

50280

1372

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

50280

# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XVI



FASCICULI 1-2

SZEGED, HUNGARIA

1970



ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XVI

FASCICULI 1-2

SZEGED, HUNGARIA

1970

---

Adiuvantibus

L. CSÁNYI, J. I. HORVÁTH, P. HUHN, I. KETSKEMÉTY, K. KOVÁCS,  
F. MÁRTA, GY. SIPOS, F. SIROKMÁN, L. SZALAY, et F. SZÁNTÓ

redigit

**ÁGOSTON BUDÓ**

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de  
Attila József nominatae

Editionem curant

M. HALMOS Á. SÜLI, et I. GALIBA

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

---

Szerkeszti

**BUDÓ ÁGOSTON**

A szerkesztőbizottság tagjai:

CSÁNYI L., HORVÁTH J. I., HUHN P., KETSKEMÉTY I., KOVÁCS K.,  
MÁRTA F., SIPOS GY., SIROKMÁN F., SZALAY L., és SZÁNTÓ F.

Kiadja

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

Szerkesztőbizottsági titkárok:

HALMOS M., SÜLI Á. és GALIBA I.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

# EINRICHTUNG ZUR MESSUNG DER ENERGIE VON LASERIMPULSEN

Von

J. DOMBI, L. GÁTI, I. KETSKE MÉTY, I. SZALMA und L. VIZE

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 21. August 1969)

Eine neue, thermoelektrische Methode zur Messung der Energie von Laserblitzen wird beschrieben. In der vorgeschlagenen Meßeinrichtung wird die Strahlung im Inneren eines kleinen Würfels aus dünner Goldfolie absorbiert. Die Einrichtung wurde mit zwei voneinander unabhängigen Verfahren geeicht. Experimentellen Erfahrungen zufolge können Laserimpulse von  $5 \cdot 10^{-4}$  J Energie mit der Einrichtung noch gut gemessen werden.

§ 1. Zur Messung der Energie von Laserimpulsen sind zahlreiche Meßinstrumente konstruiert worden. Die Analyse ihrer Wirkungsweise wird in mehreren zusammenfassenden Arbeiten behandelt [1—6]. Diese Mitteilung beschreibt eine weitere, auf mikrokalorimetrische Methoden beruhende Meßeinrichtung und das zugehörige Meßverfahren.\*

Der Strahlungsempfänger des Meßgerätes ist ein aus einer 0,005 cm dicken Folie aus reinem Gold hergestellter Würfel 1, von 1,0 cm Kantenlänge, der in einem zylindrischen Messinggehäuse 2 von der Plexiglasscheibe 3 gehalten wird (s. Fig. 1). Das zu messende Laserstrahlenbündel fällt durch eine Bohrung 4 von 1,3 cm Durchmesser in der (abschraubbaren) Deckplatte 5 des Gehäuses, senkrecht zur vorderen Fläche des Goldwürfels in das Gerät ein. Das Lichtbündel wird durch eine bikonvexe Glaslinse 6 von 1,2 cm Durchmesser und 1,3 cm Brennweite gesammelt. Die Linse wird durch das an beiden Enden verkittete Glasrohr 7 in der Entfernung der Brennweite von der Vorderfläche des Würfels gehalten. Das gesammelte Strahlenbündel gelangt durch eine Bohrung 8 von 0,2 cm Durchmesser in der Vorderfläche in das Innere des Würfels, wo es — nach mehrfacher Reflexion, wie in einem schwarzen Körper — praktisch vollkommen absorbiert wird. Zur Messung der entstehenden Erwärmung dienen fünf Eisen-Konstanten-Thermoelemente 9—13 in Reihenschaltung, die mittels dünner, elektrisch isolierender Klebemittelschichten in der Mitte der weiteren fünf Flächen des Würfels befestigt sind. Als Bezugspunkte werden die in die Plexischeibe eingebetteten Messingstäbe von relativ hoher Wärmekapazität 14 benützt. Die Leitungen 15 der Thermoelement-Reihe treten durch Bohrungen der an der Hinterseite des Gehäuses 2 befestigten Plexiglasscheibe 16

\* Dem hier beschriebenen Kalorimeter teilweise ähnliche Energiemeßinstrumente für Laserimpulse wurden inzwischen von A. J. SCHMIDT und R. C. GREENHOW [4—5] und von A. V. KUBAREW und Mitarbeitern [6] konstruiert.

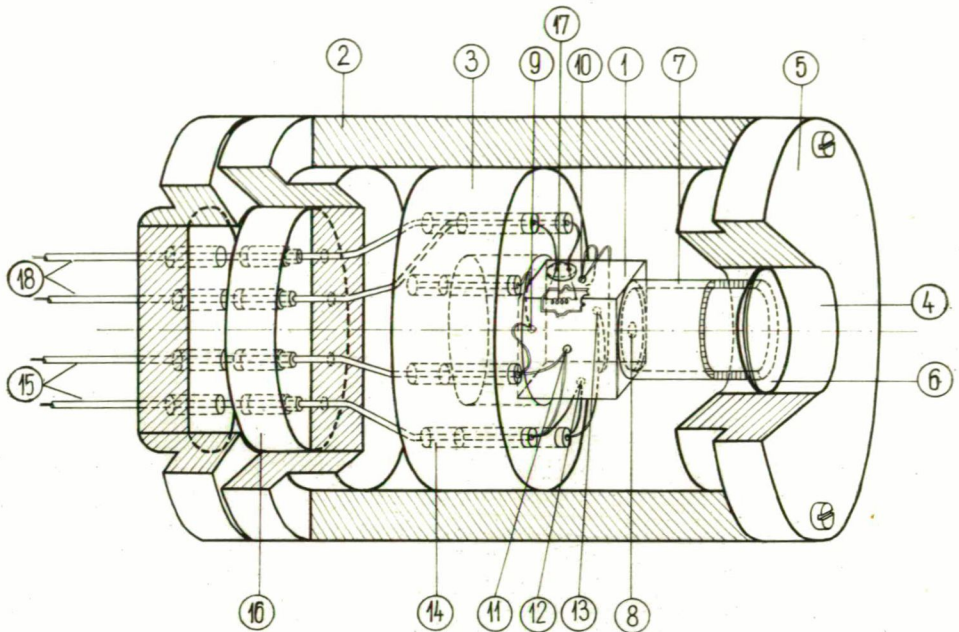


Fig. 1.

aus dem Messinggehäuse aus. Zur Eichung der Meßeinrichtung auf Grund der Wärmewirkung des elektrischen Stromes ist durch eine Bohrung in der Nähe einer Ecke in den Würfel ein Drahtpaar eingeführt, an den ein einer Glühlampe entnommener Wolframfaden 17 von geringen Abmessungen angeschlossen ist und der durch die Leitungen 18 mit Strom gespeist werden kann. Die Messung des Thermostromes erfolgte bei unserer Einrichtung durch ein Galvanometer (Kipp & Zonen) von  $10^{-11}$  A/Skt Empfindlichkeit.

§ 2. Zur Eichung der Meßeinrichtung wurden zweierlei Methoden angewandt.

a) Bei der Eichung mit Lichtimpulsen wurde der Bogen einer Osram Xenon-Höchstdrucklampe XBO 450 auf ein, in ein dünnes Weißblech gebohrtes Kreisdiaphragma  $D$  von 0,4 cm Durchmesser abgebildet. Nach dem Passieren des Diaphragmas wurde das Bündel durch eine Linse von 25 cm Brennweite gesammelt und durch einen Vorderflächenspiegel derart abgelenkt, daß es in das eine Gefäß  $K$  eines Differentialkalorimeters gelangt. Die gut isolierten Kupfergefäße des Kalorimeters enthielten mit Tusche gefärbtes Wasser. Die Temperaturdifferenz zwischen dem bestrahlten und dem nicht bestrahlten Gefäß wurde nach einer Bestrahlung von drei Minuten mit der üblichen Methode mittels eines Thermoelementes gemessen. Zur Bestimmung der Wärmemenge bzw. der Energie  $Q_1$ , die dieser Temperaturdifferenz entspricht, wurde eine zweite Messungsreihe mit demselben Kalorimeter, jedoch ohne Lichtbestrahlung, mit einem eingetauchten kleinen elektrischen Heizkörper durchgeführt, indem zur Eichung des Kalorimeters dem Gefäß  $K$  verschiedene bekannte Energiemengen zugeführt wurden.

Nach Bestimmung des Energiestromes des von der Xenonlampe in das Gefäß *K* fallenden Lichtbündels wurden die Gefäße des Kalorimeters entfernt und an der Stelle von *K* die in § 1 beschriebene Einrichtung derart angebracht, daß das früher in *K* fallende Lichtbündel durch die Linse 6 vollkommen gesammelt und durch die Bohrung 8 in den Würfel 1 geleitet wird. Das Licht der Xenonlampe fiel aber nicht ständig auf den Strahlungsempfänger, sondern vor dem Diaphragma *D* wurde in genau bestimmter Weise eine mit einer Öffnung von bekannten Abmessungen versehene Metallplatte frei fallen gelassen, wodurch ein Lichtblitz von der Dauer  $4,28 \cdot 10^{-2}$  sec entstand. Die durch diesen kurzen Lichtblitz verursachte Erwärmung konnte mit dem an die Thermoelemente 9—13 angeschlossenen Galvanometer gemessen werden.

b) Die Eichung des Strahlungsempfängers mit elektrischen Impulsen wurde mit der üblichen Methode derart durchgeführt, daß eine aufgeladene Kondensatorbatterie *C* durch den Glühfaden 17 entladen wurde. Die Kapazität der Batterie *C* wurde mit einer Meßbrücke „Oripons“ Typ TR 2101, die Aufladespannung (5 bis 50 V) mit einem Digitalvoltmeter Typ TR 1651 gemessen. Die Spannung des Kondensators wurde auf verschiedene Werte eingestellt, die Kapazität blieb dagegen ständig 187,0  $\mu$ F.

Der zeitliche Ablauf des durch die an den Würfel angeschlossenen Thermoelemente hervorgebrachten Galvanometeraussschlages war bei der Eichung mit elektrischen Impulsen dem bei der Eichung mit Lichtimpuls beobachteten ganz ähnlich; die Dauer sowohl des Lichtblitzes als auch des elektrischen Impulses war viel kleiner als die Schwingungsdauer des Galvanometers, die etwa 1 sec betrug. Bei den Messungen wurden jeweils die Maximalausschläge abgelesen.

§ 3. Die beiden Eichungen der Meßeinrichtung ergaben eine innerhalb 3% übereinstimmende Empfindlichkeit. Mit Berücksichtigung der von verschiedenen Fehlerquellen herrührenden Ungenauigkeiten kann der Fehler der Energiemessung mit dem Würfel maximal zu 5% geschätzt werden. Bezüglich der Empfindlichkeit ergab sich, daß mit dem Strahlungsempfänger von den beschriebenen Abmessungen die Energiemengen von Lichtblitzen bis zur Größenordnung von  $5 \cdot 10^{-4}$  J gemessen werden können; die obere Grenze der meßbaren Energie beträgt, falls eine Erwärmung des Würfels um mehr als  $1^{\circ}$  C als unzulässig gehalten wird, etwa 1 J.

Die Meßeinrichtung wurde bei Untersuchungen mit einem Zeißschen Rubinlaser Typ ZFL 750 zur Messung von Lichtblitzenergien der Größenordnung von  $10^{-2}$  J angewandt.

\* \* \*

Die Verfasser wünschen Herrn Prof. A. BUDÓ, dem Direktor des Institutes für seine reges Interesse an der Untersuchungen auch hier ihren Dank auszusprechen.

#### Literatur

- [1] Birnbaum, G., M. Birnbaum: Proc. IEEE, **55**, 1026 (1967).
- [2] Валитов, Р. А., Ю. А. Калинин, В. И. Кузьмичев: Измерит. техника, 1965, № 5, 37.
- [3] Killick, D. E., D. A. Bateman, D. R. Brown, T. S. Moss, E. T. de la Perrelle: Infrared Physics, **6**, 85 (1966).
- [4] Schmidt, A. J., R. C. Greenhow: J. Sci. Instrum. **44**, 468 (1967).
- [5] Schmidt, A. J., R. C. Greenhow: J. Sci. Instrum. Ser. 2, **2**, 438 (1969).
- [6] Кубарев, А. В., А. С. Обухов, А. Я. Лейкин, В. С. Соловьев, В. П. Корошкевич: Измерит. техника, 1967, № 11, 20.

## УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

*Й. Домби, Л. Гати, И. Кечкемети, И. Салма, Л. Визе*

Написано новый термоэлектрический метод измерения энергии лазерных импульсов. В предложенной установке лазерное излучение поглощается в кубке, сделанной из тонкой золотой пластинки. Градуировка установки производилась с двумя разными методами. По экспериментальными опытами интенсивность лазерных импульсов с энергией  $5 \cdot 10^{-4}$  J можно точно определить.



# ABSORPTION AND FLUORESCENCE SPECTRA AND YIELD OF HIGHLY DILUTED SOLUTIONS

By

I. KETSKEMÉTY, L. KOZMA and E. FARKAS

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received August 21, 1969)

With a new method, based on the use of an integrating spherical cuvette, absorption and fluorescence spectra as well as yield functions of different, extremely diluted solutions have been investigated. The hypothesis used in developing the method was found to be justified by the experimental results which show, among others, that the yield function breaks down in the anti-stokes region even in case of solutions of  $10^{-8}$  mole/l concentration.

§ 1. In investigating fluorescence of solutions, it soon became clear that the experiments should be extended to solutions of much lower concentration than  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  mole/l. Namely, spectrophotometrical results [1] showed that in solutions of several dyestuffs considerable dimerization can occur, which could strongly disturb the determination of the spectra of the monomer. Furthermore, the anti-stokes drop in yield has been ascribed by some authors [2] to the circumstance that in the spectral region of the fluorescence band the inactive absorption due to the presence of dimers cannot be neglected even at concentrations lower than  $10^{-4}$  mole/l. Therefore, it proved necessary to elaborate an experimental method which would allow to determine the fluorescence characteristics of fluorescent solutions of  $10^{-7}$ — $10^{-9}$  mole/l concentrations with acceptable accuracy.

This experimental method has been described in detail in [3]; here we wish only to recall the most important features of the method. The solution is contained in a sphere of glass or quartz so as to fill it completely. On the exterior reflecting coating of the sphere there are apertures to permit entrance and exit of the light. In measuring absorption, the spherical cuvette is filled first with the solvent, then with the solution, and the ratio of the intensities of entering and issuing light is determined in both cases; the absorption coefficient can be obtained from these data in a simple way. The intensity and wavelength of the exciting light entering the sphere is constant in measurements of emission spectra, the spectral distribution of the fluorescence light issuing through the exit aperture is determined with the usual spectrophotometrical method with a monochromator and a photomultiplier. To take into account the effects of reabsorption, the correction described in [3] is used. When measuring the yield function, the wavelength of the exciting light is varied and a part of the issuing fluorescence light, spectrally distant from the exciting light, is observed. In our method the effects of secondary fluorescence are neglected but, as it is easy

to see, this neglect cannot cause noteworthy errors in the determination of the emission spectra and the yield function.

In our experimental investigations to be dealt with here, prism and grating Zeiss monochromators SPM 2 were used as spectral filters for the entering and issuing light; Osram xenon and mercury lamps XBO 500 and HBO 500 served as exciting light sources and photomultipliers 1P 28 and EMI 9558 A as photo-detectors. The spectra of solutions of high concentration used for comparison were measured with a spectrophotometer Optica (Milano) type CF 4. The temperature was  $25 \pm 2^\circ \text{C}$  during all measurements.

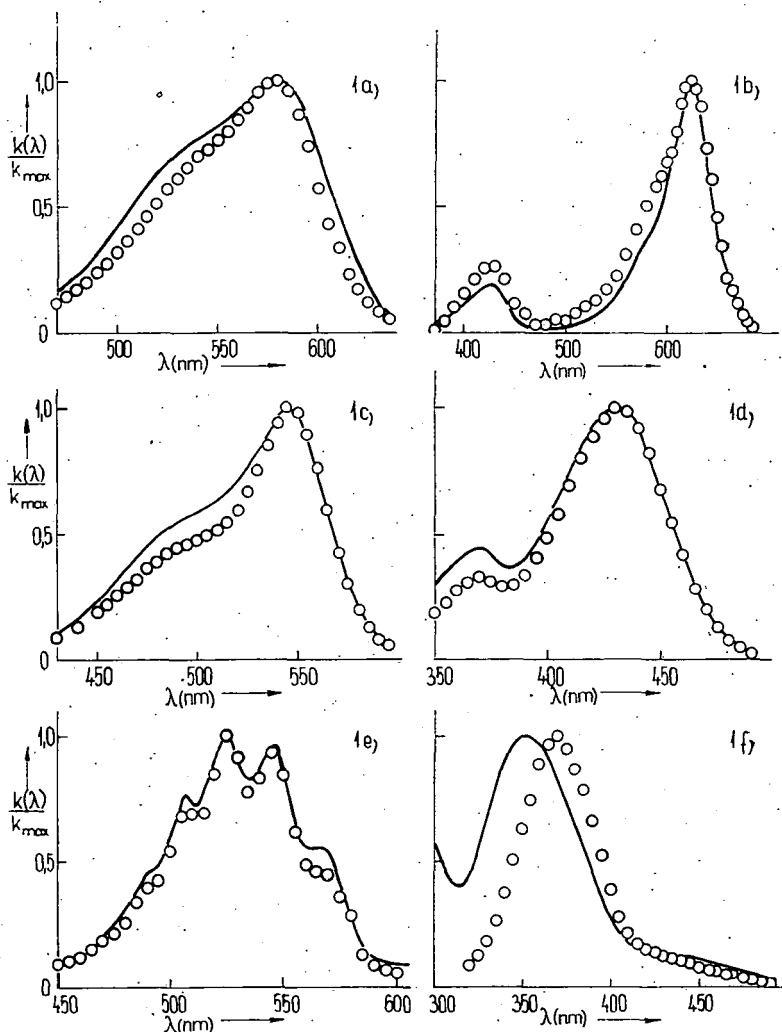


Fig. 1

§ 2. The data of the integrating cuvettes used were the following. G1: Jena molybdenum uvioil glass, coated with magnesium oxide, radius  $r=3,90$  cm; G2: pyrex glass, silver coating,  $r=4,34$  cm; G3: Jena molybdenum glass,  $r=3,55$  cm; G4: pyrex glass, silver coating,  $r=2,48$  cm; G5: pyrex glass, silver coating,  $r=1,50$  cm; G6: quartz glass, magnesium oxide coating,  $r=4,89$  cm; G7: pyrex glass, barium sulphate coating,  $r=4,34$  cm. Finally, a cylindrical integrating cuvette G8 of  $V=80$  cm<sup>3</sup> volume, made of pyrex glass and provided with silver coating was also used.

The factor  $A$  in the evaluating formula, used for the determination of the absorption coefficient as described in (3) has been chosen for the different cuvettes so that its value when measuring the absorption of an aqueous solution of cobalt ammonium sulphate of  $1 \cdot 10^{-3}$  and  $5 \cdot 10^{-4}$  mole/l concentration, containing 5% sulphuric acid, should correspond to the literature data for the molar decadic extinction coefficient of the solution. Because of the wavelength dependence of the reflection coefficient of the coating and of the transmission of the wall,  $A$  resulted of course more or less dependent from the wavelength.

§ 3. Some results of our absorption measurements performed with the integrating cuvettes G 1 to G 8 are presented in Figs. 1 to 4. In Figs. 1a) to 1f) absorption spectra of different non-fluorescent solutions can be seen; the spectra of solutions of higher concentration, measured with the usual methods, are plotted with solid lines, the spectra measured with the integrating cuvettes are designed with little circles. The data pertaining to the figures are given in Table I. It resulted from our measurements that in most cases, the absorption spectra of non-fluorescent materials were left practically unchanged by higher dilutions (e.g. this was the case with solutions of brilliant green, crystal violet, and fuchsin). In some cases, however, the

Table I  
Integrating cuvette: G1

N°	Fluorescent compound and concentration (in mole/liter)	Solvent
1a	Crystal violet $1 \cdot 10^{-4}$ ; $5 \cdot 10^{-7}$	H <sub>2</sub> O
1b	Brilliant green $1 \cdot 10^{-4}$ ; $1 \cdot 10^{-7}$	H <sub>2</sub> O
1c	Fuchsin $1 \cdot 10^{-4}$ ; $1 \cdot 10^{-7}$	H <sub>2</sub> O
1d	Auramine $1 \cdot 10^{-4}$ ; $2 \cdot 10^{-7}$	H <sub>2</sub> O
1e	Potassium permanganate $1 \cdot 10^{-3}$ ; $4 \cdot 10^{-6}$	H <sub>2</sub> O
1f	Potassium bichromate $1 \cdot 10^{-3}$ ; $1 \cdot 10^{-6}$	H <sub>2</sub> O

Table II  
Integrating cuvette: G1

N°	Fluorescent compound and concentration (in mole/liter)	Solvent
2a	Fluorescein $1 \cdot 10^{-4}$ ; $5 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O $1 \cdot 10^{-2}$ mole/l 1 NaOH
2b	Rhodamine B $1 \cdot 10^{-4}$ ; $5 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O 6% CH <sub>3</sub> COOH
2c	Trypaflavine $5 \cdot 10^{-5}$ ; $1 \cdot 10^{-7}$	H <sub>2</sub> O 6% CH <sub>3</sub> COOH
2d	Rhodamine 6G $1 \cdot 10^{-5}$ ; $5 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O
2e	Chlorophyll A $1 \cdot 10^{-4}$ ; $1 \cdot 10^{-7}$	CH <sub>3</sub> OH
2f	Eosin $1 \cdot 10^{-5}$ ; $5 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O $1 \cdot 10^{-2}$ mole/l 1 NaOH

spectra show changes not interpreted hitherto (see the spectra of potassium bichromate and potassium permanganate) which may be due to absorption of the solute on the wall of the cuvette.

Absorption spectra of fluorescent solutions are shown in Figs. 2a) to 2f). The corresponding data are contained in Table II. In measuring these spectra, a

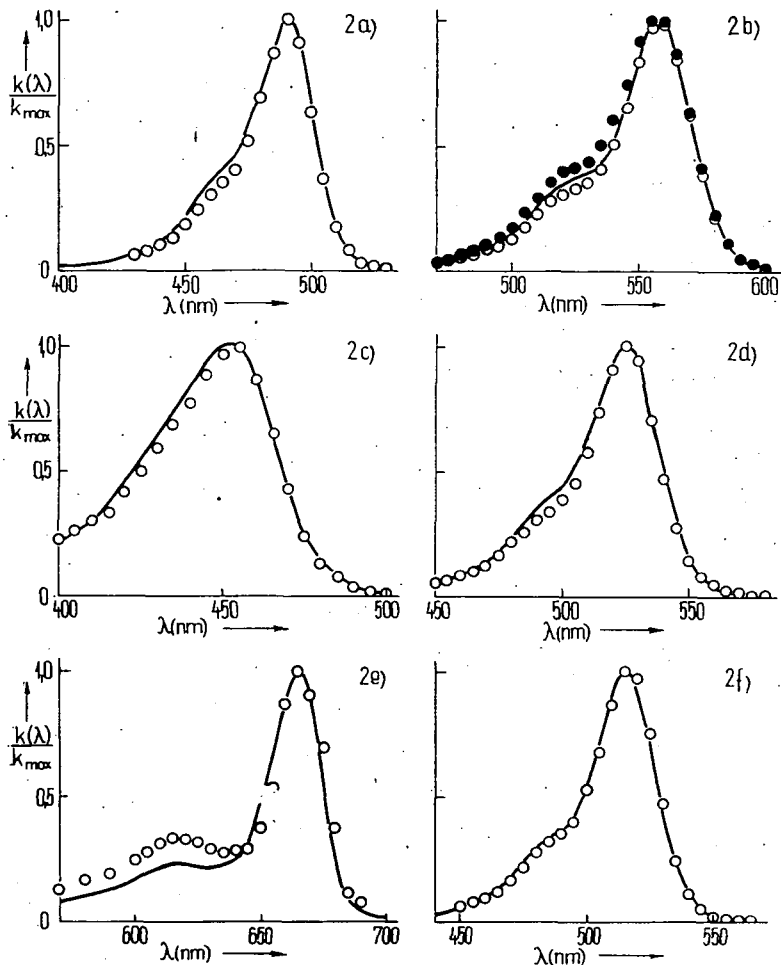


Fig. 2

second monochromator was inserted in the light path in front of the photomultiplier in order to minimize the disturbing effects of fluorescence light. In our figures showing the absorption spectra of fluorescent solutions the results obtained with the integrating spheres are denoted by little circles again, the absorption spectra for higher concentrations are plotted with solid lines in all figures. In order to illustrate the disturbing effects of fluorescence, in Fig. 2b) also a spectrum obtained

without inserting a second monochromator in front of the photomultiplier is shown, denoted by filled circles.

It can be seen from the Figs. 2a) to 2f) that the shape of the absorption spectra resulting from averaging several measurements on solutions of low concentration is practically almost identical with that obtained for high concentrations. In case of high dilution only a slight decrease in the half bandwidth of the absorption band can be observed in these figures. It should be mentioned that the absorption spectrum of rhodamine B — not shown here — did not change beyond the limits of error in dilutions of  $1 \cdot 10^{-4}$  to  $2,5 \cdot 10^{-8}$  mole/l.

To illustrate the reproducibility of absorption measurements with integrating cuvettes, the results of measurements obtained with different cuvettes are shown in Fig. 3. The absorption spectrum measured with the usual method for the solution of  $1 \cdot 10^{-4}$  mole/l concentration is plotted with a solid line, the mean values of the of absorption coefficients obtained with different cuvettes for solutions of  $1 \cdot 10^{-7}$  and  $5 \cdot 10^{-8}$  mole/l concentration are marked with different signs.

§ 4. For measuring fluorescence spectra of highly diluted solutions, the integrating cuvettes were used as described in (3). The data pertaining to the different spectra (Fig. 4) are to be found in Table III. It can be seen from the experimental results that in solutions of some materials, e.g. of fluorescein and tryptaflavine, high dilution does not cause remarkable changes in the emission spectra, whereas in other cases, e.g. in solutions of rhodamine B, dilution results in a marked shift of the emission band towards shorter wavelengths. Finally, there are some materials

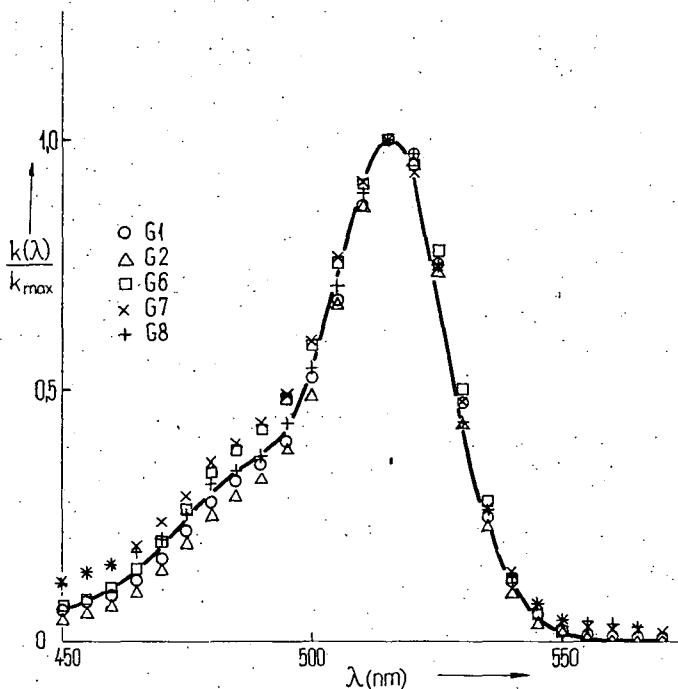


Fig. 3

in the solution of which dilution produces a marked distortion of the emission spectrum. So in methylalcoholic solution of chlorophyll A, it can be well observed that the dilution from  $10^{-5}$  to  $10^{-7}$  mole/l concentration causes the weak band in the long wavelength region of the emission spectrum to vanish almost totally.

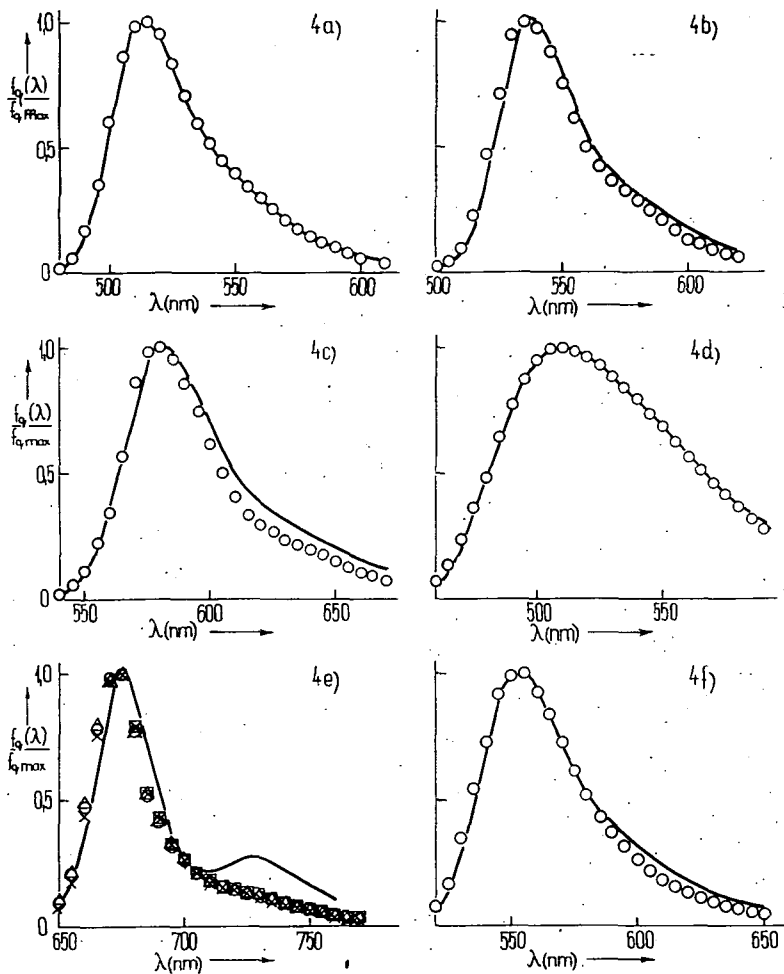


Fig. 4

(In order to clear up the errors due to possible impurities, the emission spectra of the diluted solutions have been measured with four different exciting wavelengths listed in Table III. Changes in the exciting light, however, left the shape of the spectrum practically unchanged.)

A relatively good accordance between emission spectra of one of the used media, namely an aqueous eosin solution of  $10^{-7}$  mole/l concentration, obtained with different integrating cuvettes can be seen from Fig. 5.

Table III  
Integrating cuvette: G1

N°	Fluorescent compound and concentration (in mole/liter)	Solvent	Exciting wave-lengths (nm)
4a	Fluorescein $1 \cdot 10^{-4}$ ; $5 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O $1 \cdot 10^{-2}$ mole/l NaOH	436
4b	Eosin $5 \cdot 10^{-5}$ ; $5 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O $1 \cdot 10^{-2}$ mole/l NaOH	480
4c	Rhodamine B $1 \cdot 10^{-4}$ ; $5 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O 6% CH <sub>3</sub> COOH	510
4d	Trypaflavine $5 \cdot 10^{-5}$ ; $1 \cdot 10^{-7}$	H <sub>2</sub> O 6% CH <sub>3</sub> COOH	436
4e	Chlorophyll A $1 \cdot 10^{-4}$ ; $1 \cdot 10^{-7}$	CH <sub>3</sub> OH	415, 435, 620, 650
4f	Rhodamine 6G $1 \cdot 10^{-5}$ ; $5 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O	480

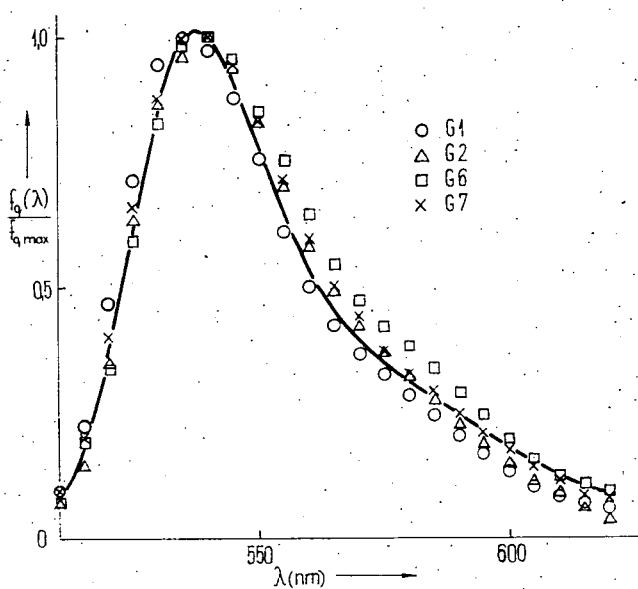


Fig. 5

Table IV  
Integrating cuvette: G1

N°	Fluorescent compound and concentration (in mole/liter)	Solvent
6a	Rhodamine 6G $1 \cdot 10^{-8}$ ; $5 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O
6b	Rhodamine B $1 \cdot 10^{-4}$ ; $2,5 \cdot 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O 6% CH <sub>3</sub> COOH

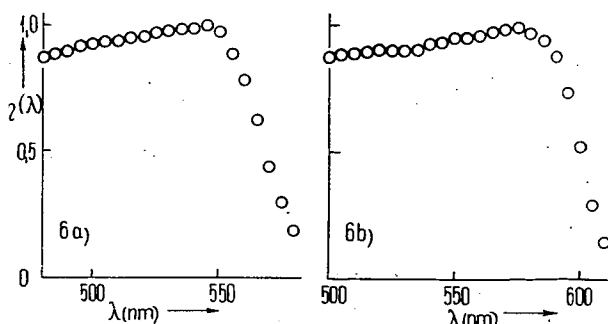


Fig. 6

§ 5. Our results concerning the dependence of the yield on the wavelength of exciting light are shown in Fig. 6. The yield function  $\eta(\lambda)$  has been determined on the base of Eq. (10) in (3). The data pertaining to the figures are given in Table IV. The yield functions of highly diluted solutions show a marked drop in the antistokes region.

It appears from the results described above that the absorption and the emission spectra of extremely diluted solutions of dyestuffs generally present only slight deviations from those of solutions of high concentration, and the yield functions show the antistokes drop also in highly diluted solutions. The integrating sphere itself proved to be suitable for practical application.

\* \* \*

The authors are indebted to sincere thanks to Prof. A. BUDÓ, Director of the Institute for valuable help during the course of the work.

#### References

- [1] *Levshin, V. L.*: Acta Phys. Polon, **26**, 455 (1964).
- [2] *Sevchenko, A. N., E. K. Kruglik*: Proceedings of the International Conference on Luminescence Budapest 1968; p. 254.
- [3] *Ketskeméty, I., L. Kozma*: Acta Phys. Hung. (under press)
- [4] *Ketskeméty, I.*: Acta Phys. Hung. **10**, 429 (1959).

#### О СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И О ВЫХОДЕ ПРИ ОЧЕНЬ МАЛЕНЬКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

*И. Кечкемети, Л. Козма, Э. Фаркаш*

С помощью нового метода, основанного на интегрирующую сферу исследовалось спектр поглощения и флуоресценции и функция выхода при чрезвычайно маленькой концентрации растворов. Экспериментальные результаты непосредственного подтверждают гипотезы, предложенные при основании метода, и в том числе показывают, что выход флуоресценции падает в антистоксовой области при концентрации растворов  $10^{-8}$  моль/л.



# INVESTIGATION ON THE INFLUENCE OF DIFFUSE REFLECTANCE OF LUMINESCENT GLASS POWDERS ON THE EMISSION SPECTRA

By

B. KARVALY, F. PINTÉR and L. SZÖLLŐSY

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received August 30, 1969)

It could be shown by reflectance and emission measurements on uranium glass powders that, taking into account reabsorption, the relative spectral energy distribution of luminescence is independent from the particle size and can be considered as identical with that of the bulk glass with good approximation.

## *Introduction*

The question how and in what extent the reflectance and emission spectra of luminescent uranium glass powders depend on the dispersivity was experimentally investigated. The inhomogeneity in powdered disperse systems causes scattering of the exciting light as well as of the luminescence. The character of the scattering depends on the conditions of illumination, on the degree of dispersity of the particles, on layer thickness, etc. [1—4]. Therefore the spreading and absorption of exciting light and luminescence depends on these parameters, too. Some of the changes in directly measured emission spectrum depending on the degree of dispersity could be interpreted by taking into account reabsorption.

## *Experimental method*

The luminescent uranium glass (Schott filter glass GG 17) was ground in a ball and tube mill, then fractions of 200  $\mu$ , 125  $\mu$ , 90  $\mu$ , 20  $\mu$ , particle size were obtained by sieving with an appropriate set of sieves and by sedimentation in butyl-alcohol, respectively [5]. The true absorption of the bulk glass sample was determined in the usual way by measuring the transmission in comparison with air [6].

The diffuse reflectance spectra were measured with a spectrophotometer DFS-12 with an appropriate attachment. The influence of luminescent light on the results of measurements was eliminated by using monochromatic illumination and observation. The samples of different particle size were placed in a horizontal revolving sample holder containing four different fractions. The geometry of the attachment for reflectance measurement secured incidence under  $\sim 45^\circ$  and perpendicular observation. The bandwidth in the spectral range investigated was 0,5 nm. The scattered light was observed and introduced into the spectrophotometer by a light-pipe, the transmission of which was practically constant in the spectral region investigated. Absolute diffuse reflectance spectra of the uranium glass powder fractions were calculated with the data for reflectance of MgO published in [7]. The layer thickness of the sample was about 5 mm. The reflectance spectra obtained are to be seen in Fig. 1. It is to be noted that, according to our earlier investigations, the results of

measurements with the usual Ulbricht-sphere and with SHIBATA's disposition were in accordance. Thus the measurements can be performed without restriction with the attachment described (corresponding to that of SHIBATA).

Luminescence spectra of uranium glass powders were measured both with a spectrophotometer Type DFS-12 provided with an emission attachment, and with our apparatus for emission

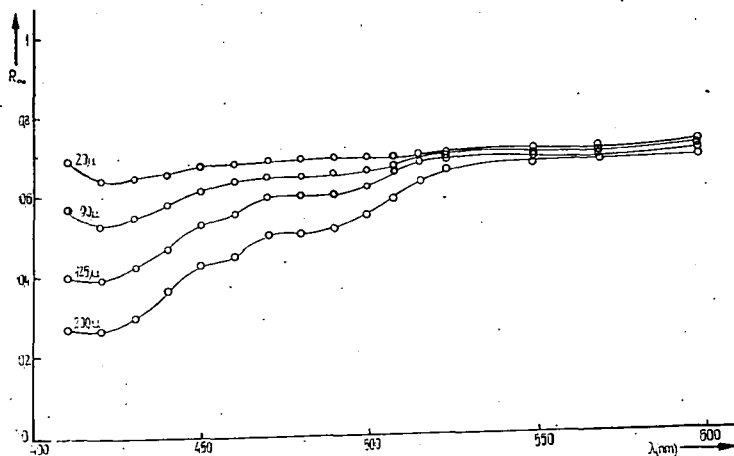


Fig. 1

measurements to be described below. In the first case the reflexion attachment described above was used as emission attachment. The exciting light of 436 nm was obtained by a monochromator Type SPM-1 from a low pressure mercury lamp Type PRK-2. Luminescent light was introduced into the spectrophotometer and observed as in case of reflectance measurements. Luminescence spectra were measured with a recording instrument Type EPP-09. In the instrument for emission measurements constructed by the authors a high-pressure mercury lamp Type HBO-200 with a monochromator Type SPM-2 was used for excitation. The sample holder containing six samples was in a vertical position, the samples being protected by a glass plate. The luminescence light of the samples impinged on the sensing monochromator through a lens and was registered photoelectrically.

### Results of measurements

Typical colour curves (nearly proportional to absorption spectra) of powder fractions of different particle size, calculated with KUBELKA—MUNK'S theory [8], are shown in Fig. 2. Both the diffuse reflectance spectra and absorption spectra exhibit a marked dependence on particle size. With decreasing particle size the structure of the spectra becomes less marked and the reflectance shows a definite increase in the short wavelengths region, whereas in the long wavelength region, where the absorption approaches zero, the scattering is nearly the same, for different particle sizes and independent from wavelength. In Fig. 3 the true absorption spectrum of the bulk glass used is also plotted. Comparison with the absorption spectra calculated from reflectance measurements shows that in case of powders the structure of the spectra is less distinct as a consequence of scattering, though the wavelengths of the maxima and minima are identical.

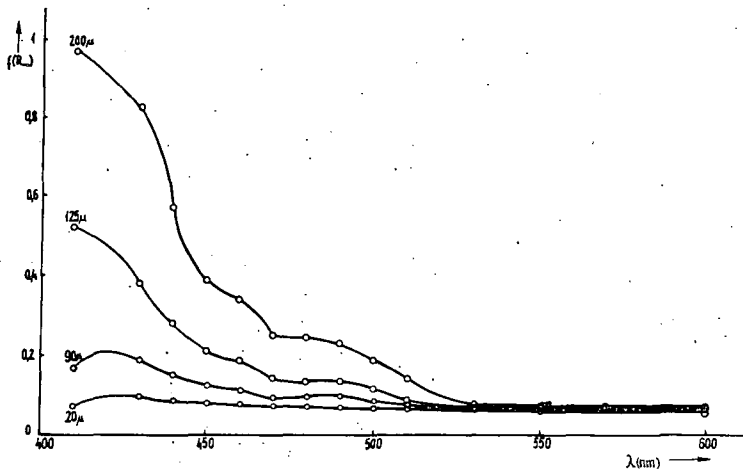


Fig. 2

Normalized luminescent spectra of powder fractions of different particle size as well as of bulk glass, corrected for sensitivity of the apparatus are presented in Fig. 4a, 4b, 4c, 4d. Both arrangements described above gave identical results.

In Fig. 5 the relative luminescence intensities compared with the intensity for 200 μ particle size are given as a function of the particle size. As can be seen, the intensity of luminescence strongly depends on the particle size, it decreases with decreasing size of the particles. This is in accordance with the results obtained in [1], but contradicts the findings of [4]. From the formula of D. OELKRUG and G. KORTÜM [9] to determine the true luminescence spectra, taking into consideration

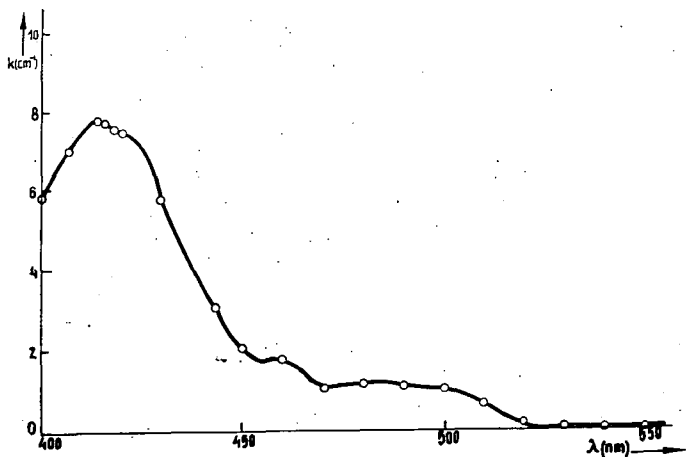


Fig. 3

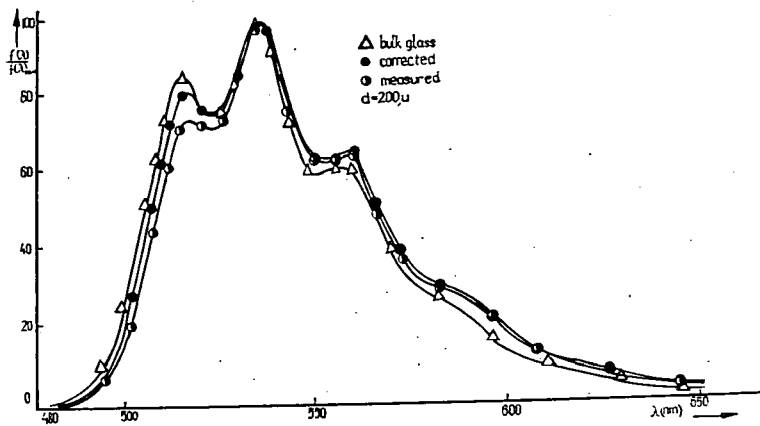


Fig. 4a

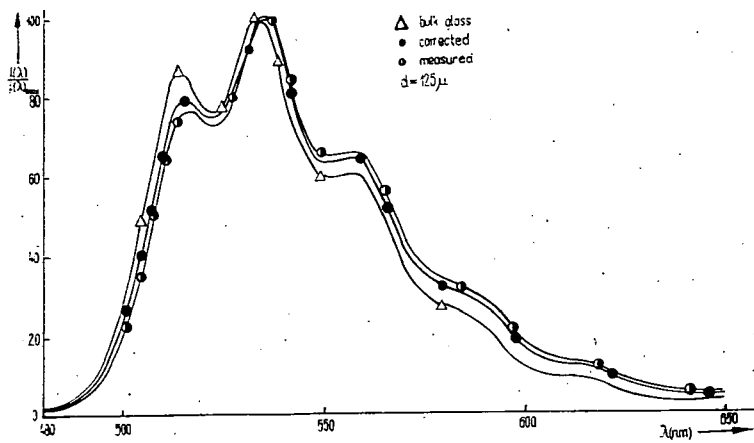


Fig. 4b

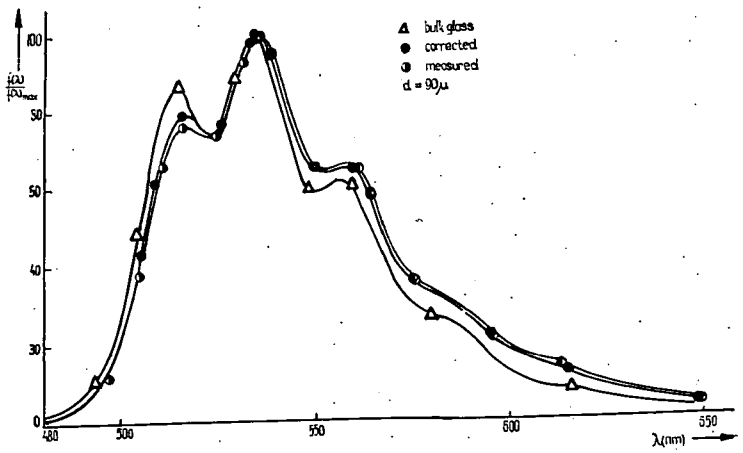
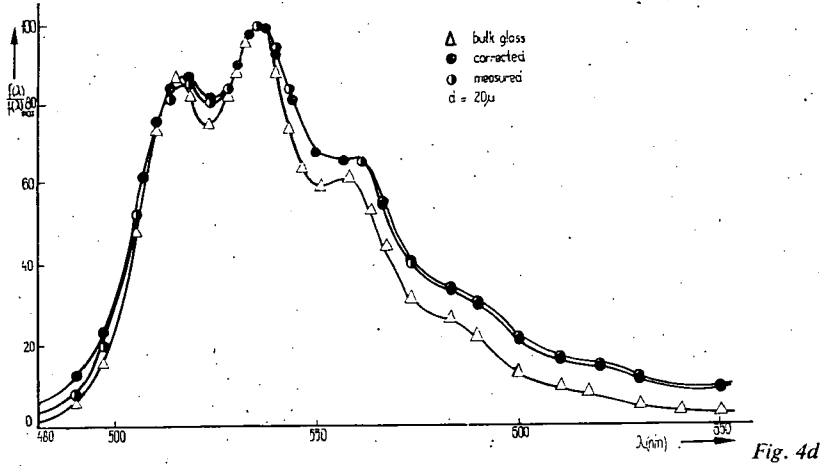


Fig. 4c



reabsorption, the normalized luminescence spectrum corrected for reabsorption has been calculated as follows:

$$\frac{f(\lambda)}{f(\lambda)_{\max}} = \frac{f'(\lambda)}{f'(\lambda)_{\max}} \frac{A(R_{\infty A}, R_{\infty E})}{A(R_{\infty A}, R_{\infty E})_{\max}}$$

Here  $f'(\lambda)$  is the intensity of luminescence measured at wavelength  $\lambda$ ,  $f'(\lambda)_{\max}$  the intensity of luminescence measured at the wavelength  $\lambda'$ , which gives the maximum luminescence intensity, and

$$A(R_{\infty A}, R_{\infty E}) = \frac{\frac{1 - R_{\infty A}^2}{R_{\infty A}} + \frac{1 - R_{\infty E}^2}{R_{\infty E}}}{1 + R_{\infty E}}$$

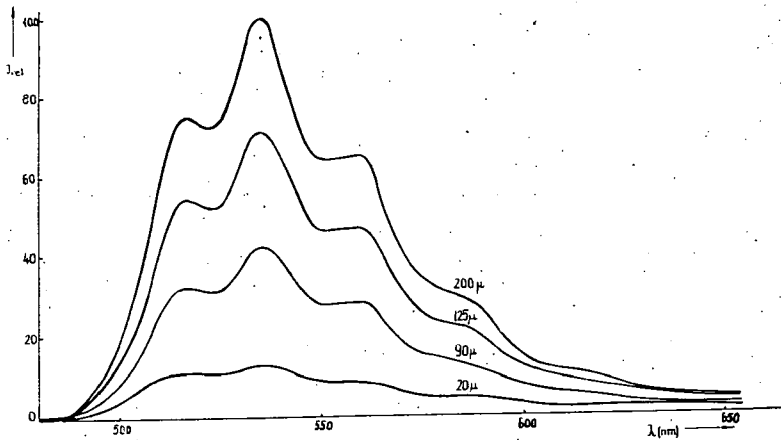


Fig. 5

where  $R_{\infty A}$ ,  $\bar{R}_{\infty E}$  mean the absolut reflectance measured at the wavelength of the exciting light and of the emission, respectively. In Fig. 4a, 4b, 4c, 4d the values of  $f'(\lambda)/f'(\lambda')_{\max}$  calculated with the above formula are also shown as functions of  $\lambda$  for powder fractions of different particle sizes. It can be seen that the spectra corrected for reabsorption on the basis of [9] give a better approximation of the true emission spectrum of powdered luminescent materials; the spectral energy distribution is almost independent from particle size.

Further experimental and theoretical work on this problem is going on.

\* \* \*

The authors wish to express their sincere thanks to Prof. Dr. A. BUDÓ, director of the Institute, and Prof. Dr. I. KETSKEMÉTY for their interest and valuable advices during the work.

#### References

- [1] *Levshin, V. L., I. B. Vejc: ZsETF, 20, 410 (1950).*
- [2] *Ivanov, A. P.: ZsETF, 26, 275 (1954).*
- [3] *Ivanov, A. P.: Optika i Szpektroskopija, 5, 78 (1958).*
- [4] *Oldham, A. G. Kunerth: JOSA 31, 102 (1941).*
- [5] *Karvaly, B. F. Pintér: Silikattechnik 21, 7 (1970).*
- [6] *Karvaly, B. F. Pintér: Acta Phys. Hung. (under press).*
- [7] *Benford, F., S. Schwarz G. P. Lloyd: JOSA, 38, 445, 964 (1948).*
- [8] *Kubelka, P. F. Munk: Z. techn. Phys. 12, 593 (1931).*
- [9] *Oelkrug, D. G. Kortüm: Z. phys. Chem., 58, 180 (1968).*

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ НА СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИРУЮЩИХ СТЕКЛЯННЫХ ПОРОШКОВ

*Б. Карвай, Ф. Пинтер и Л. Сёллёши*

На основе измерения спектров отражения и люминесценции у порошков уранилового стекла было показано, что с учётом реабсорпции относительное спектральное энергетическое распределение люминесценции не зависит от размера порошков и хорошо приближается к относительному спектральному энергетическому распределению люминесценции массивного стекла.

## ELECTRIC AND PHOTOELECTRIC INVESTIGATIONS ON GaP SINGLE CRYSTALS

By

J. GYULAI and J. JÁRAI

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

(Received November 15, 1969)

Density and activation energy of local levels in GaP:Cu and GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> ( $x=0.26$  and  $0.48$ ) single crystals have been investigated by long wavelength probing of the centres and by measuring thermally stimulated currents. The results indicate the presence of the Cu level having a broad activation energy near 0.6 eV. Some results connected with current-voltage characteristics are summarized and the condition of the onset of induced impurity breakdown oscillations has been derived.

In previous papers [1—3] we have dealt with the specific behaviour of the photoconductivity and of the current-voltage characteristics in highly compensated vapour-grown GaP:Cu single crystals. Some of the results led to conclusions concerning the existence of localized impurity levels above the principal (indirect) band gap. In the present article we wish to give an account of some results, on one hand, about further investigations of photoelectronic type (long wavelength probing of the impurity levels, LWP, and the measurement of thermally stimulated currents, TSC) and, on the other hand, about some recent experiments and results on current-voltage characteristics and instability phenomena.

### *Long Wavelength Probing of Impurity Levels*

Samples used in these experiments were similar to those described in [1]. The experiments were performed using a slight modification of the original arrangement described by RYVKIN [4] (Fig. 1). The light from an infrared monochromator (IR Spectrophotometer, type ИКС-12) was chopped by a rotating disc and, by the help of the shutter  $Sh_1$ , it was focussed together with the light ( $\lambda < 530$  nm) of the lamp  $L$  onto the surface of the sample  $S$ . The photodetector system to measure the incident photon flux consisted of the PbSe photoresistance  $D$  (Zeiss) and the corresponding measuring system  $MS$  (preamplifier, EMG-1594, and selective measuring receiver, TELMES, type TT-1301). This system enabled us to adjust properly the photon fluxes of both light beams. The sample holder was similar to that described by URE [5] and made possible to perform measurements at various temperatures. The wavelength interval of the measurements was from 0.6 to 16  $\mu\text{m}$ , but levels having measurable concentration were found to have activation energy between 0.8 and 1.6  $\mu\text{m}$ .

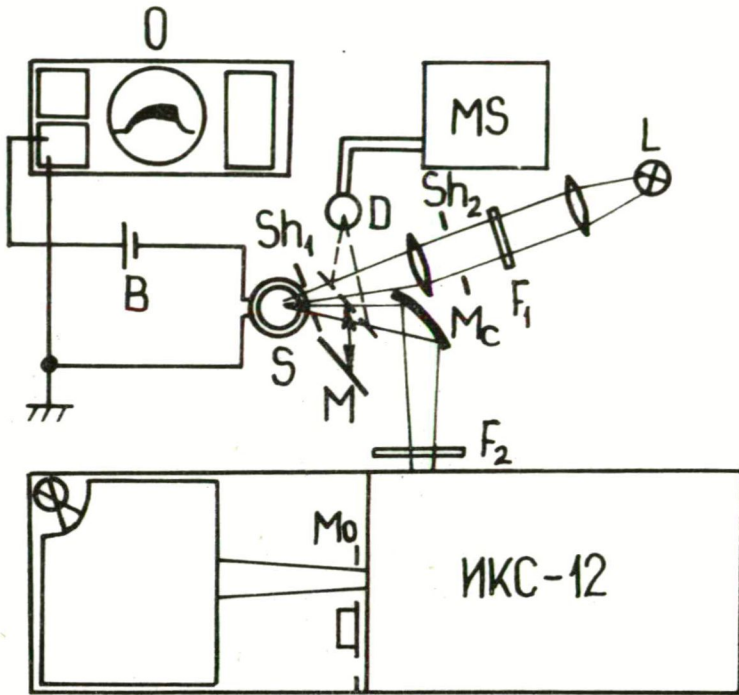


Fig. 1 Experimental arrangement for LWP measurements. *O*: oscilloscope (Solartron, type 1400), *Mo*: chopper, *Sh<sub>1</sub>*, *Sh<sub>2</sub>*: shutters, *S*: sample, *B*: battery, *D*: PbSe photoresistance (Zeiss), *MS*: measuring system, *F<sub>1</sub>*: Schott filter (transparent for  $\lambda < 440$  nm) and grey wedge, *F<sub>2</sub>*: grey wedge, *L*: incandescent lamp, *M*: movable mirror, *M<sub>c</sub>*: concave mirror.

Fig. 2*a* and *b* show two typical examples of the filling-up and the emptying of the  $0.85 \mu\text{m} = E_c - h\nu = 1.46 \text{ eV}$  (*a*) and the  $1.2 \mu\text{m} = E_c - h\nu = 1.03 \text{ eV}$  (*b*) deep levels. Here  $E_c$  denotes the energy of the conduction band and  $h\nu$  the photon energy in electronvolts.

In order to calculate trapped electron concentrations, we had to measure the

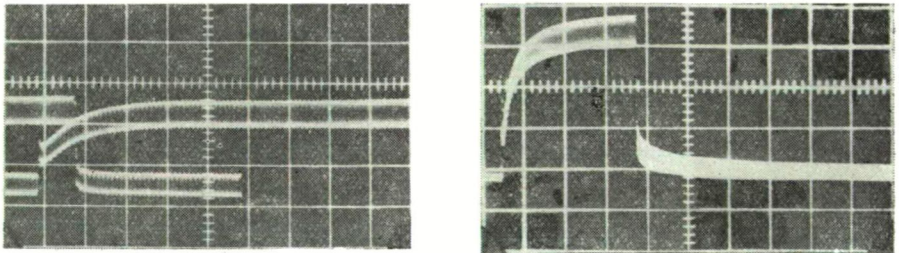


Fig. 2 Time scale: 0.2 sec/div. Temperature: *a*) 122 °K, *b*) 296 °K



response time ( $\tau_0$ ) for the rise ( $r$ ) and decay ( $d$ ) transients connected with the probing light beam, too [4]. Using the relation

$$\frac{1}{\tau_0^r} - \frac{1}{\tau_0^d} = QS,$$

where  $Q$  denotes the absorbed photon flux and  $S$  the photon capture cross-section of the centres, we could calculate  $S$  (Table I). These values, together with the excess

Table I

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	0.9	1.0	1.1	1.2
$S$ ( $\text{cm}^2$ )	$2.1 \times 10^{-15}$	$9.2 \times 10^{-15}$	$2.6 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^{-14}$

carrier concentration  $n'$  (due to IR photons) in the LWP experiment, enabled us to determine the trapped carrier concentration  $n_t$  by the following formula [3]

$$n' = n_t QS.$$

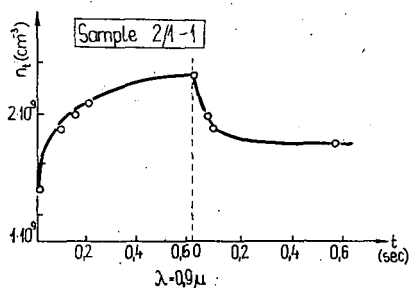


Fig. 3a

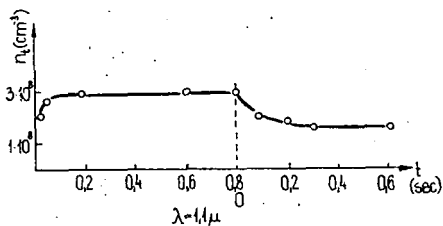


Fig. 3b

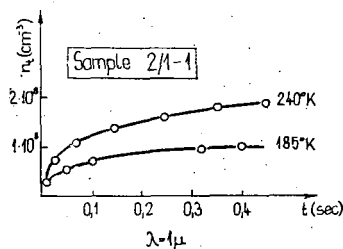


Fig. 4a

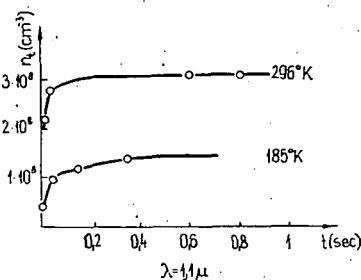


Fig. 4b

Figs. 3a and b show typical results for two IR wavelengths, while Figs. 4a and b, those for two different wavelengths and temperatures (these latter contain only the filling-up of the centres). The photon flux was held constant for every wavelength  $Q_{\text{IR}} = 1.1 \times 10^{18}$  photon/sec  $\text{cm}^2$ . (Similar results were obtained with copper compensated  $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  crystals,  $x=0.26$  and  $0.48$ .)

*Thermally Stimulated Currents in GaP and GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> Crystals*

In these experiments we used the same Dewar to maintain the desired temperature rise. The illumination at 90 °K was produced by the light of an intensive microscope lamp. Currents were measured by a d.c. measuring amplifier (Atlas, type DC 60). The constant rate ( $b$ ) of temperature rise was ensured by the controlled heating of the sample holder.

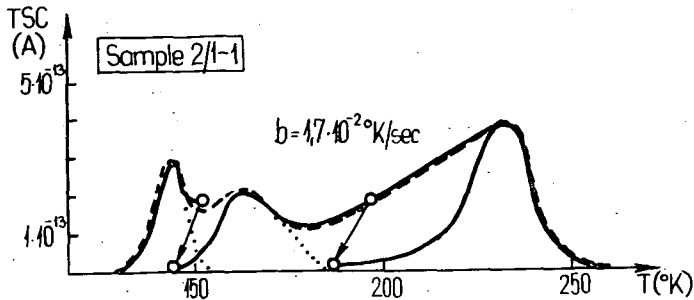


Fig. 5

Fig. 5 shows results on a compensated GaP crystal. The results of direct measurements are shown by broken line, while the full line represents curves using thermal cleaning [6]. Extrapolation was used in drawing the contours of the individual maxima (dotted lines).

Using the expressions connecting trap parameters with the TSC experimental data [7], the calculated trap depth values ( $E_t$ ) and the densities ( $N_t$ ) in sample 2/1-1, are summarized in Table II.

Table II

$E_t$ (eV)	0.39	0.41	0.64
$N_t$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.1 \times 10^{15}$	$3.5 \times 10^{14}$	$2.6 \times 10^{14}$

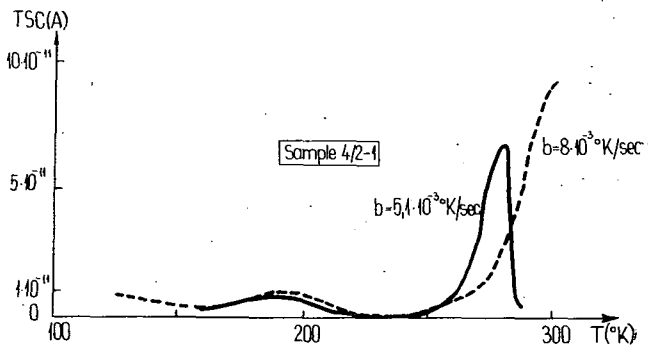


Fig. 6

The trap having an activation energy of 0.64 eV may be attributed to the Cu centres [8], the origin of the other levels could not be identified. Samples from different growing cycles mainly showed the 0.64 eV maximum only. In curves obtained with  $\text{GaAs}_{0.26}\text{P}_{0.74}$  crystals the same maximum appeared prominently (Fig. 6,  $N_t = 1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ).

### Some Effects of a High Electric Field in GaP

In previous publications [2, 3] we have described some of our results connected with the current density — voltage ( $i-V$ ) characteristics of thin (200—500  $\mu\text{m}$ ) GaP monocrystal slices (faces perpendicular to the [111] direction), which led to the conclusions that *i*) the  $i-V$  characteristics reflect the effect of trapping on an ASHLEY and MILNES type [9] double injection and *ii*) the dependence of the light induced impurity breakdown oscillations on exciting photon energy provided evidence of the presence of discrete trapping centres well above the principal conduction band edge.

In the present article we present some further details of the above experiments.

*a*) Using a high voltage pulse generator (Fig. 7) triggered by a laboratory pulse generator (EMG-1154), we have measured the dependence of current density

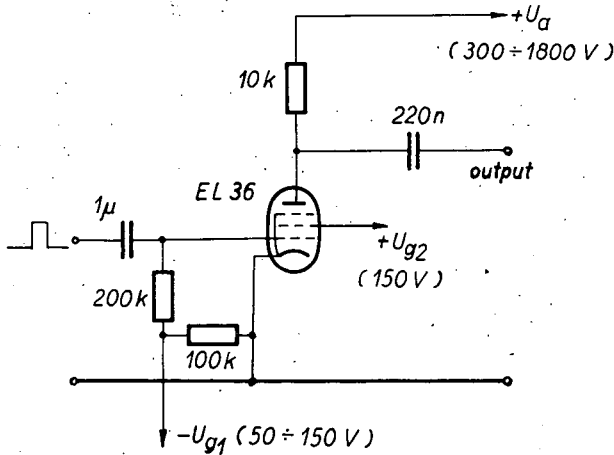


Fig. 7

on voltage (Fig. 8) and, using d.c. voltage, on sample thickness  $l$  (Fig. 9). The shape of the curves is in accordance with the  $i \propto l^{-[2(T_c/T)+1]}$  law, where  $T$  is the ambient temperature and  $T_c$  is the distribution parameter of the centres having an exponential distribution in energy [10]. The calculated value  $T_c/T = 1.1 \times 10^3$  (using the two minor sample thicknesses) is in good agreement with those calculated on the basis of Fig. 8 [3].

*b*) Concerning the detailed investigation of the light induced impurity breakdown oscillations, we present some previously unpublished results.

Figs. 10a and b show the dependence of the repetition frequency of the above oscillations on exciting photon flux. The clearly linear relations, as well as the repeti-

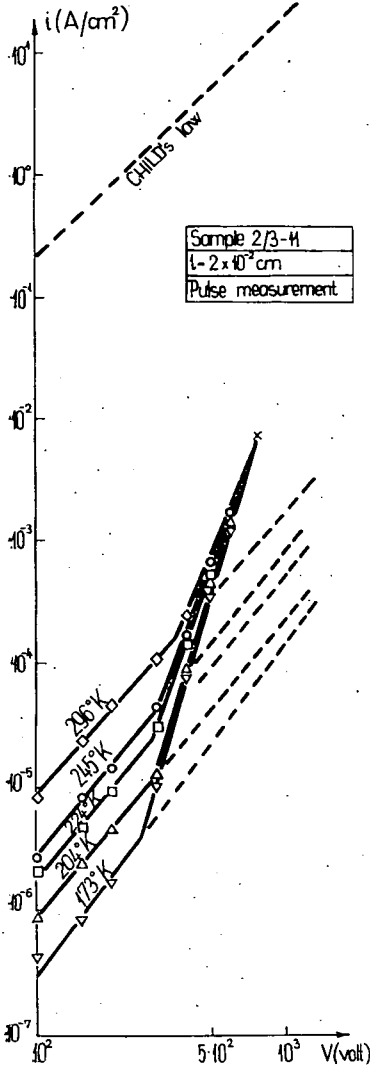


Fig. 8

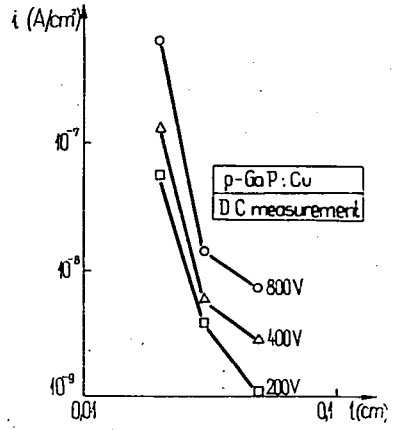


Fig. 9

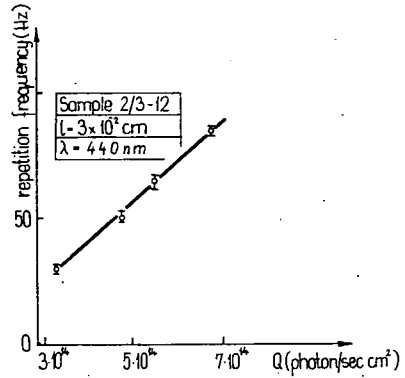


Fig. 10a

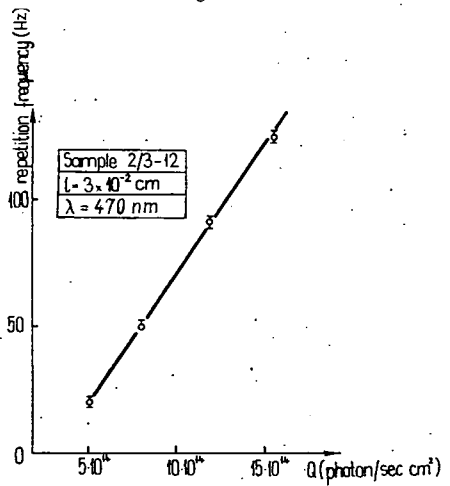


Fig. 10b

tion frequency vs field strength dependence, showing a saturation character (Fig. 11), are in accordance with our proposed explanation [2].

Taking into consideration our findings on the dependence of the repetition frequency on photon energy, which point to the presence of centres having higher energy than the [100] conduction band minimum, and using the model proposed in [2], we can determine the condition of the onset of these oscillations. To the analogy of the treatment of YAMASHITA [11], the stationary state between the processes shown in Fig. 12, can be expressed as follows:

$$\frac{dn_1}{dt} = S_{i1} v \alpha_i^* Q N_{c1} + S_{i1}^i v n_1 \alpha_i^* Q - S_r v n_1 (N_r - n_r) = 0,$$

where  $\alpha_i^*$  denotes the light absorption coefficient connected with the centres,  $S_{i1}^i$  and  $S_{i1}$  the cross sections of the induced and thermal transitions from traps to the  $l$  conduction band minimum,  $v$  is the velocity of the electrons,  $S_r$  the cross section of the recombination centres for electrons, and  $N_{c1}$  the effective density of states in the minimum  $l$ . From this equation we obtain

$$n_1 = S_{i1} \alpha_i^* Q N_{c1} [S_{i1}^i \alpha_i^* Q - S_r (N_r - n_r)]^{-1}.$$

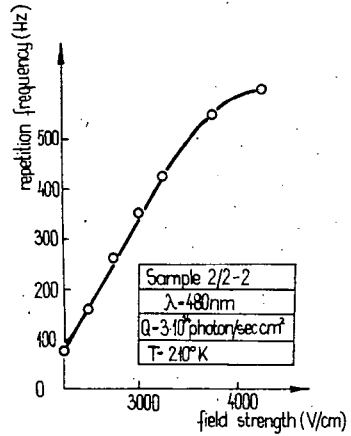


Fig. 11

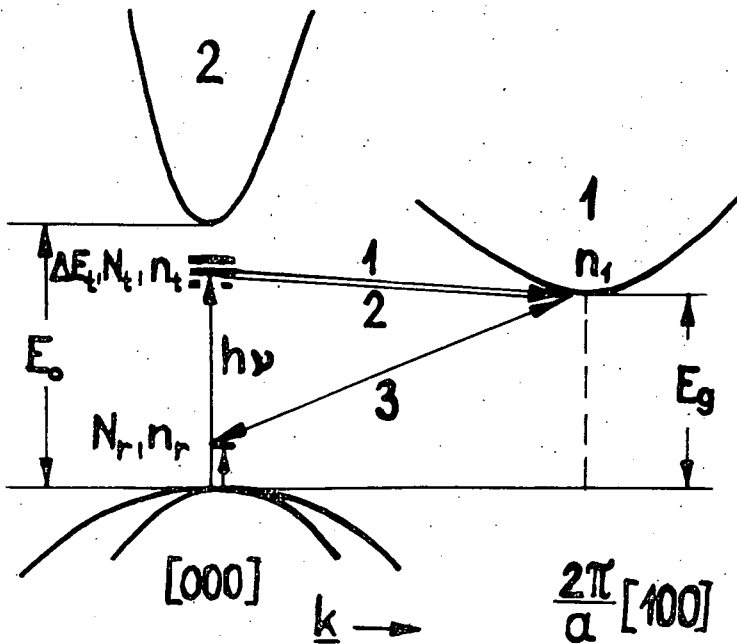


Fig. 12 Proposed level scheme. The processes denoted by arrows:

- 1)  $S_{i1} v \alpha_i^* Q N_{c1}$ , 2)  $S_{i1}^i v n_1 \alpha_i^* Q$ , 3)  $S_r v n_1 (N_r - n_r)$

Then the condition of the breakdown has the following form

$$S_{i1}^i \alpha_i^* Q = S_r(N_r - n_r), \text{ or } S_{i1}^i = \frac{(\tau_n v)^{-1}}{S_n Q},$$

where  $\tau_n$  is the lifetime of the electrons. Using our present and previously published data [1], we obtain as an estimate  $S_{i1}^i \approx 10^{-14} - 10^{-16} \text{ cm}^2$ , a value which seems to be in accordance with our proposed model.

\* \* \*

The authors express their sincere gratitude to Professor A. BUDÓ, director of the Research Group, for his steady interest and to Mrs. A. BACSÓ-LÖRINCZ for her help in LWP measurements and evaluation of the data.

#### References

- [1] Gyulai, J., V. K. Subashiev, G. A. Chalikyán: phys. stat. sol. **17**, K49 (1966); Gyulai, J.: Acta Phys. Hung., to be published.
- [2] Gyulai, J.: phys. stat. sol. **29**, K85 (1968).
- [3] Gyulai, J.: Acta Phys. Hung., to be published.
- [4] Рывкин, С. М.: Фотоэлектрические явления в полупроводниках (Изд. Физ. Мат. Лит., Москва, 1963), стр. 245 и 283.
- [5] Ure, R. W.: Rev. Sci. Instruments **28**, 836 (1957).
- [6] Nicholas, K. H., J. Woods: Brit. J. Appl. Phys. **15**, 783 (1964).
- [7] Bube, R. H.: Photoelectronic Analysis (Semiconductors and Semimetals, ed. R. K. Willardson, A. C. Beer, Acad. Press, New York, 1965), Vol. 3, p. 468.
- [8] Bowman, D. L.: J. Appl. Phys. **38**, 568 (1967).
- [9] Ashley, K. L., A. G. Milnes: J. Appl. Phys. **35**, 369 (1964); Williams, R.: J. Appl. Phys. **39**, 57 (1968).
- [10] Rose, A.: Concepts in Photoconductivity and Allied Problems (Interscience, New York, 1963), p. 72.
- [11] Yamashita, J.: J. Phys. Soc. Japan **16**, 720 (1961).

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ ФОСФИДА ГАЛЛИЯ

Й. Гьюлай и Й. Ярай

Плотность и энергия локальных состояний в GaP:Cu и GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> (x=0,26 и 0,48) монокристаллах было исследовано с помощью метода длинноволновых зондированных центров и измерением термически стимулированных токов. Результаты показывают наличие медных центров с энергией активации около 0,6 эв. Были описаны результаты связанных с вольт-амперным характеристикам кристаллов и вычислено условие начала индуцированных светом колебаний примеси пробоя.

# BESTIMMUNG DER BROMDOTIERUNG IN SELENSCHICHTEN MITTELS RADIOAKTIVER ISOTOPE

Von

J. LANG, J. KISPÉTER, F. SIROKMÁN\* und L. GOMBAY

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 14. Mai, 1969)

Die Methode der radioaktiven Isotope wurde zum Verfolgen der Änderungen der Bromdotierung von Selenschichten während des Vakuumaufdampfens und der Wärmebehandlung benützt. Nach den Versuchsergebnissen werden in die fertigen Selenschichten nur etwa 2 bis 20% der eingetragenen Bromdotierung eingebaut. Der Einbau wird von dem Vakuum und der Temperatur der Trägerplatte während des Aufdampfens nur in geringem Maße beeinflusst.

## Einleitung

Bei der Untersuchung der Halbleitereigenschaften von Selenschichten ist es oft nötig, außer dem Ausmaße der Halogendotierung auch die verschiedenen Phasen der Herstellung der Schicht auftretenden Änderungen der Dotierung zu verfolgen. Während des Vakuumaufdampfens bzw. der darauffolgenden Wärmebehandlung ist nämlich erfahrungsgemäß mit bedeutenden Verlusten der Halogendotierung zu rechnen, wie es z.B. die Leitfähigkeitsmessungen zeigen [1].

Zum Nachweis des Halogengehaltes im Selen sind mehrere, hauptsächlich chemische oder spektroskopische [2] Verfahren bekannt, die den Nachweis sehr kleiner Halogenmengen ermöglichen, doch den Nachteil aufweisen, daß ihre Anwendung meistens zur Zerstörung des Präparates führt. Eine sehr empfindliche und zerstörungsfreie Methode ist die Neutronen-Aktivierungs-Analyse [3], die aber eine ziemlich komplizierte Versuchstechnik voraussetzt. Deshalb wendeten wir zur schnellen Bestimmung des Halogengehaltes in den einzelnen Phasen der Herstellung das vielleicht weniger empfindliche, doch für den genannten Zweck besser entsprechende Verfahren der radioaktiven Isotope an.

## Experimentelles

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Schichten wurde mit Brom von bekannter Konzentration dotiertes Selen gebraucht. Als Spurelement wurde dem Brom trägerstoffreies  $\gamma$ -strahlendes  $\text{Br}^{82}$  in einer zur Erreichung der nötigen Aktivität nötigen Menge beigemischt. Aus Lösungen des aktiven und inaktiven Broms

\* Institut für Radiochemie der Attila József-Universität, Szeged.

in  $\text{CCl}_4$  wurde eine Stammlösung von bekannter Aktivität hergestellt und zur Erzeugung der gewünschten Bromdotierung benützt. (Die Bromkonzentration der Stammlösung wurde auch mit anderen, titrimetrischen Methoden kontrolliert.)

Die Selschichten wurden auf Al-Plättchen vom  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  durch Vakuumaufdampfen aufgetragen; die Wärmebehandlung erfolgte in einem Ofen bei  $110^\circ\text{C}$  bzw.  $210^\circ\text{C}$  in Luftatmosphäre. Die Dicke der Selschicht betrug etwa  $50\mu$ .

Die Aktivität des Ausgangsstoffes bzw. der Schichten wurde in einem Behälter aus Blei mit einem  $\gamma$ -Scintillator, mit Hilfe eines Zählers (Typ Gamma NC-104) bestimmt.

### Versuche und Ergebnisse

Das Selen wurde mit einer Bromdotierung von  $4 \cdot 10^{-3}$  bis 4 Atomgew. % versehen, indem die entsprechende Menge der Stammlösung bei allen Konzentrationen bis zum selben Volumen mit  $\text{CCl}_4$  ergänzt, auf das Selen gegossen, und dann das  $\text{CCl}_4$  bis zur Gewichtsbeständigkeit verdampft wurde. Von dem dotierten Selen und der zum Dotieren gebrauchten Bromlösung wurden Muster genommen und ihre spezifische Aktivität ( $I$  bzw.  $I_0$ ) gemessen.

Wird die Aktivität der zum Dotieren gebrauchten Bromlösung als 100% betrachtet, so kann die dem eingebauten Brom entsprechende relative Aktivität ( $I/I_0$ ) in Prozenten ausgedrückt werden. Fig. 1 zeigt die Menge des eingebauten Broms in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration. Wie aus der Figur ersichtlich, bleiben bei der angewandten Dotierungsmethode und sehr kleinen Konzentrationen

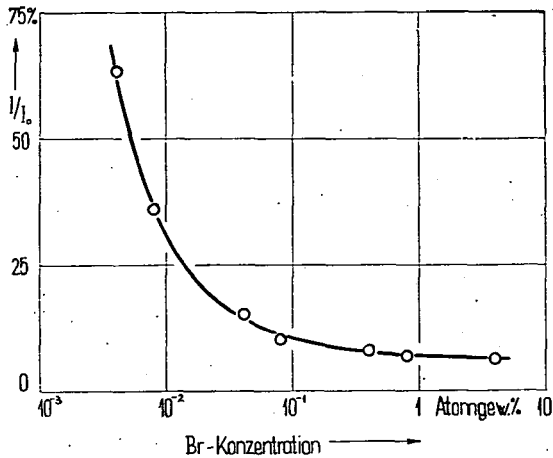


Fig. 1. Bromverluste bei der Dotierung des Selen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad

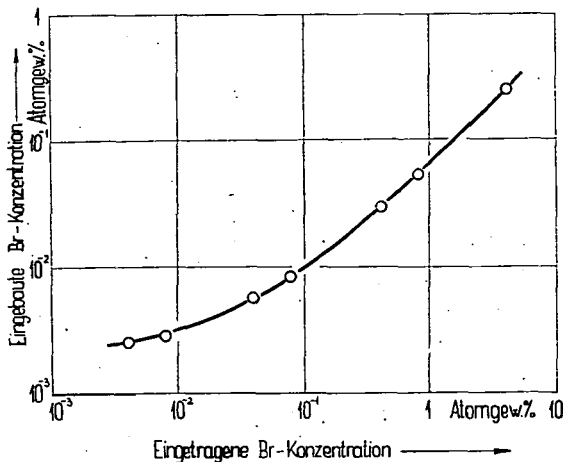


Fig. 2. Zusammenhang zwischen den eingetragenen und in die Selschicht eingebauten Brommengen

nahezu  $2/3$  des eingetragenen Broms im Selen gebunden, bei höheren Konzentrationen dagegen nur 10—15%; die Kurve nähert sich asymptotisch dem 5% entsprechenden Wert. Es ist anzunehmen, daß die eingebaute Brommenge sich einem Sättigungswerte



nähert, so daß der Einbau des Broms bei kleineren Konzentrationen fast vollständig ist, während bei höheren Konzentrationen nur ein kleinerer Teil des eingetragenen Broms eingebaut wird. Fig. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen dem eingetragenen und dem wirklichen Bromgehalt in einem doppelt-logarithmischen Koordinatensystem.

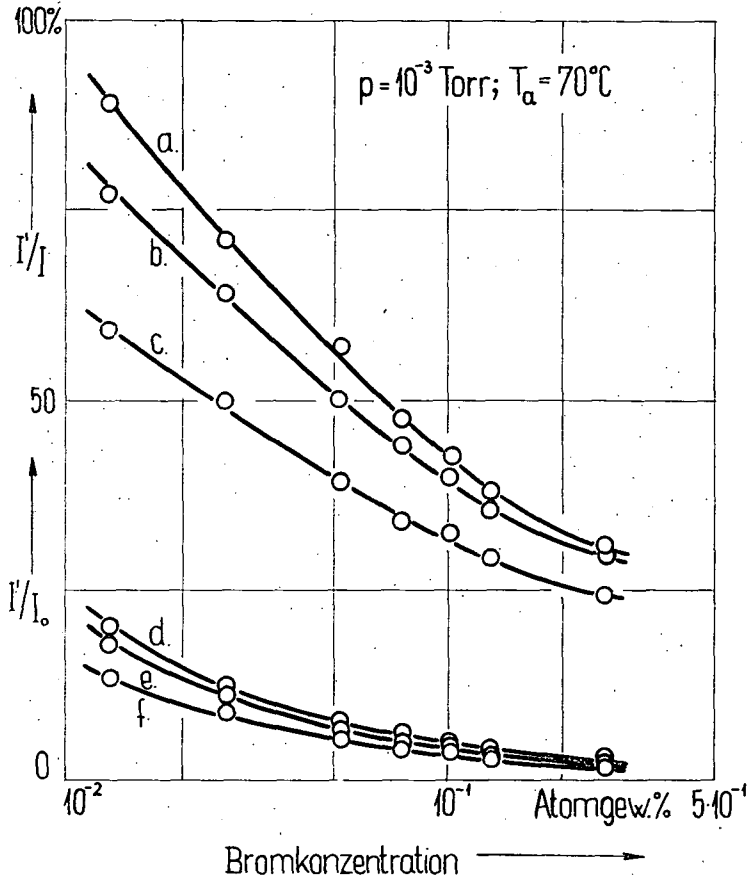


Fig. 3. Bromverluste während des Aufdampfens und der Wärmebehandlungen in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad

Fig. 3 stellt die Abnahme der Dotierung (bzw. der relativen Aktivität  $I'$ ) während des Aufdampfens (Kurve a) bzw. während der Wärmebehandlung bei  $110^\circ\text{C}$  und  $210^\circ\text{C}$  (Kurve b und c) auf die Aktivität vor dem Aufdampfen ( $I$ ) bezogen, in dem Konzentrationsgebiet von  $1,3 \cdot 10^{-2}$  bis  $2,6 \cdot 10^{-1}$  Atomgew.% dar. Die Temperatur  $T_a$  der Trägerplatte und der Druck ( $p$ ) während des Aufdampfens waren in unseren Messungen bei allen Konzentrationen identisch.

Die Abnahme des Halogengehaltes ist auch während des Aufdampfens bedeutend und wächst mit zunehmender Konzentration. Der Bromgehalt der Selen-

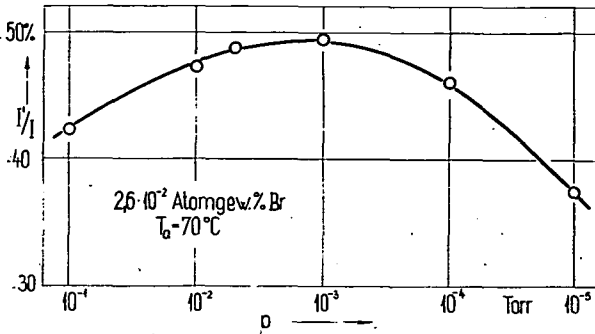


Fig. 4. Abhängigkeit der Bromverluste vom Vakuum während des Aufdampfens

schicht wird durch die Wärmebehandlung bei  $110^\circ\text{C}$  nicht bedeutend beeinflusst (die Änderung beträgt im Durchschnitt etwa 5%), in der Nähe des Schmelzpunktes des Selen ( $210^\circ\text{C}$ ) ist die Abnahme durchschnittlich 10–12% und nimmt bei kleineren Konzentrationen merklich zu. Die Kurven *d*, *e*, *f* zeigen die vorerwähnten Resultate auf  $I_0$  bezogen. In dem untersuchten Dotierungsbereich werden also

von der Ausgangsdotierung bloß 2 bis 20% Brom in die aufgedampfte und getemperte Selschicht eingebaut, und zwar sind die Verluste vom Dotierungsgrad abhängig.

Fig. 4 zeigt die Änderung des Bromgehaltes als Funktion des Vakuums während des Aufdampfens bei einer gegebenen Dotierungskonzentration und Temperatur  $T_a$ . Die Kurve hat in der Nähe vom  $10^{-3}$  Torr ein flaches Maximum.

In Fig. 5 ist der Bromgehalt der bei verschiedenen Trägerplattentemperaturen  $T_a$  aufgedampften Schichten in Prozenten des Ausgangsstoffes dargestellt. Mit Zunahme der Temperatur  $T_a$  nimmt auch die eingebaute Halogenmenge zu. Eine Erklärung für diesen Umstand kann darin gesucht werden, daß die Keimbildung bzw. die Kristallisation, und damit die Aufspaltung der geschlossenen Ketten des amorphen Selen schon bei  $50$ – $60^\circ\text{C}$  beginnt, was den Einbau der Halogenatome begünstigt.

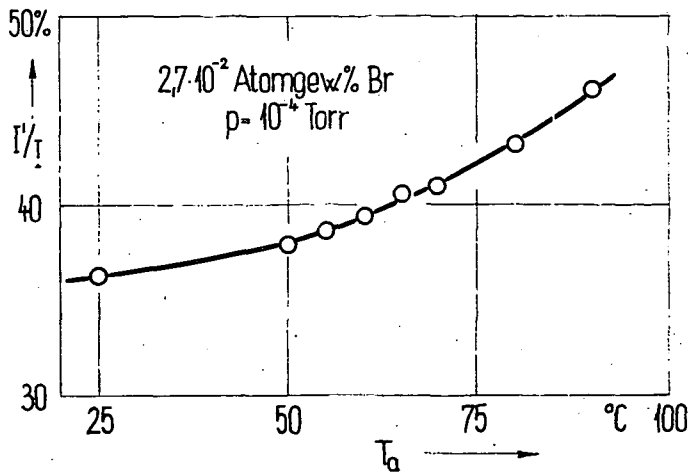


Fig. 5. Abhängigkeit der Bromverluste von der Temperatur der Trägerplatte während des Aufdampfens

Wie es durch obige Messungen gezeigt wird, ist die Methode der radioaktiven Isotope zum Nachweis des Dotierungsgrades sowie der Änderungen des Selengehaltes in verschiedenen Phasen der Herstellung der Schichten gut anwendbar. Die Genauigkeit der Methode entspricht — mit Benützung der durch die kurze Halbwertszeit bedingten und anderer üblichen Korrekturen — derjenigen der in der Einleitung erwähnten anderen Methoden. Ihre Empfindlichkeit ermöglicht es, Änderungen der Bromkonzentration von  $10^{-4}$  Atomgew.% Größenordnung nachzuweisen.

\* \* \*

Die Verfasser sind Herrn Professor **A. BUDÓ**, Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Ferner wünschen sie der Gleichrichterfabrik „KONVERTA“ ihren Dank für die Unterstützung der Arbeit auszudrücken.

#### Literatur

- [1] *Gombay, L., J. Gyulai, J. Kispéter, J. Lang: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 30 (1962). J. Lang, J. Kispéter, L. Gombay: Ibid. 12, 103 (1966).*  
 [2] *Iwantscheff, G.: Angew. Chem. 62, 361 (1950).*  
 [3] *Gobrecht, H., W. Bock—Werthmann, A. Tausehd, P. Brätter, G. Willers: Internat. J. Appl. Radiation Isotopes 16, 655 (1965).*

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ БРОМА В СЛОЯХ СЕЛЕНА МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ

*Й. Ланг, Й. Кишпетер, Ф. Широцман и Л. Гомбай*

Применился метод меченных атомов для наблюдения изменения примесей брома в слоях селена возникающего испарением в вакууме и под влиянием термической обработки. По экспериментальными данными в слой селена вошло всего лишь 2—20% внесенных количество брома. На встроение брома в слой селена вакуум и температурная обработка во время испарения основной пластинки существенно не влияли.



## ON THE MECHANISM OF THE ELECTRO-OXIDATION OF *n*-PROPANOL

By

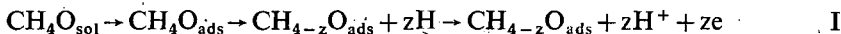
M. NOVÁK and S. CSÁTI

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

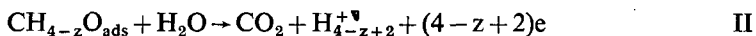
(Received April 20, 1969)

It is concluded from the potential dependence of the non-stationary current of the electro-oxidation of *n*-propanol that the mechanism is changing with the potential. Further experimental work is in progress.

During the investigations carried out for studying the electrochemical oxidation of alcohols, methanol, one of the most promising fuel for cells, has been used [1—4]. It has been shown that, on Pt electrodes in acid solution, the oxidation takes place in two main successive steps. The first one is the process



in which slow adsorption is followed by fast dissociation and the oxidation of H atoms. The second step



is the oxidation of adsorbed particles containing C atoms, in which the water-discharge reaction



is regarded as the rate determining step (5). Both reactions are irreversible.

When the electrode comes into contact with methanol, step I occurs producing a non-stationary current until the surface coverage of organic substance,  $\Theta$ , reaches its steady-state value. The rate of step II is increasing with  $\Theta$ , in steady-state the rates of steps I and II are equal.

It was found [1, 2] that the kinetics of methanol adsorption can be described by the ROGINSKY—ZELDOVICH equations, which apply to an inhomogeneous adsorbent surface with a uniform distribution of the adsorption energies of the adsorption sites. As regards the composition of adsorbate, the opinions of various authors differ considerably. From his adsorption measurements, BAGOTZKY came to the conclusion that the adsorption product is a three-site bounded COH particle [1, 2]. BIEGLER [3] claims that the adsorption product can be both two-, and three-site bounded species and that its composition changes with the potential. BREITER [6]

assumes the possibility of the formation of species containing two carbon atoms as well.

Recently we have begun the investigation of the mechanism of adsorption and oxidation of *n*-propanol and related compounds. Assumably, with *n*-propanol not only the C—H but also the C—C bond will brake up similarly as in the case of propane [7].

Preliminary measurements were carried out on a smooth Pt electrode in unstirred 1 N  $\text{NH}_3\text{PO}_4$  solutions with different propanol concentrations; the solutions were prepared from AR grade reagents and triply distilled water and were deoxygenated by CuO-purified  $\text{N}_2$ . The temperature was maintained at 60 °C. The cell used was a conventional H-type one. The potentials are referred to NHE.

After applying the potential sequence given in Fig. 1, the electrode potential was switched to  $\varphi_{\text{ox}}$ , bringing about a decrease in the intensity of the current due to step I. If we plot  $\lg i$  vs.  $\lg t$ , we get a slope of  $\sim -0,3$  for the first  $\sim 100$  s (Fig. 2).

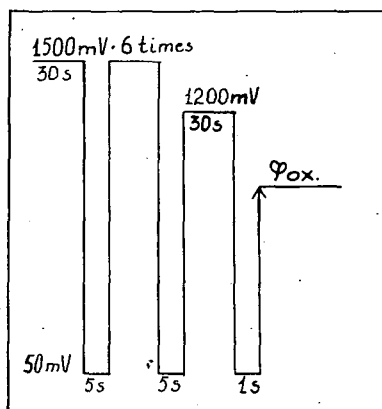


Fig. 1. Potential steps applied at the pretreatment of electrodes

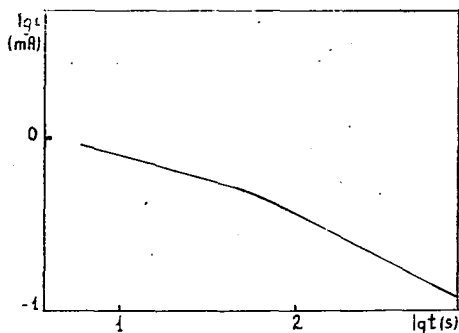


Fig. 2. Current-time behaviour at  $\varphi_{\text{ox}} = \text{const}$

This value conforms to the kinetics of adsorption taking place on a surface with a logarithmic distribution of the adsorption energies of the adsorption sites [8]. Accordingly, the relationship between  $\Theta$  and the adsorption time  $t$  is

$$\Theta = At^{\frac{1}{n\alpha}} \quad (1)$$

where  $A$ ,  $n$ , and  $\alpha$  are constants,  $\alpha \approx 0,5$ . The current is controlled by the rate of adsorption

$$i = k \frac{d\Theta}{dt} = k' t^{\frac{1}{n\alpha} - 1}, \quad (2)$$

and thus

$$\lg i = \lg k' + \left( \frac{1}{n\alpha} - 1 \right) \lg t. \quad (3)$$

For the slope we get

$$\frac{1}{n\alpha} - 1 = -0,3$$

and

$$n \approx 3,$$

Over  $\sim 100$  s, the electrical charge  $Q$ , flowing through the electrode during time  $t$  and at potential  $\varphi$  might be defined formally as

$$Q = B \exp\left(\frac{z\beta F}{vRT}\right) \sqrt{t} \quad (4)$$

if it is controlled by the diffusion. In equation (4)  $B$  represents the diffusional parameters,  $z$  is the charge transfer for the overall reaction,  $v$  is the stoichiometric factor.

On determining the  $m = B \exp\left(\frac{z\beta F}{vRT}\right) \varphi$  values from the  $Q - \sqrt{t}$  diagram obtained from the experimental data at different potentials, and plotting their logarithms against  $\varphi_{ox}$ , we should get a straight line provided that  $B$  and  $z/v$  are constants, from the slope of which the  $z/v$  ratio can be calculated.

This expected line appears between 600–800 mV with a slope of 2 (Fig. 3). Thus

$$\frac{2,3z\beta F}{vRT} = 2$$

and if  $\beta = 0,5$  we get

$$v = 18z.$$

This ratio is equal to the number of electrons released during the oxidation of one propanol molecule to  $\text{CO}_2$ .

The potential range of 600–800 mV is in the double-layer region, where the whole surface is free and suitable for adsorption and oxidation. Assuming the alcohol concentration gradient to be the same in the whole potential range investigated, the decline of the curve at lower potentials might be attributed to (i) the decrease in the ability of the surface for adsorption and oxidation, (ii) the decrease and increase in the values of  $z$  and  $v$ , respectively. The decrease in the value of  $z$  might be in connection with the formation of end-products different from  $\text{CO}_2$ .

Above 800 mV, the steep rise observable on the curve could, however, be brought about by the increase in surface area or by the decrease and increase in the values of  $v$  and  $z$ , respectively. Since in this potential range the ability of the surface for adsorption decreases due to the oxygen/hydroxide adsorption, and since the  $z$  value given above is the largest possible, the rise above 800 mV might be related to the decrease in the value of  $v$ . If this is the case, we should assume that another reac-

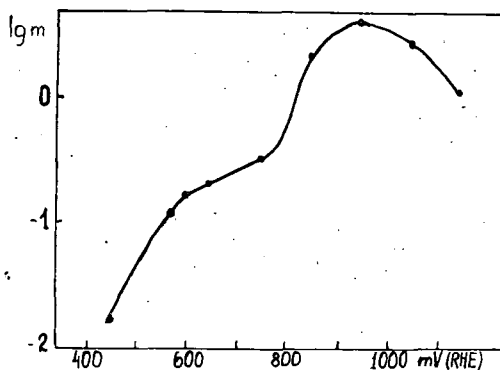


Fig. 3. Dependence of  $\log m$  on  $\varphi_{ox}$ , [alc.] = 0,5 M. The shapes of curves have been found similar at 0,25, 0,1, and 0,04 propanol concentrations

tion will play the role of the rate determining step different from than that at lower potentials. Above 1000 mV the adsorption of organic substance greatly diminishes due to the increase in oxygen coverage [1, 2].

Investigations are in progress to determine the mechanism of adsorption and oxydation.

#### References

- [1] *Breiter, M. W., S. J. Gilman*: Electrochem. Soc. **109**, 622, 1099 (1962).
- [2] *Bagotzky, V. S., Yu. B. Vassilyev*: Electrochem. Acta **12**, 1323 (1967). *Bagotzky, V. S., Yu. B. Vassilyev*: Electrochem. Acta **11**, 1439 (1966).
- [3] *Biegler, T. J.*: Phys. Chem. **72**, 1571 (1968).
- [5] *Wroblowa, H., B. J. Piersma, J. O. M. Bockris*: J. Electroanal. Chem. **6**, 401 (1963).
- [6] *Breiter, M. W.*: J. Electroanal. Chem. **14**, 407 (1967).
- [7] *Brunner, S. B., M. J. Turner*: J. Phys. Chem. **71**, 2825 (1967).
- [8] *Kipperman, S. L.*: Vvedenie v kinetiku geteogrennykh reaktcii. Nauka, p. 115 (1964).

### О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ *n*-ПРОПАНОЛА

*М. Новак, Ш. Чати*

На основе зависимости нестационарного тока от потенциала было заключено, что механизм окисления *n*-пропанола изменяется с потенциалом. Экспериментальная работа продолжается.



## ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ. XI<sup>1</sup>

### Исследование превращений 5,5-диалкил-1,3-диоксанов на катализаторе Pt/T с применением микрореакторной техники

Й. АПЬОК, М. БАРТОК и Р. А. КАРАХАНОВ<sup>2</sup>

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

(Поступило в редакцию 30-ого ноября, 1969 г.)

Нами было исследовано каталитическое превращение некоторых 5-замещённых 1,3-диоксанов на катализаторе Pt/T в присутствии водорода при 200—350 °С с использованием микрореакторной техники. Были определены изменение степени преращения и главные направления реакций в зависимости от температуры. Реакционная способность 5-замещённых диоксанов изменяется в зависимости от заместителей. Главными направлениями превращения являются изомеризация в сложные эфиры и алкоксальдегиды, гидрогенолиз в моноэфиры диола и полное расщепление диоксанового кольца

В ряду ранее рассмотренных нами диоксанов [1—6] было изучено влияние алкильных заместителей, расположенных непосредственно рядом с химической связью С—О. Реакционная способность и главные направления превращения диоксанов были интерпретированы на основании взаимодействия заместителей с соседними связями С—О. Исходя из строения молекул 5-алкил- и 5,5-диалкил-1,3-диоксанов не следует ожидать существенного влияния заместителей на направление превращения, т. к. заместители не указывают непосредственного влияния на связи С—О. Однако при контактно каталитических превращениях, кроме электронных эффектов заместителей, сказывается относительное пространственное расположение молекулы и ее заместителей. Такой подход к вопросу объясняет почему 1,3-диоксаны рассматриваются отдельно от других диоксанов. По литературным данным 5,5-диалкил-1,3-диоксаны превращаются в 3,3-диалкил- $\beta$ -окиси с выходом 10—30% на кислых катализаторах в паровой фазе, причем выход  $\beta$ -окисей зависит от условий и от строения исходного диоксана [7—9]. Образование  $\beta$ -окиси из 5,5-диметил-1,3-диоксана авторы связывают симметричным строением диоксана, причем образующаяся 3,3-диметил- $\beta$ -окись является более стабильной среди различных  $\beta$ -окисей.

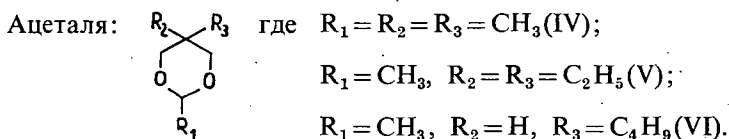
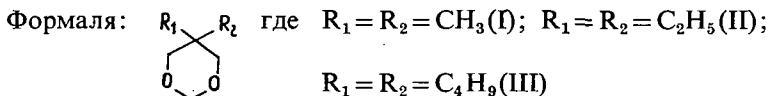
Нами были проведены опыты над кислыми катализаторами в паровой фазе по получению 3,3-диэтил- $\beta$ -окиси из 5,5-диэтил-1,3-диоксана на обычной лабораторной проточной установке в присутствии азота. Катализатором

<sup>1</sup> Сообщено X: Acta Chim. Hung. (в печати).

<sup>2</sup> ИОХ им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

служила фосфорная кислота на алюмосиликате и на кизельгуре. В интервале 280—410° не наблюдали образования  $\beta$ -окиси во всех диапазонах изменения количества катализатора, объемной скорости диоксана и воды.

Более подробно были изучены превращения 5-алкил- и 5,5-диалкил-1,3-диоксанов на катализаторе Pt/T<sup>3</sup> в присутствии водорода с помощью микро-реактора вмонтированного в газовый хроматограф. В настоящей работе были изучены следующие соединения:



#### Обсуждение результатов

##### Каталитические превращения циклических формалей

В случае превращения соединений I, II, III в результате изомеризации образуются формиаты. Однако, вследствие расщепления диоксного кольца и различных вторичных процессов, образуются также большие количества газообразных продуктов.

Для сравнения реакционной способности 1,3-диоксанов, на рис. 1 приведена степень превращения соединений I-III и 1,3-диоксана<sup>4</sup>.

Как видно из рис. 1 реакционная способность убывает в ряду 5-бутил- > 5,5-диэтил- > 5,5-диметил-1,3-диоксан > 1,3-диоксан. В катализатах в вышеописанном ряду соединений найдены соответствующие формиаты при температуре 300° с выходами: 17,5; 8; 17; 6.

##### Каталитические превращения циклических ацеталей

Превращения соединений IV, V, VI были изучены нами при тех же условиях на катализаторе Pt/T в присутствии водорода. Происходят те же самые процессы, которые наблюдались в случае 2-алкил-1,3-диоксанов [1—3]. Главным процессом является изомеризация в соответствующий сложный эфир. Состав катализаторов был определен с помощью газовой хроматографии. Результаты анализа в случае соединения V приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Как видно из этих данных, главным продуктом превращения является сложный эфир, выход которого проходит через максимум в зависимости от температуры. Выход газообразных и легкокипящих продуктов возрастает

<sup>3</sup> Синтез и физические свойства исходных соединений см. по лит. [10, 12], а получение и свойства катализатора Pt/T по лит. [11, 12].

<sup>4</sup> Превращение 1,3-диоксана дано по лит. [2].

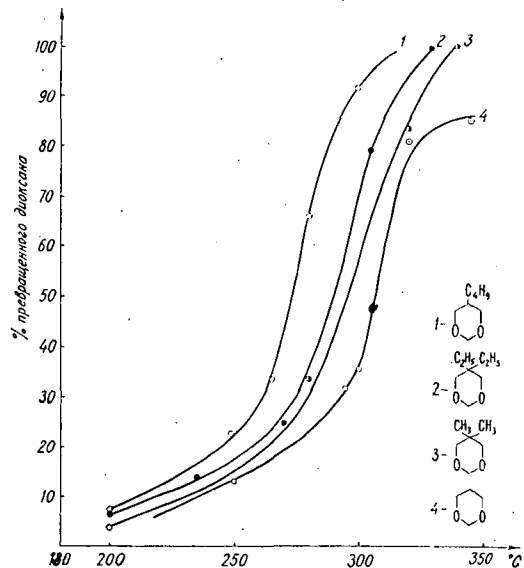


Рис. 1. Сравнение изменения степени превращения 1,3-диоксанов — циклических формальей на Рт/Т в присутствии водорода, в зависимости от температуры

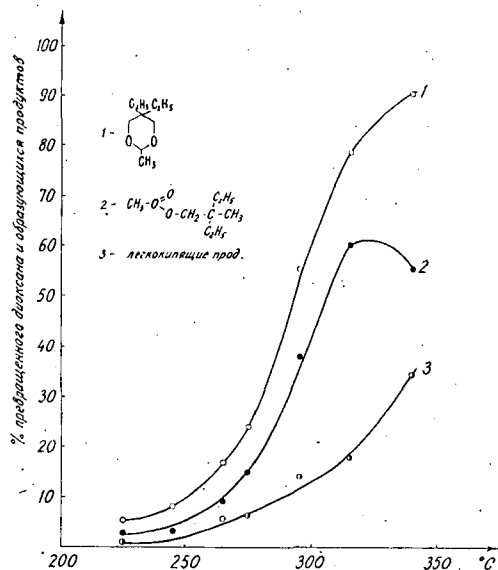


Рис. 2. Изменение степени превращения и выходов главных продуктов при превращении 2-метил-5,5-диэтил-1,3-диоксана (V)

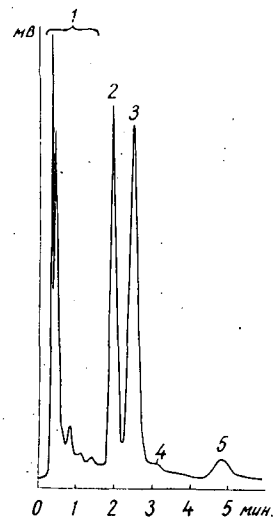
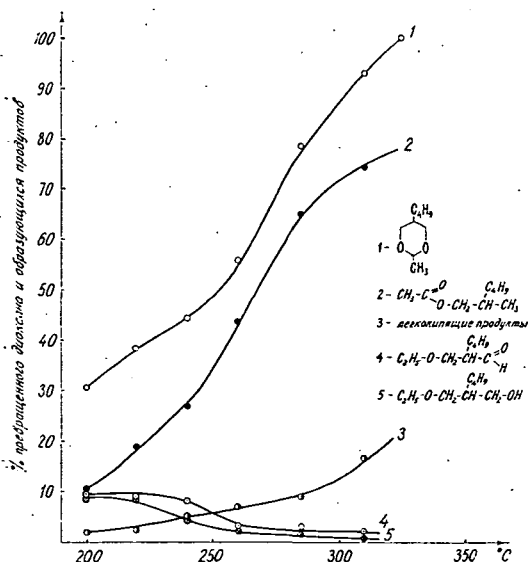
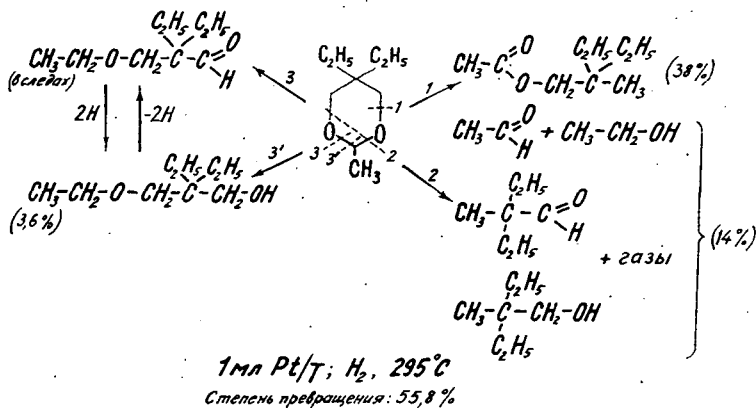


Рис. 3. Типичная хроматограмма превращения V на Рт/Т в токе водорода при 295 °С  
 1. легкокипящие продукты, 2,2,2-диэтилпропилацетат, 3. V, 4. 1-этокси-2,2-диэтилпропионовый альдегид, 5. 1-это V-си-2,2-диэтилпропиловый спирт  
 условия хроматографического анализа: неподвижная фаза кондлики длиной 1 м — полипропиленгликольадипат; температура термостата — 162 °С; скорость газа носителя водорода — 60 мл/мин; ток моста детектора — 160 мА; предельное отклонение компен зографа — 2мВ; количество проб — 0,005 мл

Таблица 1  
 Превращение 2-метил-5,5-диэтил-1,3-диоксана на Pt/T

Температура °С	245	265	275	295	315	340
Степень превращения в %	8	17	24	56	79	90
2,2-Диэтилпропилацетат %	3	9	15	38	60	55
1-Этокси-2,2-диэтилпропанол -3 %	2	3	3	4	1	1
Легкокипящие продукты %	3	5	6	14	17	34

-с повышением температуры. На основании хроматографического анализа предложена следующая схема превращения V:

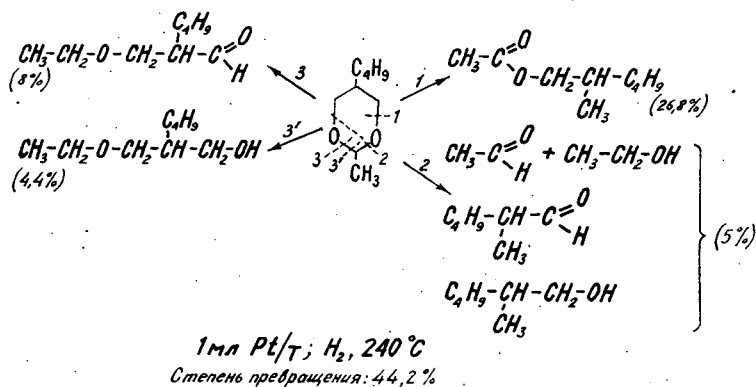


Типичная хроматограмма превращения V показана на рис. 3. Степень превращения VI и выходы образующихся продуктов в зависимости от температуры показаны на рис. 4.

В начале превращения (при низких температурах) суммарный выход алкоксиальдегида и моноэфира диола превосходит выход сложного эфира. С повышением температуры количество легкокипящих продуктов постепенно возрастает, однако не так резко, чтобы компенсировать уменьше-

Рис. 4. Изменение степени превращения и выходов главных продуктов при превращении VI

ние выходов алкоксиальдегида и моноэфира диола. В то же время выход сложного эфира значительно увеличивается. Эти данные свидетельствуют о том, что с повышением температуры возрастает избирательность изомеризации в сложный эфир за счет других направлений реакции по следующей схеме превращения VI:



При сравнении особенностей превращения изомерных диоксанов V и VI можно видеть, что степень превращения больше соединения VI (см. рис. 5).

Иными словами 2-метил-5,5-диэтил-диоксан-1,3(V) является более ста-

бильным среди двух изомеров. Раньше нами было показано [4, 5], что с ростом числа алкильных заместителей у атома углерода C-2 и C-4 (соседнего с атомами кислорода) повышается склонность диоксана к превращению, т. е. стабильность кольца уменьшается. Здесь наоборот, рост числа алкильных заместителей повышает стабильность молекулы. Эти результаты аналогичны данным, полученным при превращении  $\beta$ -окисей на катализаторе Pt/T в присутствии водорода [13].

Что касается процентного соотношения продуктов превращений, рас-

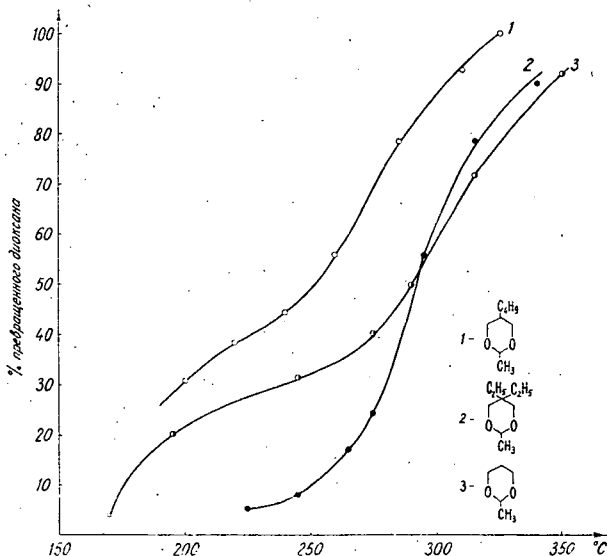


Рис. 5. Сравнение изменение степени превращения 1,3-диоксанов — циклических ацеталей — на Pt/T в токе водорода в зависимости от температуры

смастриваемых 5-замещённых-1,3-диоксанов видно, что в случае VI выходы сложного эфира, алкоксиальдегида и диолмоноэфира больше, чем в случае V в аналогичных температурных условиях.

Сопоставляя результаты, полученные при превращении ряда 5-замещённых-1,3-диоксанов на катализаторе Pt/T в присутствии водорода, можно сделать следующие выводы:

1. Алкильные заместители в 5-ом положении диоксанового кольца способствуют превращению как в случае формалей, так и в случае ацеталей.

2. С ростом молекулярного веса заместителей возрастает степень превращения.

3. Присутствие двух заместителей в 5-ом положении приводит к уменьшению склонности к превращению по сравнению одним заместителем с одинаковым молекулярным весом.

4. Главные направления превращений соответствуют найденным нами ранее направлениям.

5. В случае ацеталей преобладает изомеризация в сложный эфир.

6. Из настоящих и предыдущих экспериментальных данных видно, что в ряду алкилзамещённых 1,3-диоксанов влияние заместителей в зависимости от их положения в кольце диоксана убывает в ряду: C-2 > C-4 > C-5.

\* \* \*

#### Литература

- [1] Апьок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, 2357.
- [2] Апьок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, К. Ковач: Acta Phys et Chem. Szeged 14, 99 (1968).
- [3] Апьок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Успехи Химии 38, 72 (1969).
- [4] Bartók, M., J. Apjok, R. A. Karakhanov, K. Kovács: Acta Chim. Hung. (в печати).
- [5] Апьок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, К. Ковач: Acta Phys. et Chem. Szeged (в печати).
- [6] Апьок, Й., М. Барток: Acta Chim. Hung. (в печати).
- [7] Rondestvedt, Ch. S., Jr.: J. Am. Chem. Soc., 84, 3319 (1962).
- [8] Wirth, M. M.: Англ. пат., 882 885 (1959); С. А., 56, 11 572 (1962).
- [9] Шуйкин, Н. И., М. Барток, Б. Козма: Изв. АН СССР сер. хим. 1967, 157.
- [10] Апьок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР сер. хим. 1968, 2352.
- [11] Bartók, M., Sz. Fényi: Acta Phys. et Chem. Szeged 12, 157 (1966).
- [12] Апьок, Й.: Кандидатская диссертация, Москва, 1969.

#### CHEMISTRY OF 1,3-BIFUNCTIONAL SYSTEMS. XI

*Study of transformation of 5,5-dialkyl-1,3-dioxanes on Pt/T catalyst by microreactor technique*

*J. Apjok, M. Bartók, R. A. Karakhanov*

Transformation of some 5-substituted 1,3-dioxanes on Pt/T catalyst was studied in the presence of hydrogen at 200—350 °C by microreactor technique. Change of the transformation degree and its main trends were determined in the function of the temperature. Reactivity of the 5-substituted dioxanes changed with the substituents. The chief trends of the transformation are as follows: isomerization into ester and alkoxyaldehyde, resp., hydrogenolysis into diol-monoether, and total fragmentation of the dioxane ring.

# THE EFFECT OF THE SUBSTITUENTS ON THE ACID-CATALYZED CHALCONE FORMATION

By

GY. SIPOS, I. CSEH

Department of Applied Chemistry, Attila József University, Szeged

and

A. KALMÁR

Technical School, Subotica

(Received November 30, 1969)

The condensation of *p*-substituted acetophenones with benzaldehydes has been carried out in abs. ethanol containing 30% hydrogen chloride as the catalyst. On the basis of the yields of chalcones qualitative conclusions have been drawn regarding the influence of the substituents on the condensation. It has been found that the electron-releasing substituents of benzaldehyde and the electron-withdrawing substituents of acetophenone are favourable for the condensation.

We have reported previously that *p*-hydroxy- and *p*-methoxybenzaldehyde with nitro-, hydroxy- and nitro-hydroxyacetophenones in abs. ethanol containing 30% hydrogen chloride gave better yields of corresponding chalcones than *p*-nitrobenzaldehyde [1]. On the basis of these results the effect of the substituents on the acid-catalyzed chalcone formation has been examined more extensively in the present work.

The acid-catalyzed reactions of the substituted acetophenones with benzaldehydes were carried out by allowing the equimolecular amounts of the reactants to stand at room temperature in abs. ethanol containing 30% hydrogen chloride. Two runs of the condensations were effected. The reaction time of the one run was two and that of the other five hours.

The expected chalcones obtained in these experiments are listed in Table I.

Table II shows the yields of the above chalcones in the two runs of the condensation.

It is seen that the yields are highest with *p*-hydroxy- and *p*-methoxybenzaldehyde and lowest with *p*-nitrobenzaldehyde. It is striking that benzaldehyde gives lower yields with substituted acetophenones than *p*-chlorobenzaldehyde with acetophenones, and the yields are much better than with benzaldehyde. However in the condensations of benzaldehyde there is a possibility for the addition of hydrogen chloride [2]. As concluded from the yields *p*-methoxy-, *p*-hydroxy-*p*-chloro- and *p*-methylbenzaldehyde have almost equivalent effects on the condensation. The

Table I  
Chalcones from the acid-catalyzed chalcone formation

chalcone	Formula	Molar weight	Carbon		Hydrogen		Nitrogen		Melting point °C	
			Calcd.	Found %	Calcd.	Found %	Calcd.	Found %	Found.	Liter.
4', 4-dinitro	$C_{16}H_9O_5N_2$	298.2	60.3	—	3.3	—	9.3	9.5	209	209
4'-nitro-4-chloro	$C_{15}H_9O_3NCl$	287.7	62.6	—	3.5	—	4.8	5.0	165	164
4'-nitro-4-methyl	$C_{16}H_{13}O_3N$	267.2	71.8	—	4.9	—	5.2	5.3	166	168
4'-nitro-4-hidroxy	$C_{15}H_{11}O_4N$	269.2	67.9	—	4.2	—	5.3	5.3	202	202
4'-nitro-4-methoxy	$C_{16}H_{13}O_4N$	283.2	67.8	—	4.6	—	4.9	4.8	180	179
4'-chloro-4-nitro	$C_{15}H_9O_3NCl$	287.6	62.2	—	3.5	—	4.8	5.0	163	164
4',-4-dichloro	$C_{15}H_9OCl_2$	277.0	65.0	65.2	3.6	3.7	—	—	157	157
4'-chloro-	$C_{15}H_{11}OCl$	242.6	72.2	72.2	4.5	4.6	—	—	98	98
4'-chloro-4-methyl	$C_{16}H_{13}OCl$	256.7	74.8	74.6	5.1	5.3	—	—	161	165
4'-chloro-4-hidroxy	$C_{15}H_{11}O_2Cl$	258.6	69.6	69.9	4.2	4.4	—	—	178	174
4'-chloro-4-methoxy	$C_{16}H_{13}O_2Cl$	272.7	70.4	70.4	4.8	4.9	—	—	125	128
4-nitro	$C_{15}H_{11}O_3N$	253.2	71.1	—	4.3	—	5.5	5.7	164	162
4-chloro	$C_{15}H_{11}OCl$	242.6	72.2	72.4	4.5	4.8	—	—	116	116
4-methyl	$C_{16}H_{14}O$	222.2	86.4	86.3	6.3	6.1	—	—	85	90—101
4-hydroxy	$C_{15}H_{12}O_2$	224.2	80.3	80.4	5.2	5.4	—	—	185	183
4'-methyl-4-nitro	$C_{16}H_{13}O_3N$	267.2	71.8	—	4.9	—	5.2	5.5	160	163
4'-methyl-4-chloro	$C_{16}H_{13}OCl$	256.7	74.8	74.6	5.1	5.2	—	—	124	122
4'-methyl	$C_{16}H_{14}O$	268.1	86.4	86.6	6.3	6.5	—	—	96	96
4',-dimethyl	$C_{17}H_{16}O$	254.2	86.4	86.6	6.8	6.7	—	—	123	129
4'-methyl-4-hidroxy	$C_{16}H_{14}O_2$	252.1	80.6	80.7	5.9	5.7	—	—	160	—
4'-methyl-4-methoxy	$C_{17}H_{16}O_2$	238.2	76.1	80.6	6.3	6.4	—	—	98	91—126
4'-hidroxy-4-chloro	$C_{15}H_{11}O_2Cl$	272.7	75.5	69.8	4.2	4.4	—	—	190	190
4'-hidroxy	$C_{15}H_{12}O_2$	254.2	80.9	80.4	6.0	6.1	—	—	176	177
4'-hidroxy-4-methyl	$C_{16}H_{14}O_2$	240.2	80.6	80.6	5.5	5.6	—	—	193	143
4', 4-dihidroxy	$C_{15}H_{12}O_3$	238.2	70.4	76.3	6.3	6.4	—	—	203	203
4'-hidroxy-4-methoxy	$C_{16}H_{14}O_3$	224.2	75.5	75.8	5.9	5.7	—	—	189	187
4'-methoxy-4-chloro	$C_{16}H_{13}O_2Cl$	272.7	70.4	70.3	4.8	4.9	—	—	129	131
4'-methoxy	$C_{16}H_{14}O_2$	238.2	80.6	80.8	5.9	5.7	—	—	106	108
4'-methoxy-4-methyl	$C_{17}H_{16}O_2$	257.1	80.9	80.7	6.3	6.4	—	—	117	126
4'-methoxy-4-hidroxy	$C_{16}H_{14}O_3$	254.2	75.5	75.8	5.5	5.6	—	—	184	188
4', 4-dimethoxy	$C_{17}H_{16}O_3$	268.1	76.1	76.3	6.0	6.1	—	—	107	97—103



likely interpretation of this fact is that in the case of *p*-chlorobenzaldehyde the +M effect is dominant in the acidic medium.

The above facts mean that the electron-releasing substituents of benzaldehydes are favourable, while the electron-withdrawing substituents are disadvantageous in the acid-catalyzed chalcone formation of substituted benzaldehydes with acetophenones, in accordance with earlier observations [1-5]. This effect of the substituents can be interpreted on the basis of the reaction mechanism [6, 7];

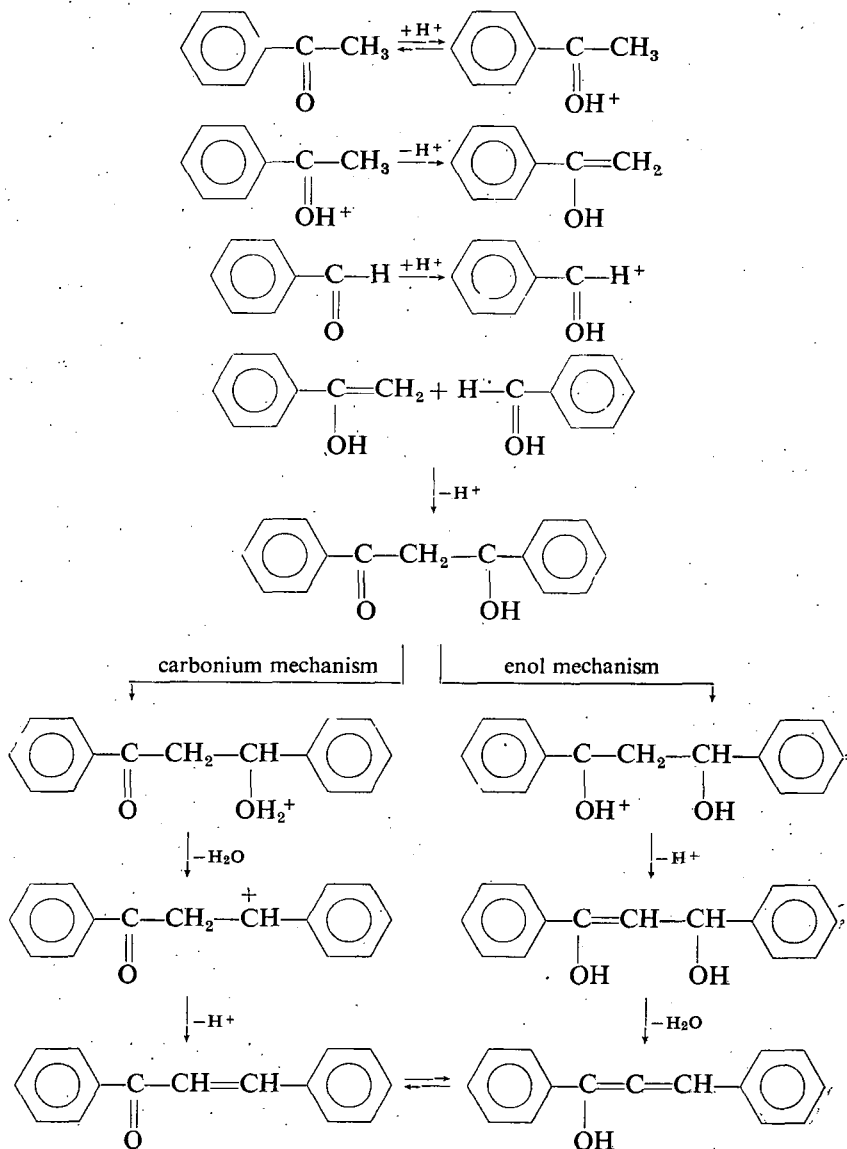


Table II  
The yields (%) of chalcones

acetophenone	Reaction components	-benzaldehyde											
		p-nitro		p-chloro		p-methoxy		p-hydroxy		p-methyl		benz-aldehyde	
	Reaction time hours	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2
	p-nitro .....	20	13	71	55	80	76	68	45	86	75	60	40
	p-chloro .....	12	10	67	33	66	50	84	83	82	74	41	20
	p-methoxy .....	—	—	26	23	43	36	72	71	46	60	29	11
	p-hydroxy .....	—	—	40	30	78	72	82	78	78	58	43	19
	p-methyl .....	13	9	57	34	48	33	55	41	53	24	38	29
	acetophenone .....	12	4	21	8	39	28	81	51	46	10	36	26

NOYCE supposed, that the likely explanation of the favourable effect of the electron-releasing methoxyl substituent may be founded upon the increase of the basicity of benzaldehyde in the condensation step [8]. Because of this increase the concentration of the protonic salt of aldehyde thus increase the ease of the condensation. Besides it is presumable that the electron-releasing substituents facilitate the separation of the hydroxyl ion in the final step of the condensation. Hence the electron-releasing substituents promote the reaction both in the condensation and the dehydration step.

Concerning the effect of the substituents of the acetophenone component on the condensation may be similarly derived from Table II. *p*-Nitro- and *p*-chloro-acetophenone gave generally better yields with substituted benzaldehydes than the other acetophenones. From this fact it can be concluded that the electron-withdrawing nitro and chloro substituents of the acetophenone component favour the condensation. They promote the enolization of the ketone component in the first reaction step and the elimination of the proton in the final step of the reaction.

Our results concerning the effect of the substituents of the acetophenone component are in accordance with LYLE's observations [2].

## EXPERIMENTAL

Cold abs. ethanol was saturated with gaseous hydrogen chloride and the solution was diluted to the required 30 percent. 10 ml of this catalyst solution was used to effect the condensation of the reactants in amounts of 1 mmole each. After the reaction had been completed, the mixture was diluted with cold water to 40–50 ml and neutralized with a cold solution of sodium hydroxid to  $p_{\text{H}}$  7. After allowing the mixture to stand several days at room temperature, the precipitate was filtered off and recrystallized from aqueous ethanol or acetone.

## References

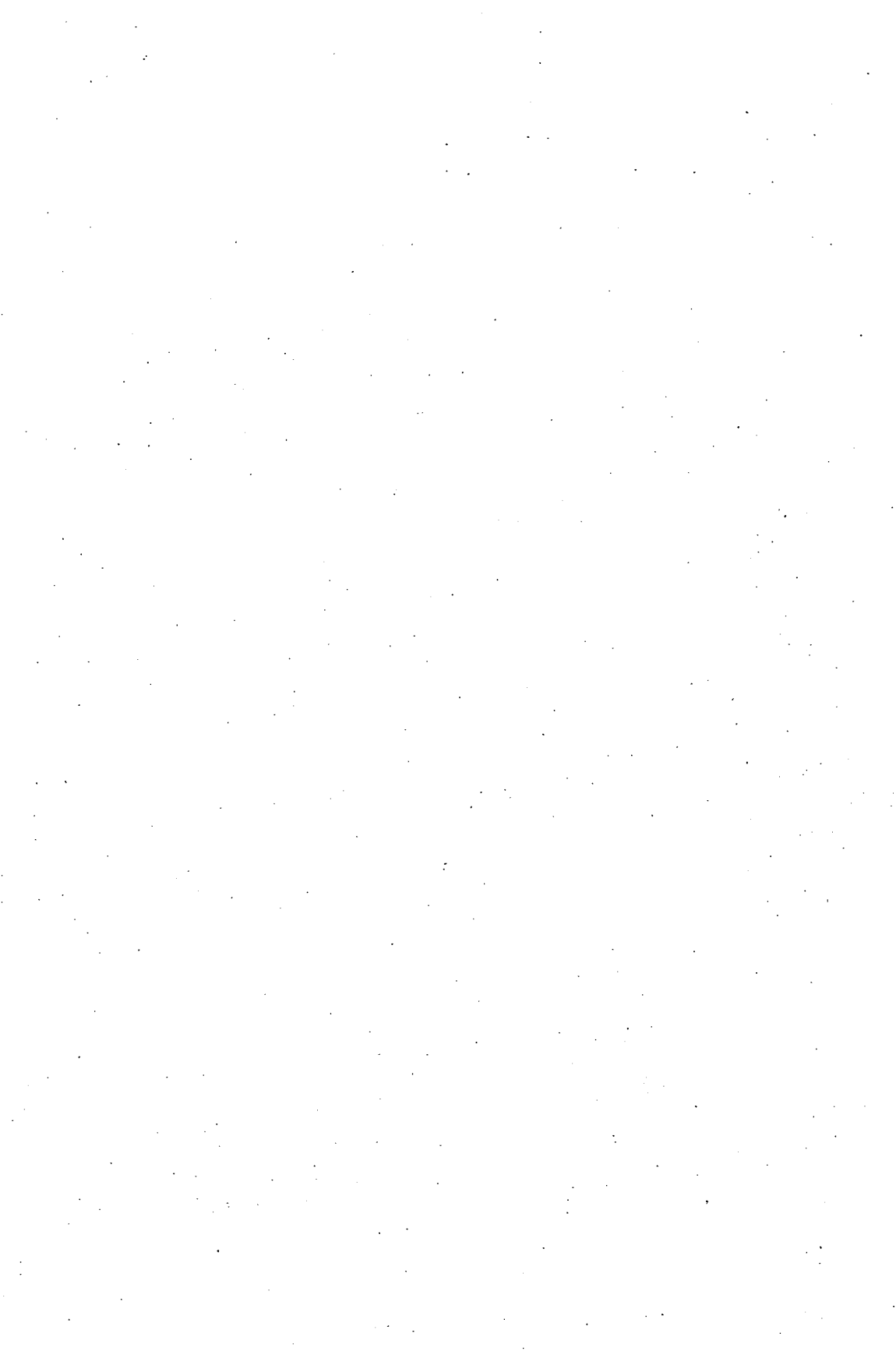
- [1] Sipos, Gy., I. Dobó, B. Czukor: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, 160 (1962).
- [2] Lyle, R. E., L. P. Paradis: J. Am. Chem. Soc. **77**, 6667 (1955)
- [3] Széll, T., R. E. M. Unyi; J. Org. Chem. **28**, 1146 (1963)
- [4] Széll, T., I. Sohár; Can. J. Chem. **47**, 1254 (1969)
- [5] Széll, T., I. Sohár: Acta Chim. Hung. **62**, 429 (1969)

- [6] *Noyce, D. S., W. A. Pryor: J. Am. Chem. Soc. 77, 1397 (1955)*  
[7] *Noyce, D. S., W. L. Reed: J. Am. Chem. Soc. 80, 5539 (1958)*  
[8] *Noyce, D. S., N. A. Pryor: J. Am. Chem. Soc. 80, 618 (1958)*

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ КАЛЬКОНА КАТАЛИЗОВАННОЕ КИСЛОТАМИ

*Д. Шипов, И. Чех, А. Кальмар*

Конденсация с бензальдегидами пара-замещенных сульфонов была осуществлена в абсолютном спирте содержащем 30% хлористого водорода как катализатора. На основе данных выпуска выводы были сделаны о влиянии заместителей оказанном на конденсацию. Получилось, что заместители бензальдегида которые выпускают и те ацетофеноны которые притягивают электроны, выгодно влияют на конденсацию.



# UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT VERSCHIEDENER METALLPULVER UND IHRE ANWENDBARKEIT VOR ALLEM BEI WURTZ'SCHEN SYNTHESSEN

Von

L. MÉSZÁROS, K. SOÓS

Institut für Angewandte Chemie der Attila József-Universität Szeged,

und

F. SIROKMÁN

Lehrstuhl für Radiochemie der Attila József Universität Szeged,

(Eingegangen am 1. Dezember 1969)

Mit den von uns ausgearbeiteten Zerstäubungsmethoden wurden Metallpulver aus verschiedenen Metallen mit bestimmter Teilchengröße hergestellt. Beim Studium ihrer Wechselwirkungen mit Wasser zeigte sich, daß bei geringer Körnchengröße das Al und Mg mit größerer Geschwindigkeit hydrolysiert wird als das Zn, Cd, Pb, Sn, Fe und Bi. Einer Hydrolyse nicht zugänglich waren die Metallpulver Ni, W, Cu und Co. Qualitativ wurde die Wirkung der Teilchengröße auf die Hydrolyse untersucht. Geprüft wurde die chemische Aktivität der Metallpulver im Falle von Haloiden; auf Grund der Ergebnisse wünschen wir die Anwendung der hochaktiven und hochreinen Metallpulver mit winziger Teilchengröße auf chemische, in erster Linie auf Wurtz-artige Reaktionen auszudehnen.

In einer vorangegangenen Mitteilung [1] beschrieben wir, daß das pyrophore Blei und das pyrophore Bismuth erfolgreich bei Wurtzschen Synthesen anwendbar ist. Dies ist von Bedeutung, weil — obwohl die Alkali-Metalle ausgedehnt bei der Wurtz-Synthese von Verbindungen verschiedenen Typs zur Anwendung gelangt sind — kaum Literaturangaben vorliegen, wonach Wurtz-artige Synthesen mit Nichtalkali-Metallen verwirklicht werden. Zu erwähnen sind WISLICENUS [2], der Silber anwandte, ferner ULMANN [3], CARLIN und FOLTZ [4] sowie LEWIN und COHEN [5], die Kupfer benutzten.

Die Literatur enthält keine Hinweise über Untersuchung der Frage, in welcher Weise die verschiedenen Metalle, vor allem in der Reihenfolge ihrer Elektronegativität, aber auch ihrer Oberflächenaktivität, derartige Reaktionen beeinflussen. Auf Grund der bereits skizzierten positiven Ergebnisse setzten wir uns zum Ziel, die Aktivität der verschiedenen Metallpulver, vor allem ihre Reaktionen mit Wasser, aber auch anderweitige physikalische Eigenschaften derselben eingehend zu studieren, um daraus folgern zu können, in welchem Grade die Metallpulver auf Grund ihrer Reaktivität für chemische, in erster Linie Wurtz-artige Reaktionen geeignet sind.

### Material und Methoden

Zur Herstellung der Metallpulver benützten wir folgende vier von uns ausgearbeitete Methoden:

1. Pneumatische Metallzerstäubung [6]
2. Metalloxydreduzierung mit Furfurol [7]
3. Elektromagnetische Metallzerstäubung [8]
4. Metallzerstäubung mit elektrischer Erosion [9].

Die entwickelten Methoden boten eine Möglichkeit zur Anfertigung von Pulvern mit bestimmter Teilchengröße und wohldefinierter Aktivität, deren Abmessungen mit einer elektronenmikroskopischen Meßmethode bestimmt wurden und zwischen 10 Mikron und 10 Millimikron lagen. Die beiden elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die Teilchengröße des Mg und Pb; dieses Meßverfahren wurde auch bei den übrigen untersuchten Metallpulvern angewandt.

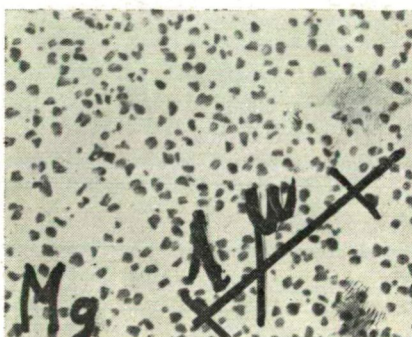
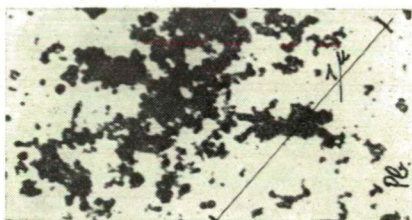


Fig. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Mg- und Pb-Pulver bei Anwendung von  $4\mu\text{F}/220\text{V}$  und Petroleum als Arbeitsflüssigkeit Grösse des Zeichens  $1\mu$ .

Die Pulver verschiedener Metalle wurden unter destilliertem Wasser bei Anwendung von Stickstoff-Atmosphäre auch mittels elektrischer Erosion dargestellt, um ihre Wechselwirkungen mit Wasser unter den Verhältnissen ihrer Bildung zu studieren. Für den Vorgang der Hydrolyse sind die Bildung des Hydrolyseproduktes und die Entwicklung von Sauerstoff charakteristisch.

Zur qualitativen Bewertung der Wurtzischen Synthese haben wir die im Laufe der chemischen Reaktion der organischen Haloide und Metallpulver entstehenden Metallhaloide im Falle von Mg, Ca, Zn, Cd, Al, Pb, Bi und Fe erfolgreich, mit positivem Ergebnis nachgewiesen.

Die bei der qualitativen Bewertung angewandten Alkylhaloide waren: Butylchlorid, Amylbromid, 2-Brom-Zyklohexanol, Monochloressigsäure, Benzylchlorid und Aethylchlorid.

### Experimentelle Ergebnisse

Die Untersuchung der Hydrolyse von Metallpulvern verschiedener Teilchengröße ließ feststellen, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Verringerung der Teilchengröße proportional zunimmt und auch solche Metallpulver Wasser gegenüber aggressiv wurden, bei denen normalerweise eine Wechselwirkung nicht nachweisbar ist. In Tabelle 1 sind die relativen Geschwindigkeitswerte der Hydrolyse der untersuchten Metallpulver zusammengefasst.

Tabelle 1

Hydrolyse von Metallpulvern bei 25 °C in destilliertem Wasser in Stickstoff-Atmosphäre

Metallpulver	Totale Hydrolyse	
	Größe 10 $\mu$	Größe 10 m $\mu$
Al, Mg	4 Wochen	3 Tage
Zn, Cd, Sn,	3 Wochen	6—8 Tage
Pb, Fe, Bi, Ni, W, Cu, Co	keine Hydrolyse	

Aus der Tabelle erhellt, daß die Hydrolysegeschwindigkeit von der Teilchengröße beträchtlich beeinflußt wird.

In Vorversuchen wurde zu ermitteln getrachtet, wie die Größenverringerng die chemische Reaktion mit Alkylhaloiden beeinflußt. Es wurde eine relativ ähnliche Aktivitätsminderung gefunden wie im Falle des Wassers und festgestellt, daß infolge der großen Oberflächenaktivität, bzw. des kleinen Krümmungsradius auch jene Metalle Wurtz-artige Reaktionen auslösen, welche in Gestalt von Metallspänen eine meßbare Umwandlung nicht hervorrufen.

Zur Untersuchung der Wurtzschen Reaktionen wurden auch aus Alkalimetallen disperse Systeme hergestellt. Es zeigte sich, daß die zunehmende Dispersität die klassische Wurtzsche Reaktion kontrollierbarer gestaltet, weil die Na-Konzentration kontrollierbar ist und die Menge des isolierbaren Endproduktes erhöht.

### Schlußfolgerungen

Die experimentellen Daten lassen feststellen, daß die Reaktivität der untersuchten Metalle infolge der Verringerung der Teilchengröße steigt. Es läßt sich der Schluß ziehen, daß die unmittelbaren chemischen Reaktionen der Organischen Haloide und der Metalle nicht auf die bekanntlich über die elektropositivsten Eigenschaften verfügenden Alkalimetalle und Alkalierdmetalle beschränkt bleiben, bei denen der Elektronegativitätswert zwischen 0,7 und 1,0 liegt, sondern mit Erhöhung der Porosität die Reaktionsgeschwindigkeit dermaßen zunimmt, daß die Anwendbarkeit der hochaktiven Metallpulver bei Wurtz-artigen Synthesen in allen Fällen wahrscheinlich erscheint, wo das Metall links von der B-W-Linie des Periodischen Systems liegt bzw. seine Elektronegativität weniger als 1,7 beträgt. Die Reaktivität der untersuchten Metalle mit Wasser und Haloiden stimmt im großen und ganzen mit der Reihenfolge der Elektronegativitätswerte überein, die bei den gegebenen Metallen die folgende ist: [10, 11].

### Elektronegativität einiger Metalle

Mg	Al	Zn	Cd	Pb	Sn	Fe	Bi
1,18	1,48	1,21	1,13	1,56	1,61	1,7	1,8
1,2	1,5	1,5	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8
Co	Ni	Cu	W				
1,7	—	0,96	2,0				
1,7	1,8	2,0	2,0				

Die ersten Ziffern sind die mit der GORDYSchen Formel errechneten Werte [1] und die Ziffern der unteren Zeile die derzeit akzeptierten empirischen Werte [11].

Auf Grund der erhaltenen Versuchswerte wurde festgestellt, daß mit der Minderung der Teilchengröße die Aktivität beträchtlich zunimmt, deshalb muß sich die Untersuchung der Reaktivität in erster Linie auf die Anwendung bei Wurtz-artigen Synthesen und außer den schon bekannten Alkali- und Alkali-Erdmetallen auf alle jene Metalle erstrecken, die einer Hydrolyse mit Wasser zugänglich sind. Diese untersuchten Metalle sind Aluminium, Zink, Cadmium, Blei, Eisen, Bismuth und Zinn. Bei diesen Metallen ist die Aktivität der Pulver teils wegen der verschiedenen Elektronegativität der Metalle, teils wegen der Teilchengröße in einer breiten Skala variierbar und ihre Anwendung sichert ein entsprechendes Reagens bei verschiedenen Reaktivität beanspruchenden chemischen Umwandlungen bzw. Synthesen im Sinne der Wurtzschen Reaktion. Neben der Veränderung der Aktivität der Metallpulver bietet sich eine Möglichkeit zur Änderung der Polarität der abreißenen Funktionsgruppe der organischen Reagenzien und zur Untersuchung der chemischen Reaktionen vor allem der Sulfonate (wo eine chemische Reaktion zu beobachten ist), aber auch der Merkaptane und Karbonsäurenitrile.

Die Variierung der Reagenzien kann auch von der Wurtzschen Reaktion abweichende Umwandlungen zeitigen, wie Reduktion oder partielle Reduktion, die von Zustandekommen neuer C-C-Bindungen begleitet sind.

Die Untersuchung der Aktivität der aus Metallegierungen hergestellten Pulver scheint angebracht. Hier ist zu bemerken, daß die Bewertung sich auch auf die Feinstruktur der Legierungen stützen muß. Annähernd wird die Reaktivität innerhalb der gegebenen Legierung von der Elektronegativitäts-Reihenfolge bestimmt, doch verlangt die Wirkung von Spuren verunreinigender Metalle eine eingehende Untersuchung, daher ist es kompliziert, die Reaktion durch Abwandlung der Legierungszusammensetzung zu beeinflussen. Zweckmäßiger ist es, die Aktivitätsänderung durch Anwendung eines Metalles in unterschiedlicher Teilchengröße herbeizuführen. Die durchgeführten Untersuchungen sichern die Möglichkeit, jene hochreinen Metallpulver von winziger Teilchengröße, die eine große chemische Aktivität zeigten bei verschiedenen chemischen Reaktionen, vor allem bei Wurtz-schen Synthesen anzuwenden.

An dieser Stelle sei den Forschern des Elektronen-mikroskopischen Laboratoriums der Attila József-Universität, Herrn N. HALÁSZ und Á. PÁRDU CZ für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen unser Dank ausgesprochen.

#### Literatur

- [1] Mészáros, L.: Tetrahedron Letters 4951, (1967).
- [2] Wislicenus, J.: Ann. Chem. 149, 215 (1869).
- [3] Ullmann, F., J. Bielecki: Ber. 34, 2174 (1901).
- [4] Carlin, R. B., G. E. Foltz: J. Amer. Chem. Soc. 78, 1992 (1956).
- [5] Lewin, A. H., T. Cohen: Tetrahedron Letters 1965, 4531.
- [6] Mészáros, L., S. A. Gilde: Durchführung chemischer Reaktionen mit einem pneumatischen Spaltzertstäuber. XXXVII<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Industrielle, Madrid (1960), Chim. Ind. Genie Chim. 98, 161 (1967)
- [7] Mészáros, L.: Process for simultaneously preparing pyrophoric metals and furane. Ungarische Patentanmeldung ME-491. US. P. 3, 278, 296 (Oct. 11, 1966).
- [8] Mészáros, L.: Z. Metallkunde 60, 331 (1969).
- [9] Mészáros, L.: Farbe und Lack 75, 369 (1969).



- [10] *Goldy, W., W. Smith: Microwave Spectroscopy (J. Wiley, New York, 1953).*  
[11] *Szabó, Z.: Ausgewählte Kapitel aus der anorganischen Chemie. (Ungarisch p. 112. (Tankönyvkiadó Budapest, 1959).*

### ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ И ПРИМЕНИМОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОПИЛОК В СИНТЕЗАХ ВУРЦА

*Л. Месарош, К. Шош, Ф. Широкаи*

Методом распыления, выработанным авторами металлические опилки определенного размера были изготовлены из 20 различных металлов. Было изучено их взаимодействие с водой и получилось, что при соответствующих размерах частиц Al и Mg более большой скоростью гидролизуются чем Zn, Cd, Pb, Sn, Fe и Bi. Эти металлические опилки подвергались качественным исследованиям при химических реакциях галогенидов и сульфатов. Химическая активность была испытана. На основе этого авторы намерены расширять применение сильно активных, очень чистых металлических опилок небольшого размера при регулированных реакциях, прежде всего при синтезах характера Вурца.



## NEW METAL CATALYSTS FOR ORGANIC REACTIONS

By

L. MÉSZÁROS and ZS. SZIJGYÁRTÓ

Institute of Applied Chemistry, József Attila University, Szeged

(Received May 2, 1969)

Pyrophoric lead, prepared by the vapour-phase heterogeneous reaction of lead oxide with furfural [1], has been successfully applied as an agent for coupling organic halides in Wurtz-like syntheses at temperatures between 20° and 100° [2]. According to a recent process, the metal powder was prepared by pneumatic atomization [3]. Another method consists in the application of a current density of about 10 A/mm<sup>2</sup> to a point of molten lead in an electromagnetic field, resulting in the formation of a metal powder of very small particle size [4]. If an inert gas atmosphere is used, the product contains no oxides, and it is as pure as the lump of metal used in its preparation. This oxide-free, highly pyrophoric metal powder, especially if the particle size is small (below 2—3  $\mu$ ), is a useful agent to effect Wurtz-like syntheses, and the production of the metal powder can be counted continuously together with the organic reaction. Suitable selection of the parameters of this electromagnetic atomization process allows the adjustment of a desired particle size, as shown by experiments checked by means of electronmicroscopic measurements [5].

This method has now been extended to prepare pure nickel catalysts for hydrogenation reactions [6]. If aluminium and nickel electrodes are used in combination in the electromagnetic process, a Raney-type catalyst may be obtained with the particular advantage that the aluminium component is reactive enough to become converted into Al(OH)<sub>3</sub> on contact with water, and the use of an alkali hydroxide for its removal is unnecessary. In this way nickel catalysts completely free from any alkali metal contamination can be prepared. These catalysts have been found useful in the hydrogenation of the double and triple bonds of organic compounds.

As examples, vanillin was hydrogenated in ethyl acetate solution in the presence of a sample of the above catalyst (particle size 10  $\mu$ ) to give vanillin alcohol in 75.6% yield. Cinnamic acid underwent hydrogenation under similar conditions (particle size 20  $\mu$ ) in 1.5—3 hr to give cinnamic aldehyde in yields between 73 and 85%. The sodium-free Raney-type nickel catalyst effected the hydrogenation of butene-2-diol-1,4 within 2 hours, to give butene-2-diol-1,4 in 75% yield.

Another use for the electromagnetic metal atomization process tried so far has been the preparation of copper of small particle size (below 1 micron) and application of the product as catalyst in the dehydration of methanol and ethanol.

A further improvement consists in the sintering of the metal powders either

by pressure or by an electric resistance melting method. The sintered products, pills or platelets, retain their catalytic activity and ensure convenient handling in vapour or of liquid phase processes; further, they offer the possibility of application in fuel cells.

#### References

- [1] *Mészáros, L.*: Brit. P. 1. 045. 032 (1966); U.S.P. 3. 278. 296 (1966); Japan P. 37. 929 (1964); French P. 1. 390. 406 (1964); *Mészáros, L., S. A. Gilde*: Heterogen-katalytische Reaktoren zur Herstellung von pyrophoren Metallen und Furan in der Dampfphase, XXXVI<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Industrielle. Bruxelles, 1966. a) *Ind. Chim. Belge* 31, Special No. 16/25 (1966); b) *Ind. Chim. Belge* 32, Compte-rendu II, Special No. (1967); *Mészáros, L., S. A. Gilde*: *Acta Phys. et Chem. Szeged* 14, 127 (1968).
- [2] *Mészáros, L.*: *Tetrahedron Letters*, 4951; (1967) *Hung. P.* 152. 090 (1964).
- [3] *Mészáros, L.*: *Hung. P.* 153.189 (1963); *Mészáros, L., S. A. Gilde*: Laboratory for pneumatic pulverization, Type LK-004. Specification, 2 p.
- [4] *Mészáros, L.*: French P. 1. 480. 209 (1966).
- [5] *Mészáros, L.*: ME-773. Hungarian patent application (1966); Chemische und physikalische Operationen mit elektrizitätsleitenden, flüssigen Stoffen bei elektromagnetischer Bewegung, XXXVII<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Industrielle. Madrid, 1967; *Chim. Ind. Génie Chimique* 98, No. 19, 163 (1967).
- [6] *Horányi, G., F. Nagy*: *M. Kémiai Folyóirat* 70, 475 (1964).

#### НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР-ПЛЁНКА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Л. Месарош, Ж. Сийдьярто*

Порошок сплава никеля-алюминия микронного размера, приготовлен в воде, переходит в  $\text{Ni. Al. Al. (OH)}$ , и способен для гидрирования. Этот Рэнэ-никелевый катализатор не содержит и следы гидроксида натрия.

## VERWENDUNG VON FURFUROL. XIV

### Untersuchungen von Reaktoren für exotherme katalytische Prozesse. III

Von

L. MÉSZÁROS

Institut für Angewandte Chemie der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 30. November 1969)

Die Ausmaßvergrößerung der zur Herstellung von Furan aus Furfurol in der Dampfphase auf oxydativem Wege dienenden Rohrreaktoren wurde in der Längsrichtung versucht. Wird die pro Reaktoreinheit stündlich einzuspeisende Reaktionsproduktmenge nicht abgeändert, so daß die Reaktorlänge auf das  $n$ -fache erhöht wird, so wird auch die lineare Geschwindigkeit des Materials das  $n$ -fache betragen. Infolgedessen nimmt die Turbulenz so zu, daß die Wärmegradienten der Einrichtung geringer werden, ihre Reaktionszone verlängert und die Entstehung von Nebenprodukten verringert wird. Die Methoden unserer aus drei Artikeln bestehenden Serie über Ausmaßvergrößerung lassen sich nicht nur gesondert, sondern auch kombiniert zur Anwendung bringen.

Im I. Teil wurde ein langer dünner Rohrreaktor in einer Dimension zum Planparallelreaktor vergrößert, wobei die Höhe des Reaktors unverändert blieb. Als Modellreaktion benutzen wir die oxydative Dekarboxylierung des Furfurols zu Furan [1].

Im II. Teil wurde ein langer dünner Rohrreaktor in zwei Dimensionen bzw. ein Planparallelreaktor entlang einer Dimension vergrößert, wobei wir — unter Beibehaltung der Höhe des Reaktors — zu einer mit linearen Methoden erreichbaren Querschnittvergrößerung gelangten.

Im vorliegenden III. Teil erfolgte die Ausmaßvergrößerung bei katalytischen und porösen Filmreaktoren in der Längsrichtung des Reaktors. Wegen der geometrischen Analogien ist die Wärmequellendichte des Raumes eine ähnliche, so können die beiden Reaktortypen in einem Kapitel erörtert werden [2].

Bei der Untersuchung von Oxydationszwecken dienenden Rohrreaktoren zeigt sich, daß die Reaktionszone, d.h. die Wärmeentstehung bei etwa 30% der Länge  $l$  liegt. Bei der gleichen Reaktion mit Katalysatoranwendung bleibt die Kontaktzeit — wenn die Eintrittsgeschwindigkeit und die Reaktorlänge um das  $n$ -fache vergrößert wird — unverändert. Bei der Ausmaßvergrößerung passiert die  $n$ -mal größere Materialmenge eine  $n$ -mal größere Wärmeaustauschfläche mit  $n$ -facher linearer Geschwindigkeit. Die auf die Oberflächeneinheit der Rohrwand entfallende Wärme bleibt unverändert, doch sichert die stark erhöhte Turbulenz eine günstigere Wärmeübergabe in der Dampf- und Gasphase und sogar auch in der Flüssigkeitsphase. Der Reaktor kann auch in Spiralförmigkeit in ein Wärmeaustauschbad gesetzt werden.

Die bekannten Filmreaktoren erreichen durch schnell schwingende Wisch-

schaufeln eine Turbulenz an der glatten Wandoberfläche, welche die aktive Stelle der Reaktion bedeutet. Wir haben das gleiche Ziel mittels schneller Flüssigkeitsstörung an einer porösen „Filmreaktorwand“ erreicht.

Einen Filmreaktor mit poröser Wand haben wir in einem sandgefüllten Rohr hergestellt. In diesem Falle zeigt das der Filmwirkung ausgesetzte Flüssigkeitsvolumen im Verhältnis zum Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches prozentuell weit größere Werte als bei den Filmreaktoren mit glatter Oberfläche. Hier kann die Ausmaßvergrößerung auf die gleiche Weise wie oben geschehen. Die rasche Strömung der Flüssigkeit ist mittels Druck durch eine Pumpe oder durch Zentrifugalkraft erreichbar [3].

Werden die Wischschaufeln der bekannten Filmreaktoren zu Bändern bzw. Drähten aufgeschnitten und der Film mit der gleichen Geschwindigkeit mit ihnen gewischt, so kommt ein höherer Wirkungsgrad, eine intensivere Turbulenz zustande. Darüber hinaus kann so an der gleichen Oberfläche eine größere Zahl von Wischelementen mit größerer Geschwindigkeit vorbeibewegt werden ziehen.

Benützt man anstatt der Wischschaufeln rotierende Wischbürsten, so läßt sich die bisher bekannte Wischgeschwindigkeit auf mehrere Zehnfache erhöhen, so die Wärmeaustausch- und Turbulenzeigenschaften, welche das Kriterium der guten Ausmaßvergrößerung und Wärmeübergabe darstellen, entsprechend verbessern [4].

Die maximale Wischgeschwindigkeit der bekannten Filmreaktoren beträgt 300—500 m/min. Mit Hilfe unseres Bürstenreaktors haben wir eine Wischgeschwindigkeit von 2500 m/min erzielen können. Pro Zeit- und Oberflächeneinheit ziehen mehrere und wirksamere Wischelemente mit fünffacher Geschwindigkeit vorüber, was eine größere Turbulenz und eine wesentlich größere chemische Wirksamkeit bedeutet. Ohne Veränderung der Filmoberfläche ist die Intensivierung eine hochgradigere geworden und die Produktion auf ein Vielfaches gestiegen. Eine Wischbürste von kleinerer Masse hat eine größere Umfangsgeschwindigkeit und mehr Wischelemente. Ebenso sind die Wärmeaustauscheigenschaften des Apparates besser geworden. Unser Apparat mit seiner Filmreaktorfläche von 300 cm<sup>2</sup> und einer Wischgeschwindigkeit von 2500 m/min vermag pro Sekunde 1/2 Liter Emulsion mit einer Teilschengröße von 0,5 Mikron herzustellen und eignet sich zur Verwirklichung von kontinuierlichen chemischen Reaktionen. Mit dieser Einrichtung haben wir kontinuierlich auf kaltem Wege Seife hergestellt.

Die Leistung der elektrischen Antriebmotoren pro Kilogramm Gewicht ist bei großer Geschwindigkeit am höchsten; sie wurden ohne Geschwindigkeitsdrosselung verwendet. Die kleine Masse des Drehbürstenreaktors war in der Nähe der Achse angebracht, die Biegsamkeit der elastischen Drähte schaltet die für die Achse schädlichen Schwingungen aus und so haben wir eine fünffache Wischgeschwindigkeit erreichen können, wodurch die technologischen Bedingungen vorteilhaft gestaltet wurden. Die Elementarfäden der Bürste sind infolge der Zentrifugalkraft auf Zerreißfestigkeit beansprucht. Die Struktur wurde leichter, billiger und ermöglichte eine weitere beträchtliche Erhöhung der von uns erreichten Umfangsgeschwindigkeit.

Werden an ein und derselben Drehachse mehrere Wischbürsten angebracht, so haben wir die Ausmaßvergrößerung des Rohrreaktors in Richtung der Längsachse gelöst.

Unter Anwendung der erörterten Möglichkeiten wurde ein katalytischer Reaktor für Oxydationszwecke in der heterogenen Dampfphase entwickelt, dessen Kataly-

satorraum ein Zylinder ist, dessen Höhe und Durchmesser identisch sind. Durch einen Drahtbürsten-Turboventilator werden die oxydativen Reaktionskomponenten bei 300—400 °C mit so großer Geschwindigkeit durch den Katalysator in Zirkulation gehalten, daß darin ein Wärmegefälle selbst dann nicht zustandekommt, wenn das Volumen 100 Liter erreicht. Das Prinzip ist übrigens nicht an ein Katalysatorvolumen gebunden und so auch unter Laboratoriums-, ja sogar unter Betriebsumständen erreichbar. Der Vorteil des sich im geschlossenen Raum mit großer Geschwindigkeit drehenden Mikroreaktors von CARBERRY, TAJBL und SIMONS ist seine Konzentrations- und Wärmegradientenfreie Reaktionsausführung [5].

Zusammenfassend sei erwähnt, daß wir in der Artikelserie: „Untersuchungen von Reaktoren für exotherme katalytische Prozesse I, II und III“ die mittels linearer Berechnung ausführbare Ausmaßvergrößerung der von uns entwickelten chemischen Reaktionen, chemischen Technologien, Verfahren und Apparate gelöst haben. Unter Verwendung der so dargestellten Prinzipien zeigen unseres Erachtens die meisten auszuführenden chemischen Reaktionen kalorische und geometrische Analogien zu einem unserer Modelle, die es gestatten, unsere linearen Ausmaßvergrößerungsgrundsätze auch auf andere Themen anzuwenden.

#### Literatur

- [1] Mészáros, L., S. A. Gilde: Acta Phys. et Chem. Szeged **15**, 67 (1969).
- [2] Mészáros, L., Gy. Schöbel: Untersuchungen von Reaktoren für exotherm-katalytischer, Prozesse, II. Acta Phys. et Chem. Szeged **15**, 163 (1969).
- [3] Mészáros, L., S. A. Gilde: Sand-filled column-reactors. Vth International Congress of Surface Activity, Section A: Chemistry of the Surface Active Substances. Barcelone, 1968, Comptes rendu A/II 239 (1969).
- [4] Mészáros, L.: Verfahren und Einrichtung zur Intensivierung der in Flüssigkeitsfilm sich abspielenden chemischen Reaktionen. Ungarische Patentanmeldung Nr. ME-977 (1968).
- [5] Mészáros, L.: Verfahren und Apparat zur Intensivierung der Fluid-Bewegungen. Ungarische Patentanmeldung Nr. ME-1019 (1968).

### УВЕЛИЧЕНИЕ РАЗМЕРА ТРУБЧАТЫХ И ШЕТИНЫХ РЕАКТОРОВ ПУТЕМ УДЛИНЕНИЯ

Л. Месарош

Увеличение размера трубчатых реакторов производящих фуран их фурфурола окислением в газовой фазе было изучено в продольном направлении. Если подача продуктов реакции в час на единицу объема реактора не изменяется, увеличением длины  $n$ -раз линейная скорость вещества также ускоряется  $n$ -раз. Таким образом турбулентия получается так великой, что тепловые градиенты прибора уменьшаются, зона реакции удлинится и получаются меньше промежуточных продуктов. Настоящая серия содержащая три статьи об увеличении размера может быть применена не только отдельно но и совместно при увеличении масштаба.





**MATHEMATICAL-STATISTICAL INVESTIGATIONS  
ON THE PIGMENT CONTENT OF SZÉGED PAPRIKA  
MILLING PRODUCTS IN THE YEARS 1959 TO 1967**

By

**T. HUSZKA<sup>1</sup>**

School of Food Technology, Szeged

*(Received November 25, 1968)*

One of the most important qualitative characteristics of the milling products of paprika: the total pigment content and its changes during the period 1959 to 1967 have been studied. The usual statistical characteristics ( $\bar{x}$ ,  $s$ ,  $R$ ,  $V$ ) were determined from 7100 analytical data of 5 milling products of different qualities.

On the basis of KRAMER's "non parametric" test the deviations between the pigment contents of milling products of different qualities are shown to be significant in the period of study, whereas the deviations within the same quality in different years were not significant.

In an earlier paper [1] it was pointed out that the processing of the milling products of paprika (*Capsicum annum* L. var. *longum* Szegediense) can be optimized economically by using linear programming for calculating the quantities of the half products available to be taken in order to obtain a product which fulfils the specifications for the quality in question. The condition of using linear programming is, however, that the qualitative components determining the quality both of the end products and of the primary material can be expressed by numerical characteristics.

In this paper the pigment content of the milling products of paprika is studied as a numerical qualitative characteristic. It must be pointed out that, — though Hungarian paprika has been marketed after obligatory state-control for more than fifty years now, this ensuring its constant good quality — still there do not exist prescribed numerical characteristics for each property of the products.

Milling products of different qualities (exquisite-delicacy, noble-sweet, half-sweet, rose, hot) have numerical characteristics, expressed in %, for their ash, sand, oil content, etc. specified in the respective standards of qualification [2], but there is no inland prescription for the evaluation of the total pigment content. Concerning its colour, paprika produced for the home market is assessed by comparing its colour visually with that of a standard sample, accepted jointly by the representatives of the producers, commerce and OMMI<sup>2</sup>. The examination has to ascertain

<sup>1</sup> From the Ph. D. theses submitted to the Attila József University Szeged (1968).

<sup>2</sup> State Institute for Qualification of Agricultural Products

whether the colour of the product in question is the same as that of the respective standard sample, failing which the product is declared as unsatisfactory. This method does not yield any numerical results for the pigment content.

In the foreign trade there are, however, prescriptions on the part of several countries not only as to the colours matching the samples, but also concerning the determination of the total pigment content; therefore also this value has to be determined in the course of the official qualification performed by the OMMI and recorded in the quality certificate issued. The determination of pigment content is carried out with BENEDEK's [3] photometrical method, and the results are given as g/kg pigment content expressed in capsantin. The pigment content determined in this way can easily be converted [4] into ASTA<sup>3</sup> units used in the USA [5].

Thus, it seemed suitable to consider the results of the measurements of the pigment contents, listed on the quality certificates of OMMI, as a basis for determining the numerical characteristics of the pigment content in the course of the processing of programmed milling products.

The numerical measurement of the total pigment content is to be considered as a very important information concerning the quality of the milling product, because its value is determined by the carotin-like pigment content of the pericarpium [6] and this parameter is measurable in every stage of the processing. It must be born in mind that both manufacturing and qualifying of paprika milling products is concerned with a biological substance, the composition of which depends on several factors (weather, soil etc.) too; besides, the pigment content values of different batches in processing the same quality may also differ in many cases. Therefore the results of measurements of the pigment content can only be suitably studied with mathematical-statistical methods, based on data obtained from a great number of samples. It is to be expected, however, that the mathematical-statistical analysis will result not only in determining the values of the usual characteristics, but it may also yield information on some controversial questions, such as the necessity of establishing new standard samples for every year, and also the expediency of the qualification on the basis of the total pigment content, instead of standard samples, in quality-controls.

#### *Methods of Statistical Analysis and Evaluation of Data*

The data subject to statistical analysis were collected from the results of measurements of the pigment content of export milling products of five different qualities, carried out at the Department of Paprika Control of OMMI in the years 1959 to 1967. The number of the analysed data was about 7100. Within each quality, the pigment content of the analysed samples can be considered to be a random variable, more exactly, a continuous random variable. The data collected and grouped according to years and qualities have been shown in histograms. Considering the accuracy of measurement of the Pulfrich photometer used, 0,2 g/kg pigment content was chosen as a class interval on the abscissa, and generally 12 to 14 class intervals were used.

<sup>3</sup> American Spice Trade Association

From the data grouped into class intervals, the statistical characteristics  $\bar{x}, s, R, V$  were calculated as follows [7]

$$\bar{x} = c + \frac{h}{n} \sum_{i=1}^k f_i d_i \quad (1)$$

$$s = \pm \sqrt{\frac{h^2}{h-1} \left[ \sum_{i=1}^k f_i d_i^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^k f_i d_i \right)^2 \right]} \quad (2)$$

$$V = \frac{s}{x} \cdot 100 \quad (3)$$

$$R = X_{\max} - X_{\min} \quad (4)$$

where:

$c$  = midpoint of the class interval of greatest frequency

$h$  = width of a class interval (= 0,2 g/kg pigment content)

$f_i$  = frequency in the  $i$ -th class intervals

$k$  = number of the class intervals

$x_i$  = the midpoint of the  $i$ -th class intervals

$$d_i = \frac{x_i - c}{h}, \text{ and}$$

$$n = \sum_{i=1}^h f_i$$

The results of the calculations are shown in Table I. The 42 histograms are not presented here owing to lack of space, but their evaluation is discussed below.

After estimating the statistical characteristics, the variance analysis should have to be carried out from two points of view, namely according to qualities, and to years. Considering that for the year 1959 data were not available for each quality, the variance analysis has been carried out for 8 years and for 5 qualities.

Table I  
Statistic Characteristics of the Pigment Contents of the Milling Products of Paprika in the years 1959—1967

Years	Exquisite-delicacy				Noble-sweet				Half-sweet				Rose				Hot			
	$n$	$\bar{x}$	$\pm s$	$R$	$n$	$\bar{x}$	$\pm s$	$R$	$n$	$\bar{x}$	$\pm s$	$R$	$V\%$	$n$	$\bar{x}$	$\pm s$	$R$	$V\%$		
1959	58	2,93	0,69	1,97	23,5	104	2,75	0,50	2,44	18,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1960	131	2,92	0,36	1,92	13,0	243	2,65	0,29	1,61	10,9	52	2,41	0,29	1,72	12,0	—	—	—	—	
1961	136	2,96	0,45	2,12	15,2	253	2,62	0,38	2,17	14,5	59	2,36	0,37	1,73	15,6	58	1,89	0,48	1,96	25,4
1962	166	3,45	0,45	2,47	13,0	275	3,19	0,31	1,69	9,7	98	2,51	0,48	2,45	19,1	75	1,96	0,48	1,85	24,5
1963	165	3,35	0,48	2,35	14,3	314	2,98	0,33	1,71	11,1	123	3,00	0,37	2,09	12,3	79	2,50	0,35	1,74	14,0
1964	231	3,31	0,42	1,71	12,7	308	3,01	0,37	1,91	12,3	171	2,55	0,37	2,96	14,5	60	2,51	0,38	1,91	15,1
1965	435	2,94	0,53	2,96	18,0	392	2,52	0,31	2,30	12,3	392	2,49	0,31	2,30	12,4	78	2,06	0,41	1,56	19,9
1966	208	3,03	0,48	3,21	15,8	335	2,51	0,38	2,23	15,1	596	2,44	0,53	2,89	21,7	120	2,11	0,45	1,83	22,2
1967	335	3,62	0,51	2,54	14,1	282	2,76	0,32	2,44	12,8	286	2,13	0,58	2,95	27,2	115	2,43	0,44	2,15	18,1

$n$  = number of the samples studied  
 $\bar{x}$  = mean of total pigment content in g/kg  
 $\pm s$  = standard deviation g/kg  
 $R$  = range  
 $V$  = relative deviation  
 expressed in capsantin, according to Benedek

According to literature (8), it must be ascertained before carrying out the variance analysis whether the samples to be compared can be supposed to have been derived from a fundamental set of the same variance. This can be established with the method known as BARTLETT's test.

According to BARTLETT's test, if the value of  $\chi^2$  to be found the table belonging to the corresponding probability is not less than that calculated from equation (5), then the fundamental assumption of the variances being equal will hold, otherwise a significant deviation is pointed out by the test, and thus it can be established that the samples are not derived from sets of normal distribution with the same variance.

$\chi^2$  was calculated with the following equation:

$$\chi^2 = \frac{2.3026}{A} \left[ f \log s^2 - \sum_{j=1}^r (n_j - 1) \log s_j^2 \right]$$

where:

$r$  = the number, of groups ( $r=8$ )

$n_1, n_2 \dots n_r$  = the number of the samples in the corresponding group

$$f = \sum_{j=1}^r n_j - r$$

$$s^2 = \frac{1}{f} \sum_{j=1}^r (n_j - 1) s_j^2$$

$$A = 1 + \frac{1}{3(r-1)} \left[ \sum_{j=1}^r \frac{1}{n_j - 1} - \frac{1}{f} \right]$$

The  $\chi^2$  value given in the table for the 7 degrees of freedom of the five examined milling products of different qualities, the calculated  $\chi^2$  value, as well as the comparison of these values are to be found in Table II.

Table II  
Results of The Bartlett Test

Qualities	Degrees of freedom	$\chi^2$ 0,95	$\chi^2$ calculated	Comparison	Discussion
Exquisite-delicacy	7	14,1	28,90	$\chi^2 c > \chi^2 0,95$	Significant deviation
Noble-sweet	7	14,1	18,04	$\chi^2 c > \chi^2 0,95$	Significant deviation
Half-sweet	7	14,1	176,00	$\chi^2 c > \chi^2 0,95$	Significant deviation
Rose	7	14,1	16,41	$\chi^2 c > \chi^2 0,95$	Significant deviation
Hot	7	14,1	28,30	$\chi^2 c > \chi^2 0,95$	Significant deviation

As can be seen, there is a significant deviation among the variances in all cases, therefore the variance analysis had to be given up in order to avoid the rather tedious calculations for fundamental sets of different variances. We have tried instead to use the so-called non parametrical rank-sum test, as proposed by ZUKÁL [9].

Tishmethod does not require either the normal distribution of the random variable nor the identity of the variances of the fundamental set. In KRAMER's rank-sum test [10] rank-numbers are assigned to the mean values, so that rank-number 1 is given to the highest mean, whereas the sequence of natural-numbers is assigned as rank-number to the other mean values arranged according to their decreasing order. The sum of the rank-number has to be evaluated, taking into account the degrees of freedom and the level of probability on the basis of the table given by KRAMER.

Table III  
Kramer's Rank-sum Test according to Qualities

Years	Qualities				
	Exquisite-delicacy	Noble-sweet	Half-sweet	Rose	Hot
1960	1	2	3	4	5
1961	1	2	3	4	5
1962	1	2	3	4	5
1963	1	3	2	4	5
1964	1	2	3	4	5
1965	1	2	3	4	5
1966	1	2	3	4	5
1967	1	2	3	5	4
Sum of all ranks	8	17	23	33	39

Table III shows the rank-numbers assigned to the means of the pigment content of different qualities and their sums, Table IV the rank-numbers of the means arranged according to the years.

Table IV  
Kramer's Rank-sum Test According to the Years

Qualities	Years								
	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	
Exquisite-delicacy	8	6	2	3	4	7	5	1	
Noble-sweet	5	6	1	3	2	7	8	4	
Half-sweet	6	7	3	1	2	4	5	8	
Rose	6	7	8	2	1	5	4	3	
Hot	7	6	8	3	4	2	5	1	
Sum of all ranks	32	32	22	12	13	25	27	17	

Results and Discussion

The histograms showing the distribution of the results of measurements of the pigment content of different qualities for the same year do not show the typical shape of a normal distribution, though they are based on a rather high number of samples, instead, they are rather of a multimodal type. The deviations from the normal distribution are proved by both the probit calculation and the empirical distribution function yielded by the graphs representing the cumulative frequencies.

The deviation from the normal distribution is probably due to the circumstance that several distributions are involved, which also contributes to the increased values of the standard deviation.

The high values of standard and relative deviations (Table I) can also be ex-

plained by the fact that in the method of qualification used at present the colour observed visually plays a determining role. The variance may have been increased by the circumstance that special requirements were to be met at certain markets, e.g. when the export paprika product had to be hot and of a large pigment content at the same time. Had it been possible to collect the data of the mentioned samples separately, the variances would have certainly been less.

However, the values of the variance of milling products of the same quality for 8 years can not be considered as the elements of a fundamental set of the same variance on the basis of the results of BARTLETT's test.

The comparison of the means of the different qualities using KRAMER's rank-sum test results, however, in a clear understanding of the facts. It can be seen from Table III that the mean pigment content of the milling products of exquisite-delicacy paprika was the highest in each year. For noble-sweet products there was only one year (1963) in which the mean of the pigment content was less than that of the half-sweet products. The mean of the pigment content of the half-sweet product was higher in every year than that of the rose product; similarly, the rose product shows a higher mean value than the hot milling product, except for the year 1967.

According to the table given by KRAMER, if the sum of the rank-numbers in the table  $8 \times 5$  is between 17 and 31, then there is no significant difference. It can be seen from Table III that the sum of the rank-numbers according to qualities shows a significant difference for exquisite delicacy, noble-sweet, rose and hot milling products.

In Table IV, arranged according to years to reveal the influence of the crop-years, the sum of the rank-numbers should be beyond the range 10 to 35 for the difference to be significant. This condition not being fulfilled in either of the columns of table IV, significant differences among the years cannot be found.

On the basis of the above, the conclusion can be drawn that the qualification carried out chiefly on the basis of colour standard samples can be suitably replaced by a qualification based on the pigment content; whereas the fluctuations found in the pigment content of the same quality for different years are not significant. From this it can be concluded that the preparation of annual standard samples is not indispensable.

The real values of the pigment content of milling products qualified with the method of characteristic samples can be given as follows.

Pigment content of the product, expressed in capsantin:

exquisite products:	$3,2 \pm 0,4$ g/kg,
noble-sweet:	$2,8 \pm 0,4$ g/kg,
half-sweet:	$2,4 \pm 0,4$ g/kg,
rose:	$2,1 \pm 0,4$ g/kg,
hot:	$1,7 \pm 0,4$ g/kg.

It can be proposed that the values of the total pigment content should be considered as a basis of objective qualification, instead of the colour standard samples used at present.

The qualification carried out on the basis of the total pigment content gives a more exact expression of the real value of the milling product; the parameter can be constantly followed up during the processing and furthermore, by its use

it is possible to apply linear programming, for assorting the half-products and determining the quantities to be compounded in order to optimize the technology of production.

\* \* \*

Thanks are due to Dr. T. SZÉLL for his interest and for reading the manuscript. The author is further grateful to Dr. E. ZUKÁL, chief research officer, for his advices and for the kind aid given in statistical analysis.

#### References

- [1] *Huszka, T.*: Konzerv és Paprikaipar (Canned Food and Paprika Industry) 4, 109 (1968)
- [2] Hungarian Standard MSZ 11851—62.
- [3] *Benedek, L.*: Z. U. L. (Journal of Food Control and Research) 107, 228 (1958)
- [4] *Palotás, J., I. Konecsni*: ÉVIKE (Food Inspection Bulletin) 10, 200 (1964).
- [5] ASTA Analytical Methods, Method 19., p. 44—45.
- [6] *Cholnoky, L.*: L. Zechmeister: M. Chem. F. (Hungarian Journal of Chemistry) 32, 97 (1926)
- [7] *Vincze, I.*: Statisztikai minőségellenőrzés (Statistical Quality Control), Közgazd. és Jogi Kiadó, Bp. 1958), p. 25—34.
- [8] *Ibid.*, p. 102—105.
- [9] *Zukál, E.*: Personal communication.
- [10] *Kramer, A.*: Food Techn. 14, 576 (1960).

#### МАТЕМАТИЧЕСКО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ПРОВЕРКА АНАЛИЗОВ СОДЕРЖАНИЯ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОМОЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ СЕГЕДСКОГО КРАСНОГО ПЕРЦА ЗА 1959—1967 ГГ.

*Т. Хуска.*

Автор проверяет изменения содержания всех красящих веществ, являющихся одной из важнейших качественных характеристик в помольных продуктах красного перца в 1959—1967 гг. За изучаемый период на основе результатов 7100 анализов пяти разных сортов помольных продуктов он устанавливает обычные статистические характеристики ( $\bar{x}$ ,  $s$ ,  $R$ ,  $V$ ). На базе „непараметрической” пробы *Крамера* он обнаруживает значительное различие содержания красящих веществ в помольных продуктах разного качества за проверяемый период, в то же время он подчеркивает, что различия того же сорта за разные годы не являются значительными.





## INDEX

- J. Ecn li, L. Gáti, I. Ketskemény, I. Szalma und L. Vize:* Einrichtung zur Messung der Energie von Laserimpulsen .....
- I. Ketskemény, L. Kozma and E. Farkas:* Absorption and Fluorescence Spectra and Yield of Highly Diluted Solutions .....
- B. Karvaly, F. Pintér and L. Szöllösy:* Investigation on the influence of Diffuse Reflectance of Luminescent Glass Powders on the Emission Spectra .....
- J. Gyulai and J. Járari:* Electric and Photoelectric Investigations on GaP Single Crystals .....
- J. Lang, J. Kispéter, F. Sirokmán und L. Gombay:* Bestimmung der Bromdotierung in Selen-schichten mittels Radioaktiver Isotope .....
- M. Novák and S. Csáti:* On the Mechanism of the Electro-Oxidation of *n*-Propanol .....
- Й. Аньок, М. Барток и Р. А. Караханов:* Химия 1,3-бифункциональных систем. XI. Исследование превращений 5,5-диалкил-1,3-диоксанов на катализаторе Pt/T с применением микрореакторной техники .....
- Gy. Sipos, I. Cseh and A. Kalmár:* The Effect of the Substituents on the Acid-Catalyzed Chalcone Formation .....
- M. Mészáros, K. Soós und F. Sirokmán:* Untersuchung der Reaktivität verschiedener Metallpulver und ihre Anwendbarkeit vor allem bei Wurtz'schen Synthesen .....
- L. Mészáros and Zs. Szilgyártó:* New Metal Catalysts for Organic Reactions .....
- L. Mészáros:* Verwendung von Furfurol. XIV. Untersuchungen von Reaktoren für exotherme katalytische Prozesse. III .....
- T. Huszka:* Mathematical-Statistical Investigations on the Pigment Content of Szeged Paprika Milling Products in the Years 1959 to 1967 .....

A kiadásért felelős: Dr. Szalay László  
1970

A kézirat nyomdába érkezett: 1970. január. Megjelenés: 1970. június

Példányszám: 480    Ábrák száma: 40    Terjedelem: 6,25 (A/5) ív

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

### 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.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 3—4,	1969.