

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS



ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XV

FASCICULI 3-4

SZEGED, HUNGARIA
1969

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

SCIENTIAE

1950

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XV

FASCICULI 3-4



SZEGED, HUNGARIA

1969

Adiuvantibus

L. CSÁNYI, D. GÁL, J. I. HORVÁTH, K. KOVÁCS, F. MÁRTA,
GY. SIPOS 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:

CSÁNYI L., GÁL D., HORVÁTH J. I., KOVÁCS K., MÁRTA F.,
SIPOS GY. 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

SURFACE RECOMBINATION VELOCITY MEASUREMENTS ON SURFACES OF *n*-TYPE GERMANIUM SUBJECTED TO VARIOUS GAS CYCLES

By

L. MICHAILOVITS, J. GYULAI and J. JÁRAI

Research Group on Luminescence and Semiconductors
of the Hungarian Academy of Sciences, Szeged

(Received May 15, 1969)

By measuring the surface recombination velocity influenced by gas cycles on Ge samples, the produced type of surface conductivity was determined for various etchants.

In previous publications we have dealt with the dependence of surface recombination velocity (s) on various surface treatments using the flying spot method [1]. In the present work we employ the so-called MANY-bridge method [2, 3] to detect the variations of s during the stabilization process of etched Ge surfaces. Changes in surface potential were produced by usual gas cycles. The aim of the investigations was to detect the basic feature, *i.e.* the conductivity type of the surface layer produced by various etches.

It is well-known that in the small signal case

$$s \equiv \frac{(K_n K_p)^{1/2} N_t (n_b + p_b)}{2n_i \{ \cosh[(E_t^f - E_i)/kT - u_0] + \cosh(u_s - u_0) \}}, \quad (1)$$

$$u_0 \equiv \frac{1}{2} \ln \frac{K_p}{K_n},$$

where $u_s = q\Phi_s/kT$ denotes the dimensionless form of the surface potential Φ_s (q the charge on the electron, k the Boltzmann constant, T the absolute temperature), E_t^f the effective energy and N_t the density of surface centres. The δn_b and δp_b ($\delta n_b \equiv n_b^* - n_b = \delta p_b \equiv p_b^* - p_b$) are the excess carrier densities in the bulk, which depend on the equilibrium and non-equilibrium densities, n_b , p_b and n_b^* , p_b^* , respectively. K_n and K_p denote the capture cross-sections, and n_i the intrinsic carrier concentration. From inspection of the above equation, it is obvious that s_{\max} belongs to the case $u_s = u_0$ and s decreases for large values of $|u_s - u_0|$. Thus, from the dependence of s on successive etching processes followed by rather quick gas-cycles, the conductivity type of the surface can be deduced, provided these influences do not practically affect the other parameters of the surface [4–6].

Results

The experimental set-up (Fig. 1.) was similar to that used by MANY and his co-workers [2, 7]. Because of the high sensitivity of the bridge, little changes in the effective lifetime (τ_e), *i.e.* in s , could also be detected.

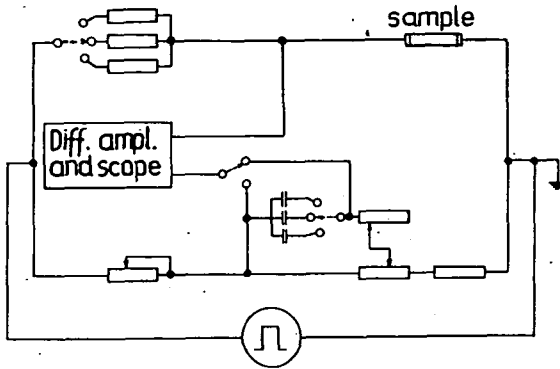


Fig. 1

Samples ($20 \times 6 \times 0.5 \text{ mm}^3$) were made of n -type Ge of 22 ohm cm resistivity. Two contacts, one ohmic and one slightly injecting, were soldered onto the samples. The injection ration of the latter was about 0.7. The value of s was calculated by the following expression:

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2s}{d}, \quad (2)$$

where τ_b denotes bulk lifetime and d the sample thickness.

The previously polished samples were etched in the following etches:

1. CP4 (3HF: 5 HNO₃: 3 CH₃COOH: 0.06 Br₂), 25°C, 120 seconds,
2. CP4A (3 HF: 5HNO₃: 3 CH₃COOH), 25°C, 90 seconds,
3. CPI (5 HF: 10 HNO₃: 11 CH₃COOH: 0.3 I₂), 25°C, 120 seconds,
4. Superoxol (1 H₂O₂: 1 HF: 4H₂O), 25°C, 180 seconds,
5. alkaline peroxide (125 H₂O₂: 1 KOH of 25%), boiling, 10 minutes,
6. WAg (2 HF: 1 HNO₃: 2 AgNO₃ of 5%), 25°C, 90 seconds.

The etching procedure was followed by dilution with doubly distilled water. The measurements were begun within 2 minutes after etching.

Fig. 2 shows the influence on s of gas cycling in the case of various etches. Empty signs in the figure represent measurements just after etching, full triangles show results on a surface stabilized for 48 hours in room atmosphere. By inspection it is to be seen that alkaline peroxide produces a depletion layer, while all others produce accumulation layers. We also have investigated the effect of successive surface treatments on the type of surface conductivity (Fig. 3). With the above results, using Eq. (1), it is possible to determine the conductivity type produced by an etch by employing it successively after an etch of known effect.

As a conclusion drawn from the above experiments, it can be stated that the effect of various etches on surface Fermi level can be characterized by a scheme which is similar to that proposed by HARTEN for the case of silicon [8]. Accordingly, Fig. 4 gives a qualitative information on surface Fermi levels, i.e. the types of surface

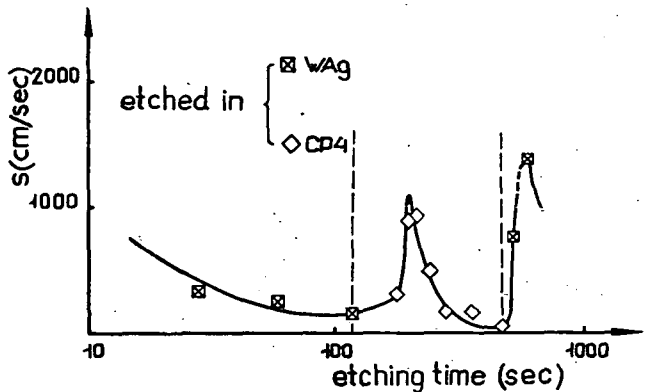


Fig. 3

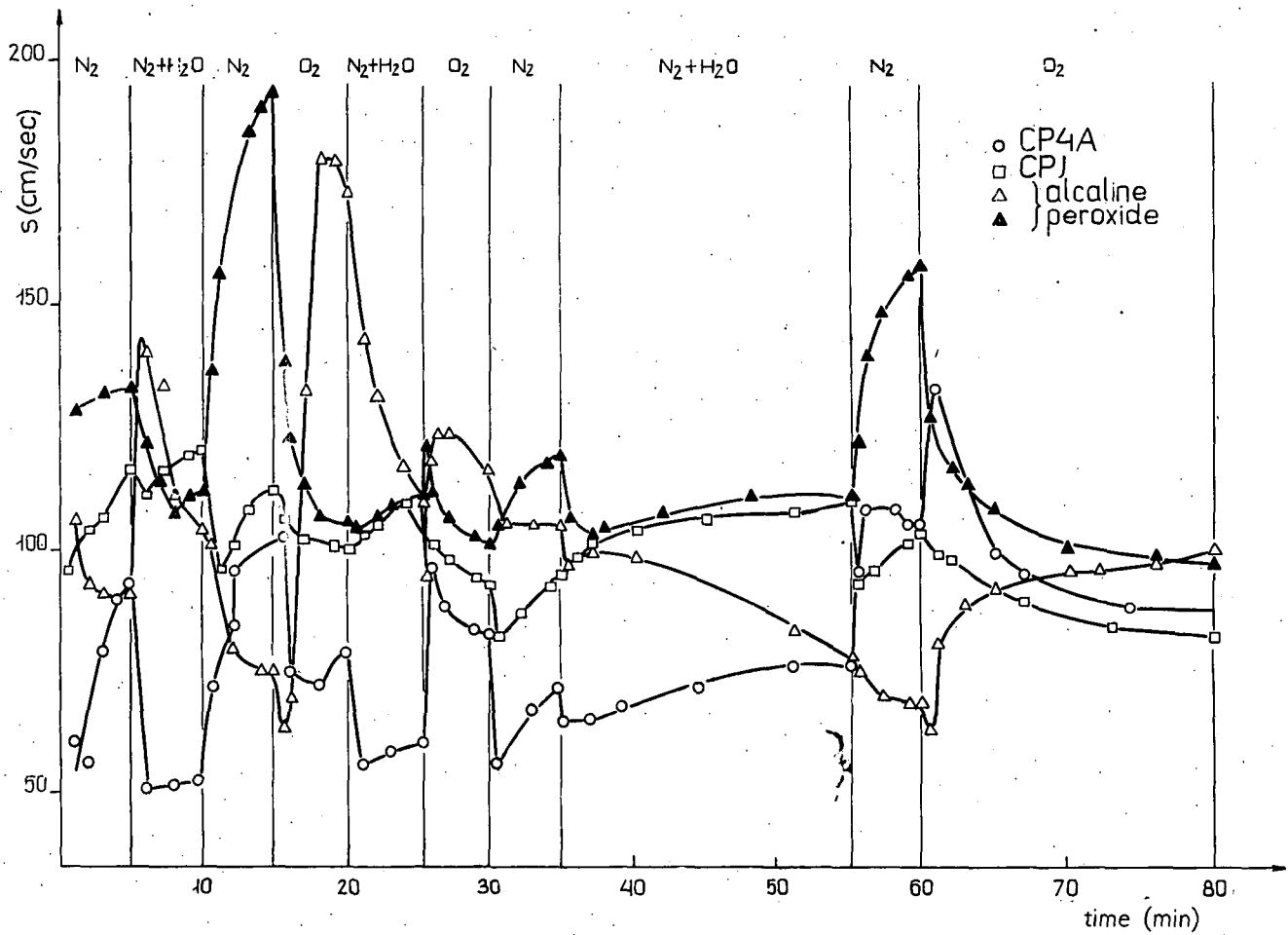


Fig. 2

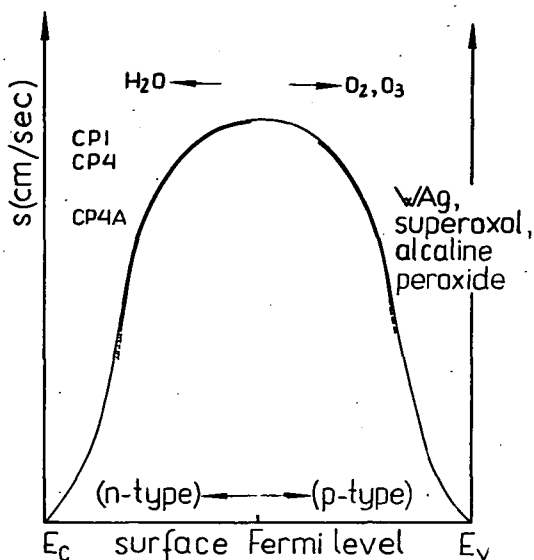


Fig. 4

conductivity produced by various etching procedures on bulk *n*-type Ge samples. Fig. 4 shows that the surface Fermi level for etches CPI and CP 4 is near to the midgap. This is consistent with the fact that the effect of gas cycles in this case is not definite. This might have been the cause of the contradiction between early observations of STEVENSON and KEYES [9] and the results of RZHANOV [10], the surfaces investigated by them being different as regards the degree of stabilization.

The authors are indebted to Prof. A. BUDÓ, director of the Research Group for his steady interest and to TUNGSRAM Works for the samples.

References

- [1] Gyulai, J., L. Michailovits, É. Rauscher: Acta Phys. et Chem. Szeged 13, 99 (1967).
- [2] Many, A.: Proc. Phys. Soc. B67, 9 (1954).
- [3] Many, A., Y. Goldstein, N. B. Grover: Semiconductor Surfaces (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965).
- [4] Margoninski, Y.: J. Chem. Phys. 32, 1791 (1960).
- [5] Morrison, S. R.: J. Phys. Chem. Solids 14, 214 (1960).
- [6] Harnik, E., Y. Margoninski: J. Phys. Chem. Solids 8, 96 (1959).
- [7] Many, A., D. Gerlich: Phys. Rev. 107, 404 (1957).
- [8] Harten, H. U.: Philips Res. Rep. 14, 207 and 346 (1959).
- [9] Stevenson, D. T., R. J. Keyes: Physica 20, 1041 (1954).
- [10] Rzhanov, A. V.: Trudy Fizicheskogo Inst. 20, 3 (1963).

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИИ *n*-ТИПА ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗНЫХ АТМОСФЕР

Л. Михайлович, Й. Гьюлаи и Й. Яраи

Измерялась скорость поверхностной рекомбинации на поверхности германии под влиянием разных атмосфер. Определялось, возникающий под влиянием различных травителей, тип проводимости на поверхности германии.

FIELD EFFECT RELAXATION OF CONTACT POTENTIAL DIFFERENCE BETWEEN STABILIZED VANADIUM PENTOXIDE SINGLE CRYSTAL AND PLATINUM SURFACES

By

A. SÜLI, I. HEVESI and J. GYULAI

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received May 10, 1969)

Field induced relaxations of contact potential difference were measured on stabilized V_2O_5 -Pt system. Results indicated the presence of two sets of surface trapping levels.

Introduction

In two previous publications [1, 2] we have dealt with measurements of contact potential difference (C.P.D.) on freshly cleaved V_2O_5 single crystal surfaces oriented in (010) direction. The extremely large changes in C.P.D. observed, suggested to employ different methods to detect physical and chemical processes on surfaces of V_2O_5 single crystals. In the present work we deal with results obtained by measuring the relaxation of C.P.D. changes which follow the removal of an external electric field. In most respects, our results agree with those of PRATT and KOLM obtained for the case of Pt, Au, Ge and Si [3]. They found that the changes in C.P.D. due to the electric field relaxed logarithmically *vs* time (t). It could be deduced from experiments that the effect could not be attributed to adsorption and desorption of gas ions caused by the field, the changes rather reflected the occupancy of surface traps.

In the case of V_2O_5 single crystals we came to similar conclusions, though the field induced changes in C.P.D. were much larger, and the relaxation curves showed the presence of various trapping levels compared with Ge and Si.

Experimental set-up

Measurements of C.P.D. were performed with an apparatus using a vibrating condenser (Fig. 1). Samples (4) and Pt reference electrode (3) were put into a chamber which could be evacuated and/or filled with various gases. The apparatus was carefully shielded (5). The samples had cleaved surfaces which were stabilized in room atmosphere. The audio generator (1) and an electromagnet (2) served to produce the vibrations of the condenser. The mechanical resonance frequency was 127 cps.

The measurement of C.P.D. was performed as usual: *i*) either the compensating d.c. voltage (6) was adjusted to the minimum output of the detector system (7: preamplifier*, 8: wave-analyzer, 9: galvanometer) *ii*) or it was varied by 0.01

* For the high input impedance preamplifier sincere thanks are due to J. Łagowski (Institute of Physics of the Polish Academy of Sciences, Warsaw).

volt steps around the minimum value expected, and the correct C.P.D. was determined by interpolation from these V-type curves. The method *i*) was useful for detection of rather quick changes, while in other cases method *ii*) was preferred because of its higher accuracy ($\pm 2\text{mV}$ in C.P.D.).

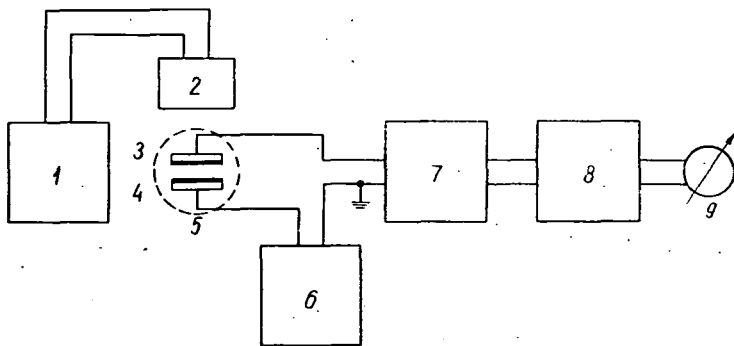


Fig. 1

The experiments were made in the following steps: 1) C.P.D. of the stabilized surface was measured, 2) an electric field (2.5 kV/cm) was applied between sample and Pt electrode for 15 minutes; 3) after removal of the field, C.P.D. was measured as a function of time. After reaching the equilibrium value of C.P.D. in some hours, the measurement was repeated with opposite polarity. The samples were always held on room temperature.

Results

Fig. 2 represents typical C.P.D. *vs t* curves on semilogarithmic scale. The first experimental point corresponds to $t = 15$ sec (after removal of the electric field). The sign of the C.P.D. changes depended on the direction of the outer field (changes were positive/negative with Pt negative/positive). Changes of C.P.D. were large and equal in magnitude in vacuum and with dry gases of different pressures (Fig. 2). The presence of moisture resulted in diminution of C.P.D. changes, but contrary to the results obtained for Ge and Si by PRATT and KOLM the field effect was rather large in the case of V_2O_5 even with moisture contents of 50 per cent. The curves for different directions of the field were completely symmetric. In cases examined, the character of the curves was always the same. Three ranges could be observed: a rapid change followed by two logarithmically linear ranges of different slopes. These latter two portions of the curves set in at approximately the same time in each measurement ($t_1 \approx 1$ min, $t_2 \approx 8$ min, Fig. 2). This feature is very well to be seen on the curves corresponding to moist air.

In order to check our results, we also investigated the effect of field on C.P.D. between two Pt electrodes, under otherwise unaltered circumstances. The measured changes of C.P.D. are less by an order of magnitude in dry atmospheres compared

UNTERSUCHUNG DER LICHTEMPFFINDLICHKEIT VON GESINTERTEN POLYKRISTALLINEN CdS:CdSe-SCHICHTEN

Von
M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 26. April, 1969)

Mit Benützung des für die Herstellung von polykristallinen CdS-Photowiderständen ausgearbeiteten Verfahrens [1] gelang es uns Dreistoff (CdS: CdSe)-Schichten herzustellen, bei denen das Maximum der Lichtempfindlichkeit sich von 500 nm bis 720 nm beliebig ändern läßt. Ferner kann der Widerstand der Schichten durch Änderung des Verhältnisses CdS/CdSe von $10^{10} \Omega$ bis $10^5 \Omega$ kontinuierlich geregelt werden, was eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit zur Folge hat. Bei großen Widerständen ($10^9 \Omega$) beträgt die relative Photowirkung (i_H/i_D), wo i_H die in belichtetem Zustande, i_D die im Dunkeln gemessene Stromstärke bedeutet) bei 10 V Spannung und einer Belichtung mit 10 Lux 10^5 bis 10^6 , die Lichtempfindlichkeit ist bei Widerständen von $M\Omega$ Größenordnung etwa $100 \mu\text{A/lumen}$.

Herstellung der CdS:CdSe-Photowiderstände

Als Ausgangsmaterial wurde eine Kolloidlösung des CdS gewählt und darin CdSe-Pulver von 99,999% Reinheit in verschiedenen Gewichtskonzentrationen vermischt. Das so hergestellte Material wurde auf mit Elektroden versehene Quarzglasscheiben aufgeschmiert und bei Zimmertemperatur eingetrocknet. Die Schichtdicke betrug etwa 30μ , die Fläche der untersuchten Schichten $10\text{--}12 \text{ mm}^2$, die Elektrodenentfernung $1\text{--}1,5 \text{ mm}$.

Zur Ausbildung der Lichtempfindlichkeit waren die eingetrockneten Schichten einer Wärmebehandlung zu unterwerfen. Zur Bestimmung der für die Ausbildung der maximalen Lichtempfindlichkeit am besten geeigneten Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung wurden die Schichten bei verschiedenen Temperaturen während derselben Zeitdauer ausgeglüht, dann bei der für die geeignetste gefundenen Temperatur die Zeitdauer des Ausglühens geändert. Die Wärmebehandlung der Schichten erfolgte in Luft.

Meßergebnisse

Wir fanden, daß der Widerstand der Schichten sich mit Steigerung sowohl der Temperatur als der Zeitdauer des Ausglühens erniedrigen läßt. Der Wert der im Dunkeln gemessenen Widerstände betrug nach Ausglühen bei 500°C $10^{10} \Omega$, nach 580°C etwa $10^5 \Omega$. Der Widerstand läßt sich durch Anwendung höherer Temperaturen noch weiter herabsetzen, doch geschieht dies auf Kosten der Lichtempfindlichkeit. Wie aus Figur 1. und 2 ersichtlich, ist die Lichtempfindlichkeit schon nach einer 10 Minuten dauernden Wärmebehandlung bei 500°C gut meßbar; die maximale Lichtempfindlichkeit bildet sich aber bei 580°C aus, wo eine Wärmebehandlung von 15 Minuten am günstigsten ist.

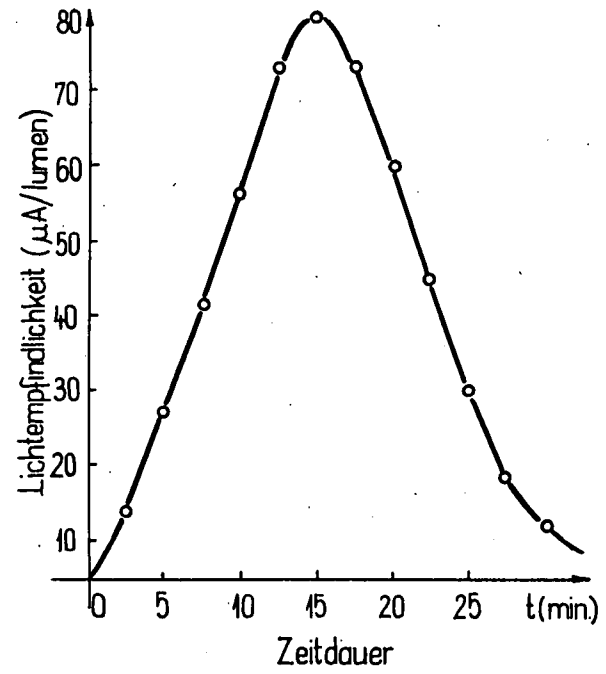
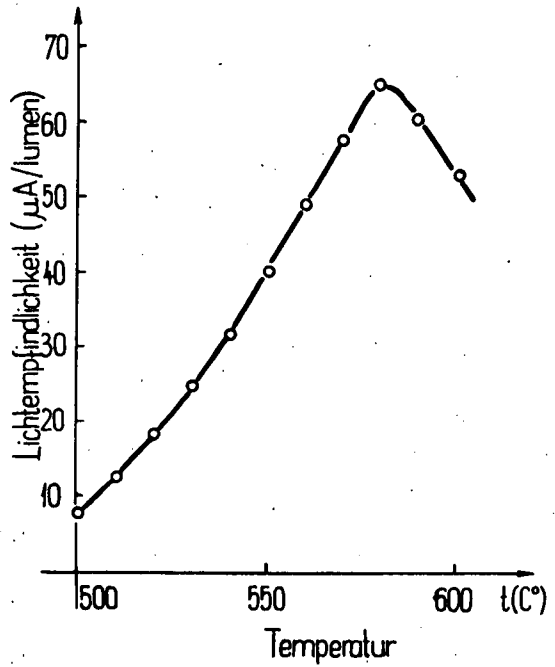


Fig. 1 und 2. Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit der CdS:CdSe Photowiderstände von der Ausglühtemperatur bzw. von der Dauer der Wärmebehandlung

Die Untersuchung der relativen Photowirkung ergab, daß der Quotient i_H/i_D bei hochohmigen Schichten größer ist, als bei Schichten von niedrigerem Widerstand. Sie beträgt bei dem erwähnten Dunkelwiderstand von $10^{10}\Omega$ 10^5 bis 10^6 und läßt sich mit Herabsetzung des Widerstandes bis zu 10 erniedrigen, während die Lichtempfindlichkeit kontinuierlich wächst und maximal $100 \mu A/lumen$ beträgt.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der Schichten wurde bei einer Elektrodenspannung von 10 V mit einem durch eine 90 W Wolframlampe belichteten Zeißschen Monochromator SPM1 aufgenommen. Die Lichtempfindlichkeit ist von dem Verhältnis CdS/CdSe abhängig; die Lage des Maximums wandert von dem für „reines“ CdS charakteristischen Wellenlänge $\approx 510 \text{ nm}$ bis zu der für „reines“ CdSe charakteristischen $\approx 715 \text{ nm}$ (S. Fig. 3). Wie aus der Figur ersichtlich, kann das für das CdS charakteristische Maximum auch ganz verschwinden.

Außer den beschriebenen Untersuchungen war unser Ziel, Photowiderstände herzustellen, deren Lichtempfindlichkeit im sichtbaren Spektralbereich nahezu konstant ist. Zu diesem Zwecke lösten wir in CdS-Kolloidlösungen verschiedene Gewichtsanteile von CdCl_2 und vermischten das CdSe-Pulver in dieser Lösung.

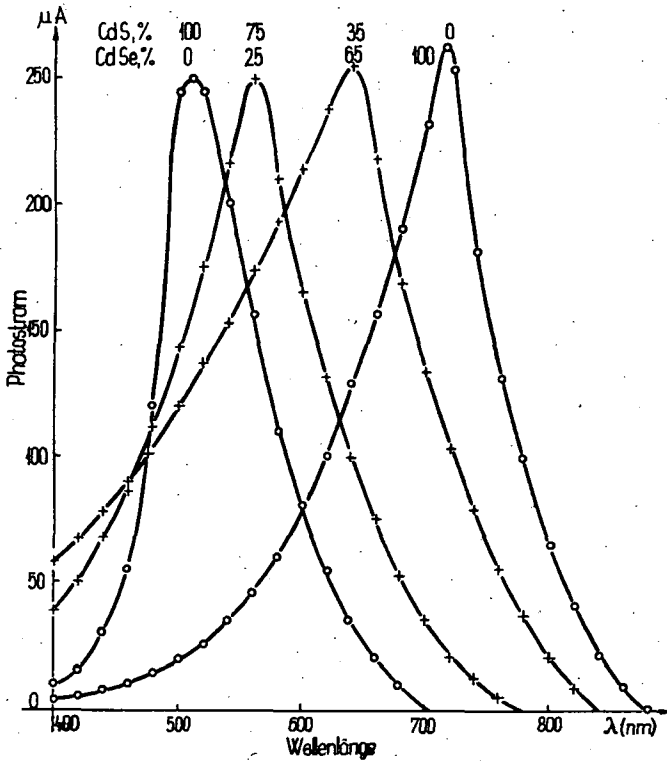


Fig. 3. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von CdS:CdSe-Photowiderständen

Auf Grund unserer früheren Untersuchungen war nämlich zu erwarten, daß aus dem CdCl_2 bei der Temperatur des Ausglühens Kadmium und Chlor frei wird, deren Einbau in die Schichten zum gewünschten Resultat führt. Die spektrale Verteilung der mit CdCl_2 dotierten $\text{CdS}:\text{CdSe}$ -Photowiderstände zeigt Fig. 4.

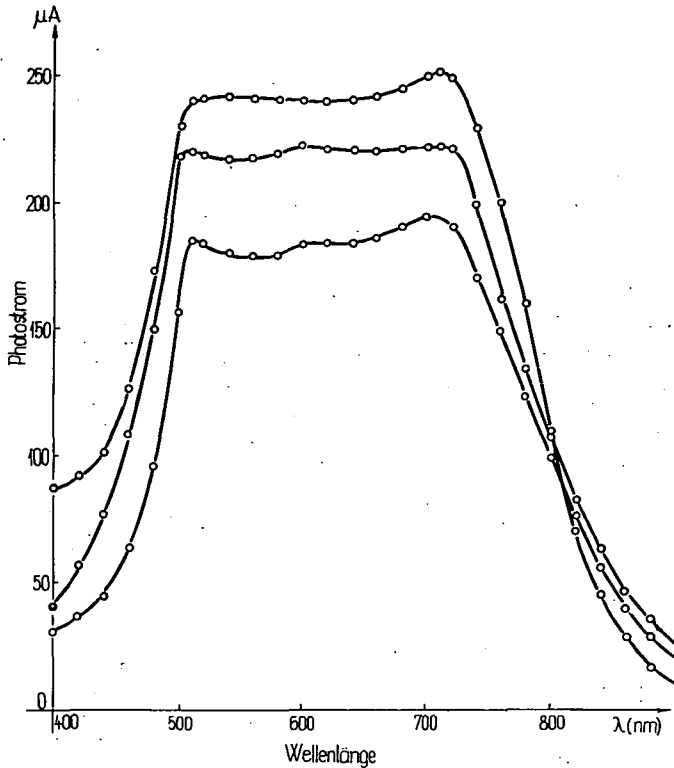


Fig. 4. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit mit CdCl_2 dotierter $\text{CdS}:\text{CdSe}$ -Photowiderstände

Wie aus der Figur ersichtlich, ist die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von der in Fig. 3 dargestellten verschieden. Die für CdS und CdSe charakteristischen Maxima erscheinen bei den früher erwähnten Wellenlängen; das dazwischen liegende Intervall wird durch eine von der Geraden nur wenig abweichende Kurve überbrückt.

Durch Anwendung der CdCl_2 -Dotierung läßt sich nicht nur die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit, sondern auch die Struktur der Schichten verändern. Unter dem Mikroskop, aber auch mit freiem Auge ist zu beobachten, daß das geschmolzene CdCl_2 einerseits einen dünnen Film auf der Glasscheibe bildet, andererseits die Räume zwischen den CdS - und CdSe -Teilchen ausfüllt.

Es wurde auch der Zusammenhang zwischen dem Photostrom und der Belichtungsstärke untersucht. Es ergab sich, daß zwischen diesen Größen bis zu

einer Belichtung mit 1000 Lux die Beziehung $i_H = CI^x$ besteht, worin i_H den Photostrom, I die Belichtungsstärke und C eine Konstante bedeutet. Der Wert des Exponenten x beträgt etwa 0,9.

Die Strom-Spannung-Charakteristik war (bei Anwendung von Indium- und Goldelektroden) in dem untersuchten Spannungsintervall von 1 bis 100 V in allen Fällen konstant.

Deutung der Meßergebnisse

Bei der Untersuchung von aus CdS und CdSe hergestellten Dreistoff-Einkristallen stellten CHANZEWAROW, RYWKIN und AGEJWA [2], PIWTORADNI und FEDORUS [3], sowie WITRICHOWSKI und MISETZKAJA [4] fest, daß durch Steigerung des CdSe-Anteils in den genannten Einkristallen das Maximum der Lichtempfindlichkeit in Richtung der größeren Wellenlängen verschoben wird. Für alle Einkristalle mit der Zusammensetzung $(CdS)_x:(CdSe)_{1-x}$ (x bedeutet den CdS-Anteil im Kristall, $0 \leq x \leq 1$) ist das Maximum der Lichtempfindlichkeit immer zwischen dem für reines CdS und reines CdSe charakteristischen Lichtempfindlichkeits-Maxima zu finden.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, ist diese Feststellung auch für polykristalline Schichten gültig. Ein wesentlicher Unterschied in der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit zeigt sich, wenn die CdS:CdSe-Schichten mit $CdCl_2$ dotiert sind. Wie bereits erwähnt, läßt sich die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit derart ändern, daß die für reines CdS und reines CdSe charakteristischen Maxima einzeln auftreten und in dem dazwischenliegenden Wellenlängenintervall die Lichtempfindlichkeit nach unseren Meßergebnissen nahezu konstant ist.

Nach unserer Annahme (die durch unsere früheren Untersuchungen bezüglich des mit Kadmiun und Chlor dotierten CdS unterstützt werden) sind die erhaltenen Versuchsergebnisse derart zu deuten, daß ein Teil des als Dotierung benützten $CdCl_2$ bei der (optimalen) Temperatur 580°C der Wärmebehandlung zerfällt, und des freiwerdende Kadmiun das für CdS charakteristische Maximum erhöht, während das Chlor eine größere Lichtempfindlichkeit zwischen 580—600 nm hervorruft. So läßt sich durch geeignete Wahl des Verhältnisses CdS/CdSe und der Menge der $CdCl_2$ -Dotierung erreichen, daß die Schichten von 500 nm bis 720 nm eine nahezu gleiche Lichtempfindlichkeit aufweisen.

Mit Rücksicht auf technische Erfordernisse bzw. Ansprüche der Praxis erscheint es als bedeutungsvoll, daß gleichzeitig mit der Beeinflussung der spektralen Empfindlichkeit sich auch der im Dunkeln gemessene Widerstand der Schichten ändern läßt. Der Widerstand der reinen CdS-Einkristalle, aber auch der durch Sintern hergestellten polykristallinen Schichten ist nämlich sehr hoch und für die Praxis bedeutungsvolle Photoströme sind nur mit sehr großen Feldstärken und starker Belichtung zu erreichen. Die beschriebenen Dreistoff-Schichten sind zur Übertragung verhältnismäßig großer Stromstärken geeignet, besitzen eine hohe Lichtempfindlichkeit und ihre Eigenschaften ändern sich auch mit der Zeit nicht.

* * *

Der Verfasser möchte Herrn Professor Á. BUDÓ, Direktor des Instituts, Herrn Dozenten L. GOMBAY und Herrn J. GYULAI für ihr förderndes Interesse seinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 21 (1957).
[2] Chanzewarow, R. J., S. M. Rywkin und I. N. Agejewa: J. techn. Phys. (russ.) 28, 480 (1958).
[3] Piwtoradni, N. I., und C. A. Fedorus: Photoelektr. u. opt. Erscheinungen in Halbleitern, Kiew S. 85 (1959).
[4] Witrichowski, N. I. und I. B. Missetzkaja: Festkörperphys. (russ.) 1, 397 (1959).

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕЧЕННЫХ СЛОЕВ
ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $CdS:CdSe$.

М. Зёллэи

Применили метод, разработанный для приготовления фотосопротивления из CdS (1) и удалось получить такие трёхкомпонентные поликристаллические пленки $CdS:CdSe$, максимум фоточувствительности которых можно менять по желанию в области от 500 до 700 нм. Если менять соотношение $CdS/CdSe$, тогда можно регулировать сопротивление слоев от 10^{10} до $10^2 \Omega$, что приводит к увеличению фоточувствительности. При высоких сопротивлениях ($10^8 \Omega$) относительное действие света ($i_H/i_D; i_H$ -фототок при освещении, i_D -темновой ток) при напряжении 10 V и освещении 10 люкс приблизительно 10^5-10^6 ; а фоточувствительность имеет значение $100 \mu A/lumen$, если величина сопротивления порядка $10^3 \Omega$.

PRESSURE DEPENDENCE OF SLOW SURFACE CONDUCTIVITY CHANGES IN GERMANIUM SUBJECTED TO ALCOHOL VAPOUR AMBIENTS

By

A. SÜLI

Institute of Experimental Physics, Attila József University Szeged

(Received May 10, 1969)

The pressure dependence of the time constant τ characterizing slow relaxations of surface conductivity in germanium has been studied in ethyl alcohol vapour ambients. An exponential expression was found for the dependence on pressure and temperature of the time constant.

Introduction

It was pointed out by several authors [1—4] that slow changes in surface conductivity of germanium due to abrupt changes in an external d.c. electric field applied perpendicularly to the samples, can be described by the following equation:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^a, \quad (1)$$

where $\Delta\sigma_0$ means the initial change in surface conductivity after switching on or off the electric field, and τ is a time constant characterizing the relaxation. It was found that the time constant τ is independent from the value and polarity of the electric field, whereas it varies with the ambient atmosphere and its pressure, as well as with the temperature of the sample. The value $a=0.6$ was obtained experimentally by KOC [1]. The temperature dependence of the time constant τ was found to satisfy the following relation [1], [4—7]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta E}{kT}, \quad (2)$$

where ΔE means the activation energy of the process governing the slow relaxation effects, and τ_0 is a quantity independent of temperature, which depends only on the pressure and the quality of the ambient.

Eqs. (1) and (2) are in good agreement with the experimental results obtained in water vapour and in alcohol vapour ambients.

The process of slow surface conductivity relaxation in germanium was interpreted by DORDA [8] assuming that the relaxation is governed by two mechanisms: diffusion, and tunnel effects involved in the charge transport between the surface of germanium and the oxide layer. DORDA obtained Eqs. (1) and (2) on a theoretical base. It is remarkable that he found a theoretical value of approximately 0.35 for the constant a of Eq. (1).

The dependence of τ_0 on the pressure of moist air at constant temperature was investigated by KOC [6] and the function $\ln \tau_0$ vs pressure was found to be linear

in the range of 0–200 mm Hg. This result can be written as follows:

$$\tau_0 = \tau_0(0) \exp bp, \quad (3)$$

where $\tau_0(0)$ is the value of τ_0 belonging to 0 mm Hg pressure, b is a constant and p means the pressure of the ambient.

Experimental

The apparatus, the contact arrangement, etching and heat treatment of the samples, as well as other conditions used were the same as in the measurements described in [4].

In all measurements p-type germanium samples of 30 Ω cm resistivity were used.

Pressure dependence of the time constant τ of slow surface conductivity relaxations was studied first. For this purpose the samples were placed in a vessel of constant temperature (24.5°C). The pressure of ethyl alcohol vapour varied between 2 and

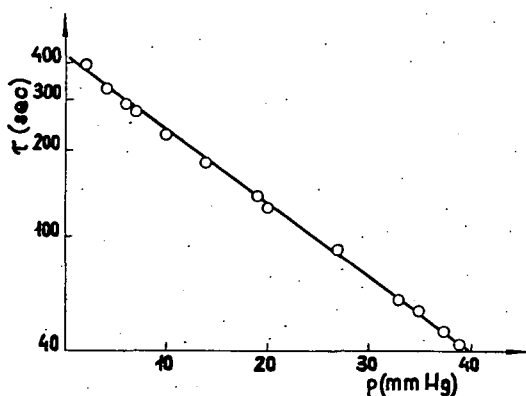


Fig. 1. Dependence of time constant τ of slow surface conductivity changes in germanium on pressure of ethyl alcohol vapour at 24.5°C temperature

30 mm Hg. Relaxation curves were recorded 2 hours after the adjustment of each alcohol pressure, because this time was found necessary for building up equilibrium between the surface and the alcohol vapour. The time constants were determined from Eq. (1). Fig. 1 shows the experimental values of τ vs pressure. It is to be seen that the points can be fitted with a straight line within the limits of error of measurements. It follows from the results that the pressure dependence can be described by the relation

$$\tau(p) = \tau_0(0) \exp(-b_1 p), \quad (4)$$

$T = 297.7^\circ \text{K}$,

where b_1 is a constant, which is found to be about $0.061 \text{ (mm Hg)}^{-1}$ from the slope of the straight line in Fig. 1.

The pressure dependence of the activation energy for slow surface conductivity changes in germanium was also investigated. For this purpose the relaxation curves were recorded at constant temperatures of 13, 18, 22, 29 and 36°C, at constant pressures ranging between 2 and 24 mm Hg. The activation energies were determined with the aid of Eq. (2) from the curves $\ln \tau$ vs $1/T$ measured at constant pressures. Fig. 2 shows the results obtained as a function of alcohol vapour pressure. The curve shows a linear decrease with a slope of $-0.043 \text{ eV (mm Hg)}^{-1}$ in the range of 0 to 14 mm Hg (dotted line); at higher pressures the measured values were higher than it would follow from linearity (solid line).

The dependence of τ_0 on pressure at 24,5°C was calculated from the results shown in Figs. 1 and 2, using Eq. (2). The results obtained are plotted in Fig. 3 in a logarithmical scale as a function of the pressure of alcohol vapour. It is to be seen that the curve is practically linear in the pressure range of 0 to 14 mm Hg; deviations from linearity occur at higher pressures.

From the curve of Fig. 3 it can be seen that the pressure dependence of τ_0 in the range of 0 to 14 mm Hg can be described by Eq. (3). The slope of this curve was found to be $b=1,62$ (mm Hg)⁻¹.

It is remarkable that at pressures above 38 mm Hg another type of slow surface conductivity relaxations was observed, which is totally different from that described by Eq. (1).

Discussion

In order to explain the pressure dependence of τ let us assume that

$$\Delta E(p) = \Delta E(0) - cp, \quad (5)$$

where $\Delta E(p)$ and $\Delta E(0)$ are the activation energies belonging to pressures p and 0 respectively, and c is a constant. From the results plotted in Fig. 2 it can be seen that the Eq. (5) holds for pressures $0 \cong p < 14$ mm Hg. Therefore the following calculations will be valid for this pressure range. Using Eqs. (2) and (3) we can write

$$\tau(p, T) = \tau_0(p) \exp \frac{\Delta E}{kT}. \quad (6)$$

Derivation of both sides of Eqs. (3), (5) and (6) with respect to p , gives

$$\begin{aligned} \frac{d\tau(p, T)}{dp} &= \\ &= \frac{d\tau_0(p)}{dp} \exp \left\{ \frac{\Delta E(p)}{kT} \right\} - \frac{c}{kT} \tau(p, T) \end{aligned} \quad (7)$$

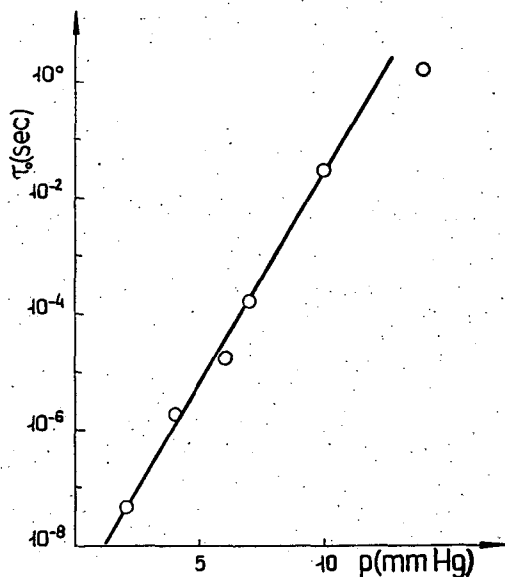


Fig. 2. Pressure dependence of activation energy for slow surface conductivity changes in germanium determined from the slopes of $\ln \tau$ vs $1/T$ curves measured at constant pressures

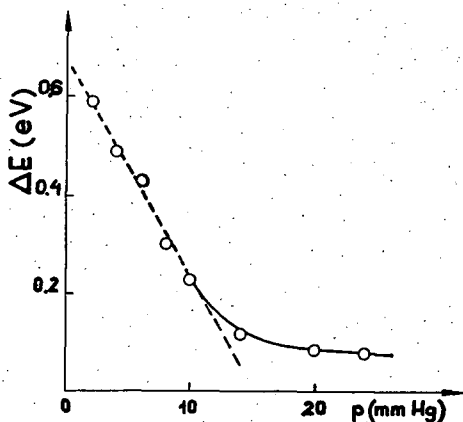


Fig. 3. The dependence of τ_0 on pressure in the range from 0 to 14 mm Hg, calculated from the data of Figs. 1 and 2 for 24,5 °C

and

$$\frac{d\tau_0(p)}{dp} = \tau_0(0)b \exp(bp) = b\tau_0(p). \quad (8)$$

Substitution of $\frac{d\tau_0(p)}{dp}$ from Eq. (8) into Eq. (7) leads to the following differential equation:

$$\frac{d\tau(p, T)}{\tau(p, T)} = \left(b - \frac{c}{kT} \right) dp. \quad (9)$$

Solving Eq. (9) and using the boundary condition $\tau(p, T) = \tau(0, T)$ (for $p = 0$) we obtain

$$\tau(p, T) = \tau(0, T) \exp \left\{ \left(b - \frac{c}{kT} \right) p \right\}. \quad (10)$$

In the pressure range of $0 \leq p < 14$ mm Hg for constant temperature on the base of Eqs. (10) and (4),

$$-b_1 = b - \frac{c}{kT} \quad (11)$$

can be written. Taking the values of the constants into consideration, the validity of Eq. (11) can be proved by our experimental results. As from the linear part of the curve plotted in Fig. 2 we obtain $c = -d\Delta E/dp = 0.043$ eV (mm Hg)⁻¹ and so $c/kT = -1.67$ (mm Hg)⁻¹. Taking into account the value $b = 1.62$ (mm Hg)⁻¹ found earlier on the basis of Fig. 3 we obtain $b - c/kT = 0.05$ (mm Hg)⁻¹, which is in satisfactory agreement with the value $-b_1 = -0.061$ (mm Hg)⁻¹ derived from the results plotted in Fig. 1.

It can be concluded from the above results that Eq. (4) is valid in the pressure range of $0 \leq p \leq 38$ mm Hg, whereas Eqs. (3) and (10) hold in the range of $0 \leq p < 14$ mm Hg. If the function $\Delta E = \Delta E(p)$ were linear in the whole pressure range, Eqs. (3) and (10) would be valid for higher pressures, too.

It is to be remarked that the limits of error of the activation energies measured at higher pressures are greater than those for lower pressures, because the temperature dependence of ΔE becomes less marked with increasing pressures. However, the temperature dependence of the activation energy can be undoubtedly demonstrated even at 24 mm Hg.

From the appearance of another type of slow surface conductivity relaxations it can be concluded that the theoretical description of the effects in question given by DORDA cannot be applied at higher pressures in alcohol vapours.

We assume that this latter circumstance and the errors of the measurements at all account for the fact that no remarkable deviations from Eq. (4) were found above 14 mm Hg, though such departure were to be waited from the non-linearity of the $\Delta E - p$ dependence in this pressure range.

* * *

The author is indebted to Prof. A. BUDÓ, the director of the Institute of Experimental Physics for his kind interest and to J. GYULAI for his valuable remarks.

References

- [1] Koc, S.: Czech. J. Phys. **B11**, 193 (1961).
- [2] Koc, S.: phys. stat. sol. **2**, 1304 (1962).
- [3] Koc, S.: Czech. J. Phys. **B11**, 297 (1961).
- [4] Koc, S., A. Süli: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 85 (1968).
- [5] Pilkuhn, M. H.: J. Appl. Phys. **34**, 3302 (1963).
- [6] Koc, S.: Appl. Phys. Letters **4**, 151 (1964).
- [7] Dorda, G., J. Vrba: Surf. Sci. **6**, 369 (1967).
- [8] Dorda, G.: Czech. J. Phys. **B15**, 581 (1965).

ЗАВИСИМОСТЬ МЕДЛЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ
НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ В АТМОСФЕРЕ
СПИРТОВОГО ПАРА

А. Шюли

Исследовалась τ постоянная времени, характерная для медленной релаксации проводимости на поверхности германия в атмосфере пара этилового спирта. Получилась экспоненциальная формулировка зависимости постоянной времени от давления и температуры.



THERMAL DECOMPOSITION OF ISO-BUTANE. I RATE-PRESSURE RELATIONS AND THE PRODUCTS OF THE REACTION

L. SERES, F. MÁRTA, Á. KISS

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

(Received May 22, 1969)

The pyrolysis of iso-butane has been investigated at temperatures between 480 and 560 °C and at initial pressures of 30—300 torr. Particular attention was paid to the nature of the secondary reactions. On the basis of our analytical results it has been concluded that a) at the later stages of the reaction the generation of iso-propyl radicals must occur in some other step beside the primary one, b) the only possible source of ethane is the formation from ethylene.

Introduction

A considerable amount of work has been done recently on the pyrolysis of iso-butane, but certain features of the reaction are still not quite clear and there is some contradiction among the experimental data given by various authors. The main features of the results reported so far concerning this reaction may be summarized as follows.

The reaction was found to be homogeneous and the main directions of the overall decomposition were described by the equations:

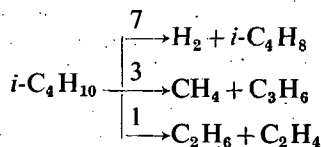


Step (a) is considered to be more important in the early stages of the reaction, however, an increase in either the temperature, the pressure or the conversion favours step (b) [1].

It has been established that the decomposition proceeds only through radical chains; hydrogen atoms and methyl radicals are postulated to be the chain carriers [2].

The kinetics of the reaction was found to be of first order [3], however, the rate constants decreased with increasing conversion [4], which was attributed to the inhibiting effect of the olefins formed in the reaction.

According to STEPUKHOVICH *et al.* [5], there are three main directions of the reaction



(the figures over the arrows indicate the relative importance of the steps). The

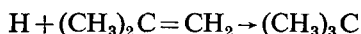
distribution of the products of the thermal decomposition of iso-butane changes with changing temperature at a given conversion. The decrease observed in the yield of hydrogen with increasing temperature is somewhat unexpected on the basis of the RICE mechanism; it can be interpreted, however, by the isomerisation of the tertiary-butyl radicals into iso-butyl ones [5].



A detailed analysis of the products at higher temperatures and at later stages of the decomposition shows a sharp increase and decrease in the yield of products with lower and higher molecular weight, respectively [6].

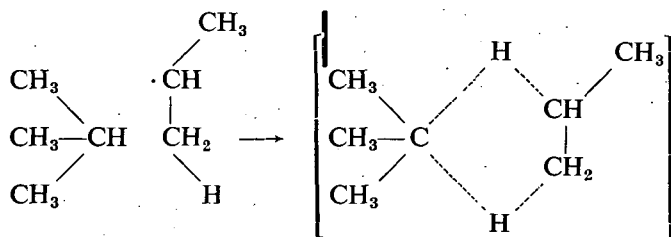
FUSY, MARTIN, DZIERZYNSKY and NICLAUSE [7] investigated the effect of change in the S/V ratio and the effect of modification of the surface with KCl or PbO. The increase in the S/V ratio and the coating of the Pyrex surface of the reaction vessel were both found to inhibit the reaction. The inhibiting effect was considered to be the consequence of a heterogeneous termination step of the chain carrier hydrogen atoms.

Studying the reaction, KONAR, PURNELL, and QUINN found that the changes in the distribution of the major products — also observed by STEPUKOVICH at the later stages of the reaction — occur also at the very early stages. As an interpretation of this phenomenon, they concluded that steps



also play an important role in the reaction.

Recent investigations by KONAR, PURNELL and QUINN [8], and by KONAR, MARSHALL and PURNELL [9] gave an excellent interpretation for the reaction at low conversion. The concentrations of the products formed only in non-chain steps were measured, and the rate determined on this basis proved to be identical with that of initiation. They concluded that the iso-propyl radical produced in the initial step forms an activated complex with an iso-butane molecule.



The decomposition of this complex leads to the following species

- $n\text{-C}_3\text{H}_7 + i\text{-C}_4\text{H}_{10}$
- $\text{C}_3\text{H}_8 + (\text{CH}_3)_3\text{C}$
- $i\text{-C}_3\text{H}_7 + i\text{-C}_4\text{H}_{10}$

The rate constants of the above steps were also determined.

The mechanism of the decomposition at the early stages of the reaction can be well interpreted on the basis of the results of PURNELL *et al.* However, in order to clear up the mechanism at the later stages it seemed worth while to carry out experiments to obtain additional data concerning the nature of the secondary reactions, the route of the formation of some minor products, the effect of surface and different additives on the distribution of products.

Experimental

The experiments were carried out in a conventional static system. Two supremax reaction vessels were used, both of 250 ml capacity; an unfilled one and one packed with an S/V ratio of $1,3 \text{ cm}^{-1}$ and 12 cm^{-1} , respectively. The reaction vessel was inserted in a metal block, the temperature of which was electrically controlled to within $\pm 0,2^\circ\text{C}$. The reproducibility of the absolute value of the temperature was within $\pm 1^\circ\text{C}$. Routine runs were carried out in a reaction vessel, conditioned by heating 200 torr of iso-butane at 600°C for 24 hours. After this pre-treatment there was no more decrease to be observed in the initial rate. Prior to conditioning, the vessels were washed with concentrated nitric acid followed by rinsing with distilled water. A Pyrex pressure gauge was used to follow pressure changes.

The iso-butane used was 99,5 per cent pure. It was further purified by bulb-to-bulb distillations until traces of other components were no longer detectable gas-chromatographically.

The analyses were carried out on a Carlo Erba Fractovap Model C gas-chromatograph supplied with thermistor sensing elements. Two columns were used; one for the analysis of ethane, ethylene, propane, propylene, iso-butane, iso-butene, and one for the separation of hydrogen and methane. Helium (2,6 l/hr) was used as carrier gas for the analysis of hydrocarbons on a 2,5 m long column filled with activated alumina (60–80 mesh), and argon (1,8 l/hr) for the analysis of hydrogen and methane on a 1,60 m column filled with molecular sieve 5A (40–80 mesh). Both columns were of 5 mm internal diameter.

In order to avoid the disturbing effect of the dead volume of the short tube connecting the reaction vessel to the sampling valve, a preliminary expansion of the reaction products into the evacuated sampling valve was performed 20 seconds before taking samples for analysis. Thus, the composition of the gas in the connecting tubing was almost the same as in the reaction vessel. Two samples of the same volume were taken in each case and were analyzed.

Results and Discussion

The pyrolysis of iso-butane was studied in the temperature range between 480 and 560°C and at pressures between 30 and 300 torr. In agreement with the data found in the literature, the increase in pressure proved to be suitable for following the decrease in the pressure of iso-butane at low conversions. However, at higher conversions this was no longer applicable. Therefore the pressure of iso-butane had to be measured by a gas-chromatograph.

The values obtained from pressure-change measurements were used only for

determining initial rates, which were utilized only for calculating the rate constants and the order of the reaction.

Owing to the self-inhibiting effect of the products, the first order rate constants diminish with time. For the calculation of the rate constants the introduction of other formulae has not proved to be successful either.

The value of the overall order with respect to the initial pressure of iso-butane varies between 0,8—1,5 as the temperature increase.

It seems obvious that the determination of the initial rates on the basis of pressure measurements at temperatures of about 550°C and above is somewhat in error owing to the inhibiting effect of olefins formed during the period of admission of the iso-butane into the reaction vessel. Accordingly, at $\Delta P=0$, the gas in the reaction vessel contains different quantities of inhibiting products and the rates of the reactions measured are those of differently influenced reactions even if the time period of admission is strictly the same. This effect is only partly compensated by the diminishing efficiency of the inhibitors with increasing temperature. Hence, the data obtained at lower temperatures are more reliable. These observations may even be generalized for all reactions in which inhibiting products are formed. In these cases the initial rate determined on the basis of pressure measurements is always in error.

In order to eliminate the error caused by the above phenomenon the concentrations of hydrogen and methane were measured at different times in the conversion range of 0—3 per cent. From the data so obtained, the initial rates of the formation of these products were determined and the sum of W_{O,H_2} and W_{O,CH_4} were taken as the initial rate of the disappearance of iso-butane. The rate determined this way is much less influenced by the mentioned effect.

The dependence of the rate on temperature has been determined in the range 520°C—560°C, and, on the basis of the results, the overall activation energy was found to be $65,2 \pm 2,6$ kcal/mole at an initial pressure of 200 torr of iso-butane.

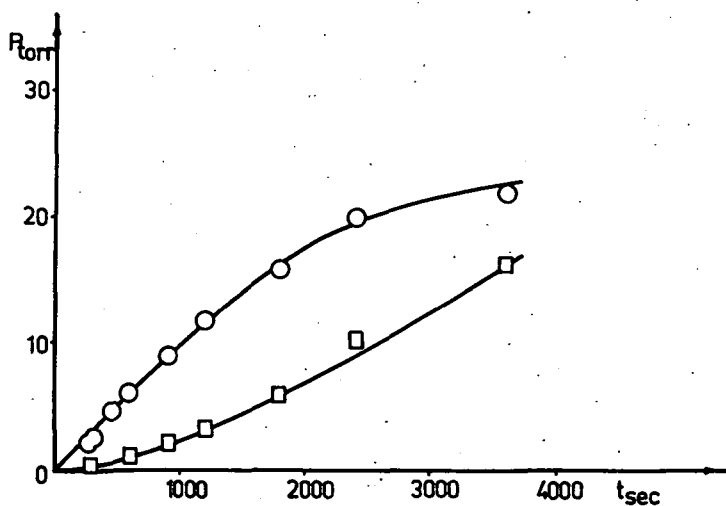


Fig. 1. Partial pressure of ethane (□) and ethylene (○) against time

The products of the reaction found by gas-chromatographic analysis carried out on samples taken at the later stages of the reaction are: hydrogen, methane, ethane, ethylene, propane, propylene, and iso-butene, in agreement with the data to be found in the literature. The partial pressures of all products were measured. In Fig. 1 and Fig. 2 the partial pressures of some products are plotted against time ($T = 560^{\circ}\text{C}$, $P_0 = 200$ torr).

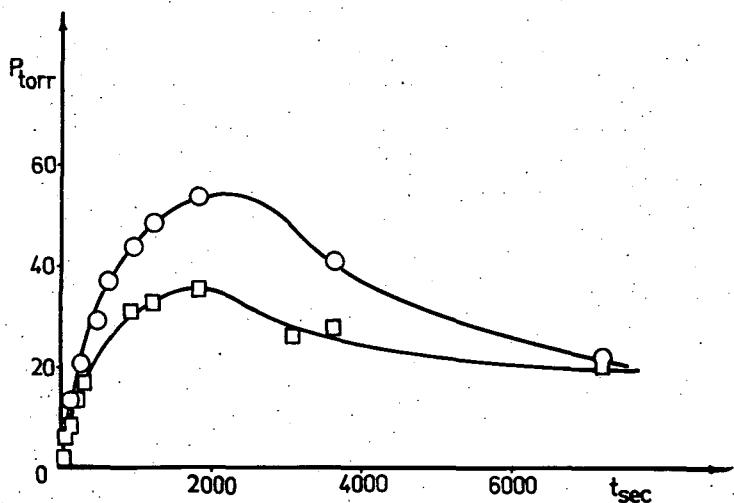


Fig. 2. Partial pressure of propylene (□) and iso-butene (○) against time

As can be seen from Fig. 1, an induction period is to be observed in the formation of ethane but not in the case of ethylene. The pressures of propylene and iso-butane change according to maximum curves (Fig. 2), in agreement with EGLOFF and THOMAS' measurements.

The mechanism postulated by STEPUKHOVICH *et al.* requires that the yield of ethane and ethylene should be the same and independent of the conversion. In our experiments, however, it was found that the yield of ethane in the early stages of the reaction is far below that of ethylene as can be seen in the subsequent Fig. 3. This is in good agreement with the results of FUSY *et al.* [7] and those of KONAR, PURNELL and QUINN [10]. From Fig. 3 it can also be seen that the yield of ethane sharply increases with increasing conversion. This fact clearly shows that the two products cannot be formed in the same step, and suggests that ethane is produced, in some way, from ethylene. Another source of ethane and ethylene may be the decomposition of propylene, which is known to produce them in considerable amounts.

A sharp increase in the production of propane with increasing conversion (Fig. 4) shows that, except at the very early stages of the reaction, another source of the iso-propyl radicals must be taken into consideration besides the initiation step.

If the production of propane takes place via another path than the initial step, the calculation of the chain-length on the basis of propane concentration at greater conversions is erroneous.

The yield of hydrogen decreases with increasing conversion. The hydrogen/methane ratio shows a sharp decrease as can be seen from the diagram in Fig. 5. This clearly shows that RICE's mechanism is not satisfactory for the interpretation of the reaction. To account for this experimental fact, STEPUKHOVICH [11], KONAR, PURNELL and QUINN [10] postulated the addition of hydrogen atoms to

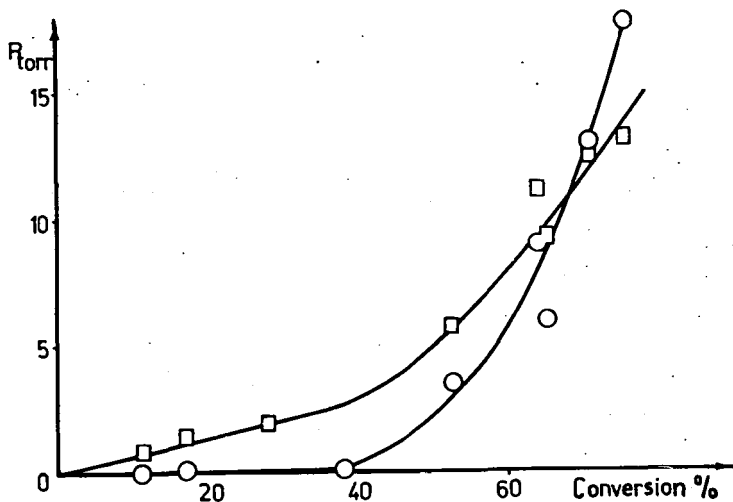


Fig. 3. Plot of the partial pressure of ethylene and ethane against conversion ($T = 520^\circ\text{C}$, $P_0 = 200$ torr)

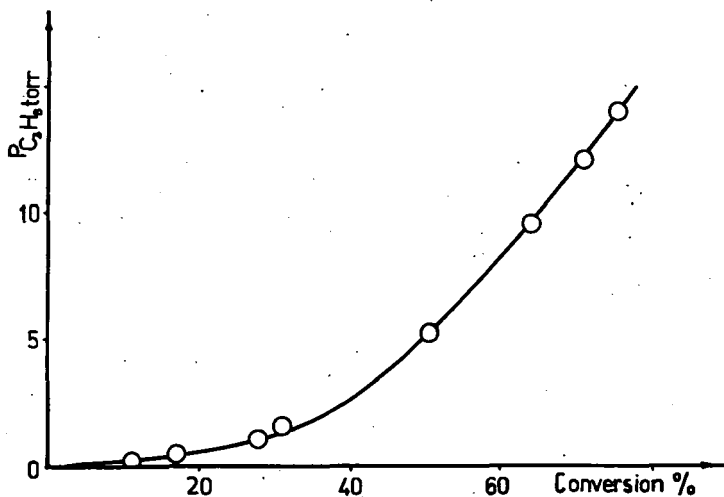


Fig. 4. Plot of the partial pressure of propane against conversion ($T = 520^\circ\text{C}$, $P_0 = 200$ torr)

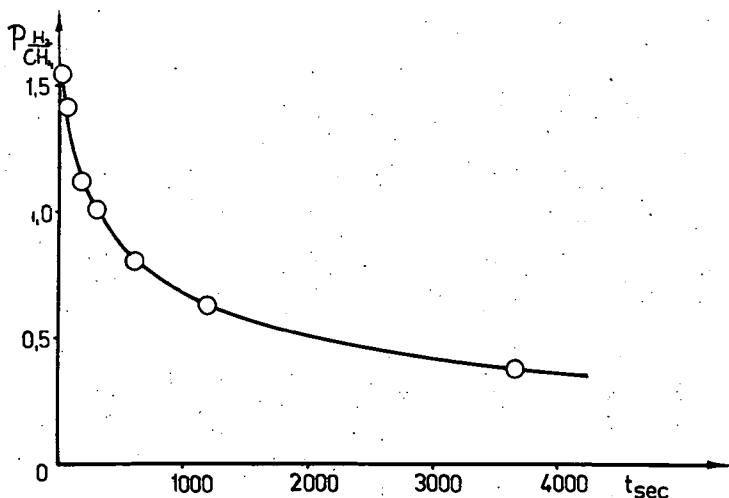


Fig. 5. P_{H_2}/P_{CH_4} ratio against conversion

isobutylene formed in the decomposition and the isomerization of the tertiary butyl radicals into iso-butyl ones.

In order to obtain a more precise picture of the route of the production of ethane and excess propane, it seems worth while and, in fact, necessary to carry out further investigations on the reaction in the presence of added unsaturated products of the reaction.

References

- [1] Hurd, D., L. U. Spence: J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3353 (1929).
- [2] Rice, F. O.: Amer. Chem. Soc. **53**, 1959 (1931).
- [3] Hepp, H. J., F. E. Frey: Ind. Eng. Chem. **45**, 410 (1953).
- [4] Dinces, A. J., A. V. Frost: Zh. Obs. Khim., **3**, 747 (1953).
- [5] Stepukhovich, A. D., R. V. Kosyreva, V. I. Petrosyan: Zh. Fiz. Khim. **35**, 1331 (1961).
- [6] Illés, V.: unpublished work.
- [7] Fusy, J., R. Martin, M. Dzierzynski, M. Niclause: Bull. Soc. chim. France, 3783 (1966).
- [8] Konar, R. S., J. H. Purnell, C. P. Quinn: J. Chem. Soc. (A), 1543 (1967).
- [9] Konar, R. S., R. M. Marshall, J. H. Purnell: Trans. Faraday Soc. **64**, 405 (1968).
- [10] Konar, R. S., J. H. Purnell, C. P. Quinn: Trans. Faraday Soc. **64**, 1319 (1968).
- [11] Stepukhovich, A. D.: Kinetika i Mekhanizm termicheskogo krekinga alkanov. Izd. Saratovskogo Universiteta (1965).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИЗО-БУТАНА. I

Л. Шереш, Ф. Марта, А. Кушиш

Изучалось термическое разложение изобутана в интервале температуры 480—560 °C и давления 30—300 мм. рт. ст. Особенное внимание уделено к изучению характера вторичных реакций. На основе наших аналитических данных было заключено; а) при глубоком разложении зарождение изо-пропильных радикалов должно происходить кроме иницирования по какому-то другому пути, б) единственным возможным источником этана является его возникновение из этилена.



THERMAL DECOMPOSITION OF ISO-BUTANE. II EFFECT OF SOME PRODUCTS AND OTHER PARAMETERS ON THE REACTION

L. SERES, F. MÁRTA, Á. KISS

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

(Received 22th May, 1969)

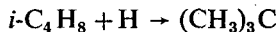
The effect of olefinic products formed in the decomposition has been studied in detail. It was found that propylene and ethylene inhibit the decomposition by capturing the chain carrier hydrogen atoms



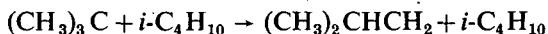
similarly as was observed in the case of iso-butene [3]. The alkyl radicals produced give rise to saturated products through hydrogen atom abstraction. Taking into consideration all the experimental results, a mechanism has been proposed which is able to interpret the formation of ethane and that of excess propane.

Introduction

The self-inhibiting effect of the products on the thermal decomposition of iso-butane [1] was first observed by DINCES and FROST. STEPUKHOVICH and his co-workers [2] pointed out that iso-butane and propylene exert an inhibiting influence on the reaction, and that the effect of the former is more pronounced. According to KONAR, PURNELL and QUINN [3], the strong inhibiting effect in the very early stages of the reaction is brought about by iso-butane. The explanation offered by the above authors implies the addition of hydrogen atom to iso-butene

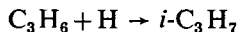


followed by the isomerization



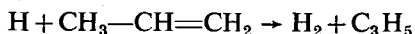
and thus gives a reasonable interpretation both of the inhibiting effect and the diminishing value of the P_{H_2}/P_{CH_4} ratio.

Since in the early stages of the reaction KONAR, PURNELL and QUINN did not observe any effect of the added small amounts of propylene in comparison to iso-butene, they did not take into consideration the addition of hydrogen atom to propylene



It has generally been observed that in the decomposition of organic compounds propylene is a well-known inhibitor of these processes. Since STEPUKHOVICH observed the inhibiting effect of propylene on this reaction, the question arises whether the

propylene exerts its inhibiting effect by the hydrogen atom abstraction alone



or by the hydrogen atom addition as well.

In order to have a better understanding of the nature of the inhibition taking place in this reaction, experiments were carried out in the presence of different amounts of added propylene and ethylene.

Experimental

The system and method applied were the same as previously described [4]. Iso-butane (200 torr) and ethylene or propylene (100 torr) were mixed and admitted into the reaction vessel at 520°C. Samples were taken and analyzed by a gas chromatograph. Propylene and ethylene were of commercial origin. They were purified as iso-butane [4].

Results and Discussion

Effect of Ethylene

It was found that added ethylene exerted only a slight inhibiting influence on the reaction. The product composition, however, was strongly altered. The effect of added ethylene on the distribution of products may be summarized as follows:

- (a) a great amount of added ethylene disappears (Fig. 1)
- (b) the amount of ethane sharply increases and no induction period can be observed (Fig. 2).

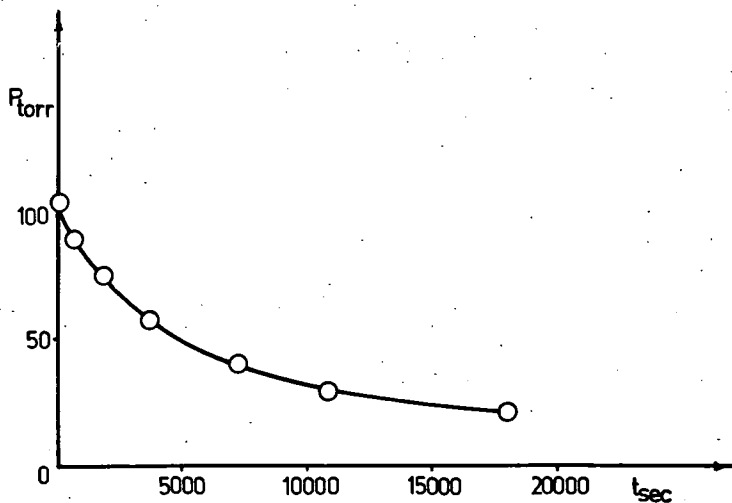


Fig. 1. Partial pressure of the ethylene against time in the ethylene-influenced decomposition of iso-butane ($T=520^\circ\text{C}$)

- (c) the pressure of ethane plotted against the conversion shows a linear increase (Fig. 3)
- (d) the yields of methane, propylene and propane also increase to some extent.

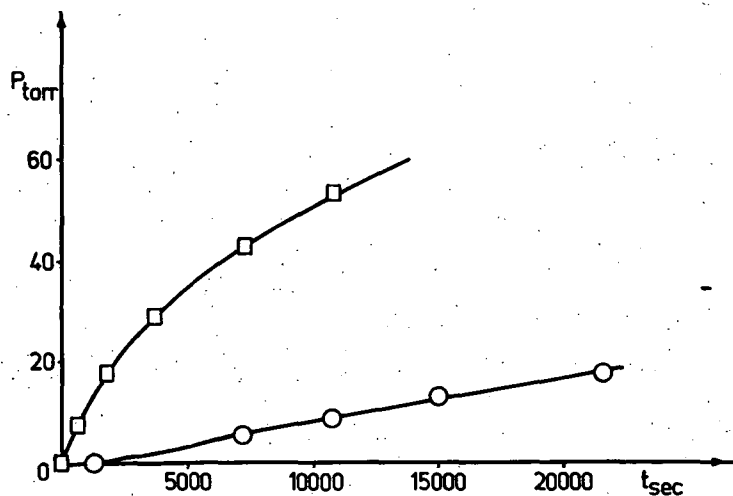


Fig. 2. Partial pressure of ethane against time in the ethylene-influenced (□), and in the non-influenced reaction (○).

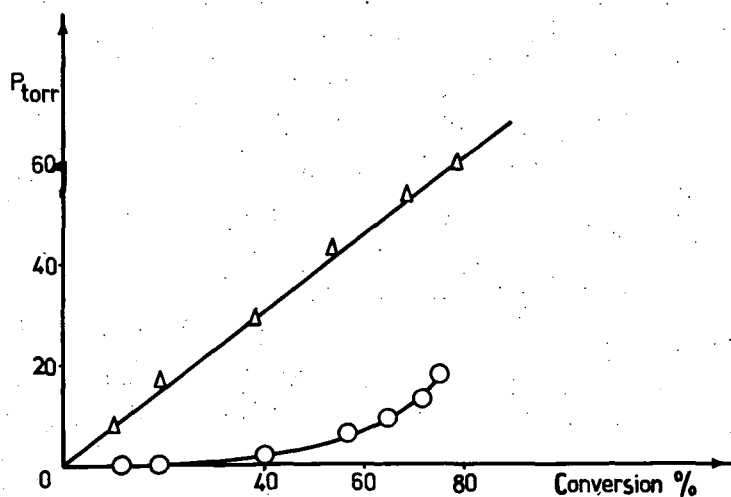


Fig. 3. Partial pressure of ethane against conversion in the uninhibited (○), and ethylene-inhibited (Δ) decomposition of iso-butane

Effect of propylene

There is a strong inhibiting effect to be observed in the presence of added propylene. The product distribution changes considerably in this case, too. The main changes in the pressure of the products are as follows:

- the partial pressure of propylene decreases (Fig. 4).
- the amounts of propane (Fig. 5), ethylene (Fig. 6) and ethane (Fig. 7) increase.

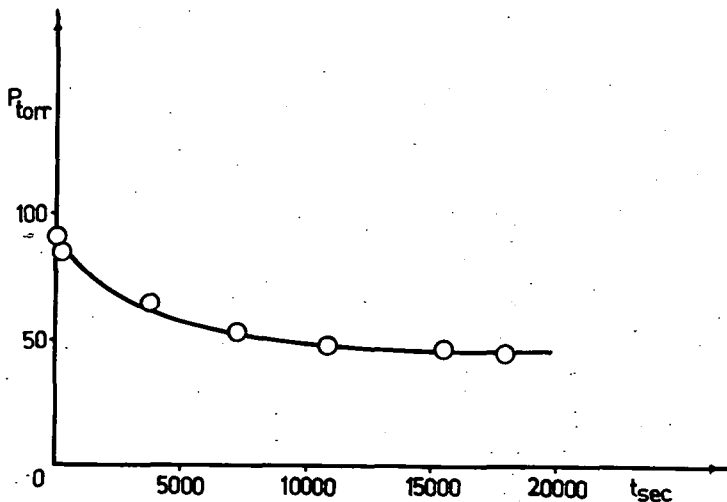


Fig. 4. Partial pressure of propylene against time in the propylene-influenced decomposition

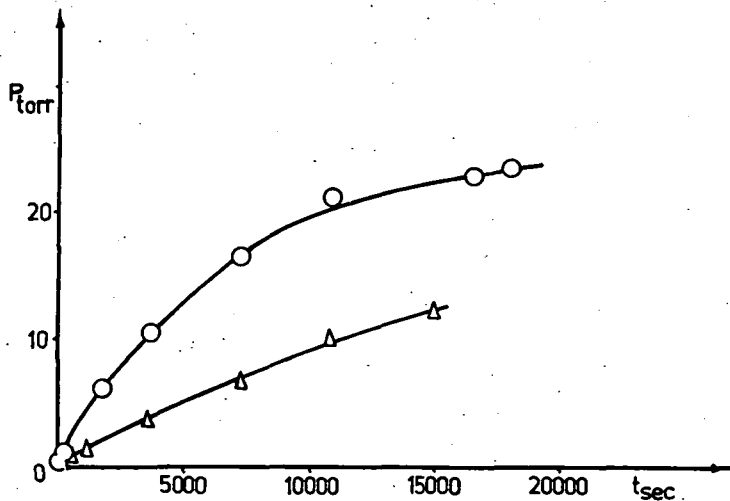


Fig. 5. Partial pressure of propane against time in the uninfluenced (Δ) and in the propylene-influenced (\circ) reaction

Effect of iso-butene

The effect of iso-butene was found to be the same as described by other authors [1, 2]. The sharp increase in the yield of propylene strongly supports the mechanism proposed by KONAR, PURNELL and QUINN. The formation of an excess amount of propylene takes place via the addition of hydrogen atom to iso-butene, followed by a tertiary-primary isomerization and by the decomposition of the iso-butyl radical produced.

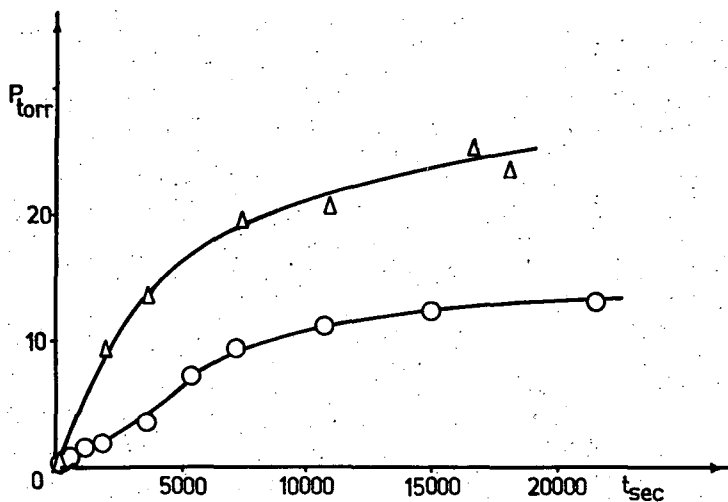


Fig. 6. Partial pressure of ethylene against time in the uninfluenced (○) and propylene-influenced (Δ) reaction

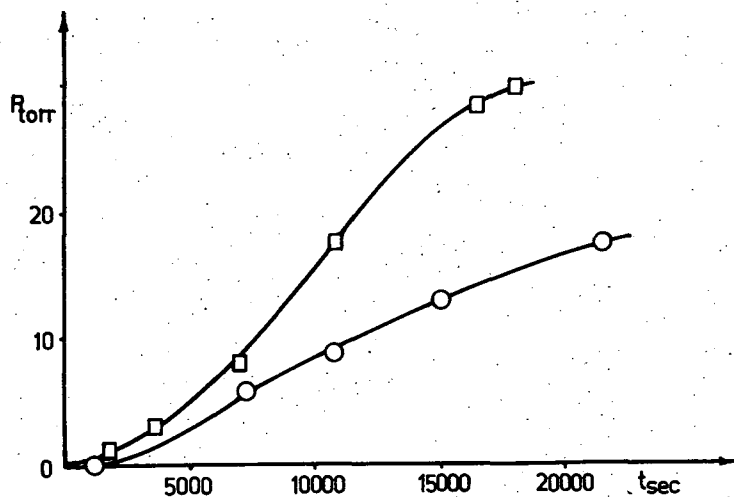


Fig. 7. Partial pressure of ethane against time in the uninfluenced (○) and propylene influenced (□) decomposition

The effect of change in surface/volume ratio

The increase in the S/V ratio brings about a decrease in the rate of the reaction, indicating that the initiation is less influenced by the surface of the reaction vessel than the termination. Similar effects were observed in the thermal decomposition of other paraffins, such as n-butane [5], the isomeric hexanes [6], and especially in that of ethane and propane [13], where hydrogen atoms are important chain carriers. The decrease in rate was found to diminish with increasing pressure, however, its value was still about 50 per cent of the rate in the unpacked vessel even at 300 torr (520°C) (Fig. 8)

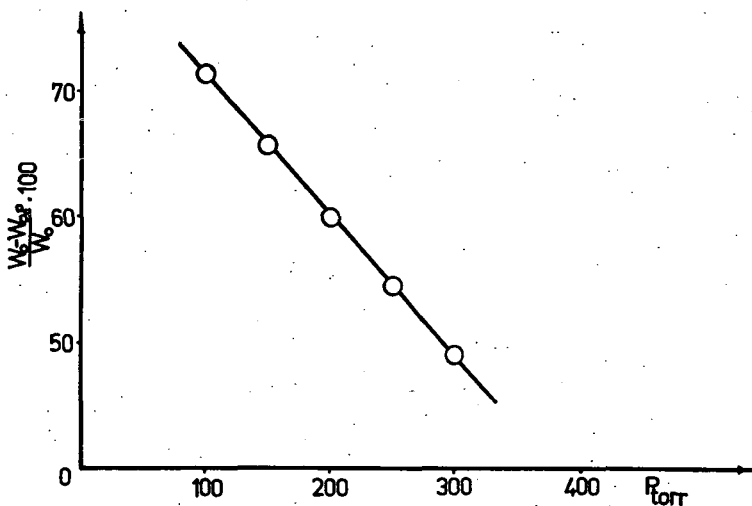
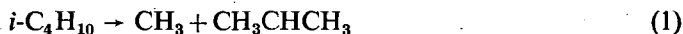


Fig. 8. Percentage reduction in the rate due to packing
 W_0 : initial rate in the unpacked vessel
 $W_{0,p}$: initial rate in the packed vessel

From the results shown in Fig. 8 it is to be concluded that all the kinetic parameters calculated for the decomposition of iso-butane on the basis of experiments carried out at low initial pressures and at relatively low temperatures are not free from the effect of the surface, even in the unpacked reaction vessels. On the other hand, the change in the surface/volume ratio has no effect on the product distribution within the limits of experimental errors.

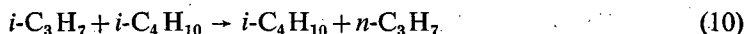
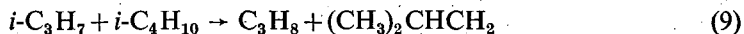
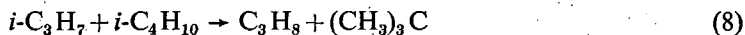
The mechanism of the reaction

Some important steps of the reaction can be understood on the basis of the RICE-mechanism:





The iso-propyl radicals can react with iso-butane, as was shown by KONAR, MARSHALL and PURNELL [7].

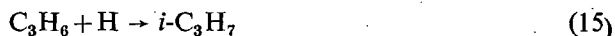
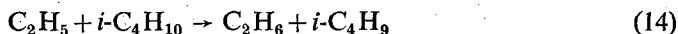
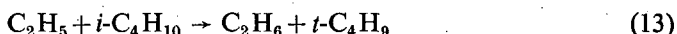


In order to interpret the strong inhibiting effect of isobutene, the addition and isomerization steps

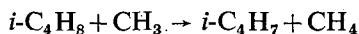
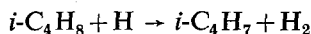


must be included [2, 3].

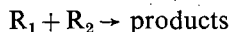
To interpret the effect of ethylene and propylene on the rate and the change in the distribution of products at greater conversions similar steps must be considered



The excess amount of propylene and methane produced in the ethylene-influenced decomposition can be interpreted in terms of the mechanism given by QUINN [14]. However, the existence of a hydrogen atom abstraction by the chain carriers from the olefins present cannot be excluded [15]. In the case of iso-butene, this reaction takes place according to the following steps:



As regards the termination, any of the radicals present in the system can take part in the step



where, $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n-, i\text{-C}_3\text{H}_7, i-, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_2\text{H}_3, \text{C}_4\text{H}_5, i-, t\text{-C}_4\text{H}_7$

The reaction of two $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ radicals



can be accepted as the most important termination step in the early stages of the uninfluenced reaction. The termination involving chain carriers seems most improbable even in the presence of a third body because of their relatively low concentrations.

A steady-state treatment of the sequence of steps (1)–(18) leads to the following expressions of the stationary radical concentrations

$$[H] = \frac{k_6 F_1}{[A]^{1/2}}$$

$$[CH_3] = \frac{1}{k_4} \left[k_1 + k_1 \frac{k_9 + k_{10}}{k_8 + k_9 + k_{10}} + \frac{k_6 F_1 F_2}{[A]^{1/2}} + k_{17} \left(\frac{2k_1}{k_{18}} [A] \right)^{1/2} \right]$$

$$[C_2H_5] = \frac{k_6 k_{12} F_1 [E]}{(k_{13} + k_{14}) [A]^{3/2}}$$

$$[i-C_3H_7] = \frac{1}{k_8 + k_9 + k_{10}} \left[k_1 + \frac{k_6 k_{15} F_1 [P]}{[A]^{3/2}} \right]$$

$$[n-C_3H_7] = \frac{k_{10}}{k_{11}(k_8 + k_9 + k_{10})} \left[k_1 + \frac{k_6 k_{15} F_1 [P]}{[A]^{3/2}} \right] [A]$$

$$[(CH_3)_3C] = \left(\frac{2k_1}{k_{18}} \right)^{1/2} [A]^{1/2};$$

$$[(CH_3)_2CHCH_2] = \frac{[A]}{k_7} \left\{ \frac{k_4 + k_5}{k_4} \left[k_1 + \frac{k_1(k_9 + k_{10})}{k_8 + k_9 + k_{10}} + \frac{k_6 F_1 F_2}{[A]^{1/2}} + k_{17} \left(\frac{2k_1}{k_{18}} [A] \right)^{1/2} \right] - k_1 - \frac{k_{10}}{k_8 + k_9 + k_{10}} \left(k_1 + \frac{k_6 k_{15} F_1 [P]}{[A]^{3/2}} \right) \right\}$$

In these equations, $[A]$, $[B]$, $[E]$, $[P]$ represent the concentrations of *i*-butane, *i*-butene, ethylene and propylene, respectively, and

$$F_1 = \left(\frac{2k_1}{k_{18}} \right)^{1/2} \frac{[A]}{(k_2 + k_3)[A] + k_{12}[E] + k_{15}[P] + k_{16}[B]}$$

$$F_2 = \frac{k_{12} k_{14}}{k_{13} + k_{14}} \frac{[E]}{[A]} + (k_9 + k_{10}) \left[\frac{k_{15}}{k_8 + k_9 + k_{10}} \frac{[P]}{[A]} \right] + k_3$$

The expressions for the constants k_1 – k_{18} were taken from the literature [7, 8, 9, 10, 11], and on the basis of these data their actual values were calculated for 520°C. The overall rate of the reaction deduced from the mechanism is described by the equation

$$-\frac{d[i-C_4H_{10}]}{dt} = K_1[A] + K_2[A]^{3/2} + K_3[A]^{1/2} \cdot F_1 + K_4[A]^{1/2} + K_5[A]^{-1/2}$$

Numerical calculations showed that for a reaction at a temperature of 520°C, and at an initial pressure of 200 torr the last two members of the right hand side are negligible and thus they were omitted. Accordingly, the former equation is reduced to

$$W \cong K_1 A + K_2 A^{3/2} + K_3 A^{1/2} F_1 \quad (I)$$

$D \qquad F \qquad G$

which is able to interpret the most important features of the reaction.

The overall order of the reaction depends upon the relative importance of the three terms of equation (I). For example at $T = 520^\circ\text{C}$, $P_0 = 200$ torr and 0 per cent conversion $D:F:G \cong 1:2:11$ and at 15 per cent conversion, $D:F:G = 1:2:6$. The kinetic behaviour of the reaction, especially as regards its order, is primarily determined by the term G . The numerical value of G decreases as the value of F_1 sharply diminishes with increasing conversion. This leads to an increase in the overall order of the reaction which is also indicated by the diminishing value of the first order rate constants with increasing conversion.

On the basis of equation (I), we consider that the observed increase in the overall order of the reaction with increasing temperature [4] reflects the fact that the initial rates determined on the basis of pressure-changes are rather misleading. The reason for this is that these processes are differently influenced by the products formed during the time of admission. This is a consequence of the fact that at higher temperatures neither the pressure measurements nor the analytical determinations can be carried out at the same conversion in the early stages of the reaction as they can be done at lower temperatures. On the other hand, the increase in the order with increasing S/V ratio can also be interpreted on the basis of a possible change in the term F_1 , which includes the concentrations of all those additives that bring about inhibition in specific terms of its denominator. From this it follows that, in agreement with the experimental evidence, the terminations taking place partly on the wall give rise to an increase in the denominator of F_1 , resulting in a decrease in the velocity of the reaction and in an increase in the order of the reaction.

Additives that can also take part in the initiation, may influence the order of the reaction by increasing the relative importance of the term D in equation (I).

The rate expressions for the change in the concentration of ethylene, propylene and i-butylene

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k_{11}[n\text{-C}_3\text{H}_7] - k_{12}[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_4]$$

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]}{dt} = k_7[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2] - k_{15}[\text{H}][\text{C}_3\text{H}_6]$$

$$\frac{d[i\text{-C}_4\text{H}_8]}{dt} = k_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}] - k_{16}[\text{H}][i\text{-C}_4\text{H}_8]$$

depend on the relative importance of the two terms in the corresponding equation.

The values of the second terms in the right hand side increase with increasing conversion; the amount of olefins in the products of the uninfluenced reaction should change according to maximum curves. The second term is greater from the onset

of the reaction in the presence of added olefins, whose concentrations diminish with increasing conversion.

An increase in the rate of formation of ethane and propane occurs

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = (k_{13} + k_{14})[C_2H_5][A] = \frac{k_6 k_{12} F_1 [E]}{[A]}$$

$$\frac{d[C_3H_8]}{dt} = [k_8 + k_9][i-C_3H_7][A] = \frac{k_8 + k_9}{k_8 + k_9 + k_{10}} \left[k_1 [A] + \frac{k_6 k_{15} F_1 [P]}{[A]} \right]$$

when the concentrations of olefins become higher with increasing conversion in the uninfluenced reaction. The rate of production of ethane in the presence of added ethylene is a definite value, while in the uninfluenced decomposition it shows an induction period.

In conclusion, the mechanism consisting of steps (1)—(18) gives a good interpretation of (a) the decomposition of iso-butane, (b) of the influence exerted by olefinic products and (c) of the increased production of some minor products in the later stages of the reaction.

References

- [1] *Dinces, A. J., A. V. Frost*: Zh. Obs. Khim. **3**, 747 (1933).
- [2] *Stepukhovich, A. D.*: Kinetika i mekhanizm termicheskogo krekninga alkanov. Izd. Saratovskogo Universiteta (1965).
- [3] *Konar, R. S., J. H. Purnell, C. P. Quinn*: J. Chem. Soc. (A), 1543 (1967).
- [4] *Seres, L., F. Márta, A. Kiss*: in press.
- [5] *Sagert, N. H., K. J. Laidler*: Can. J. Chem., **41**, 838 (1963).
- [6] *Chrysochoos, J., A. Bryce*: Can. J. Chem., **43**, 2457 (1965).
- [7] *Konar, R. S., R. M. Marshall, J. H. Purnell*: Trans. Faraday Soc. **64**, 504 (1968).
- [8] *Trotman-Dickenson, A. F.*: Progress in Reaction Kinetics Vol. 2. Pergamon Press, 1964.
- [9] *Yang, K.*: J. Amer. Chem. Soc., **84**, 719 (1962).
- [10] *Dalgleish, D. G., J. H. Knox*: Chem. Comm. **24**, 917 (1966).
- [11] *Konar, R. S., J. H. Purnell, C. P. Quinn*: Trans. Faraday Soc. **64**, 1319 (1968).
- [12] *Quinn, C. P.*: Proc. Roy. Soc. A **275**, 190 (1963).
- [13] *Laidler, K. J., N. M. Sagert, B. W. Wojciechowsky*: Proc. Roy. Soc. A **270**, 242 (1962).
- [14] *Quinn, C. P.*: Trans. Faraday Soc. **59**, 2543 (1963).
- [15] *Cvetanovic, R. J., R. S. Irwin*: J. Chem. Phys. **46**, 1694 (1967).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИЗО-БУТАНА. II

Л. Шереш, Ф. Марта, А. Киши

Подробно изучалось влияние продуктов разложения. Нашли, что пропилен и этилен замедляют реакцию схватывая водородные атомы — носители цепей



таким же образом как наблюдалось в случае изо-бутилена. Срывая водородные атомы возникающие алкильные радикалы приведут к предельным продуктам. Учитывая все экспериментальные данные предлагается механизм при помощи которого формирование этана и избытка пропана можно объяснить.

ELECTROCHEMICAL STUDIES ON THE INHIBITION OF THE CORROSION OF IRON AND STEEL IN METAL-HYDROGEN SULPHIDE-WATER TERNARY SYSTEMS. III

Possibilities of Passivation in the Presence of Dicyclohexilamine Corrosion Inhibitor

A. RAUSCHER, L. HACKL, J. HORVÁTH and F. MÁRTA

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

(Received April 25, 1969)

On the basis of experimental results it can be concluded that dicyclohexilamine and its salts are effective corrosion inhibitors of iron in aqueous solutions containing H_2S due to the synergetic effect of H_2S and $DCHA^+$ cations. Results obtained by steady-state and intermittent galvanostatic polarization and also by potentiostatic polarization suggest that the application of $DCHA$ provides a possible means of supporting cathodic and anodic protection of iron and steel in aqueous hydrogen sulphide environments.

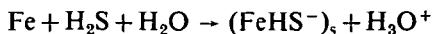
Introduction

In a previous paper it has been demonstrated that in acidic solutions containing hydrogen sulphide the overvoltage of both the anodic dissolution of iron and that of the hydrogen evolution is very low, in accordance with the high corrosion rate of iron [1]. On addition of dicyclohexilamine, however, the overvoltage of both the anodic and cathodic reaction is highly increased, resulting in a marked decrease in corrosion rate. It has been established that the inhibiting effect of $DCHA$ is promoted by the presence of H_2S and its dissociation products. According to HACKERMAN [2] the synergism of the effect of anions and organic cations can be attributed to the stabilization of the adsorbed or chemisorbed anion layer by organic cations. Considering that H_2S promotes the inhibiting effect of $DCHA$ it is reasonable to assume that in the presence of H_2S an ionic or dipole compound is formed on the iron surface — which has been described by JOFA *et al.* [3] as a surface catalyst — oriented with its negative end towards the solution. Then the negatively charged surface may promote the adsorption of $DCHA^+$ cations, which in turn, stabilize the $(FeHS^-)_s$ surface compound. In this paper the polarization behaviour of iron and the mechanism of inhibition in nearly neutral solutions is discussed.

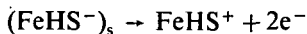
Results and discussion

Electrode potential/current density curves obtained by steady-state galvanostatic polarization under different experimental conditions are shown in Fig. 1. On the basis of curves 2, 2' and 3, 3' it can be established that, in a similar manner as observed at low pH values, the addition of $DCHA$ to the experimental solution saturated with H_2S causes a marked decrease in the value of corrosion current density due to the increase in the overvoltage of the anodic and cathodic reaction. The cathodic polarization curve and the initial section of the anodic curve can be explained by the same mechanism as given for acidic solutions [1]. The low corrosion current density in the presence of H_2S and $DCHA$ (i_{corr_3}) may be attributed to the

adsorption of DCHA^+ cations on the $(\text{FeHS}^-)_s$ surface catalyst formed according to the following reaction [3]:



The adsorption of DCHA^+ cations promotes the stabilization of this layer and prevents its oxidation:



followed by the formation of FeS .

Passivation phenomena, however, observed at higher current densities and at electrode potentials more noble than $-0,1$ V (NHS) suggest that under these conditions the mechanism of inhibition is different from that described above. As shown on curve 3 (Fig. 1.) above $80\text{--}100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ current density and above $-0,1$ V (NHS)

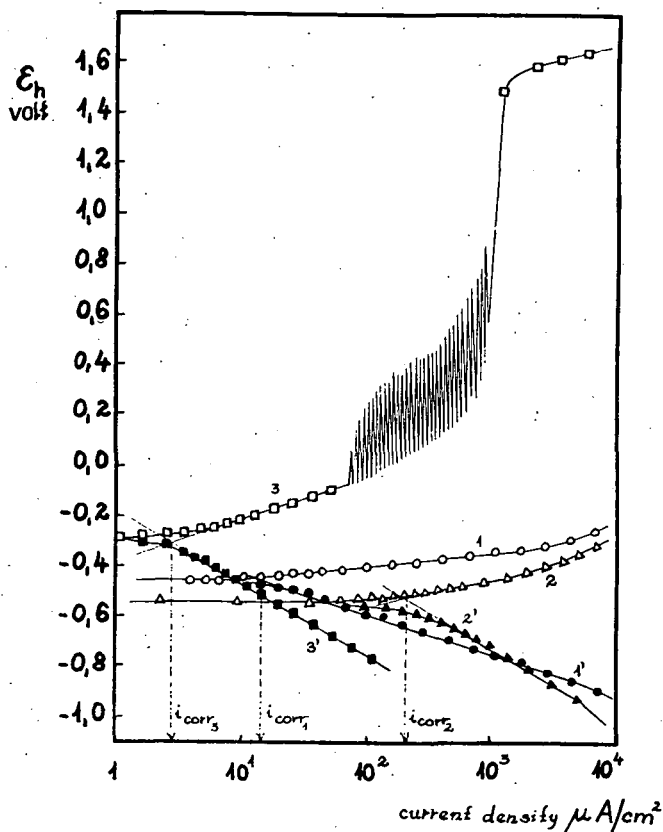


Fig. 1. Electrode potential-current density curves obtained by steady-state galvanostatic polarization with iron electrode immersed into 10^{-6} N H_2SO_4 containing 5% Na_2SO_3 , H_2S and DCHA .

- 1, 1' $\circ \bullet$ — 10^{-6} N H_2SO_4 + 5% Na_2SO_3
- 2, 2' $\triangle \blacktriangle$ — 10^{-6} N H_2SO_4 + 5% Na_2SO_3 + H_2S
- 3, 3' $\square \blacksquare$ — 10^{-6} N H_2SO_4 + 5% Na_2SO_3 + H_2S + DCHA (0,01 M/1)

the electrode potential starts to fluctuate and then rises rapidly to values far nobler than 1,0 V (NHS), corresponding to the transpassive region of iron. On the basis of the potential/pH equilibrium diagram of the Fe-S-H₂O ternary system [4, 5] especially considering the stability domain of FeS and FeS₂ it is reasonable to assume that at electrode potentials more noble than -0,1 V (NHS) the (FeHS⁻)_s species or any other iron-sulphur dipole cannot be stable. Although we have no thermodynamic data for the hypothetical (FeHS⁻)_s surface catalyst we may assume that the domain of its thermodynamic stability does not extend to much more noble potential values than those corresponding to the oxidation of FeS and FeS₂ [4, 5]. Comparing the potential/pH equilibrium diagram of the Fe-S-H₂O ternary system shown in Fig. 2 with the anodic curve 3 in Fig. 1 it is seen that fluctuations on the galvanostatic polarization curve start above electrode potentials corresponding nearly to the FeS₂/Fe₂O₃ equilibrium. On the basis of this correlation it can be assumed that above this potential region sulphides of iron are oxidized — at least in the vicinity of the metal surface — and thus the mechanism suggested previously for the synergetic effect ceases to be valid. Passivation observed above this potential region cannot be explained simply by the formation of a passive oxide or a chemisorbed oxygen film. Anodic polarization measurements carried out with iron electrode in aqueous solutions saturated with H₂S suggest that any oxide formed by the oxidation of iron sulphides cannot provide passivation by itself. Thus for the explanation of the passive behaviour represented by curve 3 in Fig. 1 the participation of DCHA in the passive film should be assumed. Since the adsorption of DCHA⁺ cations on a positively charged metal surface cannot take place, we have to assume that in this case the free amine forms a chemisorption bond with the surface atoms of the metal by the unshared electrons of its nitrogen atom, at least at defect points of the passive film. This seems to be a possible explanation, since in nearly neutral solutions amines can be present as onium cations and as free amine as well:

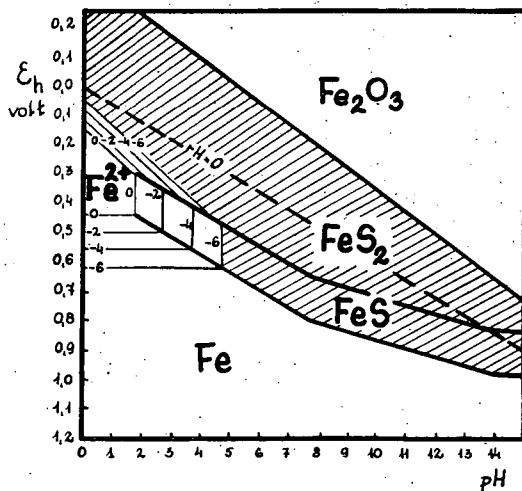
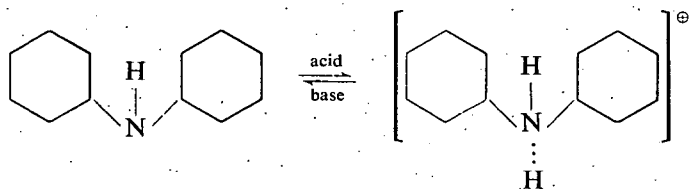


Fig. 2. Potential/pH equilibrium diagram of the Fe-S-H₂O ternary system

be present as onium cations and as free amine as well:



The passivation of iron in the presence of H_2S and DCHA can also be observed by intermittent galvanostatic polarization. If an iron electrode is polarized anodically applying at least 1 mA/cm^2 or higher current density, its electrode potential shifts immediately after switching on the polarizing current to high noble potentials as seen in Fig. 3. It means that above a critical current density iron can be passivated even in aqueous hydrogen sulphide media if the formation of a passive film is supported by an appropriate corrosion inhibitor.

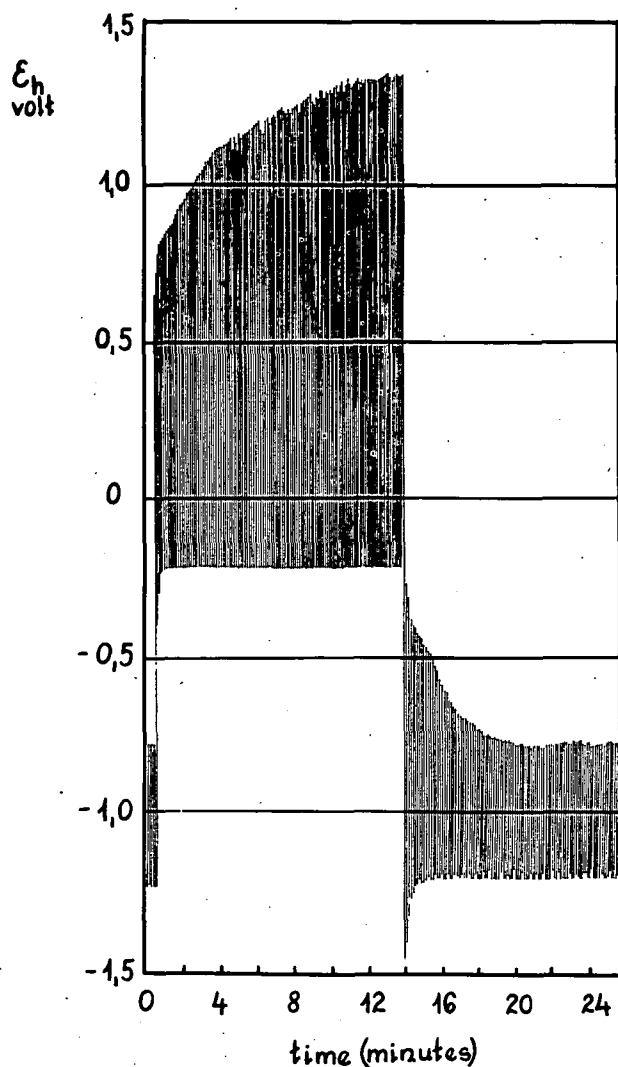
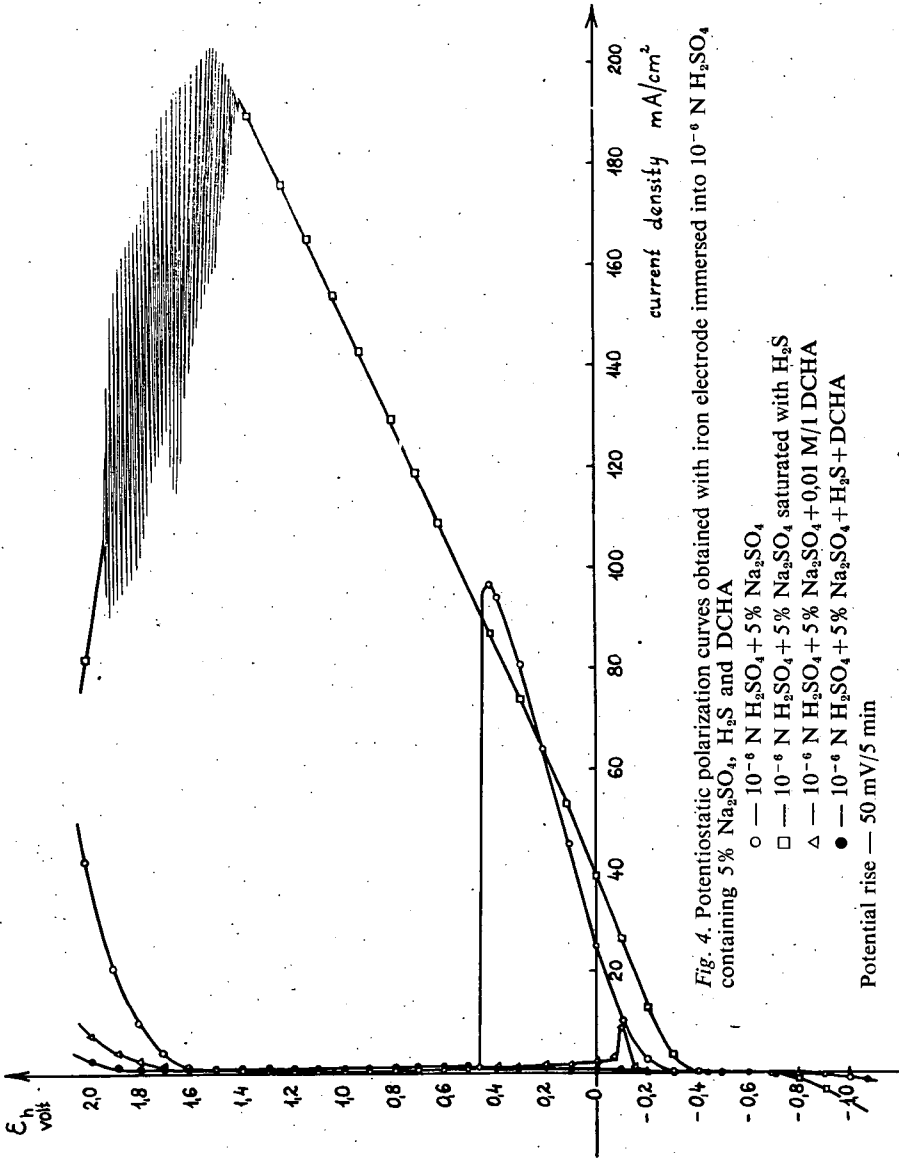


Fig. 3. Electrode potential-time diagram obtained by intermittent galvanostatic polarization with iron electrode immersed into $10^{-6}N$ H_2SO_4 saturated with H_2S and containing 5% Na_2SO_4 and 0,01 M/l DCHA. The upper and lower line series have been obtained by anodic and cathodic polarization respectively

Fig. 3 suggests that anodic protection of iron and steel is not impossible in the presence of hydrogen sulphide if the breakdown of the passive film is prevented. The passive film, however, should be maintained by constant polarizing current, since if polarization by externally applied current is interrupted, the electrode potential shifts immediately to the value of the corrosion potential without any potential arrest corresponding to the Flade potential.

The value of the anodic current density in the passive region in the presence and absence of H_2S and DCHA is shown in Fig. 4. On the basis of the potentiostatic polarization curves of Fig. 4 it can be established that in the presence of DCHA inhibitor the anodic section representing the active dissolution of iron is considerably depressed especially in the presence of H_2S . On the other hand, the cathodic section of the curves proves that DCHA increases



the overvoltage of hydrogen evolution and thus provides a possible means of supporting cathodic protection, too. For the sake of better comparison of the current densities representing the passive sections, curves of Fig. 4 are plotted semilogarithmically in Fig. 5. It is seen that although the active section is almost entirely depressed by the addition of DCHA to the solution containing H_2S , the current density representing the passive state is higher than that observed in H_2S -free solution. Even this relatively higher current density is, however, low enough to prevent considerable metal dissolution. The authors suggest that in the passive

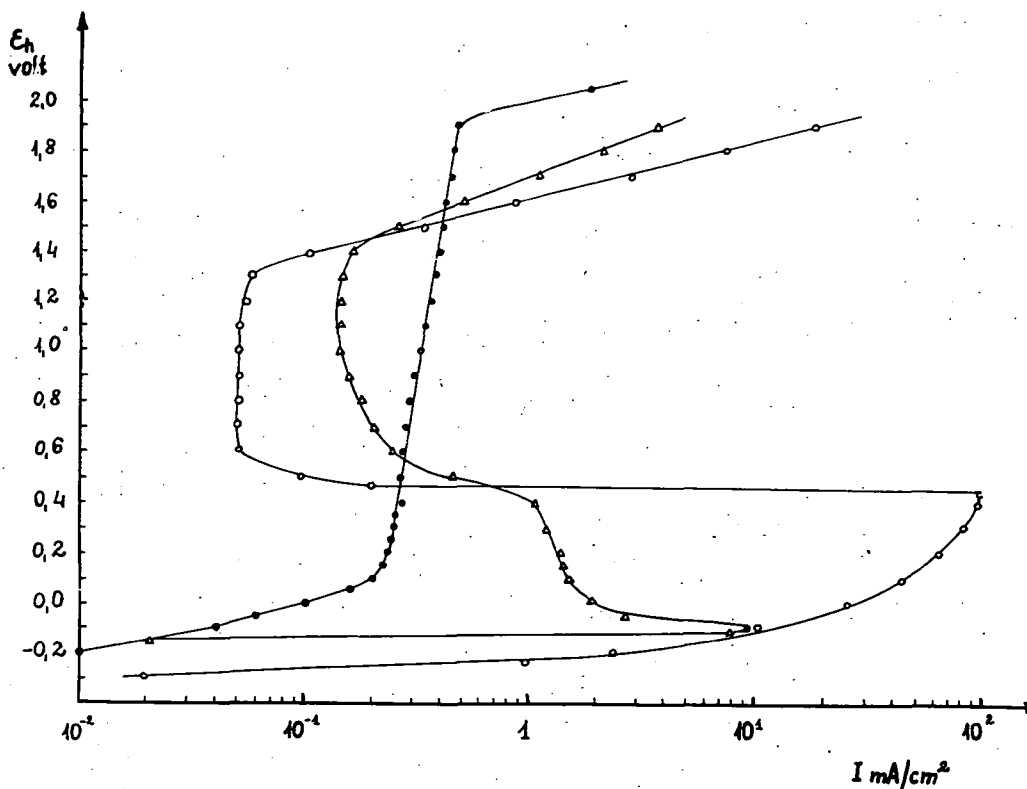


Fig. 5. Electrode potential vs log i curves obtained by potentiostatic polarization. Experimental conditions are same as given under Fig. 4

section DCHA participates in building up the passive film by the chemisorption of the free amine form. Further experimental evidence and detailed discussion of the problem will be given in subsequent papers. Double-layer capacity measurements are also in progress with DCHA and other organic amines in the presence and absence of H_2S .

References

- [1] Rauscher, A., L. Hackl, J. Horváth, F. Márta: Acta Phys. et Chem. Szeged, **15**, (1969).
- [2] Hackerman, N., E. S. Shavely, J. S. Payne: J. Electrochem. Soc. **113**, 679 (1966).
- [3] Jofa, Z. A., V. V. Batrakov; Cho-Ngok-Ba: Electrochim Acta, **9**, 1945 (1964).
- [4] Horváth, J., L. Hackl: Corros. Sci. **5**, 525 (1965).
- [5] Horváth, J., L. Hackl, A. Rauscher: Proceedings of European Symposium on Corrosion Inhibitors, Annali Univ. Ferrara, Nuova Serie, **V**, 477 (1966).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИЦИИ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА
И СТАЛИ В ТЕРНИРНЫХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛА-СЕРЫ-ВОДЫ. III

Возможности пассивации в присутствии дициклогексиламина, как ингибитора коррозии

А. Раушер, Л. Хакл, И. Хорват, и Ф. Марта

На основе экспериментальных данных можно установить, что дициклогексиламин и его соли в результате совместного действия сероводорода и катиона, дициклогексиламина оказались эффективными ингибиторами коррозии железа в водных растворах, содержащих сероводород. Экспериментальные данные, полученные при помощи стационарной прерывной гальваностатичной и также потенциостатической поляризации показывают, что дициклогексиламин в растворах, содержащих сероводород, является способным к поддержке катодной и анодной защиты железа и стали.

ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ. VIII

Каталитические превращения 4-замещенных 1,3-диоксанов Циклические формали

И. АПЬОК, М. БАРТОК, Р. А. КАРАХАНОВ² и К. КОВАЧ

Кафедра органической химии Университета им. Аттилы Йожефа, г. Сегед

(Поступило в редакцию 2-го мая, 1969 г.)

Изучены каталитические превращения некоторых 1,3-диоксанов (циклические формали) с помощью микрореакторной техники в импульсном режиме. Установлено, что при превращении 4-замещенных 1,3-диоксанов на Pt/T в токе водорода происходит расщепление кольца и изомеризация в сложные эфиры. Изученные диоксаны по своей реакционной способности на катализаторе Pt/T могут быть расположены в следующий ряд:

1,3-диоксан < 4-метил- < 4-бутил- < 4-пропил-5-этил- < 4,4-диметил- < 4-фенил- < 4,4,6-триметил-диоксан-1,3. Увеличение молекулярного веса и чисел заместителей приводит к увеличению степени превращения диоксанов в сложные эфиры и в карбонильные соединения.

Превращение некоторых 1,3-диоксанов было изучено нами на металлических катализаторах с помощью микрореакторной техники в импульсном режиме [1—4]. На основании экспериментальных результатов было определено влияние характера и чисел алкильных заместителей на степень и направления превращения 1,3-диоксанов в зависимости от температуры.

В случае циклических формалей и ацеталей превращение диоксанового кольца приводит к образованию сложных эфиров на катализаторе Pt/T³ в присутствии водорода, причем выход сложных эфиров и процентное соотношение между образующимися сложными эфирами и другими продуктами превращения зависит от алкильных заместителей во втором положении [1,3, 6].

Обсуждение результатов

Сравнение реакционной способности 4-метил-, 4-бутил-, 4-пропил-5-этил-, 4-фенил-1,3-диоксанов⁴

Изучение превращений 4-алкил-1,3-диоксанов на катализаторе Pt/T показано, что среди продуктов катализатора присутствуют формиаты первичных и вторичных спиртов, образующиеся путём размыкания диоксанового кольца

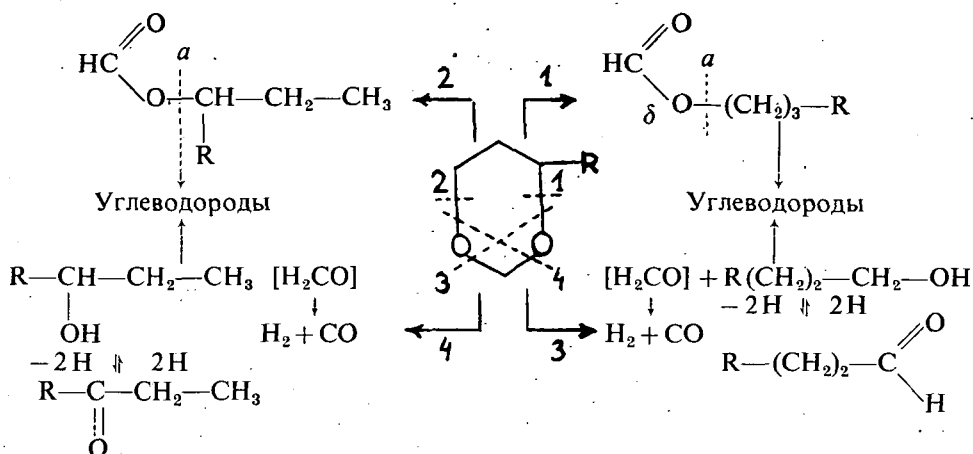
¹ Сообщение VII: Acta Chim. Hung. (в печати).

² Институт органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского, Москва.

³ Катализатор, содержащий 10% платины, нанесённый на термолит. Термолит — огнеупорный кирпич, содержащий в основном силикаты кальция и магния. Приготовление катализатора описано по лит. [4, 6].

⁴ Методы синтеза и физические константы 1,3-диоксанов приведены по лит. [7]. Физические константы остальных 1,3-диоксанов: 4-бутил-1,3-диоксан т.к. 78—80° (35—40 рт. ст.), n_D^{21} 1,4440; 4-пропил-5-этил-1,3-диоксан т.к. 196°, d_4^{20} 0,9305, n_D^{20} 1,4370 (Кемише Верке Хюльс, Марл, ФРГ).

(по двум направлениям):



где R = метил, пропи́л, бути́л, фено́л.

Соотношение между главными направлениями превращения изменяется в зависимости от качества и величины заместителя R и от температуры, однако изомеризация (направления 1 и 2) не превышает 10—35% и главным направлением превращения является полное расщепление диоксанового кольца, которое характерное для циклических формалей [3, 4, 6]. Процентное соотношение между образующимися при изомеризации сложными эфирами первичных и вторичных спиртов передвинуто в сторону образования первичных формиатов (направление 1). В случае 4-метил-1,3-диоксана выход вторичного бутилформиата 10 раз меньше первичного, при температуре 300 °С. При увеличении молекулярного веса заместителя R, направление 1 станет преобладающим среди процессов изомеризации. Размыкание диоксанового кольца облегчено по связи С, О-3,4, которое связано электронным (+I) и стерическим влиянием заместителя во 4-ом положении. Следует отметить, что хотя скорость разложения вторичных формиатов по специальным опытам при аналогичных условиях выше, чем первичных, однако наблюдаемая разница по выходам формиатов при превращении диоксанов основана на большую скорость по направлению 1.

Изменение степени превращений 4-замещённых-1,3-диоксанов на Рт/Т в токе водорода изображено в зависимости от температуры на рис. 1. Как видно из рис. 1, скорость (степень превращения) любого представителя 4-замещённых-1,3-диоксанов выше, чем в случае 4-метил-1,3-диоксана. Увеличение молекулярного веса заместителей в 4-ом положении, приводит к ускорению превращения. 4-фенил-1,3-диоксан является реакционно-способным среди изученных моделей диоксанов. Наряду с увеличением реакционной способности в ряду 1,3-диоксанов, выход продуктов изомеризации растёт. В то же время выход вторичных сложных эфиров остаётся намного меньшим по сравнению первичных.

На основании определения степени превращения (рис. 1), 1,3-диоксаны

по их реакционной способности на катализаторе Pt/T, могут быть расположены в следующий ряд: 4-метил- < 4-бутил- < 4-пропил-5-этил- < 4-фенил-1,3-диоксан.

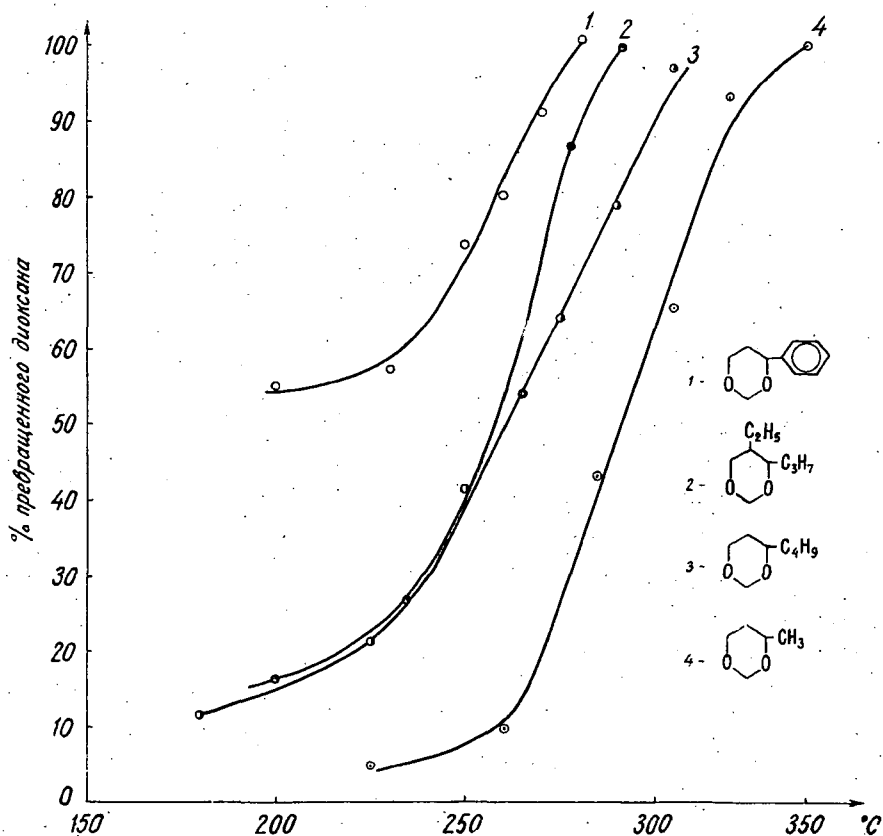


Рис. 1. Степень превращения 4-замещённых-1,3-диоксанов на Pt/T в присутствии водорода. Катализатор 1 мл Pt/T, скорость водорода 60 мл/мин

Реакционная способность 4-гем. замещённых 1,3-диоксанов

Превращение гем. замещённых циклических формалей на Pt/T в присутствии водорода происходит аналогично другим 1,3-диоксанам. Так в случае 4,4-диметил-1,3-диоксана главным направлением превращения является расщепление диоксанового кольца, причём в катализате кроме углеводородов найдены в небольшом количестве изоамилформиат и изоамиловый спирт. Присутствие ацетона в катализате свидетельствует о возможности расщепления по направлению $3+3'$:

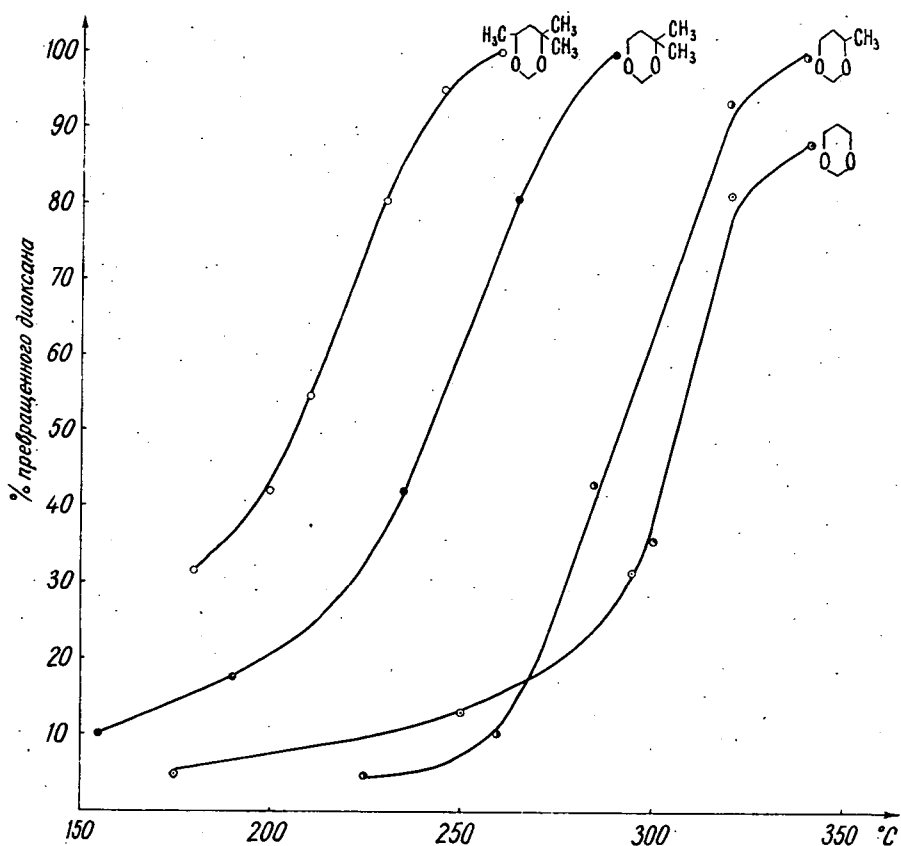
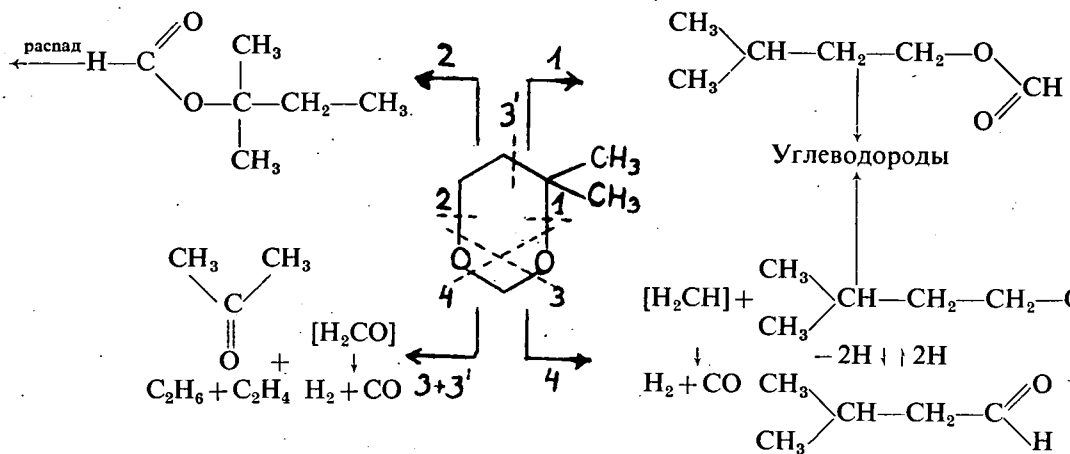


Рис. 2. Степень превращения диоксианов на Pt/Tl в присутствии водорода. Катализатор 1 мл Pt/Tl, скорость водорода 60 мл/мин

Главные направления превращения 4,4,6-триметил-1,3-диоксана аналогичны превращению 4,4-диметил-производного, однако большей выход жидких продуктов (при 245°C 64% метилизобутилкетон, метилизобутилкарбинол и формиаты) свидетельствуют о различии по структуре рассмотренных соединений.

С целью сравнения реакционной способности 4-гем. замещённых 1,3-диоксанов, на рис. 2. приведены данные о степени превращения некоторых диоксанов на Pt/T в присутствии водорода в зависимости от температуры.

Таким образом эти диоксаны по своей реакционной способности на катализаторе Pt/T могут быть расположены в следующий ряд:
1,3-диоксан < 4-метил- << 4,4-диметил- << 4,4,6-триметил-1,3-диоксан.

Литература

- [1] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, 2357.
- [2] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Успехи Химии 38, 72 (1969).
- [3] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, К. Ковач: Acta Phys. et Chem. Szeged, 14, 99 (1968).
- [4] M. Bartók, J. Arjok, R. A. Karakhanov and K. Kovács: Acta Chim. Hung. (в печати).
- [5] Барто́к, М., С. Фени: Acta Phys. et Chem. Szeged, 12, 157 (1966).
- [6] Аньо́к, Й.: Кандидатская диссертация, Москва, 1969.
- [7] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, 2354.

CHEMISTRY OF 1,3-BIFUNCTIONAL SYSTEMS. VIII

Catalytic transformations of 4-substituted 1,3-dioxanes. Cyclic formals

J. Arjok, M. Bartók, R. A. Karakhanov and K. Kovács

Catalytic transformations of some 1,3-dioxanes (cyclic formals) has been studied by micro-reactor technique with impulse regime. It is stated that with transformations in hydrogen stream of the 4-substituted 1,3-dioxanes on Pt/T catalyst the total fragmentation and isomerization into ester of the dioxane ring takes place. On the basis of their reactivities on Pt/T catalyst the investigated 1,3-dioxanes can be ranged into the following line: 1,3-dioxane < 4-methyl- < 4-butyl- < 4-propyl-5-ethyl- < 4,4-dimethyl- < 4-phenyl- < 4,4,6-trimethyldioxane-1,3. The transformation rates of dioxanes increase with the molecular weight and the number of substituents, beside formation of esters, oxo-, hydroxy- and other hydrocarbon derivatives.



EQUILIBRIUM CORRELATIONS OF COMPLEXES OF Co(II), Cu(II), Hg(II), Cd(II) AND Mn(II) WITH CIS-2-AMINO-CYCLOHEXANE-CARBONIC ACID

By

V. NIKOLASEV, G. GÖNDÖS, and G. BERNÁTH

Institute of Pathophysiology, University Medical School, Szeged
and Institute of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received December 10, 1968)

The successive equilibrium constants of complexes of cis-2-aminó-cyclohexane-carbonic acid with Co(II), Cu(II), Mn(II), Hg(II) and Cd(II)-ions have been determined. It was stated that in the case of transition metal ions the logarithms of stability constants increase with the growth of the atomic number and ionization potential.

Introduction

Equilibrium correlations prevailing among different amino acids and metal ions in aqueous solutions have been discussed in a great number of papers since BJERRUM's first investigation [1]. Investigation of these correlations is not only of theoretical but also of biochemical interest, since in the case of most enzymes and proteins metal ions are found to be linked with amino acids.

Experimental

Apparatus and chemicals employed: The pH-metric titrations were carried out by using a Radelkisz titrscope Model OP 205. Accuracy of the pH-measurements was $\pm 0,01$ pH. Temperature was kept constant within $\pm 0,2$ C° by means of a Höppler ultra-thermostat. The stock-solutions containing the Co(II), Cu(II), Hg(II), Cd(II) and Mn(II)-ions were prepared of the corresponding p.a. metal-nitrates. The cis-2-amino-cyclohexane-carbonic-acid was prepared according to [2] and recrystallized by using aqueous-acetone mixture; Mp. 231 C°. The ionic strength was adjusted to 0,1 by KNO₃ solution. For the pH-metric titrations 0,1 M and 0,2 M NaOH, and 0,1 M HCl solutions were used.

Titration: Solutions of metal(II)-ion and cis-2-amino-cyclohexane-carbonic acid of $2 \cdot 10^{-3}$ M and 10^{-2} M concentrations, respectively, have been titrated, the ionic strength was adjusted to 0,1. For the determination of the dissociation constants 10^{-2} M cis-2-amino-cyclohexane-carbonic acid was used at 25 C° and $I = 0,1$.

Calculations: Formation curves were calculated from the titration data according to the relations obtained by ALBERT [3]:

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)}{C_M} \quad (1)$$

$$A = \frac{C_A - [\text{NaOH}] + [\text{HCl}] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{\frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + 2 \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}} \quad (2)$$

In equations (1) and (2) C_A and C_M refer to the total concentrations of the ligand and metal-ions respectively, while the square brackets stand for the equilibrium concentrations. K_{a1} and K_{a2} refer to the acidic and basic dissociation constants of the ligand, $[A]$ to the concentration of the free ligand, while \bar{n} indicates the average coordination number. The formation curves are plotted in Fig. 1.

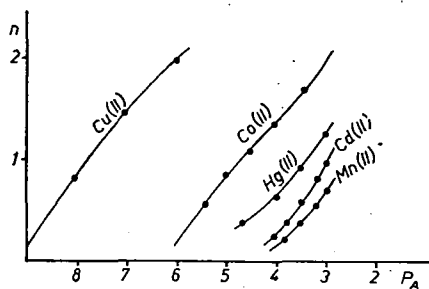


Fig. 1. Formation curves of metal (II)-cis-amino-cyclohexane-carbonic acid complex systems at 25°C, $I=0,1$ (KNO_3). Metal(II)-ions = $2 \cdot 10^{-3}$ M, cis-2-amino-cyclohexane-carbonic acid = $1,0 \cdot 10^{-2}$ M

Using data of Fig. 1, the successive constants were calculated graphically according to F. ROSSOTTI and H. ROSSOTTI [4] on the basis of the following equations:

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^N i\beta_i[A]^i}{1 + \sum_1^N \beta_i[A]^i} \quad (3)$$

Rearranging the equation we obtain

$$\sum_0^N (i - \bar{n})\beta_i[A]^i = 0 \quad (4)$$

whereof the following equation can be deduced:

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[A]} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2 - \bar{n})[A]}{(1 - \bar{n})} + \sum_3^N \frac{(N - \bar{n})}{(1 - \bar{n})} \beta_n [A]^n \quad (5)$$

Thus β_1 , β_2 and β_3 can be determined with a graphic method using the following equations:

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[A]} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2 - \bar{n})[A]}{(1 - \bar{n})} + \beta_3 \frac{(3 - \bar{n})[A]}{(1 - \bar{n})} \quad (6)$$

$$\frac{\bar{n} - (1 - \bar{n})\beta_1[A]}{(2 - \bar{n})[A]^2} = \beta_2 + \beta_3 \frac{(3 - \bar{n})[A]}{(2 - \bar{n})} \quad (7)$$

According to equations (6) and (7) values $0 < \bar{n} < 1$ and $1 < \bar{n} < 2$, respectively for the calculations can be used β_3 can be calculated as an ordinate intercept from the following equation:

$$\frac{\beta_1(\bar{n} - 1)[A] + \bar{n}}{(3 - \bar{n})[A]^3} = \beta_3 + \beta_2 \frac{(2 - \bar{n})}{(3 - \bar{n})} \quad (8)$$

Results

Dissociation constants of the cis-amino-cyclohexane-carbonic acid resulted to be $P_{k1} = 3,47$ and $P_{k2} = 10,44$. Calculations of the successive equilibrium constants

Table I
Stability constants of complexes of Co(II), Cu(II), Hg(II), Cd(II) and Mn(II)-ions with *cis*-2-amino-cyclohexane-carbonic acid

	$\lg k_1$	$\lg k_2$	$\lg k_1/k_2$	$\lg \beta_2$	$\lg k_3$	$\lg k_2/k_3$	$\lg \beta_3$
Cu(II)	8,62	7,74	0,88	16,36	—	—	—
Co(II)	5,52	4,80	0,72	10,32	3,20	1,60	13,52
Hg(II)	3,68	2,71	0,97	6,39	—	—	—
Cd(II)	3,45	2,65	0,80	6,10	—	—	—
Mn(II)	3,25	2,41	0,84	5,66	—	—	—

were made by using these dissociation constants. Values obtained are listed in Table I.

From Table I it can be seen that, according to their stability, the metal-ions can be put in the following order: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Hg} > \text{Cd} > \text{Mn}$; in the case of transition metals: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Mn}$. For different ligands, as stated by MELLOR and MOLEY [5, 6], the order of bivalent metal-ions is $\text{Pd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Zd} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mg}$. According to the view of the authors this order can be explained by the basicity of the metal-ions. The weakly basic Cu and Pd form the most stable complexes, while the most unstable ones are formed by Mn and Mg of strong basic properties.

A relation between the atomic number and the logarithm of stability constant was found by IRWING and WILLIAMS [7]. In Fig. 2 $\lg \beta_1$ and $\lg \beta_2$ are plotted as functions of the atomic number.

It is obvious that with increasing atomic numbers the stability increases.

In Fig. 3 the logarithms of the stability constants are plotted

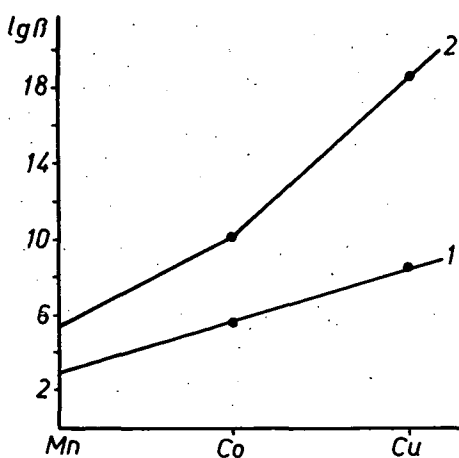


Fig. 2. 1: $\lg \beta_1$, 2: $\lg \beta_2$

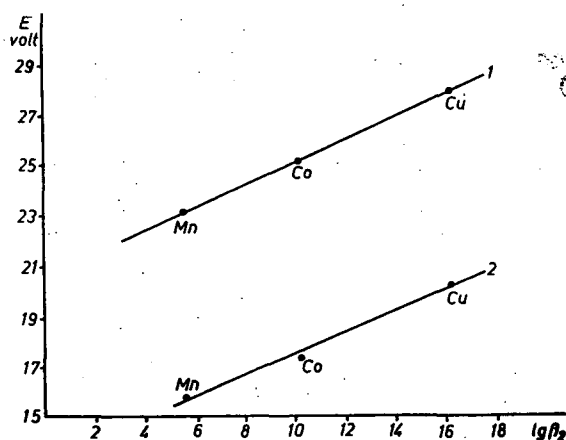


Fig. 3. Logarithms of stability constants versus (1) second ionization potential and (2) sum of first and second ionization potential

against the second ionization potential (I) and the sum of the first and second ionization potentials (2).

During ionization of transition metals the electron splits off from the d orbit. Fig. 3 shows that in the case of transition metals the logarithms of stability constants change linearly with ionization potentials. It is to be noted that the increase in the number of $3d$ electrons is the same as if the stability constants increase. Therefore it is likely that in the bond between the metal-ion and the ligand the participation of d orbits plays a decisive role.

References

- [1] *Bjerrum, J.*: Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions. P. Hasse and Son, Copenhagen (1941).
- [2] *Plieninger, H., K. Schneider*: Chem. Ber. **92**, 1594 (1959).
- [3] *Albert, A.*: Biochem. J. **47**, 531 (1950).
- [4] *Rossotti, F. J. C., H. S. Rossotti*: Acta Chem. Scand. **9**, 1166 (1955).
- [5] *Mellor, D. P., L. E. Moley*: Nature **159**, 370 (1957).
- [6] *Mellor, D. P., L. E. Moley*: Nature **161**, 436 (1948).
- [7] *Irwing, H., A. Williams*: Nature **162**, 746, (1948).

РАВНОВЕСНЫЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ Co(II), Cu(II), Hg(II), Cd(II), Mn(II) 2-АМИНО-ЦИКЛОГЕКСАН-КАРБОННОЙ КИСЛОТЫ

В. Николашев, Д. Гендеш и Г. Бернат

Авторы рассчитали константы равновесия комплексов 2-амино-циклогексан-карбонной кислоты с ионами металлов.

Они нашли, что в случае переходных металлов логарифмы константы стабильности увеличиваются с увеличением атомных номеров и ионизационных потенциалов.

POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG EINIGER PHENACYLHALOGENIDE UND EPOXYKETONE

Von

GY. SCHÖBEL und GY. SÍPOS

Institut für Angewandte Chemie der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 2 Mai, 1969)

Es wurde das polarographische Verhalten von 4'-substituierten Phenacylchloriden, Phenacylbromiden, 4-Nitro- und 4-Chlor-epoxyketonen mit besonderem Hinblick auf ihre parallele Bestimmbarkeit untersucht. Dabei konnte folgendes festgestellt werden:

Diese Verbindungen geben im sauren Bereich eine Stromstufe von Diffusionscharakter, deren Größe linear mit der Konzentration zunimmt. Die aufgenommenen $\text{pH}-E_{1/2}$ -Werte lassen feststellen, daß die Werte der Halbstufenpotentiale nur im Falle von $\text{pH} \leq 3$ wechseln, bei höheren pH-Werten ist für sie der Hammettsche Zusammenhang gültig, sie bleiben konstant. Schließlich zeigte sich, dass die untersuchten Verbindungen unter den angewandten Bedingungen nebeneinander bestimmt werden können.

Bei der polarographischen Untersuchung einiger Phenacylhalogenide und Epoxyketone stellte sich heraus, dass die untersuchten Phenacylhalogenide und Epoxyketone polarographisch nebeneinander nachweisbar sind.

Zum polarographischen reaktionskinetischen Studium der Darzens-Kondensation erwies sich die polarographische Untersuchung einiger Phenacylhalogenide und Epoxyketone als nötig. Hauptziel der Untersuchungen war die polarographische Unterscheidung der Phenacylhalogenide als Ausgangskomponenten der Darzens-Kondensation und der Epoxyketone als Produkte der Kondensation. Die Untersuchungen sind auch an sich nicht uninteressant, da polarographische Daten bezüglich der beiden erwähnten Verbindungsgruppen nur über Phenacylchlorid und Phenacylbromid vorliegen [1].

Es wurde das polarographische Verhalten 4-substituierter Phenacylchloride bzw. Phenacylbromide sowie der mit 4-Chlor- bzw. 4-Nitro-benzaldehyd kondensierten Produkte dieser Verbindungen studiert.

Da die obige Kondensation in saurem Milieu erfolgen sollte, wurde auch die polarographische Untersuchung der Verbindungen im Bereich $1 \leq \text{pH} \leq 7$ durchgeführt. Als den Zielsetzungen der Untersuchungen am besten entsprechende Grundlösung erwies sich eine 50%-ige wässrig-äthanolische 0,1 Mol Na-Azetatlösung, deren pH mit 10%-igem HCl-Äthanol auf den gewünschten Wert eingestellt wurde. Die Bestimmungen erfolgten stets bei $30,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ in Gegenwart von 0,05%-igem Agar-Agar. Unter diesen Bedingungen lieferten die Verbindungen eine gut definierte Stufe. Die in den Tabellen angeführten Potentialwerte beziehen sich auf gesättigte Kalomel-Elektroden.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, ist im Falle von Phenacylchloriden die Änderung des Halbstufen-Potentials in Abhängigkeit vom pH nur bis zum pH-Wert von ca. 3 beträchtlich, von hier an bis zu $\text{pH} = 7$ ist das Halbstufen-Potential praktisch

konstant. Die erste Stufe entspricht der Chloridreduktion und die zweite Stufe der Reduktion der Oxogruppe. Die zweite Stufe der Reduktion der Oxogruppe ist durch die Abspaltung des Wasserstoff-Ions verdeckt. Sowohl im Falle des Chlorids als auch der Oxo-Gruppe besteht zwischen der Reduktionsstufenhöhe und der Konzentration der Lösung innerhalb der Konzentrationsgrenzen von $5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-4} Mol/l ein linearer Zusammenhang. Zur Ermittlung des Stromcharakters wurde das Quecksilberniveau gewechselt. So konnte festgestellt werden, dass beide Stufen Diffusionsstromcharakter haben.

Tabelle I

4-substituierte Phenacylchloride

Substituent:		NH ₂	CH ₃ O	CH ₃	H	Br
pH	σ	-0,66	-0,27	-0,17	0,00	0,23
1	I	690	680	680	660	640
	II	1070	1070	1060	1030	1050
2	I	730	700	720	690	670
	II	1400	1330	1280	1300	1200
3	I	1190	1090	1050	980	890
	II	1960	1880	1900	1870	1770
4	I	1170	1050	1020	970	880
	II	2000	1910	1870	1850	1750
5	I	1170	1090	1020	1020	900
	II	1950	1890	1900	1880	1800
6	I	1170	1050	1000	980	880
	II	1990	1920	1900	1900	1760
7	I	1170	1050	1000	980	880
	II	2000	1920	1870	1850	1750

Bei der Darstellung der Halbstufenpotentiale in Abhängigkeit von den Hammettschen σ -Werten resultierte eine Gerade, d.h. der Hammettsche Zusammenhang gilt für die Elektrodenreaktionen, was auch die entsprechenden Wertpaare in Tabelle I beweisen.

Die Untersuchungen wurden unter gleichen Versuchsbedingungen auch mit 4-substituierten Phenacylbromiden durchgeführt. Die Meßergebnisse enthält Tabelle II.

Die Untersuchung des Stromcharakters der Stufen ergab auch hier einen Diffusionsstrom. Die Grenzströme ändern sich innerhalb der Konzentrationsgrenzen $5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-4} Mol/l linear. Ähnlich wie im Falle der Phenacylchloride folgen die Halbstufenpotentiale der unterschiedlich substituierten Phenacylbromide im untersuchten pH-Bereich dem Hammettschen Zusammenhang. Im Gegensatz zu den Phenacylchloriden fanden wir hier bereits drei Stufen, von denen die erste und zweite der Reduktion der Brom-, und die dritte der Oxogruppe entspricht. Die Halbstufenpotentiale innerhalb der Grenzen $4 \cong \text{pH} \cong 7$ sind hinsichtlich aller drei Stufen pH-unabhängig.

Tabelle II
4-substituierte Phenacylbromide

Substituent:		CH ₃ O	CH ₃	H	Br
pH	σ	-0,27	-0,17	0,00	0,23
	1	I	75	70	60
II		360	370	360	350
III		1500	1450	1470	1400
2	I	120	100	100	100
	II	400	400	400	370
	III	1540	1550	1550	1530
3	I	160	160	140	140
	II	550	510	510	530
	III	1620	1610	1600	1590
4	I	210	210	190	180
	II	480	460	470	460
	III	1700	1710	1710	1670
5	I	200	210	190	180
	II	490	470	480	470
	III	1710	1710	1700	1680
6	I	205	200	190	190
	II	495	460	470	470
	III	1700	1700	1690	1670
7	I	200	205	200	185
	II	500	470	470	460
	III	1700	1710	1700	1670

Beim Vergleich der entsprechenden Halbstufenpotentialwerte der Chlor- und Bromderivate stellt sich heraus, daß die entsprechend substituierten Glieder der beiden Verbindungsreihen auf polarographischem Wege nebeneinander bestimmbar sind.

Die weiteren Glieder der Untersuchungsreihe waren die Kondensationsprodukte, nämlich die 4'-substituierten 4-Nitro- und die 4'-substituierten 4-Chlor-Epoxyketone. Auch hier wurde unter den schon erörterten Bedingungen die systematische polarographische Untersuchung vorgenommen. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Bei den 4'-substituierten 4-Nitro-epoxyketonen waren vier Stufen zu unterscheiden. Die I. und II. Halbstufenpotentialwerte entsprechen der Reduktion der Nitro-Gruppe, der III. Halbstufenpotentialwert der Reduktion der Epoxy- und der IV. Halbstufenpotentialwert der Reduktion der Keto-Gruppe. Die Halbstufenpotentialwerte sind im Bereich $4 \leq \text{pH} \leq 7$ praktisch konstant. Die Untersuchung des Stromcharakters ergab einen Diffusionsstrom, und der Zusammenhang zwischen Diffusionsstrom und Konzentration ist innerhalb der Konzentrationsgrenzen $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$ Mol/l linear. Ein linearer Zusammenhang ergab sich auch zwischen den Wertpaaren $\varepsilon_{1/2} - \sigma$. Die Versuchsergebnisse veranschaulicht Tabelle III.

Bei den 4'-substituierten 4-Chlor-epoxyketonen entspricht die I. Stufe der Reduktion der Chlorsubstituenten, die II. Stufe derjenigen der Epoxy-Gruppe und

Tabelle III
4'-substituiertes 4-Nitro-Epoxyketon

Substituenten		-NH ₂	CH ₃ O	CH ₃	H	Br
pH	σ	-0,66	-0,27	-0,17	0,00	0,23
1	I	610	590	570	570	660
	II	880	830	840	800	810
	III	1090	1030	1030	990	950
	IV	1350	1260	1240	1190	1150
2	I	590	580	560	550	550
	II	860	850	840	790	790
	III	1080	1040	1010	1000	970
	IV	1360	1270	1230	1180	1160
3	I	650	650	620	640	610
	II	910	900	880	880	850
	III	1100	1070	1060	1020	950
	IV	1400	1320	1280	1230	1190
4	I	700	690	690	690	650
	II	970	940	940	920	900
	III	1180	1130	1120	1090	1080
	IV	1470	1370	1340	1290	1230
5	I	710	680	690	660	680
	II	970	960	930	910	900
	III	1190	1120	1110	1060	1040
	IV	1460	1380	1360	1300	1240
6	I	720	700	680	680	680
	II	980	950	910	930	910
	III	1200	1120	1000	1070	1060
	IV	1480	1370	1350	1310	1220
7	I	730	710	710	700	670
	II	—	—	—	—	—
	III	1170	1140	1120	1060	1030
	IV	1480	1360	1360	1280	1250

die III. Stufe der der Oxo-Gruppe. Die III. Stufe erscheint nur bei den 4'-Br- und den unsubstituierten Epoxyketonen. Im Falle von Substituenten mit negativer Hammett-Konstante ist das Halbstufenpotential in Richtung der negativen Potentialbereiche verschoben. Die Halbstufenpotentialwerte sind zwischen den Wertgrenzen $4 \cong \text{pH} \cong 7$ konstant. Der Stromcharakter wurde als Diffusionsstrom befunden, der sich innerhalb der Konzentrationsgrenzen $5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-4} Mol/l als linear erwies. Auch für diese Verbindungen hat der Hammettsche Zusammenhang Gültigkeit. Die Meßergebnisse enthält Tabelle IV.

Ein Vergleich der betreffenden Halbstufenpotentialwerte der Phenacychloride, Phenacylbromide und der untersuchten Epoxyketone zeigt, dass diese mit polarographischen Methoden nebeneinander bestimmbar sind, d.h. die Kondensationsreaktion verfolgt werden kann.

Tabelle IV
4'-substituiertes 4-Chlor-Epoxyketon

Substituent		NH ₂	CH ₃ O	CH ₃	H	Br
pH	σ	-0,66	-0,27	-0,17	0,00	0,23
1	I	800	780	720	740	680
	II	1250	1100	1080	1020	920
	III				1210	1180
2	I	880	850	760	790	700
	II	1370	1180	1150	1130	980
	III				1270	1230
3	I	930	900	860	820	760
	II	1470	1300	1210	1150	1000
	III				1410	1300
4	I	980	940	890	860	830
	II	1560	1350	1240	1190	1060
	III				1550	1380
5	I	980	940	890	880	820
	II	1570	1340	1230	1170	1050
	III				1630	1480
6	I	970	950	900	870	840
	II	1570	1350	1250	1170	1070
	III				1650	1520
7	I	980	950	900	880	830
	II	1560	1340	1240	1180	1060
					1680	1540

Literatur

[1] Frey, L., A. Gross: J. prakt. Chem. 30, 131 (1965).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНАЦИЛ-ГАЛОГЕНОВ И ЭПОКСИКЕТОНОВ

Г. Шёбел, Г. Шпош

Изучалось полярографическое поведение 4'-замещённых хлористых фенацилов, бромистых фенацилов, 4-нитро и 4-хлорэпоксикетон, особенно с точки зрения для определения последних в их смесей.

Установлено, что в кислой среде они дают ступени тока диффузного характера, большинство которых линейно возрастает с концентрацией. Принимались значения $pH - \epsilon 1/2$, на основании которых может быть установлено, что значения полупотенциальных ступеней изменяются только при $pH \leq 3$. При большем значении pH они постоянные и для них действительно соотношение Гамметта. Наконец было установлено, что рассмотренные соединения в данных условиях могут быть определены и в их смесях.



NEW NITROCHALCONES. XII¹

By

T. SZÉLL, T. DUDÁS and M. S. ZARÁNDY

Department of Applied Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received April 16, 1969)

Some new chalcones (5'-nitro-2'-hydroxy-3-methoxy-; 4'-nitro-2'-hydroxy-3-methoxy-; 3'-nitro-4'-hydroxy-3-methoxy-; 6'-nitro-3'-hydroxy-3-methoxy-; 3,5-dimethoxy-; 5'-nitro-2'-hydroxy-2,4-dichloro-chalcone) and 3-arylidene-6-nitroflavanones (3-*p*-bromobenzylidene-; 3-naphthylidene-; 3-phenanthrylidene-6-nitroflavanone) have been prepared. The synthesis of 3'-nitrochalcone has been improved and the known 3'-methoxychalcone, mostly obtainable as an oil, has been synthesized as a crystalline compound of high purity, melting at 46–47°.

A number of new chalcones [1], [2] and 3-arylidene-6-nitroflavanones [3] have been recently reported. In this paper we complement these series with some new compounds. Characteristic data of the compounds are listed in Table I.

3'-methoxychalcone, a known compound, has been described by several authors as an oily material [2], [5], [6], [7], although AUWERS reported this chalcone to have m.p. 41–3° [8]. In the course of our work 3'-methoxychalcone could be prepared as a well defined crystalline substance of high purity, melting at 46–7°.

According to the literature, 3'-nitrochalcone could only be prepared, in the presence of sodiummethoxide in methanol, as a dark coloured, contaminated material [9], [10], [11], [12]. DAVEY and TIVEY reported that a tar was obtained in a similar experiment [13]. An improved and shorter way of preparation is now described for this chalcone, involving the precipitation of the product in fairly high purity and in better yields than those given in the literature [4]. LYLE and PARADIS alone [14] reported practically 100% yield, but they applied hydrogen chloride as condensing agent and their procedure lasted several days, while that suggested by us can be carried out within half an hour.

Experimental²

5'-NO₂-2'-OH-3-MeO-chalcone

a) A saturated ethanolic solution of 3-OMe-benzaldehyde (0,41 g; 3 mmoles) was added to a solution of 5-NO₂-2-OH-acetophenone (0,37 g; 2 mmoles) in hot 1 N NaOH (35 ml), and the mixture was shaken for 30 min. Precipitation of the

¹ For part X. see. ref [2].

Part XI. Sohár, P., T. Széll, T. Dudás: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. in press (1970).

² All melting points were determined with a Franz Küstner microscope, and they are uncorrected.

Table I

No.	Name, formula and mol. wt.	Analysis, %						M. p., °C
		Calcd.			Found			
		C	H	N	C	H	N	
1	5'-NO ₂ -2'-OH-3-OMe-chalcone C ₁₆ H ₁₃ NO ₅ (299,3)	64,2	4,4	4,6	64,6	4,7	—	128-9
2	4'-NO ₂ -2'-OH-3-OMe-chalcone C ₁₆ H ₁₃ NO ₅ (299,3)	64,2	4,4	4,6	64,0	4,4	4,5	176-8
3	3'-NO ₂ -4'-OH-3-OMe-chalcone C ₁₆ H ₁₃ NO ₅ (299,3)	64,2	4,4	4,6	63,9	4,2	4,7	130-1
4	6'-NO ₂ -3'-OH-3-OMe-chalcone C ₁₆ H ₁₃ NO ₅ (299,3)	64,2	4,4	4,6	64,5	4,6	4,6	136-8
5	3,5-diMeO-chalcone C ₁₇ H ₁₆ O ₃ (268,3)	76,1	6,0	—	75,9	6,2	—	77-8
6	5'-NO ₂ -2'-OH-2,4-diCl-chalcone C ₁₅ H ₉ NO ₄ Cl ₂ (338,1)	—	—	4,1	—	—	4,2	219-21 *
7	3-(<i>p</i> -Br-benzylidene)-6-NO ₂ - flavanone C ₂₂ H ₁₄ NO ₄ Br (436,1)	60,6	3,2	—	60,4	3,1	—	195-6
8	3-naphtylidene-6-NO ₂ -flavanone C ₂₆ H ₁₇ NO ₄ (407,4)	76,6	4,2	—	76,5	4,1	—	208-9
9	3-phenanthrylidene-6-NO ₂ -flava- none C ₃₀ H ₁₉ NO ₄ (457,5)	78,8	4,2	—	78,9	4,1	—	235-7

* About one third of the chalcone did not melt below 245°; at this temperature molten material became clear. The IR spectrum corresponds to the structure assumed. Such melting may be due to *cis-trans* isomerism.

sodium salt of the chalcone began after a few minutes. The mixture was allowed to stand for a day, the salt of the chalcone filtered off and treated with 2 N HCl (15 ml) on a water bath for 20 min. The chalcone was filtered, washed with 2 × 2 ml of water and 2 × 2 ml of ethanol, and dried to obtain 0,6 g (99%) of the product. Recrystallization from ethanol gave yellow needles.

b) 5-NO₂-2-OH-acetophenone (0,55 g; 3 mmoles) was dissolved in 20% aqueous NaOH (36 ml) and mixed with a solution of 3-MeO-benzaldehyde (0,41 g; 3 mmoles) in methanol (13 ml). The mixture was kept at room temperature for 30 min., then cc. HCl (20 ml) was added and the precipitated chalcone filtered off. The yield was 0,56 g (62%).

4'-NO₂-2'-OH-3-MeO-chalcone

A solution of 4-NO₂-2-OH-acetophenone (0,46 g; 2,5 mmoles) in ethanol (20 ml) was mixed to 3-MeO-benzaldehyde (0,41 g; 3 mmoles) dissolved in ethanol

(20 ml); an aqueous solution of NaOH (0,96 g NaOH in 10 ml) was added to this mixture. The solution was allowed to stand at 30° for 4 hours, and acidified with 4% aqueous acetic acid (50 ml). The reaction mixture was cooled in a refrigerator, then the yellow chalcone was filtered off, washed as above, and dried to obtain 0,57 g (75%) of the product, which was recrystallized from EtOAc-EtOH-H₂O (1:0,8:0,2).

3'-NO₂-4'-OH-3-OMe-chalcone

The synthesis was achieved in the same way as described for the preparation of 5'-NO₂-2'-OH-3-MeO-chalcone under *a*), using 3-NO₂-4-OH-acetophenone, which was dissolved in the NaOH solution at 80°. Yield: 0,56 g (92%); yellow needles.

6'-NO₂-3'-OH-3-OMe-chalcone

This compound was prepared analogously to 4'-NO₂-2'-OH-3-MeO-chalcone in 74% yield (0,56 g). The chalcone was recrystallized from 75% aqueous ethanol; pale yellow needles.

3,5-diMeO-chalcone

This chalcone was prepared in a similar way as described for 3,4-diOMe-chalcone by DICKINSON et al. [15]. The chalcone was obtained as an almost white, slightly butter-coloured substance. It was recrystallized from ethanol. The yield for the crude product was 33%.

5'-NO₂-2'-OH-2,4-diCl-chalcone

This chalcone was synthesized according to a method described earlier [1]. The product, however, had no definite melting point. It seemed as if the chalcone had consisted of two isomers. Even after six recrystallizations, this behavior did not change. The IR spectrum detected the presence of a carbonyl group, a chelate ring, a nitro group and two trisubstituted aromatic rings confirming the structure of the chalcone. *Cis-trans* isomerism may be responsible for the melting characteristics observed.

3-arylidene-6-NO₂-flavanones

6-NO₂-flavanone [3] (0,04 g; 0,15 mmoles) and the appropriate aldehyde (0,56 g of *p*-Br-benzaldehyde; 0,47 g of 1-naphthaldehyde; or 0,62 g of phenathrene-9-aldehyde, 3 mmoles each) were dissolved in dry ethanol (3,2 and 8 ml, respectively). (With the last aldehyde 5 ml of benzene was also added, since it was not soluble enough in ethanol.) The solutions thus obtained were saturated with dry hydrogen chloride at 0° and allowed to stand for 3 days at room temperature.

When using *p*-Br-benzaldehyde, the saturation was then repeated, the solution kept for another day, refluxed for 10 min. and allowed to stand at room temperature for further 3 days to give the crude product.

With 1-naphthaldehyde, crystals appeared after 3 days.

In case of phenanthrene-9-aldehyde, the solution obtained on standing for 3 days was refluxed for 10 min., and kept at room temperature for another day. It was then evaporated in vacuum, and the residue crystallized from EtOAc to give crude phenanthrylidene-6-NO₂-flavanone. The crude products were recrystallized from EtOAc-EtOH (1:1); EtOAc-EtOH (2:1) and EtOAc, respectively.

3'-OMe-chalcone

This chalcone was prepared as described in a patent of the Upjohn Co. [6b]. The resulting oil was distilled under reduced pressure. The distillate was seeded with pumice stone and stored overnight in a refrigerator when it crystallized. The yield of the crude product was 78%. It was recrystallized from 96% ethanol to give yellow needles melting at 46-7°. Anal.: Calc.: C₁₆H₁₄O₂; C 80,65; H 5,9. Found: C 80,5; H 5,9%.

3'-NO₂-chalcone

3-NO₂-acetophenone (2,47 g; 15 mmoles) was dissolved in methanol (40 ml) and benzaldehyde (1,59 g; 15 mmoles) was added to the solution at room temperature. It was then cooled to 10° and a solution of sodium methoxide (0,3 g sodium metal in 3,5 ml of methanol) was added by drops, with stirring, within 10 min. Crude chalcone precipitated during the addition of the catalyst. Stirring was continued for 20 min., then the product was filtered off, washed with 2 × 2 ml of water and 2 × 2 ml of ethanol, and dried. The filtrate, after standing overnight in a refrigerator, gave a further small crop of the chalcone. The combined crude products weighed 2,16 g (57%). Recrystallization from ethanol gave white crystals melting at 131°. Anal.: Calc.: C₁₅H₁₁NO₃; C 71,1; H 4,4; N 5,5. Found: C 71,1; H 4,6; N 5,5%.

* * *

The authors are indebted to DR. P. SOHÁR and to MRS. G. BOZÓKI—BARTÓK for the IR and microanalyses. The present work was supported by the Hungarian Ministry of Education whose help is gratefully acknowledged.

References

- [1] Széll, T., I. Sohár: *Can. J. Chem.* **47**, 1254 (1969).
- [2] Széll, T., I. Sohár: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* in press (1969).
- [3] Széll, T., M. Zárándy: *Can. J. Chem.* **47**, 1571 (1968).
- [4] Le Fèvre, R. J. W., P. J. Markham, J. Pearson: *J. Chem. Soc.* **1933**, 344.
- [5] Lednicer P., J. C. Babcock, S. C. Lyster, G. W. Duncan: *Chem. Ind. (London)* **1963**, 408.
- [6] a) Upjohn Co. (by Daniel Lednicer) Belg. Pat. **622**, 101 (Nov. 4, 1963); b) Upjohn Co. Neth. Pat. Appl. **6**, 407, 603 (Jan. 4, 1965); c) Upjohn Co. Neth. Pat. Appl. **6**, 414, 320 (June. 10, 1965).
- [7] Lednicer, D., S. C. Lyster, B. D. Aspergen, G. W. Duncan: *J. Med. Chem.* **9**, 172 (1966).
- [8] Von Auwers, K., H. Brink: *Ann.* **493**, 218 (1932).
- [9] Dilthey, W., L. Neuhaus, W. Schommer: *J. prakt. Chem.* **123**, 235 (1929).
- [10] Weygand, C.: *Ann.* **459**, 99 (1927); Weygand, C., F. Schächer: *Ber.* **68B**, 227 (1935).
- [11] Barnes, R. P., L. B. Dodson: *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1585 (1943).

- [12] Széll, T.: Chem. Ber. **91**, 2609 (1958).
[13] Davey, W., P. J. Tivey: J. Chem. Soc. **1958**, 1230.
[14] Lyle, R. E., L. D. Paradis: J. Am. Chem. Soc. **77**, 6667 (1955).
[15] Dickinson R., I. M. Heilbron, F. Irving: J. Chem. Soc. **1927**, 1896.

НОВЫЕ НИТРО-ХАЛКОНЫ. XI

Т. Селл, Т. Дудаш, М. Ш. Заранди

Были созданы несколько новых халконов и 3-арилиден -6-нитрофлаванон. Синтез 3'-нитро-халкона был улучшен. Авторы приготовили 3'-метокси-халкон в кристаллической форме известный главным образом в виде масла - с большой чистотой. Точка плавления полученного материала 46—47 °С.



VERWENDUNG VON FURFUROL. XIII

UNTERSUCHUNG DER REAKTOREN FÜR EXOTHERM-KATALYTISCHE PROZESSE. II

Die Möglichkeiten zur Lösung der unbegrenzten Vergrößerung

Von

L. MÉSZÁROS und S. A. GILDE

Institut für Angewandte Chemie, Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 30. November 1968)

Im vorhergehenden Artikel wurde die linear berechenbare Vergrößerung der Reaktoren in einer weiteren Dimension und auf ein beliebiges Maß behandelt. Dieses Prinzip läßt sich verallgemeinern. Falls die Einfuhrgeschwindigkeit der Reaktionskomponenten verringert und die Menge der inerten Stoffe erhöht wird, so daß die den Reaktor durchströmenden Stoffe nach Ablauf der Reaktion nicht in einer die Reaktion schädlich beeinflussenden Weise erwärmt werden, so ist eine Wärmeaustauschwand nicht nötig. Daraus folgt, daß der Reaktorquerschnitt mit linearer Berechnung unbegrenzt vergrößert werden kann.

Die Möglichkeiten einer unbegrenzten räumlichen Vergrößerung der Rohröfen haben wir auf die Daten der zu vergrößernden Laboratoriums-Rohrreaktoren aufgebaut. An Hand von Berechnungen wurden die Wärmetönungen von Katalysatoren und Reaktionsgemische verschiedenen Aggregatzustandes enthaltenden Reaktoren in Abhängigkeit von den Einspeisungsmengen untersucht. Es zeigte sich, daß bei jedwedem Reaktionstyp eine so kleine Einfuhrgeschwindigkeit der Reaktionskomponenten und eine so große Einfuhrgeschwindigkeit der durchströmenden inerten Stoffe zu erreichen ist, daß die berechneten Temperaturunterschiede der Reaktionskomponenten zwischen Eintritt und Verlassen des Reaktors nicht mehr als 20°C betragen. In diesem Falle bedarf es keiner Temperatur-Austauschwand, d.h. der Querschnitt des Reaktorraumes kann prinzipiell in jedem beliebigen Maßstabe vergrößert werden. Den Berechnungen wurde Furanherstellung aus Furfurol zugrundegelegt.

Ein solches Beispiel ist die Maleinsäureanhydrid-Erzeugung, wo das inerte Gas mit Stickstoff angereicherte Luft ist, bzw. unser Oxidationszwecken mit dem Hg/HgO-Redoxsystem dienender Reaktor, in dem der überschüssige Hg-Dampf als inertes Gas dient.

Die Maßvergrößerung beansprucht je nach der Auffassung der einzelnen Autoren die Berücksichtigung zahlreicher Parameter, welche Arbeit selbst für die elektronischen Rechenmaschinen eine ernste Aufgabe bedeuten würde [1—4]. Viele Veränderungen sind schwer oder überhaupt nicht meßbar.

HORDERITH und SZMIRNOV haben nachgewiesen, dass im Falle quasihomogener Modelle bei eine Wärmequelle enthaltenden Systemen die totale Analogie nicht zu verwirklichen ist und die annähernde Ähnlichkeit höchstens nachträglich, nach der physikalischen Verwirklichung der Systeme feststellbar ist [5].

Aus dem gleichen Gründe sind z.B. bei den Scheibenreaktoren die aerodynamischen, photographierbaren Strömungsgradienten den berechneten vorzuziehen. Die amorphen Granulate entfalten nämlich bei jeder Füllung andere Luft-

widerstände, was eine Veränderung auch der übrigen Parameter nach sich zieht. Unsere vereinfachten Maßvergrößerungs-Prinzipien haben wir erfolgreich bei chemischen Reaktoren für die heterogene Dampfphase, bei der Maßvergrößerung elektrochemischer Einrichtungen, bei der Vergrößerung unserer Fadenreaktoren zu Band- und Gardinenreaktoren anwenden können.

Ähnlich gelang es uns, aus punktförmig endigenden Zerstäubern gerade und Kreisspaltzerstäuber anzufertigen, so daß die Spaltlänge mit der Produktivität in linearem Zusammenhang stand. So wurde aus dem pro Stunde 200 ml Flüssigkeit zerstäubenden punktartigen Zerstäuber ein Spaltzerstäuber mit einer Zerstäubungskapazität von 1000 l/Std.

Die betreffs der Berechnung unübersichtlichen Umstände können der Praxis nahe gebracht werden, indem man nur die wichtigsten Parameter berücksichtigt und die — an Hand von Detektoren wahrgenommenen — Abweichungen vom Ziel mit Rechenmaschinen bewertet und korrigiert. Derartige Einrichtungen funktionieren in Europa.

Mit der Planparallelisierung haben wir die komplizierte Arbeit der Maßvergrößerung zu linearen Berechnungen reduziert. In Anbetracht der zitierten Ergebnisse erscheint das Prinzip auf breiter Basis anwendbar und einer Verallgemeinerung fähig [6, 7, 8].

In den vorhergehenden Arbeiten [6, 7, 8] hatten wir Rohr-, Planparallel- und Scheibenreaktoren hinsichtlich der in ihnen zustandekommenden Wärmetönungen verglichen. Im weiteren ist unser Ziel die Lösung der möglichst vollkommenen Beseitigung der Wärmegradienten und dadurch die Verwirklichung der unbegrenzten Vergrößerung, wozu wir oft die Ergebnisse von M. KORACH und der ungarischen chemisch-technologischen Schule verwerten konnten.

Je größer im Falle gleicher Reaktorlänge l die auf die Volumeneinheit entfallende freigesetzte Reaktionswärme, um so kleiner muss die Dicke r des Reaktors gewählt werden. Daraus folgt, daß der Planparallelreaktor um so dicker sein darf, je geringer die Reaktionswärme des chemischen Vorganges ist; bei einer Reaktionswärme Null kann ein Reaktor mit grundsätzlich unendlich großem Querschnitt angefertigt werden. Es empfiehlt sich, durch Variieren der geometrischen Faktoren für die Praxis Betriebsverhältnisse zu wählen, bei denen die thermische Analogie zwischen kleinen und großen Reaktoren vorhanden ist, aber auch die Vorteile der geometrischen Verunendlichung erhalten bleiben. Als solche Variablen kommen die Herabsetzung der Raumgeschwindigkeit, bzw. entsprechende Einführung inerten Gases in Frage, mit deren Hilfe sich der unbegrenzten Vergrößerung ähnliche Verhältnisse erreichen lassen.

Will man auf chemisch-technologischem Wege zu in allen drei Dimensionen des Raumes unbeschränkt vergrößerbaren Reaktoren gelangen, so ist die Lösung der Aufgabe im Fall von einen Wärmeaustausch nicht benötigenden Reaktionen möglich — ob man von dem als optimal befundenen Rohrreaktor, oder von dem Planparallelreaktor, bzw. Elementen von 1 cm^2 Querschnitt und der Höhe l ausgeht. Dies sei durch das folgende Beispiel veranschaulicht.

Die Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Furfurol und Benzol geschieht Literaturangaben gemäß im allgemeinen bei niedrigen Temperaturen, 250°C , und mit Hilfe großer Luftmengen. Die benutzte Luftmenge kann das 10-, 100-, ja sogar 1000-fache des stöchiometrisch erforderlichen betragen. Die relativ niedrige Temperatur bezweckt, daß die Luft möglichst nur die Rolle eines inerten Gases spielt.

Manche industrielle Verfahren haben auch N_2 als Verdünnungsmittel verwendet. Die große Gasmenge dient der Abfuhr der Reaktionswärme. Ihre Menge läßt sich berechnen, wenn man z.B. annimmt, daß die Temperaturunterschiede zwischen den eintretenden und entweichenden Gasen ohne äussere Wärmeableitung maximal $10-15^\circ C$ betragen sollen. Die Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausgang der Reaktion wird durch die Temperaturerhöhung um $10-15^\circ$ gewöhnlich nicht beeinträchtigt. Theoretisch besteht die Möglichkeit, beide den Reaktorquerschnitt bestimmenden Dimensionen ohne Veränderung der Reaktorlänge linear unbegrenzt zu vergrößern, da sich der äußere Wärmeaustausch erübrigt, wenn mit hinreichendem Luftüberschuß gearbeitet wird. Das gleiche Prinzip kommt zur Geltung, wenn in dem Prozeß Katalysatoren von kleiner Kapazität verwendet werden.

Im weiteren haben wir mehrere bekannte organisch-chemische Reaktionen daraufhin untersucht, ob sie unter den Bedingungen der zuvor erörterten unbegrenzten Vergrößerung durchführbar sind. Falls die Ausführungsmöglichkeit besteht, ist dann weiter die Frage, welche Prinzipien zur möglichst allgemeinen Anwendbarkeit der unbegrenzten Vergrößerung führen.

Im Falle *fester Katalysatoren* kommt man, wenn die Menge des inerten Gases vermehrt und die des festen Katalysators herabgesetzt wird, zu einem Verhältnis, bei dem der Wärmegehalt des pro Zeiteinheit durchströmenden Gases mit dem Wasserwert des Katalysators übereinstimmt:

$$C_{\text{Gas}} \cdot m_{\text{Gas}} = C_{\text{Kat}} \cdot m_{\text{Kat}}$$

Bezüglich der Temperaturgestaltung des durchströmenden Gases sind zweckmäßig drei Möglichkeiten zu unterscheiden, deren jede einen Reaktortyp vertritt:

1. Der Katalysator ist beweglich
 - a) der Katalysator befindet sich in fluidisiertem Zustande,
 - b) der pulverförmige Katalysator wird durch das Gasgemisch abgeführt;
2. der Katalysator ist ortsgebunden, fest; (Kontaktkatalysator).

Im ersten Falle ist das feste Pulver den Wärmetransportierenden Stoffen zuzuzählen und das System praktisch ähnlich zu erörtern, wie die Quecksilber- und Schmelzbett-Reaktoren. Die wärmetransportierenden Stoffe können somit allen drei Aggregatzuständen zugehören, ja im Falle des Quecksilbers und Bleies kann sogar eine Kombination derselben vorkommen. Im folgenden wollen wir an je einem Beispiel die Möglichkeiten der Vergrößerung der beiden Reaktortypen vom Gesichtspunkte der Temperaturgestaltung des den Reaktor durchströmenden Gasgemisches besprechen, genauer gesagt, diejenigen Voraussetzungen suchen, unter denen die Funktion des Reaktors als thermisch stationär zu betrachten ist.

Wenn außer der Enthalpie der in das System eintretenden bzw. aus ihm austretenden Stoffe ein anderer Energieumsatz nicht zu berücksichtigen braucht, dann müssen die Summen der ein- und austretenden Enthalpien im stationären Zustand miteinander übereinstimmen.

Mit Hilfe der Material- und Energiebilanz läßt sich berechnen, in welchem Zustande die Stoffe in den Apparat eintreten müssen, um ihn in einem bestimmten Zustande zu verlassen. Da diese Berechnungen nur der Veranschaulichung dienen, haben wir uns einiger vereinfachenden Hypothesen bedient; wir haben von dem Wärmeaustausch mit der Umgebung abgesehen und besondere mechanische Arbeit nicht berücksichtigt.

Es sollen folgende drei Reaktortypen untersucht werden:

1. Der *Quecksilber-Reaktor* ist ein Quecksilberdampf-Zirkulationssystem. Bei Dosierung unveränderter Mengen organischer Substanz und Luft wird die Kontrakt-dauer des inerten Quecksilberdampfes um so kleiner, je größer ihre in der Zeiteinheit mit dem Reaktionsgasgemisch fortgeführte Menge ist. Die große Menge des Quecksilberdampfes, welche durch Änderung der Stärke des Kochens reguliert werden kann, leitet die Reaktionswärme als inertes Gas ab. Die Rolle des in der Reaktion nicht teilnehmenden Quecksilbers ist also die gleiche, wie die der großen, eventuell noch mit N_2 -Gas verdünnten Luftmengen bei der Herstellung des Maléinsäure-anhydrids.

Wir haben die Temperaturänderungen in einem theoretisch angenommenen, mit der Reaktorachse parallelen Rohrelement von 1 cm^2 Durchmesser bei verschiedenen spezifischen Dosierungsgeschwindigkeiten berechnet, mit der Annahme, daß äußerer Wärmeaustausch ausgeschlossen ist. — Für verschiedene Dosierungsgeschwindigkeiten wurde aus den spezifischen Wärmen der Reaktionskomponenten und der inerten Stoffe, sowie aus ihren Gewichten und der Reaktionswärme die Temperaturänderung der Gase zwischen Eintritt und Entweichen berechnet (Tabelle I). Aus den so erhaltenen tabellarischen Werten suchten wir die zur Erhöhung der Temperatur um 10 , 15 bzw. 20° C gehörenden Mengen heraus. Unseren theoretischen Überlegungen zufolge ist ohne äußeren Wärmeaustausch ein Reaktor von gleicher Höhe, aber unendlicher Breite herstellbar. Solche Bedingungen zur Volumvergrößerung haben wir auch praktisch verwirklichen können. Bei Verwendung eines Hg/HgO -Redoxsystems als Katalysator haben wir z.B. nach einem Katalysatorvolumen von 200 ml gleich das 300-fache Volumen angewandt, so daß die produzierte Menge auf etwa das 300-fache stieg [9].

2. Die Herstellung von Furan aus Furfurol haben wir in *Schmelzbett-Reaktoren* auf eine mit der obigen chemisch analoge Weise verwirklichen können. Beim Durchperlen eines Luft-Furfurol-Gemisches durch Bleischmelze wird das in den Bläschen enthaltene Furfurol zu Furan oxydiert, während das Bleioxyd zu Metallblei reduziert wird. In diesem Falle dient das Blei gleichzeitig als Katalysator und zur Wärmeabfuhr. Das Blei wird infolge der günstigen Wasserwertverhältnisse nur langsam erwärmt. Außerdem beträgt seine Masse ein mehrtausendfaches derjenigen der durchperlenden Gases, während sein Volumen maximal $1/10$ des Gasvolumens ausmacht. Der Bleischmelze-Reaktor kommt somit dem unbegrenzt großen Reaktor am nächsten, da die spezifische Oberfläche der Phasengrenze zwischen Bläschen und Schmelze auf beliebig große Werte eingestellt werden kann und so eine Herabsetzung der Dosierungsgeschwindigkeit unnötig wird (Tabelle II). Hierzu lassen sich auch die zum Maximum der gewählten Einführungsgeschwindigkeit gehörenden Verhältnisse verwenden. Es ist zu bemerken, daß auch mit in der flüssigen Phase bei 0 — 200° C ablaufenden Reaktionen die gleichen Verhältnisse erreicht werden können.

3. Zu untersuchen ist noch die Furanbereitung aus Furfurol mit der *heterogen-katalytischen Methode in der Dampfphase* an der Oberfläche von Vanadiumpentoxyd, von dem Gesichtspunkt, wie die Prinzipien der unbegrenzten Vergrößerung hier durchführbar sind. In beiden vorhergehenden Beispielen befand sich der Katalysator als Wärmeträger in Strömung. In vorliegenden Fall muß der eine stehende Schicht bildende Katalysator zur Verhütung der Überhitzung so gewählt werden, daß seine Masse im Vergleich zu den entweichenden Dämpfen klein sei. Aus dem gleichen Grunde ist die Verwendung von Verdünnungsgasen erwünscht (Tabelle III).

Je nach der Einfüllungsart liefern stückige oder auf Raschig-Ringen eingetragene Katalysatorträger verschiedene Luftwiderstände. Einerseits ist es schwer, Granulate von statistisch gleicher Korngröße herzustellen, und andererseits ist auch die Füllung mit dem gleichen Stoffe verschieden. Wir haben erfolgreiche Versuche zur Verwendung von vorgefertigten rohrbündelartigen Katalysatoren bzw. Katalysatorträgern mit großer spezifischer Oberfläche angestellt, über deren Ergebnisse an anderer Stelle berichtet werden soll. Unter diesen Katalysatorträgern finden sich auch solche mit papierdünner Wand, wodurch ihr Liter-Gewicht äußerst gering wird; die Gase berühren sich gut mit der Wand, und die Abgabe der entstandenen Wärme erfolgt mit gutem Wirkungsgrad. Bei diesem System läßt sich also die Vergrößerung des Reaktors so vorstellen, daß unter Beibehaltung der für das optimale Funktionieren nötigen Höhe der Katalysator auf vorgefertigte papierdünne, poröse Keramikträger mit wabenförmigen Querschnitt aufgetragen verwendet wird.

Die erwähnten Quecksilber-Zirkulations-, Bleischmelze- und Vanadium-pentoxyd-Kontakt-Reaktoren sind drei typische Beispiele, jeder von ihnen ist der Vertreter eines zur Durchführung gewisser katalytischer-Reaktionen geeigneten Reaktortyps; u.zw. ist.

1. ein homogen-katalytischer Reaktor mit Dampfphase
2. ein Schmelzbettreaktor, ein heterogen-katalytischer Dampfphasen-Reaktor mit flüssigem Katalysator,
3. ein heterogen-katalytischer Dampfphasen-Reaktor mit festem Kontakt-katalysator.

Einem dieser drei Reaktortypen sind alle industriell gebräuchlichen katalytischen Reaktoren mit kontinuierlichem Strömungssystem — sofern das umzuwandelnde Material gasförmig ist — nahezu analog.

Experimenteller Teil

Quecksilber-Reaktor [9]

Aufgabe: Es sollen jene Betriebsbedingungen (Material, Dosierungsgeschwindigkeit, Quecksilber-Zirkulationsgeschwindigkeit, Dosierungsgeschwindigkeit des indifferenten Verdünnungsgases) gesucht werden, unter denen die Temperaturerhöhung der das Reaktorrohr durchströmenden Gase infolge der exothermen Reaktionswärme 10—15° C nicht übersteigt. Als Modellreaktion sei die oxydative Dekarboxylierung des Furfurols gewählt. Den Berechnungen werde sei ein spezieller Quecksilberdampf-Reaktor zugrunde gelegt.

Reaktorabmessungen: Querschnitt = 1 cm²; Länge = 2 m; Volumen = 200 cm³.

Vereinfachende annahmen für die Berechnungen: Durchschnittliche Temperatur des Reaktors: 350° C. Druck im Reaktor: 1 Atm., zusammengesetzt aus dem Partialdruck des Quecksilberdampfes und dem Druck des Gasmisches. Der am Boden des Reaktors befindliche „vollkommen wärmeisolierte“ Quecksilberverdampfer liefert Hg-Dampf von 350° C. Die Temperatur der vollkommen isolierten Reaktorrohrwand beträgt 350° C, ein Wärmeaustausch kann daran nicht erfolgen. Die gleiche Temperatur haben auch die in den Reaktor eingespeisten Gase. Das die Reaktionszone durchströmende Gasmisch verläßt den Reaktor mit 50%-iger Konversion. Unter den beschriebenen Bedingungen wird Wärme lediglich durch die chemische Reaktion erzeugt und die freiwerdende Wärmemenge teils durch das Gasmisch, teils durch den zirkulierenden Quecksilberdampf abgeführt. Der Quecksilberdampf verflüssigt sich außerhalb des Reaktors und gibt die von ihm transportierte Wärmemenge ab. Das Quecksilber gelangt in den Verdampfer, wird am Reaktorboden verdampft und kehrt als Dampf von 350° C in den Reaktionsraum zurück. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Bewertung: 1. Die sich zwischen den Ein- und Austrittspunkten des Reaktors ausbildenden Temperaturunterschiede werden nicht allein durch die Einführungsgeschwindigkeit des Gasmisches bestimmt. Aus dem Vergleich der Daten in Zeile 1 und 2 ist ersichtlich, daß die Einführ-

Tabelle I

Nr.	Einführungsgeschwindigkeit des Reaktions-Gasgemisches			Geschwindigkeit der Hg-Zirkulation			Freiwerdende Wärme cal/Std	Verteilung der abtransportierten Wärme		Temperaturerhöhung im Gasgemisch während des Passierens des Reaktors °C
	Furfurol g/Std·cm ²	Luft g/Std·cm ²	Gesamtes Gas normal l/Std·cm ²	normal l/Std·cm ²	cm ³ Hg/Std·cm ²	g/Std·cm ²		durch Hg cal/Std	durch Gasgemisch cal/Std	
1	105,70	144,10	146,00	146,00	90,70	1230,0	34550,0	10700,0	23850,0	348,5
2	1,06	1,44	1,46	1,46	0,91	12,3	345,5	107,0	238,5	348,5
3	1,06	1,44	1,46	14,60	9,07	123,0	345,5	282,0	64,0	92,8
4	1,06	1,28	1,46	146,00	90,70	1230,0	345,5	338,0	7,7	10,9
5	1,06	14,41	12,25	146,00	90,70	1230,0	345,5	306,0	39,5	10,0
6	1,06	14,41	12,25	14,60	9,07	123,0	345,5	151,7	193,8	49,5
7	0,53	7,20	6,12	73,00	45,35	615,0	172,7	153,0	19,7	10,0
8	1,06	14,41	12,25	1225,00	763,00	10320,0	345,5	340,8	5,2	1,3

$$Q = (m_{Hg} C_{Hg} + m_{Dampf} C_{Gas}) \cdot t$$

Tabelle II

Nr.	Einführungsgeschwindigkeit der Reaktionsgase			Bleimenge g	Freiwerdende Reaktionswärme cal/Std		Erhöhung der Temperatur der Bleischmelze pro Std °C
	Furfurol g/Std·cm ²	Luft g/Std·cm ²	gesamtes Gas normal l/Std·cm ²		in einem Reaktor von 1 cm ² 1 m ² Querschnitt		
a)	96,1	57,6	73,5	1063	34 550	345 500 000	431,0
b)	10,0	6,0	7,6	1063	3 597	35 970 000	82,5
c)	1,5	0,9	1,1	1063	540	5 400 000	13,5
d)	1,0	0,6	0,8	1063	360	3 600 000	9,1

geschwindigkeit (bei unveränderter Zusammensetzung des eingespeisten Gasgemisches und gleichbleibenden Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Gaszufuhr und der Quecksilberkondensation) um zwei Größenordnungen verändert werden konnte, während gleichzeitig die Temperaturänderung des Gasgemisches die gleiche blieb. Die freiwerdende Reaktionswärme ist im Fall 2 allerdings wesentlich geringer, doch ist auch die Menge des die Wärmeabfuhr bewirkenden Quecksilberdampfes bzw. Gases im gleichen Verhältnis verringert.

2. Die Herabsetzung des Verhältnisses zwischen Gaszufuhr und Quecksilberzirkulation hat — infolge der relativen Zunahme der Hg-Zirkulation — eine Verminderung der Temperaturveränderung im Gasgemisch zur Folge (vgl. die Datenreihen der Zeilen 2, 3 und 4 bzw. 5 und 6). Das Ergebnis der Herabsetzung des erwähnten Verhältnisses ist, daß ein größerer Anteil der Reaktionswärme durch das zirkulierenden Quecksilber abtransportiert wird.

Wird das eingeführte Gasgemisch mit Luft verdünnt, während die Geschwindigkeit der Furfuroldosierung und der Quecksilberzirkulation konstant gehalten werden, so bleibt die Temperaturerhöhung des Gasgemisches längs des Reaktorrohres im Falle einer begrenzten Verdünnung praktisch unverändert. Die Ursache hierfür ist, daß die Verdünnung die in der Zeiteinheit eingeführte Gasmenge erhöht und deshalb das Gasgemisch einen größeren Teil der Reaktionswärme abtransportiert. Die größere Wärme ist aber in einer größeren Gasmenge verteilt und so ist die Temperaturerhöhung im Reaktor — innerhalb gewisser Verdünnungsgrenzen — in Gegenwart und in Abwesenheit von Verdünnungsgas annähernd gleich (s. Tabelle I, Zeile 4 und 5). Die Luft ist nämlich infolge ihrer relativ geringen, spezifischen Wärme kein ideales Verdünnungsmittel.

Wenn das Dampfgemisch so mit Luft verdünnt wird, daß gleichzeitig auch die Geschwindigkeit der Quecksilberzirkulation im gleichen Verhältnis mit der Geschwindigkeit der Gaszufuhr erhöht wird, so wird die Temperaturerhöhung des Gasgemisches wesentlich kleiner (vgl. Tabelle I, Zeile 4 und 8, wo die Geschwindigkeit der Gaszufuhr infolge der Verdünnung mit Luft etwa auf das 10-fache gesteigert und auch die Quecksilber-Zirkulationsgeschwindigkeit in ähnlichem Verhältnis erhöht ist).

Zeile 7 der Tabelle zeigt Verhältnisse, unter denen die Furanerzeugung des Reaktorrohres auf Grund der vorausgesetzten 50%-igen Konversion 0,19 g pro Stunde beträgt. Das eingespeiste Gasgemisch enthält mit der stöchiometrischen Zusammensetzung verglichen einen nahezu 10-fachen Luftüberschuß. Die Temperatur des Gasgemisches ist am oberen Ende des Reaktorrohres um etwa 11° C höher als die des eintretenden Gases.

Bemerkung: Das eingespeiste Gas enthielt im Vergleich zu dem stöchiometrischen Verhältnis in den Datenreihen der Zeilen 1, 2, 3 und 4 einen 1,5-fachen, in den Zeilen 5, 6, 7 und 8 dagegen einen 12,5-fachen Überschuß an Luft.

Blei-Schmelzbettreaktor [10], [11]

Reaktorabmessungen: Querschnitt = 1 cm²; Länge = 1 m; Volumen (bei Raumtemperatur) = 100 cm³; Gasdruck = 1 Atm.

Zusammensetzung des eingespeisten Gases: Ein stöchiometrisches Furfurol-Luftgemisch. Spezifische Wärme des Gasgemisches im Reaktor bei 350° C = 14,7 cal/mol, Grad. Temperatur des Reaktors = 350° C. *Vereinfachende Annahmen für die Berechnungen:* 1. Das Furfurol wird beim Durchströmen des Reaktors mit 50%-iger Konversion in Furan umgewandelt. 2. Der Gasdruck beträgt längs des Reaktors überall 1 Atm. 3. Die ganze freiwerdende Reaktionswärme wird von der Bleischmelze übernommen. (Die Annahme ist praktisch stichhaltig, wenn das Blei im Verhältnis zum Gasgemisch in vielfachem Überschuß vorhanden ist.) 4. Zwischen Reaktor und Umgebung findet kein Wärmeaustausch statt, die Reaktionswärme hebt die Temperatur der Bleischmelze über 350° C. Die Ergebnisse der Berechnungen veranschaulicht Tabelle II.

Bewertung: Die zu den verschiedenen Versuchsbedingungen gehörende Temperaturerhöhung ist in der letzten Spalte der Tabelle angegeben. Im Falle eines Wärmeaustausches sind nicht nur die in den Zeilen c) und d), sondern auch die in Zeilen a) und b) beschriebenen Verhältnisse zur Verwirklichung des kontinuierlichen Betriebes geeignet.

Die mitgeteilten Temperaturerhöhungswerte stellen in der Tat untere Grenzwerte dar, weil die Temperatur der durchströmenden Gase durch die während des Betriebes erhitzte Schmelze erhöht wird. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß die freiwerdende Reaktionswärme sich nicht in dem durch die Wärmekapazitäten bestimmten Verhältnis zwischen Schmelze und Gasgemisch verteilt.

Wird die Temperatur der Schmelze durch Anwendung eines Wärmeaustauschers konstant gehalten, so erfolgt die Erwärmung des Gasgemisches im Reaktor gemäß die in der Tabelle angegebenen Werten (vorausgesetzt, daß die vereinfachenden Bedingungen erfüllt sind).

Festkörper-Kontaktreaktor [12]

Abmessungen des Reaktors: Querschnitt = 1 cm²; Länge = 1 m; Volumen = 100 cm³; Gasdruck = 1 Atm.

Zusammensetzung des eingespeisten Gases: Ein stöchiometrisches Furfurol-Luftgemisch in den Zeilen 1 bis 8, 10-faches der stöchiometrischen Luftmenge in Zeilen 9 bis 12.

Die durchschnittliche spezifische Wärme des Gasgemisches im Reaktor bei 350° C und stöchiometrischer Zusammensetzung beträgt 14,7 cal/mol·Grad, mit 10-fachem Luftüberschuß 7,10 cal/mol·Grad. Spezifische Wärme des Katalysators und des Trägers 0,26 cal/g·Grad. Temperatur des Reaktors 350° C.

Vereinfachende Annahmen für die Berechnungen: 1. Das Furfurol wird beim Durchströmen des Reaktors mit 50%-iger Konversion in Furan umgewandelt. 2. Der Gasdruck beträgt längs des Reaktorrohres überall 1 Atm. 3. Die freiwerdende Reaktionswärme verteilt sich zwischen der Gasphase und der festen Phase (in der Hauptmasse Katalysatorträger). Die Verteilung wird durch das Verhältnis der Wärmekapazitäten (Menge und spezifische Wärme) der beiden Phasen bestimmt. 4. Die Verteilung der Reaktionswärme zwischen den beiden Phasen erfolgt augenblicklich. 5. Es findet kein Wärmeaustausch zwischen Reaktor und Umgebung statt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

Nr.	Einfuhrgeschwindigkeit der reagierenden Gase			Menge des Trägers		Freiwerdende Reaktionswärme cal/Std	Wärmeaufnahme cal/Std		Temperaturerhöhung im Gasgemisch während des Passierens des Reaktors °C
	Furfurol g/Std·cm ²	Luft g/Std·cm ²	Gesamtes Gas normal l/Std·cm ²	g	in % des Reaktorvolums		durch		
							Träger	Gas	
1	96,1	57,6	73,5	72	30	34 550	10 840	2 371	578
2	96,1	57,6	73,5	36	15	34 550	6 420	28 130	684
3	96,1	57,6	73,5	18	7,5	34 550	3 540	31 010	760
4	96,1	57,6	73,5	—	—	34 550	—	34 550	844
5	1,0	0,6	0,8	72	30	345,5	337,0	8,5	18
6	1,0	0,6	0,8	36	15	345,5	329,5	16,0	37
7	1,0	0,6	0,8	18	7,5	345,5	316,0	29,5	69
8	1,0	0,6	0,8	—	—	345,5	—	345,5	803
9	1,0	60,0	54,7	72	30	345,5	170,5	175,0	9
10	1,0	60,0	54,7	36	15	345,5	112,5	233,0	12
11	1,0	60,0	54,7	18	7,5	34,55	67,5	278,0	14
12	1,0	60,0	54,7	—	—	34,55	—	345,5	18

Bewertung: 1. Die Vermehrung der Trägermenge setzt die Temperaturerhöhung des Gasgemisches im Reaktorrohr herab (vgl. die Daten der Zeilen 1, 2, 3 und 4). Die Erklärung für diesen Effekt ist, daß eine größere Trägermenge einen größeren Anteil der Reaktionswärme übernimmt und so nur ein kleinerer Teil zur Temperaturerhöhung des Gasgemisches verwendet wird. Unter solchen Umständen nimmt natürlich die Temperatur des Katalysators (bzw. des Trägers) während des Betriebes ständig zu. (Sieh auch die diesbezüglichen Folgerungen in Punkt 4.) 2. Die wärmeübernehmende Rolle des Trägers ist um so bedeutender, je kleinere Zufuhrgeschwindigkeiten angewandt werden (vgl. die Ergebnisse der Zeilen 1, 2, 3 und 4 in der letzten Spalte der Tabelle mit den entsprechenden Werten der Zeilen 5, 6, 7 und 8.) 3. Aus einem Vergleich der Ergebnisse in den Zeilen 5, 6, 7 und 8 mit denen der Zeilen 9, 10, 11 und 12 läßt sich feststellen, daß das indifferente Verdünnungsgas die Temperaturerhöhung des Gasgemisches im Reaktorrohr beträchtlich herabsetzt. 4. Bei unseren Berechnungen nahmen wir an, daß die freiwerdende Reaktionswärme sich

im Verhältnis der Wärmekapazitäten zwischen der Gasphase und der in der Hauptmasse durch den Katalysatorträger vertretenen festen Phase verteilt. Dies bedeutet, dass die Temperatur der festen Phase während des kontinuierlichen Betriebes ständig zunimmt. In Wirklichkeit ist die Temperaturzunahme des Katalysators und Katalysatorträgers langsamer als die berechnete, da das mit der festen Phase in Berührung kommende „kältere“ Gasgemisch einen Kühleffekt ausübt. Daraus folgt, daß die Erwärmung des Gasgemisches im Reaktor größer wird als noch der Berechnung zu erwarten war, das heißt, die Daten der letzten Spalte der Tafel stellen untere Grenzwerte dar. 5. Zur Vermeidung der Wärmeübergabe zwischen Gasgemisch und fester Phase, und so der Überhitzung des Katalysators, können günstige Verhältnisse geschaffen werden, wenn die Masse des Trägers herabgesetzt und seine spezifische Oberfläche vergrößert wird. Mit Rücksicht auf die Katalyse ist dagegen die Vermehrung der Katalysatormenge, und gleichzeitig der Trägermasse erwünscht. Zwischen den beiden entgegengesetzten Gesichtspunkten muß ein rationeller Kompromiß angestrebt werden. Natürlich ist die Ausbildung einer großen spezifischen Oberfläche sowohl hinsichtlich der Katalyse, als auch der Wärmeübergabe vorteilhaft; bei der Wahl der Katalysatormenge muß also auch diese Bedingung mit berücksichtigt werden. Es folgt aus dem Gesagten, daß im Falle der Maleinsäure, zufolge der großen Gasmenge die Verwendung großer Katalysatormengen erlaubt erscheint.

Folgerungen

Im folgenden wollen wir nun den Betrieb zweier idealisierter Reaktortypen vom Gesichtspunkte der freiwerdenden Reaktionswärme untersuchen.

Befassen wir uns zunächst mit einem Reaktor, der keinen Katalysator enthält und bei dem die in Reaktion tretenden Stoffe gasförmig sind (hierher gehören praktisch auch jene Reaktoren, in denen die auf die Volumeinheit entfallende relative Katalysatormenge sehr gering ist).

Nehmen wir an, daß die Temperatur der Reaktorwand und der in den Reaktor eintretende Gas übereinstimmt und zeitlich unverändert bleibt.

Betrachten wir den Reaktor als ein adiabatisches System, in dem ein stationärer Prozeß abläuft. Das eingeführte Gas enthalte N_1 mol/l reagierende Substanz und N_2 mol/l Verdünnungsgas, und das aus dem Reaktor entweichende Gas N'_1 mol/l reagierende Substanz und N'_2 mol/l Verdünnungsgas. (Jetzt und im weiteren soll l = Normalliter bedeuten.) Der Konversionsgrad ist demnach

$$\frac{N_1 - N'_1}{N_1} \cdot 100 \%$$

Nehmen wir weiters an, daß die Molzahl der den Reaktor durchströmenden Gase nicht verändert wird. Die Gaszufuhrgeschwindigkeit sei N l/Stunde, die exotherme Reaktionswärme Q cal/mol. Auf Grund unserer Voraussetzungen und Berechnungen läßt sich die Menge einiger Kennwerte folgendermaßen aufschreiben:

Durchschnittliche Zusammensetzung des Gasgemisches im Reaktor:

$$\frac{N_1 + N'_1}{2} \text{ mol/l reagierende Substanz} + \frac{N_2 + N'_2}{2} \text{ mol/l Verdünnungsgas.}$$

Gaszufuhrgeschwindigkeit:

$$N \text{ l/Stunde} = (N_1 + N_2) N \text{ mol/Stunde.}$$

Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches durch die durchschnittlichen

Zusammensetzung ausgedrückt:

$$\left(\frac{N_1 + N'_1 + N_2 + N'_2}{2} \right) N \text{ mol/Stunde}$$

Umwandlungsgeschwindigkeit

$$(N_1 - N'_1) N \text{ Mol/Stunde}$$

Wärmeentwicklung in der Zeiteinheit.

$$(N_1 - N'_1) N \cdot Q \text{ cal/Stunde.}$$

Bezeichnen wir die spezifische Wärme der umzuwandelnden Substanz mit C_1 cal/mol·Grad und die durchschnittliche spezifische Wärme des Verdünnungsgases mit C_2 cal/mol·Grad (auch das Reaktionsprodukt werde als Verdünnungsgas betrachtet), so ist die durchschnittliche spezifische Wärme des Gasgemisches annähernd

$$\frac{(N_1 + N'_1) C_1 + (N_2 + N'_2) C_2}{N_1 + N'_1 + N_2 + N'_2} \text{ cal/mol} \cdot \text{Grad,}$$

während die Wärmekapazität des pro Stunde durchströmenden Gasgemisches

$$\begin{aligned} & \frac{(N_1 + N'_1) C_1 + (N_2 + N'_2) C_2}{N_1 + N'_1 + N_2 + N'_2} \left(\frac{N_1 + N'_1}{2} + \frac{N_2 + N'_2}{2} \right) N = \\ & = \frac{N}{2} \{ (N_1 + N'_1) C + (N_2 + N'_2) C \} \text{ cal/Grad} \cdot \text{Stunde} \end{aligned}$$

beträgt.

Die freiwerdende Reaktionswärme erhöht die Temperatur des durchströmenden Gasgemisches, (da wir voraussetzen, dass keine Wärmeübergabe zwischen Reaktorwand und Gasgemisch stattfindet und im Reaktor nur Substanzen in der Gasphase vorkommen). Die Temperaturdifferenz zwischen Eintrittsstelle und Austrittsstelle der Reaktors beträgt demnach

$$\Delta T = \frac{(N_1 - N'_1) N \cdot Q}{\frac{N}{2} \{ (N_1 + N'_1) C_1 + (N_2 + N'_2) C_2 \}} = \frac{2(N_1 - N'_1) Q}{(N_1 + N'_1) C_1 + (N_2 + N'_2) C_2} \text{ Grad}$$

Der zustandekommende Temperaturunterschied ist also um so größer, je größer die Reaktionswärme und der Grad der Konversion. Der Wert des Bruches, d.h. die Temperaturdifferenz wird kleiner, wenn das zweite Glied des Nenners vergrößert wird. Dies ist einerseits durch höhere Konzentration des Verdünnungsgases im eingeführten Gasgemisch, andererseits aber durch die Wahl eines Gases mit großer spezifischer Wärme als Verdünnungsgas zu erreichen.

Im Quecksilberreaktor ist der Quecksilberdampf als Verdünnungsgas aufzufassen, das an der Abfuhr der freiwerdenden Wärme teilnimmt. Könnte man die Geschwindigkeit der Quecksilberzirkulation unabhängig von der Einführgeschwindigkeit erhöhen, so ließe sich dadurch die Temperaturzunahme des Gasgemisches, während es den Reaktor durchströmt, innerhalb weiter Grenzen herabsetzen.

Die Verhältnisse können auch dann in ähnlicher Weise behandelt werden, wenn das Verdünnungsgas aus mehreren Komponenten besteht oder zwei Stoffe an der Reaktion teilnehmen.

Im weiteren wollen wir uns dem Schmelzbettreaktor zuwenden, der gegenüber dem zuvor besprochenen Typus das andere Extrem vertritt. Im Gegensatz zu dem leeren Reaktor nimmt hier den größten Teil des Reaktorvolumens die Schmelze ein, und die Wärmekapazität der geringen Menge des Gasgemisches ist gegenüber der Wärmekapazität der Schmelze zu vernachlässigen. Hieraus folgt, daß die freiwerdende Reaktionswärme zur Erhöhung der Temperatur der Schmelze verwendet wird. Die Temperatur der Schmelze in einem derart idealisierten, kontinuierlich funktionierenden Reaktor nimmt während des Betriebes ständig zu. In der Praxis läßt sich die Temperaturzunahme der Schmelze durch Benutzung von Wärmeaustauschern kompensieren. Nehmen wir an, daß kein Wärmeaustausch mit der Reaktorwand besteht.

Die Temperatur des in den Reaktor eintretenden Gases sei die gleiche wie die der Schmelze; bezeichnen wir die Eintrittskonzentration der reagierenden Substanz mit N_1 mol/l, ihre Austrittskonzentration mit N'_1 mol/l. (Die Konzentration des verdünnenden Gases ist im vorliegenden Falle indifferent.) Die Zufuhrgeschwindigkeit des Gasgemisches sei N l/Stunde, und die exotherme Reaktionswärme Q cal/mol. Folglich ist der Grad der Konversion

$$\frac{N_1 - N'_1}{N_1} \cdot 100\%,$$

die Zufuhrgeschwindigkeit der reagierenden Substanz

$$N_1 N \text{ mol/Stunde,}$$

die Umwandlungsgeschwindigkeit

$$(N_1 - N'_1) N \text{ mol/Stunde,}$$

die Wärmeentwicklung in der Zeiteinheit

$$(N_1 - N'_1) N \cdot Q \text{ cal/Stunde.}$$

Es sei ferner die Menge der Metallschmelze im ganzen Reaktor A Grammatom, und ihre spezifische Wärme C cal/Grammatom·Grad, die Wärmekapazität der Metallmasse daher

$$A \cdot C \text{ cal/Grad;}$$

die Temperaturerhöhung der Metallschmelze pro Stunde beträgt demnach

$$\Delta T = \frac{(N_1 - N'_1) N \cdot Q}{A \cdot C} \text{ Grad/Stunde.}$$

Die Temperaturzunahme in der Zeiteinheit ist nach der obigen Gleichung um so größer, je größer der Grad der Konversion, die Reaktionswärme und die Gaszufuhrgeschwindigkeit (bei unveränderter Zusammensetzung), während die Temperaturzunahme sich durch Erhöhung der Menge und der spezifischen Wärme der Schmelze vermindern läßt.

Der Betrieb des letzterörterten Reaktortyps ist hinsichtlich der Temperaturgestaltung nicht stationär; die Möglichkeit des ungestörten kontinuierlichen Betriebes muß durch Anwendung von Wärmeaustauschern gesichert werden.

Die Ergebnisse unserer Arbeiten zusammenfassend, halten wir theoretisch alle katalytische Reaktionen in Reaktoren mit unendlichem Querschnitt für durchführbar, sofern der Katalysator auch trotz seiner kleinen Kapazität zur Beschleunigung der Reaktion geeignet ist. Als Beispiel dient die Reaktion der erwähnten Maleinsäureanhydrid-Fabrikation und die mit dem von uns entwickelten, aus Quecksilber und Quecksilberoxyd bestehenden System durchgeführte Oxydationsmethode. Das letzte Wort hat natürlich die finanzielle Rentabilität zu sprechen.

Literatur

- [1] *Magyar, M.*: Magyar Kémikusok Lapja **23**, 1 (1968).
- [2] *Holderith, J., N. I. Szmirnov*: Magyar Kémiai Folyóirat **72**, 219 (1966).
- [3] *Hlaváček, V., M. Marek*: Coll. Czech. Chem. Comm. **32**, 4004 (1967).
- [4] *Marek, M., V. Hlaváček*: Coll. Czech. Chem. Comm. **32**, 3309 (1967).
- [5] *Hlaváček, V., M. Marek*: Coll. Czech. Chem. Comm. **32**, 3291 (1967).
- [6] *Mészáros, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, Suppl. 1. (1965).
- [7] *Mészáros, L.*: Untersuchungen der Wasserweiterung verschiedener Reaktortypen. Konferenz des Ungarischen Chemikerverbandes, Debrecen, 23—25. Okt. 1961.; Zusammenfassungen, 260. p. (1962).
- [8] *Mészáros, L.*: Untersuchungen der Reaktoren exotherm-katalytischer Prozesse, I. Acta Phys. et Chem. Szeged, 1969. (Im Druck).
- [9] *Mészáros, L.*: a) Catalysis of oxidation processes by mercury vapor, and experiments for scaling-up. XVIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry. Montreal, 6—12. Aug. 1961; Abstr. Sci. Papers 161. p. (1961); b) Chem. Techn. **14**, 607 (1962); c) *Mészáros, L., Gy. Schöbel*: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 61 (1968).
- [10] *Mészáros, L.*: Verfahren zur Durchführung heterogener katalytischer Prozesse in der Dampfphase unter beinahe isothermen Umständen. XVIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry. München, 30. Aug.—6. Sept. 1959; Abstr. **2**, 77 (1959).
- [11] *Mészáros, L.*: Hung. P. 146. 818 (1958).
- [12] *Mészáros, L.*: D. B. P. 1. 180. 531 (1964).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКТОРОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. II

Л. Месарош и Ш. А. Гильде

Возможность беспредельного увеличения размеров трубчатых печей определяется данными трубчатой печи лабораторного масштаба. Изучалась температура реакторов содержащих катализаторы, реакционные соединения различных фаз в зависимости от прибавляемых количеств. Установлено, что при любом типе реакций существует такая малая скорость питания компонентов реакций и такая большая скорость питания инертных веществ, когда путём расчёта разница температуры измеряемой при прибавлении и выхода реакционных смесей не превышает 20 °С. В этом случае не нужна стена теплообмена, значит разрез реакторной площади теоретически может быть увеличен до высокого предела. В расчётах исходили из приготовления фурана из фурфурола. Примером служит хорошо известное приготовление малинового ангидрида.

INDEX

<i>L. Michailovits, J. Gyulai and J. Járαι</i> : Surface Recombination Velocity Measurements on Surfaces of <i>n</i> -Type Germanium Subjected to Various Gas Cycles	95
<i>A. Süli, I. Hevesi and J. Gyulai</i> : Field Effect Relaxation of Contact Potential Difference between Stabilized Vanadium Pentoxide Single Crystal and Platinum Surfaces.....	99
<i>M. Zöllei</i> : Untersuchung der Lichtempfindlichkeit von gesinterten polykristallinen CdS: CdSe-Schichten	103
<i>A. Süli</i> : Pressure Dependence of Slow Surface Conductivity Changes in Germanium Subjected to Alcohol Vapour Ambients	109
<i>L. Seres, F. Márta and A. Kiss</i> : Thermal Decomposition of iso-Butane. I. Rate-Pressure Relations and the Products of the Reaction	115
<i>L. Seres, F. Márta and A. Kiss</i> : Thermal Decomposition of iso-Butane. II. Effect of some Products and other Parameters on the Reaction	123
<i>Á. Rauscher, L. Hackl, J. Horváth and F. Márta</i> : Electrochemical Studies on the Inhibition of the Corrosion of Iron and Steel in Metal-Hydrogen Sulphide-Water Ternary Systems. III. Possibilities of Passivation in the Presence of Dicyclohexylamine Corrosion Inhibitor	133
<i>Й. Анюк, М. Барток, Р. А. Караханов и К. Ковач</i> : Химия 1,3-бифункциональных систем. III. Каталитические превращения 4-замещенных 1,3-диоксанов. Циклические формали	141
<i>V. Nikolasev, G. Göndös and G. Bernáth</i> : Equilibrium Correlations of Complexes of Co(II), Cu(II), Hg(II), Cd(II), and Mn(II) with cis-2-Amino-Cyclohexane-Carbonic Acid	147
<i>Gy. Schöbel and Gy. Sipos</i> : Polarographische Untersuchung einiger Phenacylhalogenide und Epoxyketone	151
<i>T. Széll, T. Dudás and M. S. Zarándy</i> : New Nitrochalcones. XII.....	157
<i>L. Mészáros and S. A. Gilde</i> : Verwendung von Furfurol. XIII. Untersuchung der Reaktoren für exotherm-katalytische Prozesse. II. Die Möglichkeiten zur Lösung der unbegrenzten Vergrößerung	163

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
Acta Chemica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. III,	Fasc. 1—5,	1957.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 3—4,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VI,	Fasc. 1—4,	1960.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 1—2,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 3—4,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 3—4,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 1—2,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 3—4,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 1—2,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 3—4,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 1—2,	1969.

A kiadásért felelős: Budó Ágoston
1969

A kézirat nyomdába érkezett: 1969. június. Megjelenés 1969 december

Példányszám: 480 Ábrák száma: 41 Terjedelem: 7,4 (A/5) iv

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