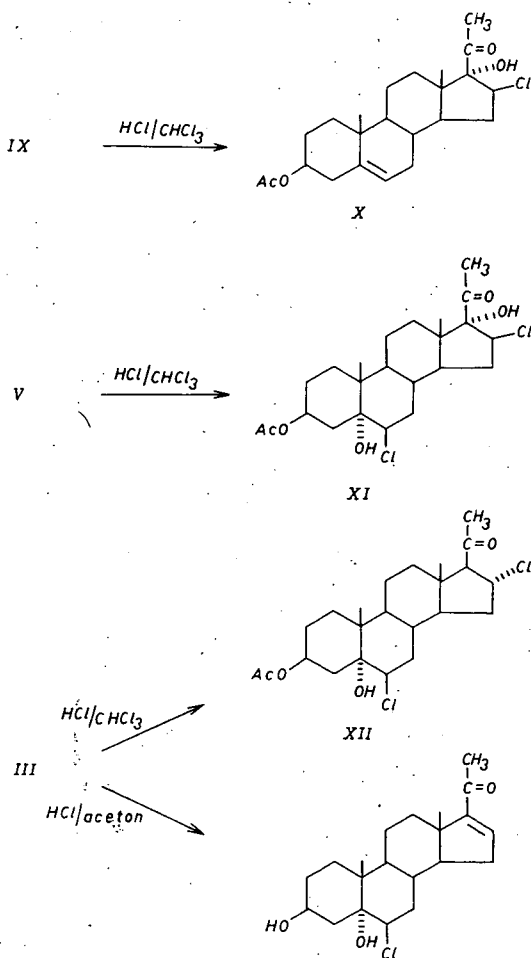
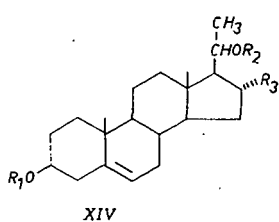
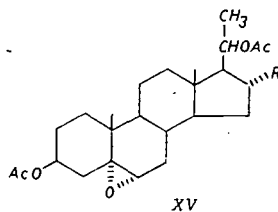


Fig. 2

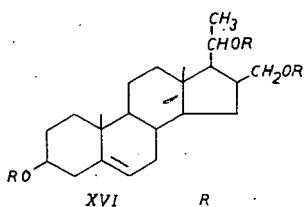
IR spectrum of the epoxide obtained, in which the band at 1644 cm^{-1} , characteristic of exomethylene group, remains unchanged. According to literature, too, the epoxidation of steroid exomethylene groups goes extremely hard, it can be completed only under energetic conditions. TAUB and WENDLER [17] reported such an epoxidation, when treatment of the unsaturated compound with trifluoroperacetic acid gave a spiroepoxide. Of the epoxides 3β -acetoxy- $5,6\alpha$ -epoxy- 16α -cyano-pregnane-20-one (XXI), 3β -acetoxy- 20β -hydroxy- $5,6\alpha$ -epoxy- 16β -carboxypregnane-16,20-lac-



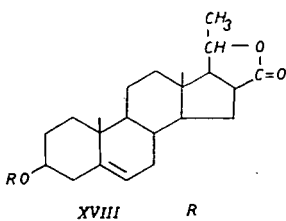
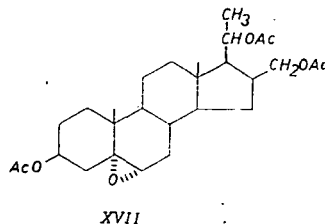
	R_1	R_2	R_3
a.	H	H	COOCH ₃
b.	H	H	COOH
c.	H	H	CN
d.	H	H	CH ₂ OH
e.	Ac	Ac	COOCH ₃
f.	Ac	Ac	COOH
g.	Ac	Ac	CN
h.	Ac	Ac	CH ₂ OAc



	R
a.	COOCH ₃
b.	CN
c.	CH ₂ OAc



	R
a.	H
b.	Ac



	R
a.	H
b.	Ac

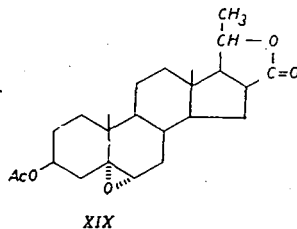


Fig. 3a

tone (XIX) and 3β -acetoxy- $5,6\alpha$ -epoxypregnane-20-one (XXXI) could be transformed to homogeneous chlorohydrine (XXXII, XXXIII, XXXIV) with the method of SCHWARTZ and SYHORA.

The epoxidation reactions may be detected well by thin-layer chromatography, using Kieselgel G. Merck and 5% ethanol in benzene, when the epoxide formed has always lower R_f value than the starting $5,6$ -unsaturated compound (cf. Table I). In one case, with $3\beta, 20\beta$ -diacetoxy- 16α -carboxy- Δ^5 -pregnene (XIVf) the epoxidation gave two products, which is presumably due to the formation of the β -epoxide besides the main product α -isomer. According to literature [24, 25] the $5,6$ -double bond yields generally α -epoxides with peracids, since in case of trans anellation of the A/B rings the 10 -angular methyl group shields the β -side, though due to the unsaturated character of the B ring it has only a "pseudo-axial" orientation, which,

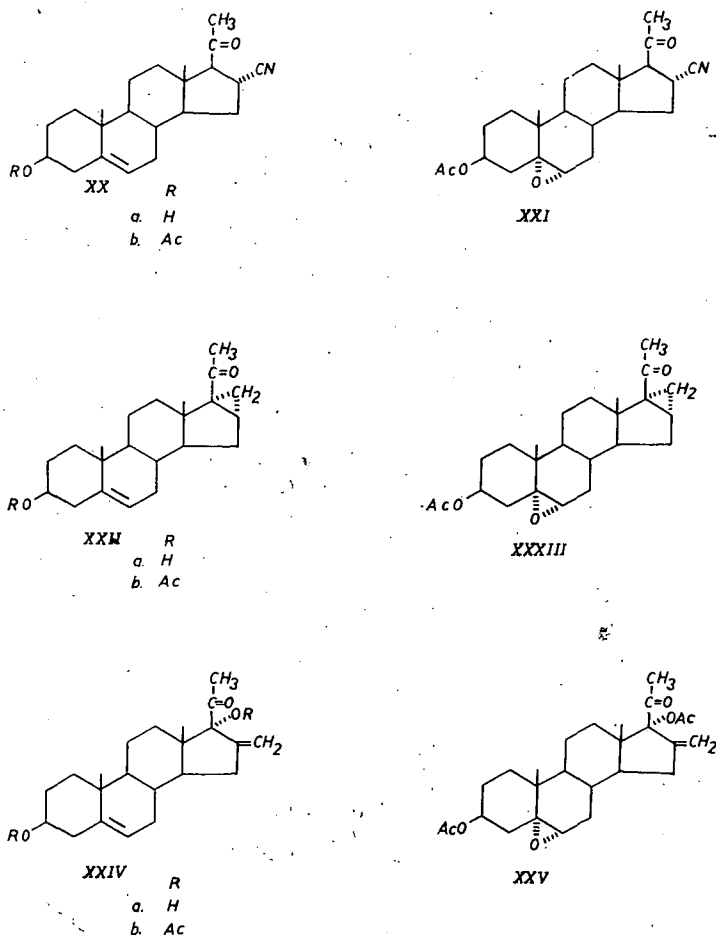


Fig. 3b

for a certain degree, makes possible the formation of β -epoxides, as well. For example, BERGSTROM and coworkers [26] reported the mixed formation of α and β epoxides (XXXVI, XXXVII) at the epoxidation of $17\alpha,21$ -dihydroxy- Δ_5 -pregnene-3,20-dione-21-acetate-3,20-bis-ethylene ketal (XXXV).

The trans-diaxial ring-cleavage to chlorohydrine [25, 27] of $5,6\alpha$ -epoxides gave rise to 5α -hydroxy- 6β -chloroderivatives (XXXII, XXXIII, XXXIV).

Infrared spectra of pregnane epoxides

It is well known that ethylene as the simplest epoxide possesses three characteristic bands in the infrared region, at 865 , 1165 and 1250 cm^{-1} , respectively. The infrared spectrum of a steroid epoxide was mentioned first by GÜNTHARD [28].

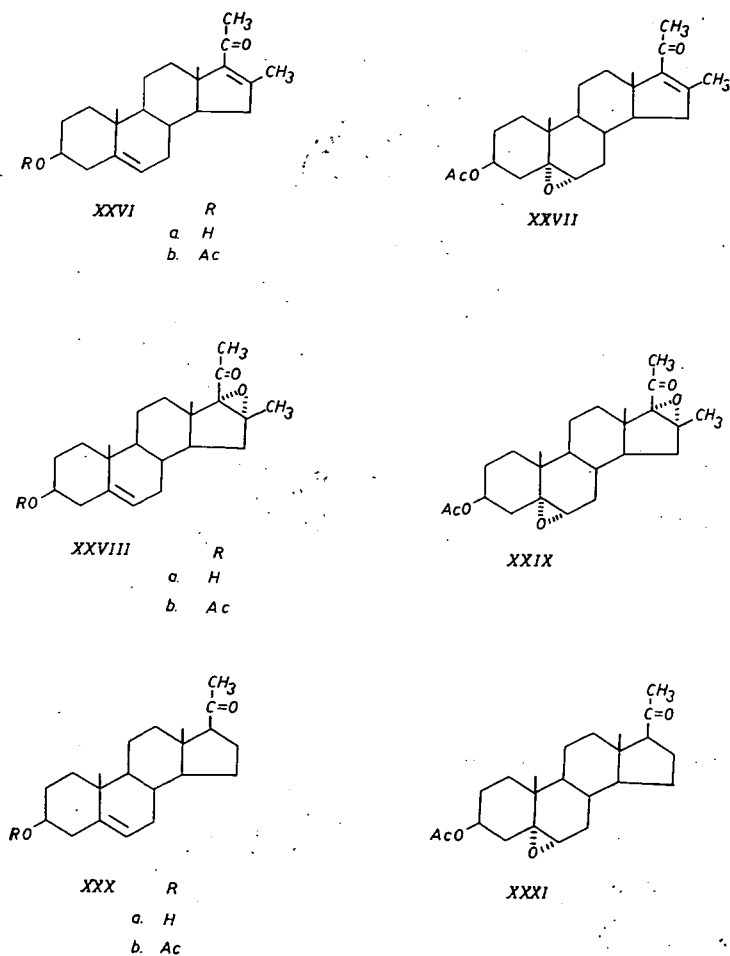


Fig. 3c

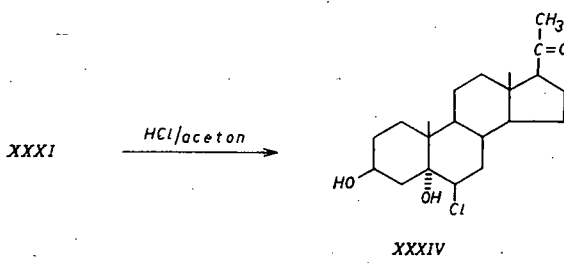
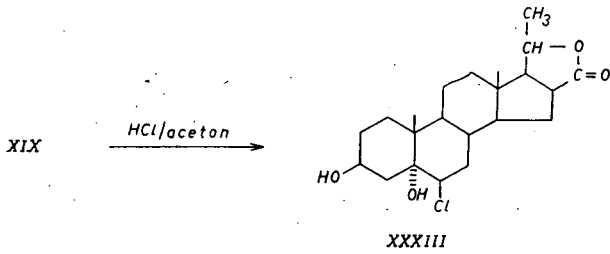
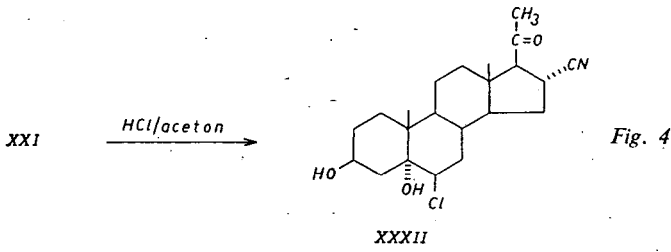


Fig. 5

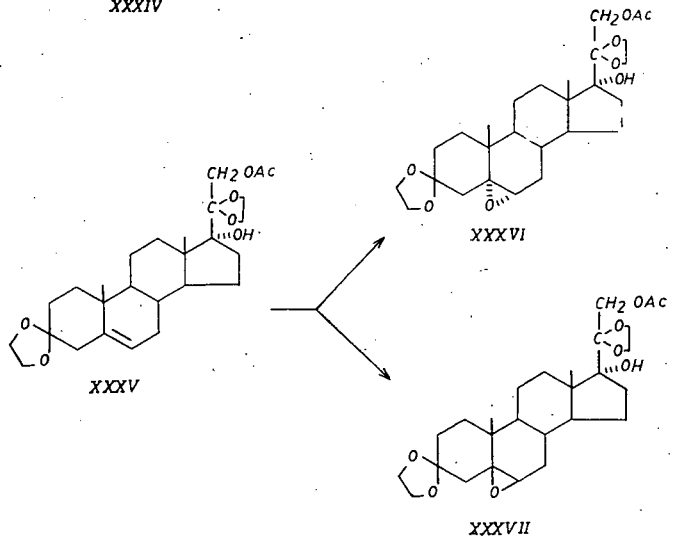


Table II¹

No	Compound	Mark	1240-60 cm ⁻¹	1150-60 cm ⁻¹	850-900 cm ⁻¹
1.	3 β -acetoxy- $\Delta_{5,16}$ -pregnadien-20-one	I	1242! (OAc)s!	1150 vw	888 vw, 860 vw
2.	3 β -acetoxy-5,6 α -epoxy- Δ_{16} -pregnene-20-one	III	1242! (OAc)s!	1150 w	878 s
3.	3 β -acetoxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one	IX	1242 (OAc)s!	1150 vw 1140 w	892 vw 860 s.
4.	3 β -acetoxy-5 α ,6 β -dihydroxy- Δ_{16} -pregnene-20-one		1245, 1236 (OAc)s!	1152 s	882 s 876 w
5.	3 β -acetoxy-5 α -hydroxy-6 β -chloro- Δ_{16} -pregnene-20-one	XIII	1236 (OAc) s!	1156 w	878 vw
6.	3 β -acetoxy-16 β -methyl- $\Delta_{5,16}$ -pregnadien-20-one	XXVIIb	1242 (OAc) s!	1150 vw	888 vw 860 vw
7.	3 β -acetoxy-16 β -methyl-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one	XXVIIb	1236 (OAc) s!	1150 w	896 s
8.	3 β , 17 α -diacetoxy-16-exo-methylene- Δ_5 -pregnene-20-one	XXIVb	1240 (OAc) s!!	1152 vvw	886 w, 870 w
9.	3 β , 17 α -diacetoxy-5,6 α -epoxy-16-exomethylene-pregnane-20-one	XXV	1240 (OAc) s!!	1162 w	876 s
10.	3 β , 20 β -diacetoxy-16 α -carbomethoxy- Δ_5 -pregnene	XIVe	1240 (OAc) s!!	1170 s, 1156 s	882 w
11.	3 β , 20 β -diacetoxy-5,6 α -epoxy-16 α -carbomethoxy-pregnane	XVa	1240 (OAc) s!!	1176 s 1160 s!	880 s
12.	3 β -acetoxy-20 β -hydroxy-16 β -carboxy- Δ_5 -pregnene-16,20-lactone	XVIIIb	1238 (OAc) s!!	1152 vw	880 vw
13.	3 β -acetoxy-20 β -hydroxy-5,6 α -epoxy-16 β -carboxy-pregnane-16,20-lactone	XIX	1240 (OAc) s!!	1160 w	880 m
14.	3 β -acetoxy-16,17 α -cyclo-methylene- Δ_5 -pregnene-20-one	XXIIb	1240 (OAc) s!!	1152 m	888, 876 vw
15.	3 β -acetoxy-5,6 α -epoxy-16,17 α -cyclomethylenepregnane-20-one	XXIII	1242 (OAc) s!!	1156 s!	880 m

¹ Unicom S.P. 200; 1,5 mg. substance in 300 mg. Merck uvasole KBr.

He examined different cholesterol 2,3-, 3,4- and 5,6-epoxides and found the bands at 1035—1050 cm⁻¹ as characteristic of these derivatives. This region, however, may be covered by OH bands. JONES [29] and RAO [30] found the same bands as characteristic of steroid epoxides. Actually, the above mentioned symmetric ethylene oxide ether vibration band at 1250 cm⁻¹ appears at steroids with decreased intensity, but in case of steroid acetates the so-called 8 microne acetate band (1240—1260 cm⁻¹) would cover it anyhow. Literature usually does not mention the 1165 cm⁻¹ ethylene oxide band.

We have taken the infrared spectrum of a number of pregnane epoxide acetates; the band at 865 cm^{-1} could be observed in any case, as well as the characteristic acetate band at $1240\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$, and the ethylene oxide band at 1165 cm^{-1} appeared or its intensity increased to a multifold value as compared to that of the starting olefin. Therefore this band is also characteristic to the steroid epoxides investigated by us (Table II).

* * *

The authors wish to thank to Gedeon Richter Ltd. for their support of this work, to L. CORNELIA LANG and B. GIZELLA BOZÓKI for the microanalyses and to EVA BARABAS for her technical assistance.

Experimental

3 β -hydroxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (II)

a, 3 g pregnadienolone acetate (I) was dissolved in 200 ml. methanol, the solution cooled to 15° , 6 ml. 4 N NaOH added, and 12 ml. 30% H_2O_2 solution was added at 5° . The mixture was kept at 0° for 24 hours, then diluted with 800 ml. water. The material deposited was filtered, washed with water, dried and recrystallized from *abs.* methanol, to yield 1.7 g *3 β -hydroxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (II)*, m. p. $191\text{--}192^\circ$, $(\alpha)_D^{20} + 3^\circ$ ($c=1$, chloroform). Anal.: $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$ requires C 76,32; H 9,15. Found C 76,22; H 9,24%.

b, 1 g. pregnadienolone acetate (I) was dissolved in 120 ml. ethanol, 10 ml. acetonitrile was added and the mixture heated to 60° . 30 ml. 30% H_2O_2 solution was added at this temperature over a period of 2 hours, the pH being maintained at 9–10 with the simultaneous addition of 1 N NaOH solution. After cooling the reaction mixture was acidified with 5 N HCl, diluted with water and extracted with ethyl acetate. The combined extracts were washed with 5% Na_2CO_3 solution, with water and dried over anhydrous Na_2SO_4 . The solvent was removed in vacuo and the residue crystallized from methanol; to yield 0,72 g. *3 β -hydroxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (II)*, m. p. $190\text{--}192^\circ$, $[\alpha]_D^{20} + 2^\circ$ ($c=1$, chloroform). Anal.: found C 76,18; H 9,12%.

3 β -acetoxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (IX)

1,1 g. *3 β -hydroxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (II)* was dissolved in 10 ml. pyridine, 1 ml. acetic anhydride was added and the mixture kept overnight at room temperature. The mixture was diluted with water, the material precipitated was filtered, washed with water and dried. Crystallization from methanol gave 1 g. *3 β -acetoxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (IX)*, m.p. $152\text{--}4^\circ$, $(\alpha)_D^{20} - 8^\circ$ ($c=1$, chloroform). Anal.: $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ requires C 74,16; H 8,65. Found: C 74,07; H 8,67%.

3 β -hydroxy-5,6 α , 16,17 α -diepoxypregnane-20-one (IV)

A solution of 3 g. *3 β -hydroxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (II)* in 15 ml. chloroform was cooled to 0° and 50 ml. 5–6% ethereal monopero-phthalic acid solution was added with stirring. The reaction mixture was kept overnight at room temperature, phthalic acid deposited was filtered off, and the solution was washed with NaHCO_3 solution and water and dried over anhydrous Na_2SO_4 . The solvent

was removed *in vacuo* and the residue crystallized from methanol, to yield 2,1 g. 3 β -hydroxy-5,6 α , 16,17 α -diepoxypregnane-20-one (IV), m. p. 189—191°, (α)_D²⁰-21° (c=1, chloroform). Anal.: C₂₁H₃₀O₄ requires C 72,80; H 8,73. Found C 72,76 H 8,91%.

3 β -acetoxy-5,6 α ,16,17 α -diepoxypregnane-20-one (V)

1.8 g. 3 β -hydroxy-5,6 α ,16,17 α -diepoxypregnane-20-one (IV) was dissolved in 18 ml pyridine, 1.8 ml. acetic anhydride was added and the whole kept overnight at room temperature. The mixture was diluted with water, the material deposited was filtered, washed with water and dried. Recrystallization from methanol yielded 1,1 g. 3 β -acetoxy-5,6 α ,16,17 α -diepoxypregnane-20-one (V), m. p. 202—204°, (α)_D²⁰-18° (c=1, CHCl₃). Anal.: C₂₃H₃₂O₅ requires C 71,10; H 8,30. Found: C 71,02; H 8,51%.

3 β -acetoxy-5,6 α -epoxy- Δ ₁₆pregnene-20-one (III)

60 ml. 5—6% ethereal monoperphthalic acid solution was added with stirring to a solution of 3 g. pregnadienolone acetate (I) in 50 ml. chloroform at 0°, the mixture kept overnight at room temperature and phthalic acid deposited was filtered off. The solution was washed with 5% Na₂CO₃ solution and water and dried over anhydrous Na₂SO₄. The dry solution was concentrated *in vacuo* and the residue crystallized from methanol, to yield 1,8 g. 3 β -acetoxy-5,6 α -epoxy- Δ ₁₆-pregnene-20-one (III), m. p. 196—198°, (α)_D²⁰ + 37° (c=1, CHCl₃). Anal.: C₂₃H₃₂O₄ requires 74,16; H 8,66. Found: 74,08; H 8,52%.

3 β -hydroxy-16 β -methyl-16,17 α -epoxy- Δ -pregnene-20-one (VII)

a, The compound obtained according to SYHORA (12) and crystallized from methanol melted at 191—193°, (α)_D²⁰ - 20° (c=1, CHCl₃). Anal.: C₂₂H₃₂O₃ requires C 76,70; H 9,36. Found: C 76,51; H 9,70%.

b, 3 g. 3 β -acetoxy-16 β -methyl- Δ _{5,16}-pregnadien-20-one (VI) (22) was dissolved in a mixture of 200 ml. methanol and 30 ml. acetonitrile and 50 ml. 30% H₂O₂ solution was added over a period of 2 hours, the pH being maintained continuously at about 9 by the simultaneous addition of 1 N NaOH. After cooling the solution was acidified with 5 N HCl, diluted with water and extracted with ethyl acetate. The combined extracts were washed with 5% Na₂CO₃ and water and finally dried with Na₂SO₄. The solution was concentrated *in vacuo* and the residue crystallized from ethanol, to yield 2,6 g. 3 β -hydroxy-16 β -methyl-16,17 α -epoxy- Δ ₅-pregnene-20-one (VII), which was identical with the compound described above. M. p. 190—193°, (α)_D²⁰ - 20° (c=1, CHCl₃). Anal.: Found C 76,61; H 9,27%.

3 β -acetoxy-16 β -methyl-16,17 α -epoxy- Δ ₅-pregnene-20-one (VIII)

The compound was prepared according to SYHORA [12] from VII, and crystallized from methanol, m. p. 178—180°, (α)_D²⁰ - 18° (c=1, CHCl₃). Anal.: requires for C₂₄H₃₄O₄ C 74,57; H 8,86. Found: C 74,52; H 8,69%.

3 β -acetoxy-16 β -chloro-17 α -hydroxy- Δ_5 -pregnene-20-one (X)

1 g. 3 β -acetoxy-16,17 α -epoxy- Δ_5 -pregnene-20-one (IX) was dissolved in 10 ml. chloroform and dry hydrogen chloride gas was passed through the solution for 3 hours, the temperature being maintained at 0°. The solution was washed with saturated aqueous NaHCO₃ solution and water, dried over anhydrous Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The residue was crystallized from a methanol-chloroform (3:1) mixture, to give 0.65 g. 3 β -acetoxy-16 β -chloro-17 α -hydroxy- Δ_5 -pregnene-20-one (X), m. p. 152—156°, (α)_D²⁰ -20° (c=1, CHCl₃). Anal.: C₂₃H₃₃O₄Cl requires C 67,54; H 8,13; Cl 8,67. Found: C 67,48; H 8,33; Cl 8,85%.

3 β -acetoxy-5 α ,17 α -dihydroxy-6 β ,16 β -dichloropregnane-20-one (XI)

500 mg. 3 β -acetoxy-5,6 α ,16,17 α -diepoxypregnane-20-one was subjected to the same procedure as that described at X, when 320 mg. 3 β -acetoxy-5 α ,17 α -dihydroxy-6 β ,16 β -dichloropregnane-20-one (VI) was obtained, m. p. 159—162°. Anal.: C₂₃H₃₄O₅ requires C 59,86; H 7,42; Cl 15,36. Found: C 59,70; H 7,47; Cl 15,91%.

3 β -acetoxy-5 α -hydroxy-6 β ,16 β -dichloropregnane-20-one (XII)

By the same procedure 200 mg. 3 β -acetoxy-5,6 α -epoxy- Δ_{16} -pregnane-20-one (III) gave 165 mg. 3 β -acetoxy-5 α -hydroxy-6 β ,16 α -dichloropregnane-20-one (XII), m. p. 244—248°. Anal.: C₂₃H₃₄O₄Cl₂ requires C 62,01; H 7,69; Cl 15,92. Found: C 61,91; H 7,85; Cl 15,21%.

3 β ,5 α -dihydroxy-6 β -chloro- Δ_{16} -pregnene-20-one (XIII)

500 mg. 3 β -acetoxy-5,6 α -epoxy- Δ_{16} -pregnene-20-one (III) was dissolved in 30 ml. acetone, 3 ml. concentrated hydrochloric acid was added, the solution was saturated with MgCl₂ and refluxed for 2 hours. The reaction mixture was heated with saturated Na₂CO₃ solution, the material deposited was filtered off, washed with water, dried and crystallized from ethanol, to yield 302 mg. 3 β ,5 α -dihydroxy-6 β -chloro- Δ_{16} -pregnene-20-one (XIII), m. p. 214—216°. Anal.: C₂₁H₃₁O₃Cl requires C 68,74; H 8,51; Cl 9,66. Found: C 68,94; H 8,31; Cl 10,02%.

Acetylation of 16-substituted Δ_5 -pregnene derivatives

500 mg. Δ_5 -pregnene derivative was dissolved in 5 ml. pyridine, 5 ml. acetic anhydride was added and the mixture heated on a steam-bath for 30 minutes. After cooling the mixture was diluted with 20 ml. water and extracted with 3 \times 50 ml. chloroform. The combined chloroform phases were washed with 2 \times 25 ml. 5% HCl solution, with 2 \times 25 ml. 5% Na₂CO₃ solution and finally with water, dried over anhydrous Na₂SO₄ and evaporated to dryness *in vacuo*. The residue was crystallized from methanol and the homogeneity of the product controlled with thin-layer chromatography (using Kieselgel G. Merck, 5% ethanol in benzene; development with phosphoric acid). Data of the obtained acetates are shown by Table I.

Epoxidation of 16-substituted- Δ_5 -pregnene acetates

2 ml. 5—6% ethereal monophtalic acid solution was added to a solution of 200 mg. 16-substituted Δ_5 -pregnene acetate in 5 ml. chloroform at 0°, the mixture kept overnight and an aliquot of the clear supernatant subjected to thin-layer chromatography. (The thin-layer chromatography was carried out as above.) Whenever the epoxidation had not been completed a further 1 ml. 5—6% ethereal monophtalic acid solution was added. After the reaction had completed the phthalic acid deposited was filtered off, the solution washed twice with 5 ml. 5% NaHCO_3 solution and with 5 ml. water thrice, followed by drying the usual way. The dry solution was concentrated *in vacuo*, and the residue crystallized from methanol. Data of the epoxides are shown in Table I.

3 β ,5 α -dihydroxy-6 β -chloro-16 α -cyanopregnane-20-one (XXXII)

50 mg. 3 β -acetoxy-5,6 α -epoxy-16 α -cyanopregnane-20-one (XXI) was dissolved in 5 ml. acetone, 0.5 ml. concentrated hydrochloric acid was added, the solution heated with crystalline MgCl_2 and finally refluxed for two hours. After cooling the mixture was diluted with several volumes of water, extracted with ethyl acetate, the combined extracts were washed with water, dried in the usual way, evaporated to dryness and the residue was crystallized from methanol. The product melted at 198—200°. Anal.: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NCl}$ requires C 67,07; H 8,18; Cl 9,00. Found: C 67,18; H 8,31; Cl 8,77%.

3 β ,5 α ,20 β -trihydroxy-6 β -chloro-16 β -carboxy-pregnane-16,20-lactone (XXXIII)

50 mg. 3 β -acetoxy-20 β -hydroxy-5,6 α -epoxy-16 β -carboxypregnane-16,20-lactone (XIX) was treated with hydrogen chloride as described for the preparation of XXXII. The obtained 3 β , 5 α , 20 β -trihydroxy-6 β -chloro-16 β -hydroxypregnane-16-20-lactone (XXXIII) was crystallized from methanol, m. p. 203—206°. Anal.: $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{Cl}$ requires C 66,56; H 8,38; Cl 8,93. Found: C 66,18; H 8,29; Cl 8,75%.

3 β ,5 α -dihydroxy-6 β -chloropregnane-20-one (XXXIV)

50 mg. 3 β -acetoxy-5,6 α -epoxypregnan-20-one (XXXI) was treated with hydrochloric acid as described for the preparation of XXXII, the product was crystallized from methanol and melted at 164—166°, Anal.: $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Cl}$ requires C 68,36; H 9,01; Cl 9,61. Found: C 68,25; H 9,09; Cl 9,86%.

References

- [1] *Applezweig, N.*: Steroid Drugs (McGraw—Hill Co. New York, 1962).
- [2] *Halmos, M., J. Szabó*: Conference of the Hungarian Chemical Society, September 2—4, 1965. Abstracts p. 64.
- [3] *Phillips, J. G., N. D. Parker*: Steroid Reactions (Holden—Day Inc., San Francisco, 1963. p. 593—606.
- [4] *Weitz, E., A. Scheffer*: Chem. Ber. 54, 2327 (1921).
- [5] *Bocková, H., V. Schwarz, K. Syhora*: Collection 29, 1178 (1964).
- [6] *Bork, K. H., K. Brückner, H. J. Mannhardt, H. Metz, F. von Werder*, DBP. 1,140,547 (1959).

- [7] Bernstein, S., M. Heller, S. Stolar: J. Am. Chem. Soc. **76**, 5674 (1954).
- [8] Julian, P. Z., E. W. Meyer, W. J. Karpel, J. R. Waller: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5145 (1950); P. L. Julien, G. W. Meyer, J. Ryden: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5145 (1950).
- [9] Löken, B., S. Kaufmann, G. Rosenkranz, F. Sondheimer: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1738 (1956).
- [10] Graber, R. P., M. B. Meyers, R. J. Lande: J. Org. Chem. **27**, 2534 (1962).
- [11] Slomp, G.: U. S. 2,751,381 (1956), C. A. **51**, 1316f, H. A. Romero: U. S. 2,956,053 (1960), C. A. **55**, 8476
- [12] Petrov, N., G. O. Weston: U. S. 3,040,035 (1962), C. A. **57**, 15195c. K. Syhora: Collection **26**, 111 (1961). D. N. Kirk, V. Petrov, M. Stansfield, D. M. Williamson: Soc. **1960**, 2385.
- [13] Payne, G. B., P. H. Williams: J. Org. Chem. **26**, 651 (1961).
- [14] Payne, G. B., P. H. Denning, P. H. Williams: J. Org. Chem. **26**, 659 (1961).
- [15] Schwarz, W., K. Syhora: Collection **28**, 637 (1963).
- [16] Mitchell, J., J. M. Kolthoff, E. S. Proskauer, A. Weissberger: Organic Analysis (New York, 1953) Vol. I. p. 129.
- [17] Taub, D., N. L. Wendler: U. S. 3,068,224, (1961), C. A. **58**, 11444c.
- [18] Kovács, Ö., M. Halmos, J. Szabó: Acta Chim. Hung. (1965) in press.
- [19] Romo, J.: Tetrahedron **3**, 37 (1958), R. H. Mazur, J. A. Cella: Tetrahedron **7**, 130 (1959).
- [20] Villotti, R., O. Halpern, A. Bowers: Gazz. Chim. Ital. **93**, 250 (1963).
- [21] Syhora, K.: Collection **26**, 111 (1961).
- [22] Wettstein, A.: Helv. **27**, 1810 (1944).
- [23] Butenandt, A. G., G. Fleischer: Ber. **70**, 97 (1937). A. Butenandt, J. Schmidt: Ber. **72**, 182 (1939).
- [24] Eliel, E. Z.: Stereochemistry of Carbon Compounds (New York, 1962) p. 292.
- [25] Waters, W. A.: Mechanism of Oxidation of Organic Compounds (Meuthen Co. London, 1964) p. 42—43.
- [26] Bergstrom, C. G., P. B. Sollman, R. T. Nicholson, R. M. Dodson: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2322 (1960).
- [27] Parker, R. E., N. S. Isaacs: Chem. Revs. **59**, 781—784 (1959).
- [28] Günthard, Hs. H., H. Heusser, A. Fürst: Helv. **36**, 1900 (1953).
- [29] Jones, R. N., C. Sandorffy: The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry, Vol. IX (Interscience Publishers, New York, London, 1956) p. 440.
- [30] Rao, C. N. R.: Chemical Applications of Infrared Spectroscopy (Academic Press, New York, London, 1963) p. 189.
- [31] Bork, K. H., V. Brückner, H. J. Mannhardt, F. V. Werder: Ger. 1,113,453 (1959), C. A. **56**, 4832 e (1962).

ЭПОКСИДАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПРЕГНАНА И ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЕЙ ДВУХАТОМНОГО РАДИКАЛА

М. Халмош, Й. Сабо и А. Золтаи

Авторами изучались различные реакции эпексидации ацетата прегнадиэнолона. Приготовились 5,6-эпоксиды 16-замещенных производных прегнана и открытие этих окисей двухатомного радикала в галогидрины было также изучено. Исследовались инфракрасные спектры различных производных окисей двухатомного радикала прегнана.



INDEX

<i>J. Hevesi</i> : Further Investigations on Degree of Polarization in Viscous Quenched Fluorescent Solutions	3
<i>L. Gombay, J. Lang und J. Kispéter</i> : Über Einwirkung einer Sauerstoffatmosphäre auf doppelt dotierte mikrokristalline Kadmiumsulfid — Photoleiter.....	11
<i>M. Zöllei</i> : Über den Einfluß der Dotierung mit In und Ga sowie mit In+Cl und Ga+Cl auf die Photoleitfähigkeit von CdS-Sinterschichten	21
<i>J. Kispéter, L. Gombay und J. Lang</i> : Zur Umkristallisierung von aufgedampften bromhaltigen Selenschicht	27
<i>F. Márta and L. Seres</i> : The Thermal Decomposition of Ethyl Nitrite. I. Rate Pressure Relations	35
<i>F. Márta and L. Seres</i> : The Thermal Decomposition of Ethyl Nitrite. II. The Effect of Reaction Products on the Rate and Analytical Survey of the Products.....	47
<i>И. Гаал и Л. Ириц</i> : Данные к изучению хлорированных углеводородов методом газхроматографии	57
<i>M. Halmos, J. Szabó and A. Zoltai</i> : Steroids. Part V. Epoxidation of Pregnane Derivatives and Examination of the Epoxides	63

A kiadásért felelős: Budó. Ágoston
1966

A kézirat nyomdába érkezett: 1966. február. Megjelenés 1966. június

Példányszám: 500

Ábrák száma: 23

Terjedelem: 7 (A/5) iv

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

Szegedi Nyomda 66-6177

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Minerologica 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—4, 1948-50.
Acta Physica et Chemica, Nova series,	Tom. I,	Fasc. 1—4, 1955.
" "	Tom. II,	Fasc. 1—4, 1956.
" "	Tom. III,	Fasc. 1—5, 1957.
" "	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.
" "	Tom. VIII,	Fasc. 3—4, 1962.
" "	Tom. IX,	Fasc. 1—2, 1963.
" "	Tom. IX,	Fasc. 3—4, 1963.
" "	Tom. X,	Fasc. 1—2, 1964.
" "	Tom. X,	Fasc. 3—4, 1964.
" "	Tom. XI,	Fasc. 1—2, 1965.
" "	Tom. XI,	Fasc. 3—4, 1965.

