

VOLUME 1

JANUARY - FEBRUARY

NUMBER 1

NEW SERIES

1972

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ
CHIMIKA CHRONIKA

PUBLISHED BY
THE SCIENTIFIC COMMITTEE
OF THE GREEK CHEMISTS ASSOCIATION

ATHINAI

HELLAS

XHMIKA XPONIKA CHIMIKA CHRONIKA

SCIENTIFIC COMMITTEE OF THE GREEK CHEMISTS ASSOCIATION

G. KARAGOUNIS, *Chairman*
J. KANDILIS, *President, Greek Chemists Association*

G. COUMOULOS
A. DERLERES
D. JIANNAKOUDAKIS
D. KATAKIS
C. SANDRIS
D. THEODOROPOULOS
T. TSATSAS

EDITORIAL BOARD

G. COUMOULOS, *Editor*
P. DIMOTAKIS, *Associated Editor*

C. JORDANIDES
G. LEFCADITIS
G. MARGOMENQU-LEONIDOPOULOU
J. NICOKAVOURAS
J. TSANGARIS

Published Bimonthly

Correspondence, submission of papers, subscriptions, renewals and changes of address should be sent to:

CHIMIKA CHRONIKA, 27, Kaningos str. Athens

Subscription price: 300 drs per year, Hellas & Cyprus
\$15 (U.S. dollars) per year, other countries
500 drs per year for Corporations

INSTEAD OF PREFACE

The interest of Greek chemists in various branches of scientific research dates back to the end of the last century. At that time, a relatively small number of publications appeared in foreign scientific journals. Another part of their research work was submitted in reports to the various Ministries, commissioning research into the natural resources of this country. Some years before the Second World War a new impulse in research work resulted in the appearance of an increasing number of original papers by Greek scientists in foreign journals, as well as in the earlier edition of CHIMIKA CHRONIKA, the official journal of Greek Chemists Association. But in Greece, as in other countries the interest in research increased rapidly after the Second World War, due to the recognition by the authorities of the importance of basic and applied research to the national economy and the development of the country. Thus modern University laboratories and new research centers both private and semi-public were created. At present, the amount of original papers has reached such a volume that the edition of a new scientific journal for Chemistry is justified. Among other benefits, this undertaking would considerably reduce delays in publication.

It was the decision of the Scientific Committee of the Greek Chemists Association to publish a scientific journal of original papers written in any of the following languages: Greek, English, German, French and Italian. The rapid response of Greek chemists in submitting papers, as well as the willingness of referees in this country and abroad to cooperate, promises well for the future development of the journal. In recognition of the importance of this new publication, the Office of Scientific Research and Development of the Ministry of Culture and Science has contributed to the overall effort by providing financial assistance for which we are grateful.

With the publication of this first issue of CHIMIKA CHRONIKA (New Series), I would like to express the hope that the enthusiasm for submitting papers will continue and a new scientific forum will be added to the international domain of science.

Athens, December 1971

Prof. George Karagounis

Zur Hemmung von Elektrodenvorgängen durch Grenzflächeninhibition an der Goldelektrode mit der Dreieckspannungsmethode

I. MOUMTZIS und W.J. LORENZ
*Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Universität Karlsruhe und
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Thessaloniki*

(Received 26-7-71)

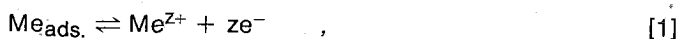
Es wird der Einfluß von Grenzflächeninhibitoren auf Elektrodenvorgänge während der kathodischen Abscheidung bzw. anodischen Auflösung von Ag^+ , Tl^+ und Cu^{++} an der polykristallinen Goldelektrode mit Hilfe der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode untersucht. Es wird festgestellt, daß Metallionen-Übergangsreaktionen und Adsorptionsvorgänge in Gegenwart von β -Naphthochinolin infolge rein geometrischen Bedeckungseinflusses gehemmt werden können. Im Gegensatz dazu werden Elektronen-Übergangsreaktionen vom gleichen Inhibitor nur relativ geringfügig beeinflusst. Dies geht aus einer Auftrennung verschieden schnell verlaufende Teilschritte der an der Au/Cu^{++} -Elektrode stattfindenden Elektrodenvorgänge hervor. In diesem Fall bringt der Inhibitoreinfluß einen weiteren Hinweis auf die Beteiligung der Elektronen-Übergangsreaktion $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + e^-$ im Unterspannungsbereich.

The influence of inhibitors on the electrode processes during the cathodic deposition and/or anodic dissolution of Ag^+ , Tl^+ and Cu^{++} on the polycrystalline gold electrode is studied using the potentiostatic triangular voltage sweep method. It is found that metal ion-transfer-reactions and adsorption phenomena can be inhibited in the presence of β -naphthoquinoline influenced by geometrical coverage only. On the contrary, the influence of the same inhibitor on electron-transfer-reactions is not significant. This is shown at different rate occurring reaction-steps on the electrode processes, which take place on the Au/Cu^{++} electrode. In this case the influence of the inhibitor gives an additional evidence about the participation of the electron-transfer-reaction $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + e^-$ at the under-potential region.

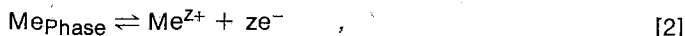
1. Einleitung

Die von Will und Knorr¹ entwickelte potentiostatische Dreieckspannungsmethode (DESM) wurde zum ersten Mal von Raducanu und Lorenz verwendet^{2,3}, um die Hemmung von Elektrodenvorgängen infolge Grenzflächeninhibition zu untersuchen.

Bei Metallionen-Übergangsreaktionen an artfremden Festelektroden können spezifische Ad- bzw. Desorptionsvorgänge des abscheidungsfähigen Kations im Unterspannungsbereich stattfinden⁴⁻¹¹. Die Ladungstöchiometrie des auf diese Elektrodenvorgänge zurückzuführenden Stromes entspricht in vielen Fällen der Neutralisation des Metallionensorbats:



welches als Metallmonoschicht bezeichnet wird^{12,13}. Die Hauptelektrodenreaktion:



3. Ergebnisse und Diskussion

Die DES-Diagramme der untersuchten Systeme wurden in Abhängigkeit von der Spannungsgeschwindigkeit und der Inhibitorkonzentration aufgenommen. Die Endwerte ϵ_A und ϵ_K des Potential-Sweeps der DES wurden so gewählt, daß der Sweepbereich außerhalb des Gebietes der Sauerstoffadsorptions- und reduktionsvorgänge lag, und demnach im untersuchten Potentialbereich nur die interessierenden Metallionen-Übergangsreaktionen zu erwarten waren.

Im Fall der Systeme Au/Ag^+ und Au/Tl^+ wurden Wasser-Methanol-Gemische benutzt, um den Inhibitor gelöst zu bekommen. Zu diesem Zweck wurde der Einfluß des Methanols auf die Form der Stromspannungskurven bei konstanter Spannungsgeschwindigkeit und Amplitude untersucht.

3.1 System $\text{Au}/3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M AgNO}_3, 1 \text{ M HClO}_4$, mit und ohne DBSO.

Abb. 1. zeigt DES-Diagramme des methanol- und inhibitorfreien Systems sowie den Blindversuch in silberionenfreier perchloratsaurer Lösung.

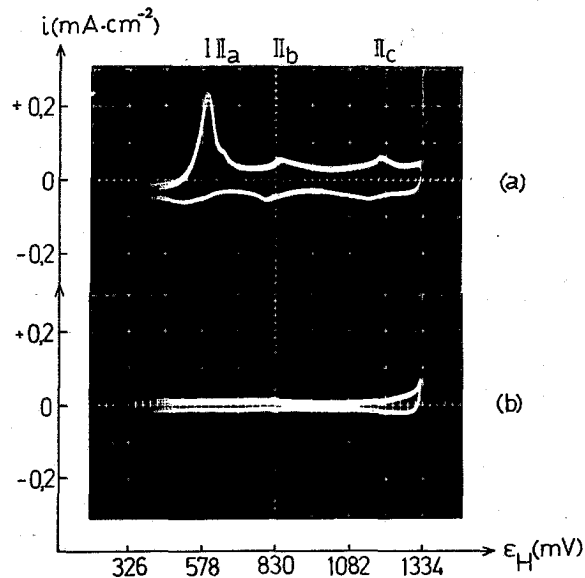
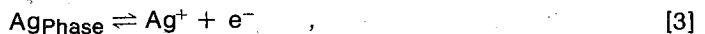


Abb. 1. System: (a) $\text{Au}/3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M AgNO}_3, 1 \text{ M HClO}_4$
(b) $\text{Au}/1 \text{ M HClO}_4$ ($dU/dt = 0,05 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}, 25^\circ\text{C}$).

Der Hauptpeak (Abb. 1a, I) entspricht der Metallionen-Übergangsreaktion:



während die im Unterspannungsbereich auftretenden drei Vorpeaks (Abb. 1a, IIa, IIb, IIc) im anodischen bzw. kathodischen Ablauf dem Abbau bzw. Ausbildung einer Silbermonoschicht zuzuordnen sind^{14,15}. Aus dem Blindversuch (Abb. 1b) geht hervor, daß im entsprechenden Potentialbereich keine faraday'sche Umsätze stattfinden, sondern lediglich ein kapazitiver Reststrom fließt.

Die Mehrfach-Peakstruktur der Stromdichtepotentialkurven im Unterspannungsbereich kann noch nicht eindeutig erklärt werden. Offenbar läuft der Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgang der Ag^+ -Ionen "stufenweise" an verschiedenen aktiven Oberflächenbereichen der Au-Unterlage mit verschiedenen Aktivierungsenergien und damit bei ver-

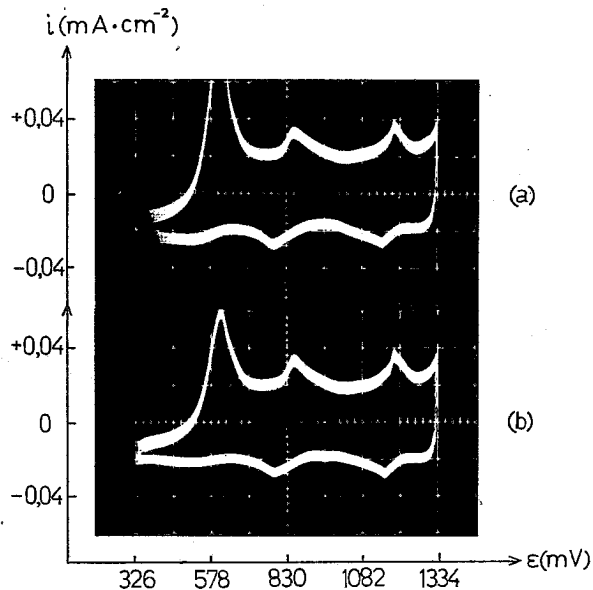


Abb. 2. System: (a) Au/3,2·10⁻⁴ M AgNO₃, 1 M HClO₄, 20 Vol. % CH₃OH
 (b) Au/3,2·10⁻⁴ M AgNO₃, 1 M HClO₄, 20 Vol. % CH₃OH, 6,25·10⁻⁵ M DBSO, (dU/dt = 0,05 V. sec⁻¹, 25°C).

schiedenen Unterspannungen ab. In Analogie dazu stehen, wie bekannt, die Ergebnisse über das unterschiedliche Sorptionsverhalten von H_{ads} an polykristallinem Pt.

Abb. 2. zeigt DES-Diagramme des inhibitorfreien Systems in Anwesenheit von 20 Vol. % Methanol (Abb. 2a) sowie desselben Systems in Gegenwart von 6,25·10⁻⁵ M DBSO (Abb. 2b).

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß der Inhibitor bei der benutzten Konzentration keinerlei Hemmung der Ag⁺-Ionen-Sorptionsvorgänge bewirkt, während die Hauptreaktion [3] nur sehr geringfügig beeinflusst wird. Ähnliches Verhalten wurde auch bei höheren Spannungsgeschwindigkeiten beobachtet. Die gleiche Inhibitorkonzentration ruft jedoch eine eindeutige Hemmung von Elektronen-Übergangsreaktionen (Wasserstoff- und Sauerstoffsorptionsvorgänge, Fe²⁺/Fe³⁺-Redox-Reaktion) an polykristallinen Pt- und Au-Unterlagen hervor^{2,3}.

Die Benutzung von β-N, das als Inhibitor stärker als DBSO einwirkt^{2,3}, hat sich als unmöglich erwiesen, weil β-N mit Silberionen ein festes Präzipitat ergab.

Da die Benutzung von Wasser-Methanol-Gemischen notwendig war, um den Inhibitor zu lösen, wurde der Einfluß des Methanols auf die Struktur der Stromspannungskurven untersucht.

Abb. 3. zeigt DES-Diagramme des inhibitorfreien Systems, die in Abhängigkeit vom Methanolgehalt bei konstanter Spannungsgeschwindigkeit aufgetragen wurden.

Aus dieser Abbildung ergibt sich, daß der Hauptpeak, der der Reaktion [3] entspricht, um so stärker beeinflusst wird, je größer der Methanolgehalt im System ist, während die den Ag⁺-Ionen-Sorptionsvorgängen entsprechenden Vorpeaks sehr geringfügig — vorzugsweise erst bei hohem Methanolgehalt — beeinflusst werden. Daraus geht hervor, daß CH₃OH ein verhältnismäßig schwacher "Grenzflächeninhibitor" ist, dessen Wirkung erst bei hoher Konzentration auftritt. Die Wirkung ist auf einen Einbau von CH₃OH-Molekülen in die elektrochemische Doppelschicht zurückzuführen. Durch die Verän-

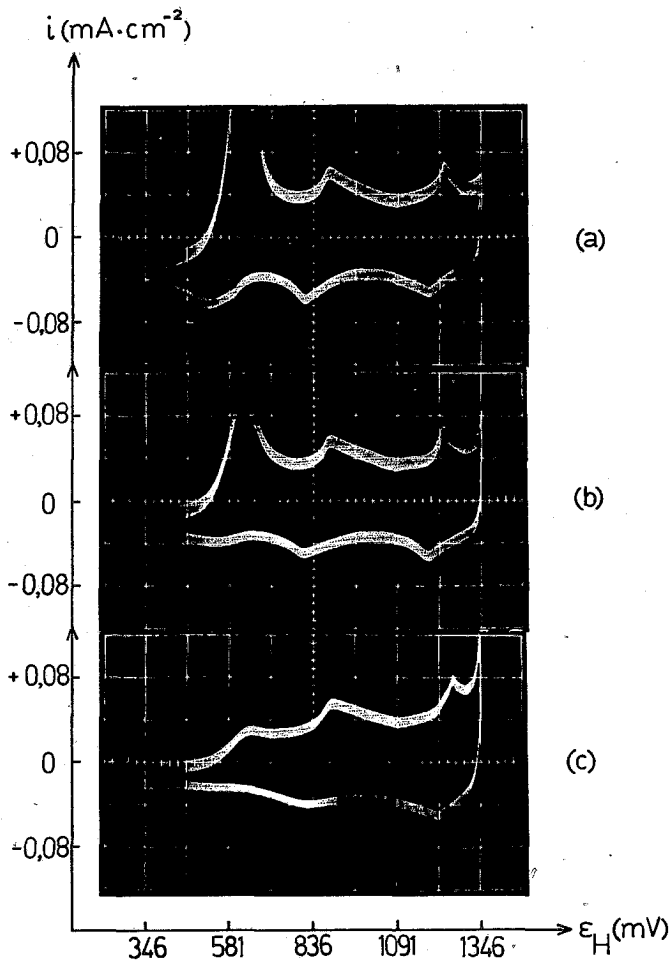


Abb. 3. System: $\text{Au}/3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M AgNO}_3, 1 \text{ M HClO}_4, x \text{ Vol. \% CH}_3\text{OH}$.
 (a) 0 Vol. %, (b) 20 Vol. %, (c) 50 Vol. % CH_3OH .
 ($dU/dt = 0,051 \text{ V. sec}^{-1}, 25^\circ\text{C}$.)

derung der Doppelschichtstruktur wird die Überspannung erhöht, und die Stromdichte der dort ablaufenden Elektrodenreaktion nimmt ab. Es zeigt sich, daß der Metallionen-Übergang gemäß [3] stärker als die Sorptionsvorgänge im Unterspannungsbereich gehemmt wird.

Die im vorliegenden System auftretende Abnahme der Silber-Phasen-Bildung (Abnahme des anodischen Hauptpeaks) mit zunehmendem Methanolgehalt könnte auch mit einer Erniedrigung des Diffusionskoeffizienten der Ag^+ -Ionen zusammenhängen. Es ist bekannt, daß die Viskosität in Wasser-Methanol Mischungen bis zu einem Methanolgehalt von ca. 50 Vol. % ansteigt. Außerdem hat es sich gezeigt, daß die polarographischen Diffusionsgrenzströme von aliphatischen Nitroverbindungen in Wasser-Methanol-Mischungen mit zunehmendem Methanolgehalt absinken²⁰. Daraus ist zu schließen, daß die Diffusionskoeffizienten der wandernden Spezies abnehmen. Auf unsere Messungen angewandt bedeutet dies, daß die kritische Spannungsgeschwindigkeit absinkt, oberhalb deren die Silber-Nukleation unterbleibt¹⁴.

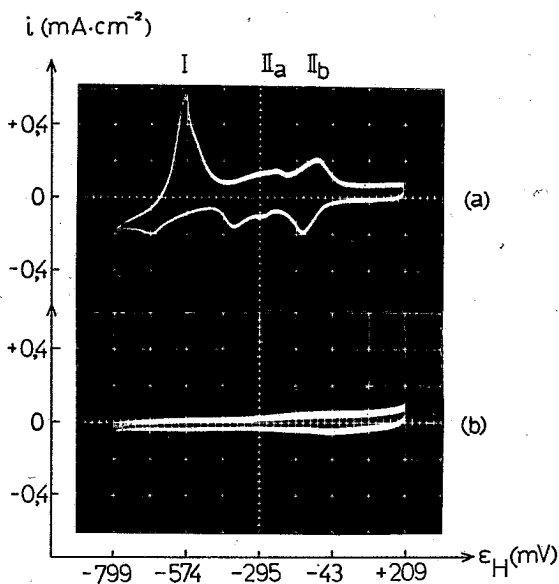


Abb. 4. System: (a) Au/4,38·10⁻⁴ M TiNO₃, 0,5 M KCl
 (b) Au/0,5 M KCl (dU/dt = 0,151 V·sec⁻¹, 25°C).

3.2. System Au/4,38·10⁻⁴ M TiNO₃, 0,5 M KCl mit und ohne β-N.

DES-Diagramme des methanol- und inhibitorfreien Systems sowie der Blindversuch in Ti⁺ - ionenfreier Grundelektrolytlösung werden in Abb. 4 angegeben.

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß außer dem Hauptpeak (Abb. 4a, I), der der Reaktion:



entspricht, auch hier zwei Vorpeaks (Abb. 4a, IIa, IIb) im Unterspannungsbereich auftreten, die mit der Bildung bzw. dem Abbau einer Ti-Monoschicht gedeutet werden können^{14,15}. Beim Blindversuch (Abb. 4b) wurde ebenfalls kein faraday'scher Umsatz im untersuchten Bereich beobachtet.

Abb. 5 zeigt DES-Diagramme des inhibitorfreien Systems in Anwesenheit von 35 Vol. % Methanol (Abb. 5a) sowie desselben Systems in Gegenwart von 5·10⁻³ M β - N (Abb. 5b).

Wie aus dieser Abbildung hervorgeht, ruft der Zusatz von β - N eine starke Hemmung sowohl des Metallionen-Übergangs als auch der Ti⁺ - Ionen-Sorptionsvorgänge hervor, wie insbesondere bei höherer Spannungsgeschwindigkeit deutlich wird.

Dieses Verhalten kann durch einen geometrischen Bedeckungseinfluß auf die Metallionen-Übergangsreaktion und die Sorptionsvorgänge gedeutet werden. Die aktive freie Elektrodenoberfläche wird entsprechend dem Bedeckungsgrad verkleinert, und die Stromdichte der dort ablaufenden Elektrodenreaktion nimmt ab².

In Ti⁺ - ionenfreien salpetersauren Lösungen findet im untersuchten Potentialbereich kathodische H₂-Abscheidung an Au statt, wie es aus Abb.6a hervorgeht. In Gegenwart von 0,2 M TiNO₃ wird jedoch im gleichen Potentialbereich Ti⁺ an Au sorbiert (Abb. 6b). Dies hat offenbar eine starke Erhöhung der Überspannung für die kathodische H₂-Abscheidung zur Folge, denn kein H₂ scheidet sich mehr in diesem Potentialbereich ab. Der Hauptpeak der Abbildung 6b entspricht überwiegend der Metallionen-Übergangsreaktion [4]^{14,15}. Dies wird damit erklärt, daß bestimmte aktive Oberflächenbereiche der

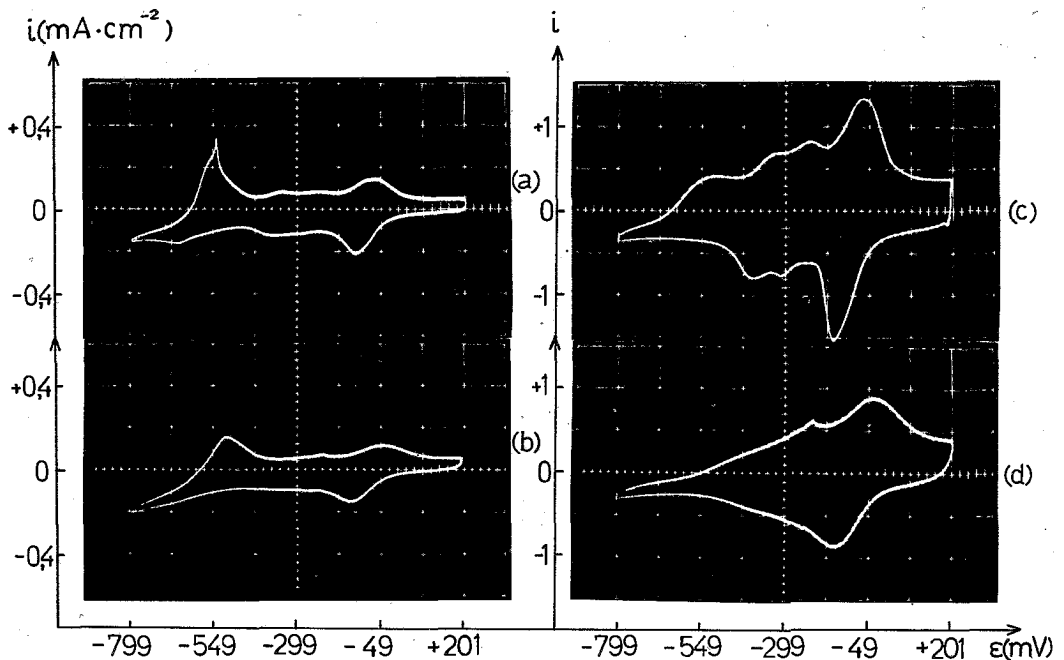


Abb. 5. System: (a), (c) $\text{Au}/4,38 \cdot 10^{-4} \text{ M TlNO}_3, 0,5 \text{ M KCl}, 35 \text{ Vol. } \% \text{ CH}_3\text{OH}$
 (b), (d) $\text{Au}/4,38 \cdot 10^{-4} \text{ M TlNO}_3, 0,5 \text{ M KCl}, 35 \text{ Vol. } \% \text{ CH}_3\text{OH},$
 $5 \cdot 10^{-3} \text{ M } \beta - \text{N}$. (Bilder a und b: $dU/dt = 0,1 \text{ V. sec}^{-1}$;
 Bilder c und d: $dU/dt = 1 \text{ V. sec}^{-1}, 25^\circ\text{C}$.)

Au-Elektrode, wo die kathodische H_2 - Abscheidung stattfindet, durch Tl^+ - Adsorption blockiert werden. In diesem Fall erwiesen sich die Tl^+ - Ionen als anorganischer Inhibitor für die H_2 -Abscheidung. Ähnliches Verhalten wurde auch bei Messungen mit dem Dünnschichtverfahren beobachtet²¹.

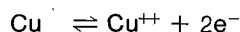
3.3. System $\text{Au}/1 \text{ M CuSO}_4, 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ mit und ohne $\beta\text{-N}$.

DES-Diagramme des inhibitorfreien Systems sowie der Blindversuch in kupferionenfreier schwefelsaurer Lösung werden in Abb. 7 dargestellt.

Im kathodischen Durchlauf tritt ein deutlicher Vorpeak (Abb. 7a, II) auf, welcher der Bildung einer Kupfermonoschicht auf Gold und der Redox-Reaktion $\text{Cu}^{++} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ zugeschrieben wird. Nach Überschreiten des Ruhepotentials, $\epsilon_{o, \text{Cu}/\text{Cu}^{++}}$, in negativer Richtung führt die Bildung eines Cu-Phasenniederschlags zu einem starken Stromanstieg. Es wird hierbei keine Ausbildung eines kathodischen Hauptpeaks in Analogie zu den aufgenommenen Kurven bei den Systemen Au/Ag^+ und Au/Tl^+ (Abb. 1a, 4a) auf Grund der hohen Kupferkonzentration im Elektrolyten innerhalb des untersuchten Potentialbereiches beobachtet. Der hohe anodische Hauptpeak (Abb. 7a, I) entspricht der Auflösung der Cu-Phase. Der anodische Vorpeak (Abb. 7a, II) entspricht der Desorption der Cu-Monoschicht sowie der Cu^+ - Ionen-Oxydation.

Durch Erhöhung der Spannungsgeschwindigkeit dU/dt bei konstantem Potentialbereich wird der Hauptpeak (Abb. 7a, I) stark beeinflusst und ist bei einer Vorschubrate von 8 V. sec^{-1} praktisch verschwunden^{14,15}.

Für die Cu/Cu^{++} - Elektrode gilt ein konsekutiver Durchtrittsmechanismus²²⁻²⁸. Er besteht in zwei aufeinanderfolgenden Durchtrittsreaktionen unter Beteiligung jeweils einer Elementarladung. Für die Bruttoreaktion:



[5]

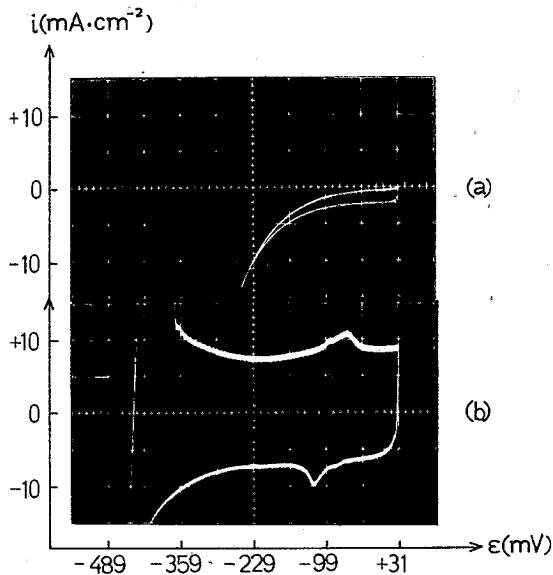


Abb. 6. System: (a) Au/1 N HNO₃
 Au/0,2 M TiNO₃, 1 N HNO₃ (dU/dt = 10,2 V. sec⁻¹, 25°C).

bedeutet dies also:



Im Fall der Cu/Cu⁺⁺-Elektrode ist dabei die Austauschstromdichte des Metallionen-Übergangs (Teilreaktion [6]) wesentlich größer als diejenige des Elektronen-Übergangs (Teilreaktion [7]), so daß die Teilreaktion [7] der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. Da dieser Mechanismus die direkte Bildung einer Cu-Phase aus Cu⁺⁺-Ionen ausschließt, muß im kathodischen Durchlauf die Cu⁺-Aktivität, $\bar{\alpha}_{\text{Cu}^+}$, bei entsprechendem Elektrodenpotential auf den durch das Gleichgewicht der Teilreaktion [6] bestimmten Wert ansteigen, um die Cu-Nukleation zu ermöglichen. Bei niedrigem |dU/dt| reicht die im kathodischen Durchlauf zur Verfügung stehende Zeit aus, einen derartigen $\bar{\alpha}_{\text{Cu}^+}$ -Wert durch die Reduktion von Cu⁺⁺-Ionen nach [7] zu liefern. Bei hohem |dU/dt| reicht dagegen die Geschwindigkeit von Teilreaktion [7] nicht dazu aus, so daß sich das Cu/Cu⁺-Gleichgewicht nicht einstellt und die Phasenbildung unterbleibt.

Die ermittelten kathodischen bzw. anodischen Ladungsumsätze, Q_k und Q_a, liegen deutlich über derjenigen Ladungsmenge, die zu der Ausbildung oder dem Abbau einer Cu-Monoschicht auf Au bei dichtester Packung (111) erforderlich ist¹⁴. Dies führt zu der Annahme, daß ein Cu⁺/Cu⁺⁺-Redoxstrom am Ladungsaustausch im Unterspannungsbereich beteiligt^{14,15} ist.

Nach der vollständigen anodischen Auflösung des Cu-Phasenniederschlages — bis auf eine Cu-Monoschicht — hört die Nachlieferung von Cu⁺-Ionen aus Cu gemäß [6] auf, der Strom fällt stark ab, und der Cu⁺-Überschuß vor der Elektrode muß durch Weiteroxydation gemäß der Teilreaktion [7] auf den thermodynamisch stabilen α_{Cu^+} -Wert, der im Unterspannungsgebiet $\alpha_{\text{Cu}^+} < \bar{\alpha}_{\text{Cu}^+}$ beträgt, abgebaut werden. Wegen der Durchtrittshemmung des Teilschrittes [7] findet diese Oxydation bei positiveren Potentialen, d.h. im anodischen Vorpeakgebiet, statt.

Abb. 8 zeigt DES-Diagramme desselben Systems in Gegenwart von β-N, die in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration bei konstantem |dU/dt| aufgenommen wurden.

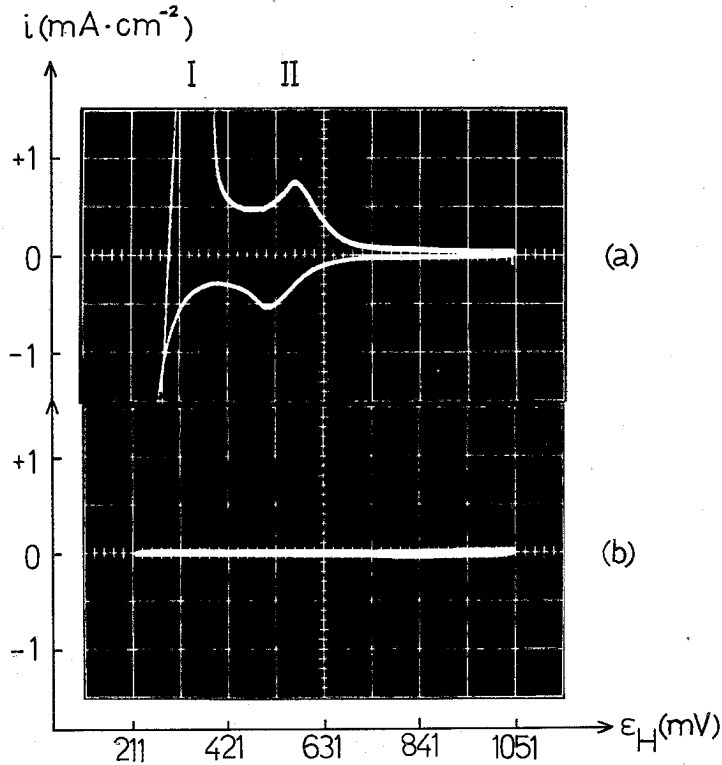


Abb. 7. System: (a) Au/1 M CuSO₄, 1 N H₂SO₄
 (b) Au/1 N H₂SO₄ (dU/dt = 0,084 V. sec⁻¹, 25°C).

Aus dieser Abbildung geht hervor daß der Hauptpeak um so stärker herabgedrückt wird, je größer die Inhibitorkonzentration wird. Bei einer Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-3}$ M β -N wird der Hauptpeak nahezu vollständig unterdrückt. Im Gegensatz dazu wird die Ladung des kathodischen und anodischen Vorpeaks nur geringfügig verkleinert. Diese Veränderung dürfte auf die Einwirkung des β -N infolge rein geometrischen Bedeckungseinflusses auf die Ausbildung bzw. den Abbau der Cu-Monoschicht zurückzuführen sein, während eine Hemmung des Elektronen-Übergangs gemäß [7] weniger ins Gewicht fällt.

Diese Ergebnisse stehen auch mit dem konsekutiven Durchtrittsmechanismus in Einklang, da gemäß diesem Mechanismus die Metallionen-Übergangsreaktion [6] durch den Einfluß des grenzflächenaktiven Stoffes wesentlich stärker gehemmt werden sollte als die Elektronen-Übergangsreaktion [7].

Umgekehrt könnte das Verhalten des Systems in Gegenwart von β -N bei verschiedenen Konzentrationen als ein weiterer Hinweis auf die Beteiligung der Elektronen-Übergangsreaktion im Unterspannungsgebiet angesehen werden.

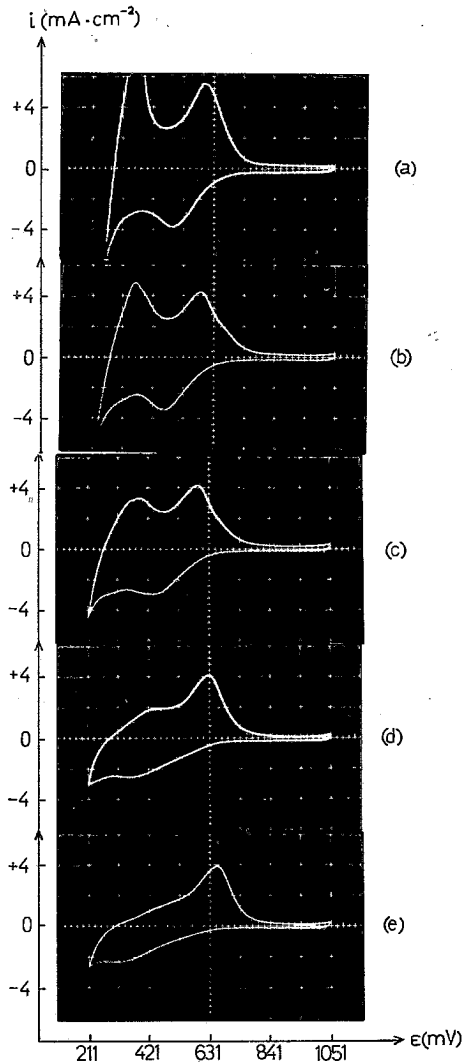


Abb. 8. System: $\text{Au}/1 \text{ M CuSO}_4, 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + x \text{ M } \beta\text{-N}$
 (a) 0 M, (b) $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, (c) $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, (d) $4,81 \cdot 10^{-4} \text{ M}$,
 (e) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M } \beta\text{-N}$ ($dU/dt = 0,84 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$, 25°C).

Danksagung: Die Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprogramms "Korrosion" aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft der BRD über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) unterstützt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Μελετάται ή επίδρασις διαφόρων παρεμποδιστών (β -ναφθοκινολίνης, διβενζυλοσουλφοξειδίου) επί των τελουμένων εις πολυκρυσταλικόν ήλεκτροδίου χρυσοῦ ήλεκτροδιακῶν δράσεων κατὰ τὴν καθοδικὴν ἀπόθεσιν καὶ ἀνοδικὴν ἐπαναδιάλυσιν Ag^+ , Ti^+ καὶ Cu^{++} εις τὴν «ὑποτασικὴν» περιοχὴν διὰ τῆς μεθόδου τῆς δυναμοστατικῆς τριγωνικῆς τάσεως (κυκλικῆς βολταμετρίας).

Διαπιστοῦται ὅτι αἱ ἐπὶ τοῦ ήλεκτροδίου χρυσοῦ τελουόμεναι δράσεις μεταφορᾶς μεταλλικῶν ἰόντων καθὼς καὶ τὰ ἐμφανιζόμενα φαινόμενα προσροφήσεως ἰόντων παρεμποδίζονται παρουσία β -ναφθοκινολίνης λόγω ἐπιδράσεως καθαρῶς γεωμετρικῆς ἐπικαλύψεως τῆς ήλεκτροδιακῆς ἐπιφανείας ὑπὸ τῶν μορίων τοῦ παρεμποδιστοῦ. Τοῦτο συμβαίνει εις τὴν περιπτώσιν τῶν συστημάτων Au/Ti^+ καὶ Au/Cu^{++} , εις τὰ ὁποῖα, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν σχημάτων (5a, 5b) καὶ (8), ὁ παρεμποδιστὴς προκαλεῖ ἐμφανῆ ἐλάττωσιν τοῦ ὕψους τῶν κορυφῶν, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν

εις τὰς δράσεις [4] καὶ [5] (σχ. 4a, 1 7a, 1) καθὼς καὶ εἰς τὰς κορυφὰς τὰς ἀντιστοιχοῦσας εἰς τὸν σχηματισμὸν μονοστοιβάδος ἐκ μεταλλικῶν ἰόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἠλεκτροδίου (σχ. 4a, 11a, 11b).

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ συστήματος Au/Ag⁺ διαπιστοῦται ὅτι ὁ παρεμποδιστὴς (DBSO) ὑπὸ τὴν χρησιμοποίησιν συγκέντρωσιν ελάχιστα ἐπιδρᾶ καὶ μόνον ἐπὶ τῆς δράσεως [3] (σχ. 1a, 1 καὶ 2), ἐνῶ τὰ φαινόμενα προσροφήσεως οὐδόλως ἐπηρεάζονται (σχ. 1a, 11a, 11b, 11c).

Ἡ χρησιμοποίησις εἰς ὠρισμένα ἐκ τῶν μελετηθέντων συστημάτων ὕδατομεθανολικῶν διαλυμάτων ὤθησεν εἰς τὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως τῆς μεθανόλης ἐπὶ τῆς μορφῆς τῶν καμπύλων ἐντάσεως-τάσεως. Ὡς ἐκ τοῦ σχ. (3) προκύπτει ἡ μεθανόλη ἐλαττώνει σοβαρῶς τὸ ὕψος τῆς ὀφειλομένης εἰς τὴν δρᾶσιν [3] κορυφῆς, ἐνῶ τὰ φαινόμενα ροφήσεως ελάχιστα ἐπηρεάζονται καὶ μάλιστα εἰς μεγάλας περιεκτικότητας εἰς μεθανόλην. Ἡ ἐπίδρασις τῆς μεθανόλης ἀποδίδεται ἀφ' ἐνὸς μὲν εἰς τὴν ἀλλαγὴν τῆς δομῆς τῆς διπλοστοιβάδος, ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ συντελεστοῦ διαχύσεως τῶν ἰόντων λόγῳ αὐξήσεως τοῦ ἰξώδους τοῦ διαλύματος μὲ τὴν αὐξήσιν τῆς περιεκτικότητος εἰς μεθανόλην.

Εἰς τὴν περίπτωσιν δράσεων μεταφορᾶς ἠλεκτρονίων (σύστημα Au/Cu⁺⁺, δρᾶσις [7]) διαπιστοῦται ἀντιθέτως ὅτι ἡ β-ναφθοκινολίνη ελάχιστην μόνον ἐπίδρασιν ἔχει, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς μικρᾶς ἐλαττώσεως τοῦ ὕψους τῆς κορυφῆς τῆς ὀφειλομένης εἰς τὴν δρᾶσιν [7] (σχ. 7a, 11 καὶ 8).

Ἡ παρατήρησις αὕτη ἐπιτρέπει τὸν διαχωρισμὸν ἠλεκτροδιακῶν δράσεων, αἱ ὁποῖαι τελοῦνται μὲ διαφορετικὴν ταχύτητα ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ συστήματος Au/Cu⁺⁺ ἡ ἐπίδρασις τοῦ παρεμποδιστοῦ ἐπιβεβαίωι τὴν τέλεισιν τῆς δράσεως $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + e$ εἰς τὴν ὑποτασικὴν περιοχὴν.

Literatur

1. F.G. Will, C.A. Knorr: *Z. Electrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **64**, 258, 270, (1960).
2. I.C. Raducanu, W.J. Lorenz: *Electrochim. Acta*, **16**, 995 (1971).
3. I.C. Raducanu, W.J. Lorenz, H. Fischer: *im Druck*.
4. E. Schmidt, H.R. Gygax: *Helv. Chim. Acta*, **48**, 1178 (1965).
5. E. Schmidt, H.R. Gygax: *J. electroanalyt. Chem.*, **12**, 300 (1966).
6. E. Schmidt, H.R. Gygax: *J. electroanalyt. Chem.*, **13**, 378 (1967).
7. E. Schmidt, H.R. Gygax, Y. Cramer: *Helv. Chim. Acta*, **53**, 649 (1970).
8. E. Schmidt, P. Bentler, W.J. Lorenz: *Ber. Bunsenges. phys. Chem., im Druck*.
9. M.W. Breiter: *J. electrochem. Soc.*, **114**, 1125 (1967).
10. J.W. Schultze: *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **74**, 705 (1970).
11. D.J. Astley, J.A. Harrison, H.R. Thirsk: *J. electroanalyt. Chem.* **19**, 325 (1968).
12. E. Schmidt: *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1763 (1969).
13. E. Schmidt: *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1 (1970).
14. W.J. Lorenz, I. Moutzisz, E. Schmidt: *J. electroanalyt. Chem.*, *im Druck*.
15. H.D. Herrmann, W.J. Lorenz: *unveröffentlicht*.
16. W.J. Lorenz: Das elektrochemische Verhalten von aktiven Reinsteißen in sauren Lösungen, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe, 1968.
17. W.J. Lorenz, H. Fischer: *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **69**, 689 (1965).
18. W.J. Lorenz, C. Mayer, H. Fischer: *Z. phys. Chem. N.F.* **52**, 180 (1967).
19. C. Mayer, W.J. Lorenz, H. Fischer: *Z. phys. Chem. N.F.* **52**, 193 (1967).
20. P. Mavridis: Amperometrische Untersuchung der Kinetik und Thermodynamik der Umwandlungsreaktion von Nitroaethan in die Aci-Ionen in verschiedenen Lösungssystemen, Dissertationsschrift, Universität Thessaloniki, 1968.
21. E. Schmidt: *unveröffentlicht*.
22. E. Mattson, J.O'M. Bockris: *Trans. Farad. Soc.*, **55**, 1586 (1959).
23. J. O'M. Bockris, M. Enyo: *Trans. Farad. Soc.*, **58**, 1187 (1962).
24. J. O'M. Bockris, H. Kita: *J. electrochem. Soc.*, **109**, 928 (1962).
25. O.R. Brown, H.R. Thirsk: *Electrochim. Acta*, **10**, 383 (1965).
26. M.W. Nippe, H. Fischer: *Electrochim. Acta*, **12**, 369 (1967).
27. L.N. Nekrassov, P.P. Berezina: *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **142**, 855 (1962).
28. D.T. Napp, D.C. Jonson, S. Bruckenstein: *Anal. Chem.*, **39**, 481 (1967).

Potentiometric Study on the Composition and Stability of Beryllium Complexes of o-, m- and p- Hydroxy-Phenylacetic Acids

G. MANOUSSAKIS, P. KARAYANNIDIS and C. TSIPIS
Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Thessaloniki

(Received 21-6-71)

Potentiometric study of the systems beryllium ions and o-, m-, p-hydroxyphenylacetic acids, in aqueous solutions, reveals the formation of complexes 1:1 type. This is confirmed from the formation curves and the application of Irving-Rossoti related theory.

The stability constants of the produced complexes were calculated by Bjerrum and Irving-Rossoti methods as well as with a new treatment of these methods.

The log β values were found to be at 20°C 8.29 ± 0.05 , 6.95 ± 0.05 , 7.10 ± 0.05 for o-, m- and p-hydroxyphenylacetic acids respectively. In addition the evaluation of log K of ligands was found by means of a simpler treatment than usual. Details and discussion of the new treatments which were used are given in the text. The results obtained from the afore-mentioned methods are all in agreement. Above a certain region of pH values, complexes of type 1:2 were produced.

1. Introduction

Many authors have studied the composition and the stability of beryllium complexes of salicylic acid and its substituted derivatives (1, 2, 3).

As far as we know no work has been done on complexes of Be with hydroxy-phenylacetic acids (H_2PhA). Studies on the complexes between hydroxy-phenylacetic acids and trivalent metal ions have been made previously in this laboratory (4).

This paper deals with the potentiometric study of the complexes between beryllium ions and hydroxy-phenylacetic acids.

The calculations of the stability constants of the complexes between o-, m- and p-hydroxy-phenylacetic acids and beryllium ions were made according to Bjerrum (5) and Irving-Rossoti (6) methods, as well as with a new simpler treatment of the above methods.

The determination of the values of step constants of ligands and the produced complexes were carried out by pH-titration technique.

2. Theoretical part

According to Bjerrum (5), by a number of approximation methods, it is possible to determine the formation constants of a complex, $\beta_j = \frac{[ML_j]}{[M][L]^j}$, by the equation

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_1\beta_2[L]^2 + \dots + j\beta_1\beta_2\dots\beta_j[L]^j}{1 + \beta_1[L] + \dots + \beta_1\beta_2\dots\beta_j[L]^j} \quad [1]$$

where $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_j$ are step formation constants

[L] concentration of unbound ligand
j coordination number
and \bar{n} average number of ligands attached to metal ions.

The average number of ligands attached to the metal ions, M, and the concentration of unbound ligands can be determined using the equations [2] and [3] as defined by Bjerrum [5].

$$\bar{n} = \frac{C_L - \frac{C_H - [H^+]}{\bar{n}_H}}{C_M} \quad [2]$$

$$\text{and } [L] = \frac{\alpha}{\bar{n}_H} (C_H - [H^+]) \quad [3]$$

where α is the degree of formation of the ligand, C_L and C_M are the total concentration of ligand and metal ions, respectively and \bar{n}_H the average number of protons associated to the free ligand.

In the case of titration of a diprotic acid, the total concentration of protons, C_H , can be determined by the equation

$$C_H = 2C_L - [\text{NaOH}] + [\text{OH}^-] \quad [4]$$

where $[\text{NaOH}]$ is the concentration of the consumed base and $[\text{OH}^-]$ represents the concentration of the hydroxyl ions, it appears on account of hydrolysis and is usually negligible in comparison with the other terms in low pH values (6).

The average number of protons associated with the free ligand, in the presence of metal ions, is given from the following equation,

$$\bar{n}_H = \frac{C_H - [H^+]}{C_L - \bar{n} C_M} \quad [5]$$

In the case of the absence of metal ions ($C_M=0$), considering the same total concentration of ligand, C_L , as in the presence of metal ions, the average number of protons bound to ligand, \bar{n}'_H , is given by an analogous equation. From this equation it follows that the total concentration of protons is

$$C_H = \bar{n}'_H C_L + [H^+] \quad [6]$$

In the titrations in the absence or in the presence of metal ions, the C_H is the same and after the combination of equations [2], [3] and equation [6] is obtained

$$\bar{n} = \frac{\Delta \bar{n}_H C_L + \Delta [H^+]}{\bar{n}_H C_M} \quad [7]$$

$$\text{and } [L] = \frac{\alpha}{\bar{n}_H} (\bar{n}'_H C_L - \Delta [H^+]) \quad [8]$$

$$\text{where } \Delta \bar{n}_H = \bar{n}_H - \bar{n}'_H \text{ and } \Delta [H^+] = [H^+] - [H^+]'$$

In this manner, instead of the more common methods of calculation of \bar{n} and $[L]$ either from the values of hydrogen ions and the added base concentration (5) or its modification from the differences of the consumed base in presence and absence of metal ions and pH values (6) we can calculate the \bar{n} and $[L]$ values from hydrogen ions concentration values and their differences on the titrations of ligand with and without metal ions. (The differences of hydrogen ions concentrations are referred to the same amount of the consumed base). The above theory applied in the case of the studied complexes showed that a small error in the calculation of the dissociation constants of the ligands has a minor affect on the values of \bar{n} and consequently on the formation constant of a complex when calculation is made by the proposed method rather than by the usual methods of calculation. For example in the case of the studied complex between o-

Hydroxy-phenylacetic acid and beryllium ions, the normal values of K_1 and K_2 of H_2PhA are 3.98×10^{-5} and 1.59×10^{-11} respectively (see "results and discussion" part of this text). Reduction in the value of 10% gives the following figures $K_1 = 3.58 \times 10^{-5}$ and $K_2 = 1.43 \times 10^{-11}$. Using these values for the calculation of the constants of the complex $PhBe$ with both, the usual and the proposed method, we obtained the following results (Table I).

TABLE I

Values of		Method of $\log\beta$ evaluation	
K_1	K_2	proposed	usual
changed	normal	8.31	8.62
normal	changed	8.33	8.33
changed	changed	8.35	8.67
normal	normal	8.29	8.29

Table I indicates that according to our modification a change in the value of K_1 affects the $\log\beta$ of the complex less than the same change in the K_2 value. When the calculation is made with the usual methods K_1 affects the $\log\beta$ of the complex more than the same change in the K_2 value.

Supposing that the formation of the complex between Be^{2+} and H_2PhA takes place from displacement of hydrogen of phenolic hydroxyl by beryllium ions (2), producing a bond O-Be (equation [12]) and probably by coordination of them (Be^{2+}), in the case of o- H_2PhA , with carboxyl oxygen of carboxylic group, it follows that the strongest bond in the complex and therefore the stability of it, is affected directly from the value of K_2 and indirectly from the value of K_1 of the ligand. As it is known K_1 and K_2 are referred to dissociation of carboxylic group and phenyl hydroxyl respectively. These results probably support our theory which gives very small differences in the value of $\log\beta$ with a change in the value of K_1 . Another important simpler way is proposed for the determination of the dissociation constants of a ligand. The dissociation constants K_1 , K_2 of a diprotic ligand (when $K_1/K_2 > 10^4$) are usually determined separately for each constant from the leveling part of titration curves, using various computing methods, or from the formation curves of the ligand, which are obtained from the titration of the ligand in a sufficient concentration of a mineral acid using the well known equations defined by Irving-Rossoti (6).

With the proposed way we can produce the formation curves of the ligand from the values of pH and the determined corresponding values of \bar{n}'_H , according to the equation [9], which is obtained by combination of equations [4] and [6]

$$\bar{n}'_H = 2 - \frac{[NaOH] + [H^+] - K_w[H^+]^{-1}}{C_L} \quad [9]$$

Since equation [9] is derived on the assumption that a ligand is a diprotic acid, this equation for the general form of a j - protic acid, H_jL , will be

$$\bar{n}'_H = j - \frac{[NaOH] + [H^+] - K_w[H^+]^{-1}}{C_L} \quad [10]$$

The evaluation of K_1 , K_2 ... K_j from the produced formation curves could be made according to the usual way.

The above simpler method, besides the used ligands in this work, was applied as well in two more polyprotic ligands, namely tetraethylenpentamine and succinic acid. The obtained results and those from literature are tabulated on table II.

TABLE II

Method	tetraethylenpentamine					succinic acid	
	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pK ₅	pK ₁	pK ₂
Usual (7, 8, 10)	9.90	9.38	8.14	4.83	3.15	4.09	5.42
Proposed	9.97	9.23	8.12	4.83	3.15	4.04	5.47

As it is shown from this table the results are in close agreement. The slight deviation of the values of pK₁ and pK₂ of tetraethylenpentamine is probably due to small differences between them.

3. Results and Discussion

A series of pH-titrations of *o*-, *m*- and *p*-H₂PhA were carried out with 0,1 M NaOH in presence and absence of Be²⁺, at 20°C. The titration curves for the case of *o*-H₂PhA are shown in figure 1. Analogous curves were obtained from the titration of two other acids, namely *m*-H₂PhA and *p*-H₂PhA.

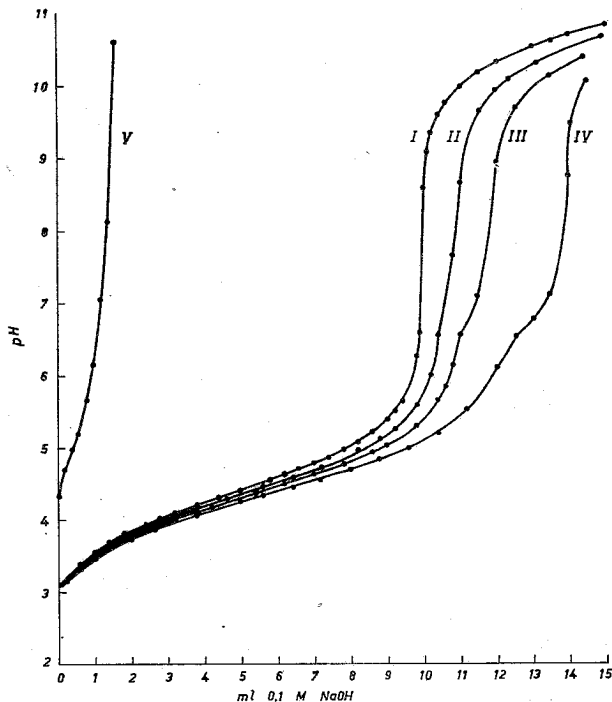
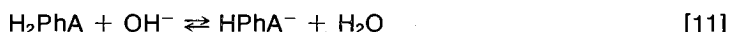


Fig. 1. Potentiometric curves of *o*-hydroxyphenylacetic acid (Curve I. $1.995 \cdot 10^{-2}$ M in *o*-H₂PhA, Curve II. $1.995 \cdot 10^{-2}$ M in *o*-H₂PhA and $0.99 \cdot 10^{-3}$ M in Be(NO₃)₂, Curve III. $1.995 \cdot 10^{-2}$ M in *o*-H₂PhA and $1.980 \cdot 10^{-3}$ M in Be(NO₃)₂, Curve IV. $1.995 \cdot 10^{-2}$ M in *o*-H₂PhA and $3.960 \cdot 10^{-3}$ M in Be(NO₃)₂, Curve V. $0.99 \cdot 10^{-3}$ M in Be(NO₃)₂).

Curve I in figure 1 shows only one inflection at 10 ml NaOH, which corresponds to the replacement of the carboxylic hydrogen ions. This reaction may be represented by the equation



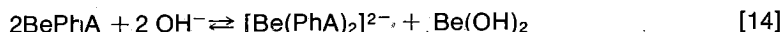
When hydroxyphenylacetic acids are titrated in the presence of various concentrations of beryllium ions, an additional amount of NaOH is consumed. (Curves II, III and IV fig. 1). The titration curves in this case, are shifted to a lower region of pH values. The above observations show the liberation of protons as a result of a complex formation(2). This additional amount of the base gives the amount of HPhA^- which is complexed with Be^{2+} , according to the equation



The produced complexes are stable in the region of pH values not more than 6.50 for $\text{o-H}_2\text{PhA}$ and 6.00 for $\text{m-H}_2\text{PhA}$ and $\text{p-H}_2\text{PhA}$. The increased stability of complex with $\text{o-H}_2\text{PhA}$ in comparison to those with m- and $\text{p-H}_2\text{PhA}$ is evidence of chelation. Above these regions beryllium ions are precipitated as Be(OH)_2



If all the beryllium ions were precipitated as Be(OH)_2 , the required quantity of NaOH should be twice that of the consumed quantity, but from curves II, III and IV of fig. 1 it is concluded that only half the amount of the Be ions are precipitated. This precipitation could be made accordingly with the reaction



The second inflection of curves II, III and IV fig. 1 are due to this reaction. An analogous phenomenon is postulated by Banks and Singh (2) and Varma and Mehrotra (3) for complexes of Be with 5-sulfosalicylic acid and salicylic acid respectively.

Figure 2 shows the formation curves of complexes between Be ions and the hydroxyphenylacetic acids, according to reaction [12].

From the formation curves it is shown that the type of these complexes is 1:1 ($\bar{n} < 1$). This fact was further confirmed by Irving-Rossoti treatment (6). This treatment yields the equation

$$\frac{\bar{n}}{(\bar{n}-1) [L^{2-}]} = \frac{(2-\bar{n}) [L^{2-}]}{\bar{n}-1} K_1 K_2 - K_1 \quad [15]$$

Equation [15] is an equation of a straight line, the slope of which is $K_1 K_2$ and the intercept $-K_1$. This equation in the case of complexes of (1:1) exists in the form

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) [L^{2-}]} = K_1 \quad [16]$$

The equation [15] is presented graphically in fig. 3.

The lines parallel to the abscissa indicate that only a 1:1 complex is formed under the experimental conditions.

The stability constants of the complexes of type 1:1, BePhA , were calculated by the methods mentioned in the theoretical part. The values obtained are 8.29 ± 0.05 , 6.95 ± 0.05 and 7.10 ± 0.05 at 20°C for o- , m- and $\text{p-H}_2\text{PhA}$ respectively. The same figures are obtained from the formation curves I, II, III (fig. 2) at $\bar{n} = 1/2$.

The dissociation constants of the H_2PhA were determined by usual methods (6, 10) by separate titrations of acids in various concentrations and also by the new method proposed in the theoretical part. The results obtained are tabulated in table III.

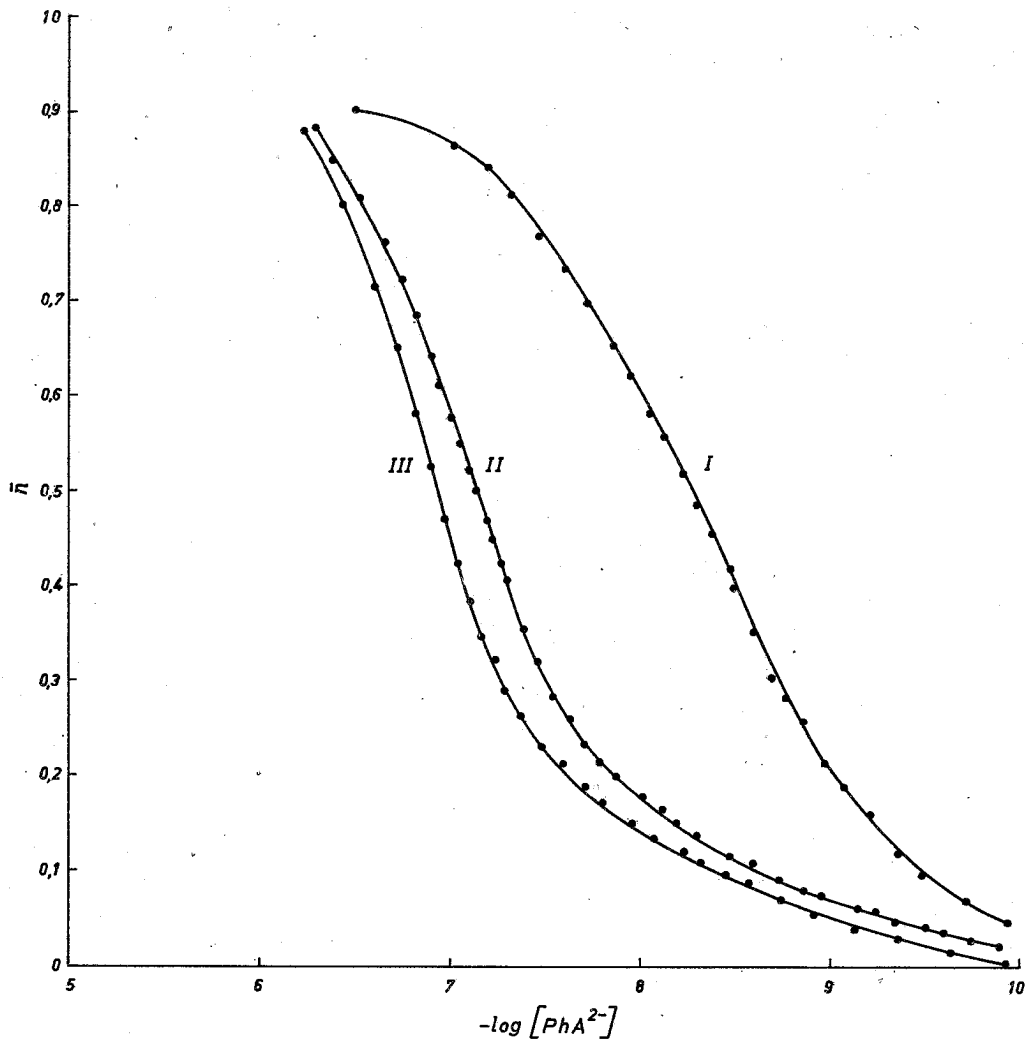


Fig. 2. Formation curves of complexes between beryllium ions and hydroxyphenylacetic acids (Curves I, II and III correspond to *o*-H₂PhA, *p*-H₂PhA and *m*-H₂PhA respectively).

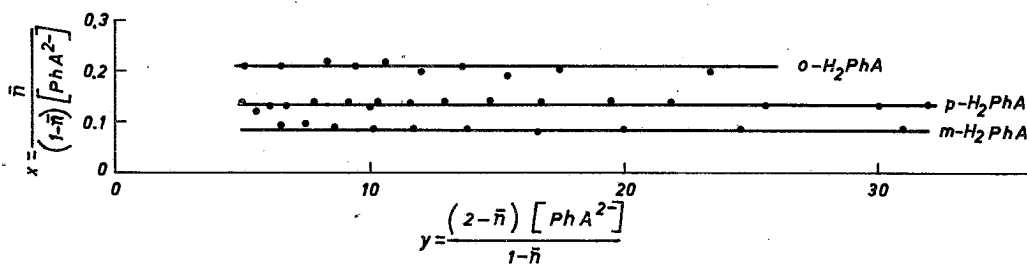


Fig. 3. Graphical representation of equation [15] (Values of X for *o*- is $X \cdot 10^{10}$ and *m*-, *p*-H₂PhA is $X \cdot 10^8$. Values of y for *o*- is $y \cdot 10^{-9}$ and *m*-, *p*- is $y \cdot 10^{-8}$).

TABLE III
Dissociation constants of H₂PhA at 20°C

Method	o-H ₂ PhA		m-H ₂ PhA		p-H ₂ PhA	
	pK ₁	pK ₂	pK ₁	pK ₂	pK ₁	pK ₂
Usual (6, 10)	4.40	10.78	4.25	10.16	4.34	10.25
Proposed	4.45	10.82	4.26	10.18	4.38	10.22

The values of formation constants, β , of the produced complexes and the values of the dissociation constants, K , of the used ligands are valid by the Bjerrum (11) and Schwarzenbach (12) theory according to which the values of $\log\beta$ are in linear correlation with the pK of ligands with similar structure (fig. 4).

$$\log\beta = \sigma pK + \tau$$

where σ and τ are characteristic parameters of complexes.

Potentiometric determination of second formation constants of the produced complexes (type 1:2) is complicated, because the formation of these complexes and the precipitation of Be, as Be(OH)₂ are simultaneous.

In addition, potentiometric study on the systems o-H₂PhA, m-H₂PhA, p-H₂PhA and several cations such as Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺, showed that only for the system Cu-H₂PhA is there some evidence of the formation of complexes.

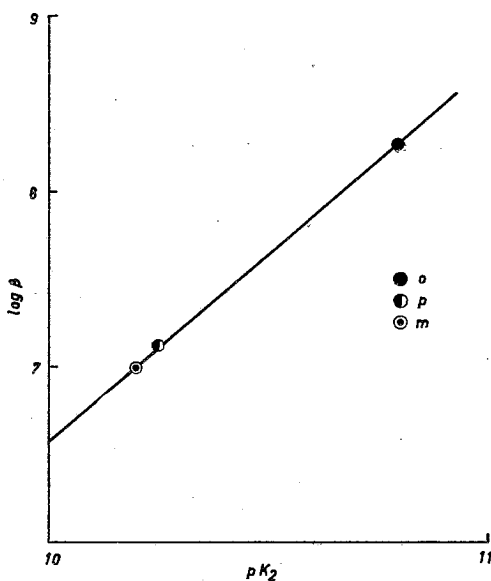


Fig. 4. Correlation between dissociation constants of ligands and formation constants of produced complexes.

4. Experimental

Reagents: Hydroxyphenylacetic acids (Ferak-Berlin Co) were recrystallized from ether twice. The used solutions were freshly prepared. The solutions were standardized with potentiometric titrations. Beryllium solutions were prepared by approximate weighted quantity of beryllium nitrate (Riedel-de Haen Co) and were standardized gravimetrically by the standard procedures.

Apparatus: For the pH titrations a Beckman-Research pH-meter with glass and calomel electrodes was used. All values of concentrations were corrected for changes in the volume of the solutions during the titrations. The pH-meter was calibrated before and after use. Measurements were made at 20°C. All titrations were carried out in a 100 ml jacket vessel with magnetic stirrer in an atmosphere of nitrogen.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Είς τήν παρούσαν έργασίαν μελετάται πεχαμετρικώς ό σχηματισμός τών συμπλόκων μεταξύ τών ίόντων θηρυλλίου και τών ο-, μ- και π-ύδροξυφαινυλοξικών όξέων (H₂PhA). Έκ τής μελέτης προκύπτει ότι σχηματίζεται σύμπλοκον του τύπου 1:1 (Fig. 2 και 3). Υπολογίζονται αι σταθεραι σταθερότητας τών σχηματιζομένων συμπλόκων δια τών κλασσικών μεθόδων τών Bjerrum και τών Irving-Rossoti καθώς επίσης και δια μιās τροποποιήσεως τών άνωτέρω μεθόδων προτεινομένης ύφ' ήμων.

Διά τής ήμετέρας τροποποιήσεως επιτυγχάνεται ό ύπολογισμός τών \bar{n} και [L], εκ τών τιμών τής συγκεντρώσεως τών ίόντων ύδρογόνου και τών διαφορών αύτης κατά τήν όγκομέτρειν του ύποκαταστάτου, παρουσία και μη ίόντων μετάλλου. Ο άνωτέρω ύπολογισμός έγένητο δια τών έξισώσεων [7] και [8]. Δεικνύεται δε ότι μικρόν σφάλμα κατά τόν ύπολογισμόν τών σταθερών διαστάσεως τών ύποκαταστατών έπηρεάζει όλιγώτερον τήν τιμήν του \bar{n} και ως εκ τούτου και τήν τιμήν τής σταθεράς σχηματισμού του συμπλόκου, άν αύτη ύπολογισθί δια τής προτεινομένης μεθόδου, παρά δια τών συνήθων (Table I).

Αι σταθεραι σταθερότητας τών ύποκαταστατών ύπελογίσθησαν εκ τής καμπύλης σχηματισμού αύτων βάσει τής θεωρίας τών Irving-Rossoti, καθώς επίσης και δια τής ύφ' ήμων τροποποιήσεως τής άνωτέρω μεθόδου. Δια τής προτεινομένης μεθόδου δεν άπαιτείται όγκομέτρεις του ύποκαταστάτου παρουσία ίσχυρου όξέος, άλλα ό ύπολογισμός του \bar{n} γίνεται εκ τής έξισώσεως [9].

References

1. V.K. Zolotukhin, *Dopovidi L'viv, Derzhav. Univ. im. I. Franka*, 7, No. 3, 209 (1957); C.A., 52, 19638 h (1958).
2. C.V. Banks and R.S. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6159 (1959).
3. I.D. Varma and R.C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, 35, 381 (1958).
4. P. Karayannidis, *Dissertation*, University of Thessaloniki (1968).
5. J. Bjerrum, "Metal Ammine formation in aqueous solution" P. Haase and Son, Copenhagen 1941.
6. H. Irving and H.S. Rossoti, *J. Chem. Soc.*, 2904 (1954); 3397 (1953).
7. G. Manoussakis, *Chimika Chronika*, 32, 23 (1967).
8. H.B. Jonassen, F.W. Frey and A. Schaafsma, *J. Phys. Chem.*, 61, 504-5 (1957).
9. H.B. Jonassen and L. Westerman, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 4275-9 (1957).
10. A. Albert and E.P. Serseant, "Ionization constants of acids and bases," Methuen and Co. Ltd. London 1962, p. 53-55.
11. J. Bjerrum, *Chem. Rev.*, 46, 381 (1950).
12. G. Schwarzenbach et al, *Helv. Chim. Acta.* 38, 1147 (1955).

Catalytical Isomerization of Normal Nonane

DIMITRIOS KIOUSSIS*

*Carl-Engler and Hans-Bunte Institute for mineral oil and coal research,
University of Karlsruhe (Director: Prof. Dr. Phil. Helmut Pichler).*

(Received 22-6-71)

Normal nonane was isomerized over a fixed-bed catalyst. The catalyst, of a dual function type, was developed at Engler Bunte Institute. The main portion of the branched chain nonanes consisted of the monomethylisomers. The ratio of higher branched nonanes to monomethylisomers increased with the feed conversion to liquid products. A — via carbonium ion — reaction scheme gives a satisfactory explanation of the products formed.

Dual function catalysts have found a commercial application on most of the gasoline upgrading processes of the petroleum industry (reforming, isomerization). Such catalysts can usually be made by combining a transition metal (Co, Ni, Pt, . . .) or transition metal oxide with an acidic cracking catalyst (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, . . .). Hydrogen is necessary for the isomerization to maintain the activity of the catalyst. The combination of the hydrogenating/dehydrogenating effect of the metal and the acidic character of the carrier, promote reactions responsible for a higher octane number (dehydrogenation of naphthenes, cracking and isomerization of paraffins, cyclization of paraffins, etc.). Absence of the transition metal gives a poor isomerizing catalyst. The temperature range in which dual function catalysts are active is adequately high and promotes also hydrocracking. The latter reaction cannot be suppressed in the higher paraffins even by the use of hydrogen at high pressures. Isomerization processes with dual function catalysts operate in a temperature range of 350°-500°C and under hydrogen pressures of 20-50 atm. The behaviour of a dual function catalyst, developed at Engler Bunte Institute for the isomerization of normal hexane, has been studied in connection with the isomerization of normal nonane.

I. Experimental

1. Apparatus

The isomerization experiments were conducted in a conventional fixed-bed downflow system (Figure 1). The reactor was a stainless steel tube (inside diameter: 23.5 mm, thickness: 3.8 mm, length: 1100 mm) heated by electric resistance wire and surrounded by a 30 cm diameter aluminum block filled with insulation material.

A thermowell of 7 mm outside diameter was mounted into the center of the reactor tube and the thermocouple itself could be moved up and down within the reaction zone of the catalyst. The catalyst, 70 ml of a grain size 1-2 mm, was placed in the lower third of the reactor tube at the top of a 10 cm quartz chips column of similar particle size. The temperature variation in the catalyst bed was not more than $\pm 2^\circ\text{C}$.

*Present Address: Esso Pappas, 3 Mitropoleos St., Athens 118.

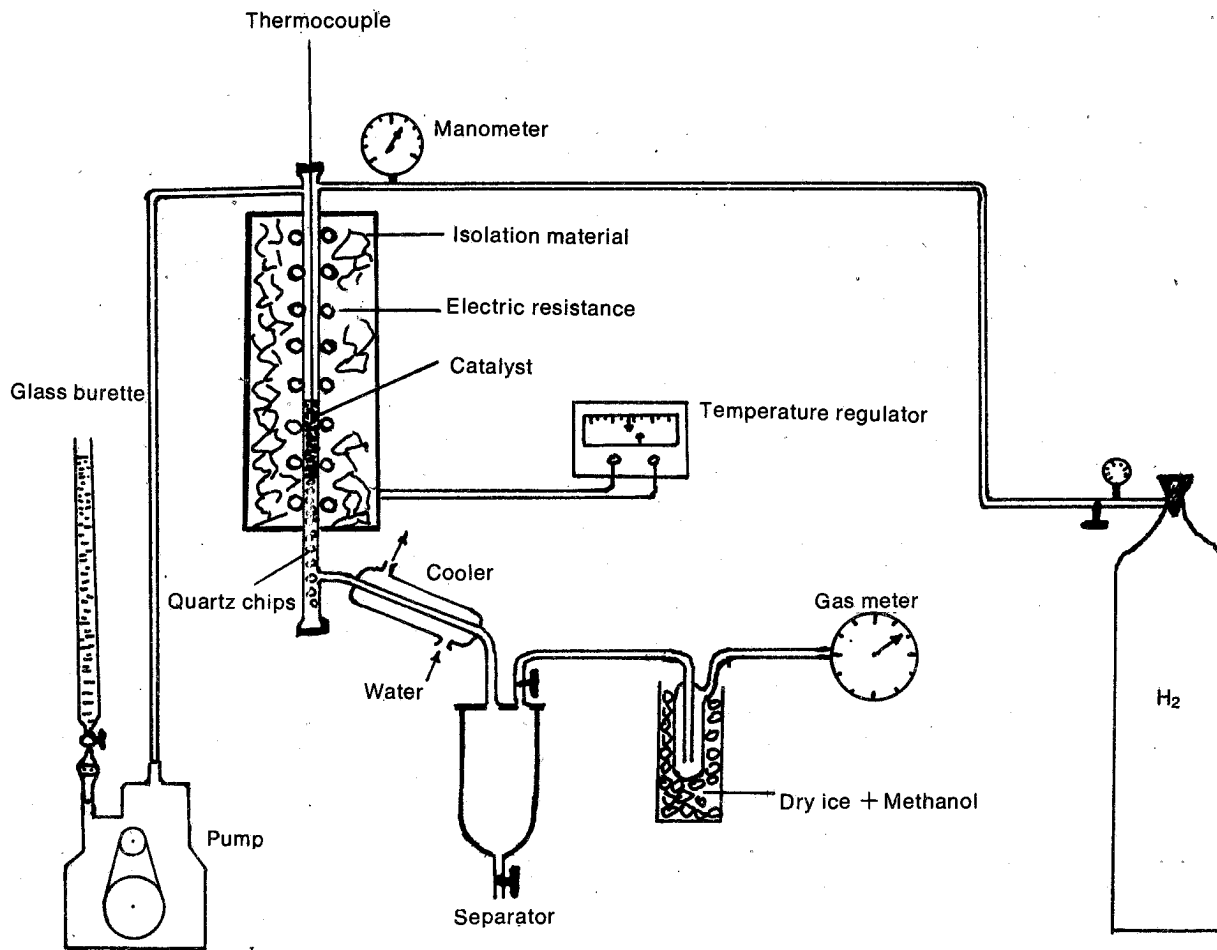


Fig. 1. Isomerization apparatus.

Filtered normal nonane from a glass burette was introduced via a reciprocating pump at the top of the vertical reactor; similarly the hydrogen from a cylinder battery over a pressure reducing valve.

The liquid products leaving the reactor passed through a water cooler and were collected in a high-pressure separator maintained at room temperature. Product gases and unconsumed hydrogen were vented from the high-pressure separator and passed through a glass trap kept at dry ice temperature. Uncondensed gases were measured via a gas meter. Gases condensed in the glass trap were mixed with the liquid separated in the high-pressure separator and served as a sample for the analysis. The samples were stored at -10°C .

2. Catalyst and Raw Material

The catalyst used was 0.27 wt% Palladium on an acid alumina-boria (4:1 wt%) carrier. Its grain size was 1-2 mm.

The above composition has been developed after a series of experimental runs with normal hexane as isomerization material.¹

The normal nonane was supplied by the firm Fluka A.G. — Chemische Fabrik Buchs S.G. — Switzerland; it was of a purity above 99 Mol %.

Preparation of the catalyst: To an acid solution of aluminum nitrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck No. 1086) and boric acid H_3BO_3 (Merck No. 165) ammonia (Merck No. 5422) was added under vigorous stirring, until a complete precipitation of the hydroxide was achieved. After filtration the precipitate was dried at 120°C for 12 hours and activated at 500°C for 3 hours.

The impregnation was conducted with a Palladium Chloride solution of which 1 ml contained 20 mg Palladium. The reduction occurred at a slow flow rate in an H_2 — atmosphere at 500°C for 4 hours.

All experimental runs were conducted with the same catalyst batch. It was kept under H_2 -pressure, at idle times of the apparatus.

3. Operating Conditions

The experimental runs were conducted at a constant pressure of 50 atm and at a constant mole ratio of hydrogen to feed of 4, with different temperatures (375, 400, 425, and 450°C) and different liquid hourly space velocities (L.H.S.V.: 0.5 and 2 v/v/h corresponding to contact times of 2 and 0.5 min respectively). Contact time was calculated as the residence time in the reaction space, of a unit volume of reactants, at the reaction conditions.

II. Results

For each run a volume of approximately 40 ml normal nonane was used. The reaction products were analyzed by a combination of gas chromatography and mass spectrometry.²

For the identification of nonane isomers and lower boiling components, a 7, 8-benzochinoline column was used (length: 20 meters, operating temperature: 80°C , flow rate: 2.4 l H_2/h). Any resulting peaks which could not be identified were collected separately and rerun into a silicone oil column for a better resolution (length: 25 meters, operating temperature: 100°C , flow rate: 2.7 l H_2/h).

Pure fractions from the latter column were introduced into a mass spectrometer for identification.

For the identification of components boiling at temperatures above that of normal nonane a short apiezon fat column was used (length: 1.9 meter, operating temperature: 152°C , flow rate: 2 l H_2/h).

Results are shown in Table I.

TABLE 1: Isomerization of normal nonane over a palladium catalyst
(mole ratio H₂: n-nonane = 4 pressure = 50 atm)

Reaction temperature (°C)	375		400		425		450
LHSV (V/V/h)	2	0.5	2	0.5	2	0.5	2
Total liquid reaction product (wt%)							
propane	0.02	0.09	0.06	0.28	0.73	0.67	2.54
isobutane	0.06	0.63	0.19	1.29	1.88	2.76	6.99
n-butane	0.11	1.12	0.35	1.92	3.17	4.54	12.1
isopentane	0.18	2.44	0.49	3.48	4.41	7.78	14.8
n-pentane	0.18	2.40	0.44	2.84	3.36	5.99	13.4
2, 2-dimethylbutane	0.007	0.15	0.02	0.14	0.14	0.31	0.68
2, 3-dimethylbutane	0.007	0.11	0.02	0.11	0.15	0.23	0.68
2-methylpentane	0.10	0.88	0.24	0.97	1.30	2.07	4.76
3-methylpentane	0.07	0.64	0.17	0.65	0.98	1.47	3.48
n-hexane	1.03	1.45	1.73	1.55	3.43	2.39	5.03
C ₆ (olef. + naphth.) + C ₇ (olef. + naphth. + paraf.) + C ₈ paraf.	0.40	0.80	1.60	0.40	1.40	2.60	1.20
3-methyloctane + 3, 4 dimethylheptane**	7.50	10.3	10.0	12.9	13.7	11.7	5.90
2-methyloctane + 4-methyloctane	11.4	16.5	15.5	20.4	21.8	19.1	10.1
2, 3-dimethylheptane*	0.40	0.70	0.60	1.00	1.30	1.20	0.90
2-methyl-3-ethylhexane	0.03	0.19	0.09	0.17	0.35	0.29	0.04
2, 5-dimethylheptane*	0.90	2.00	1.30	2.80	3.20	3.00	1.30
C-9 isoparaffins (not monoalkylisomers)	1.70	4.30	2.80	5.70	6.70	6.60	4.40
C-9 isoparaffins (not mono- or dialkylisomers)	0.01	0.20	0.10	0.10	0.40	0.40	—
normal nonane	75.9	54.9	64.3	43.1	30.4	26.0	6.60
fractions boiling above 152°C	—	0.20	—	0.20	1.20	0.90	5.10
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

* contaminated with C-9 olefins at low concentrations

** identification not certain

III. Discussion

Isomerization and hydrocracking were the main reactions favored by the tested catalyst.

At a temperature of 375°C the isomerization of normal nonane was considerable (22 and 35 wt% of liquid reaction product at space velocities 2 and 0.5 v/v/h respectively).

In general an increase in the reaction temperature from 375°C to 425°C increased the yield of C-9 branched hydrocarbons; beyond 425°C it fell in favor of cracked products (Figure 2). The highest yield of C-9 branched isomers was obtained at a reaction temperature of 425°C and a space velocity of 2 v/v/h (47 wt% of the liquid reaction product).

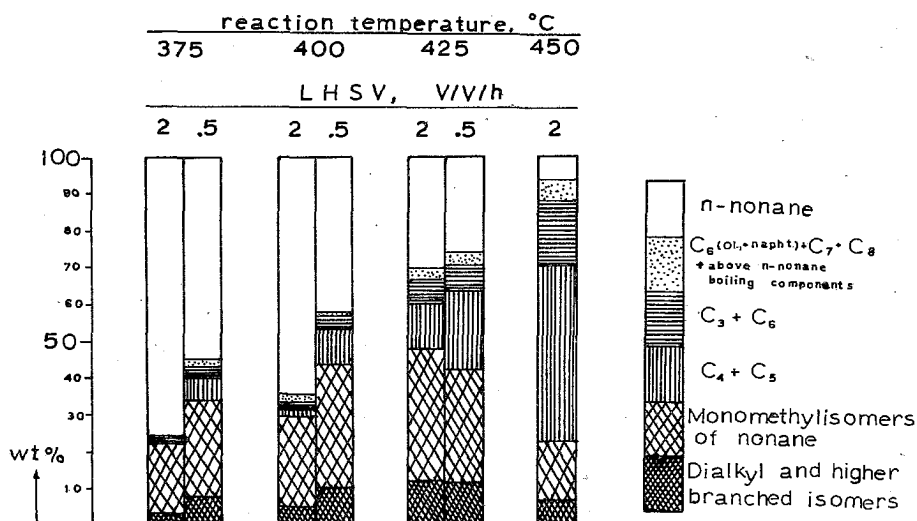


Fig. 2. Composition of liquid reaction product.

Higher space velocities at a constant reaction temperature gave smaller amounts of cracked products. The formation of cracked products was relatively low at a space velocity of 2 v/v/h and at temperatures of 375°C and 400°C (2 and 5 wt% of liquid reaction product respectively).

In the branched isomers of the C-9 fraction the monomethyl ones represented the largest portion (over 70 wt%).

The ratio of dialkyl- and higher branched isomers to monomethylisomers of C-9 increased in proportion to normal nonane conversion to liquid products (Figure 3).

The relatively higher concentration of the higher branched isomers vs. the monomethylisomers at the more severe operating conditions and the reverse effect at the milder operating conditions could substantiate the stepwise manner in which the isomerization reaction occurs.

Similarities were also apparent in the isomerization of n-hexane, n-heptane and n-octane where the methylisomers were the initial products formed.

Hydrocracking reaction occurred primarily near the center of the molecule giving large amounts of butanes and pentanes.

In the cracked products (C₃-C₈) the amount of isobutane in the C-4 fraction at reaction temperatures above 400°C corresponded to that of a thermodynamic equilibrium.

Under equilibrium conditions and in the temperature range 375...425°C the branched chain C₅ hydrocarbons in the pentane fraction are 74...70 wt% and the branched

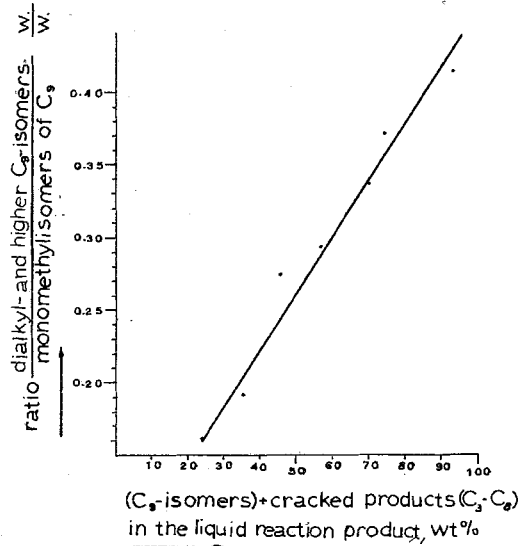


Fig. 3. Higher branched to monomethylisomers vs. normal nonane conversion to liquid products.

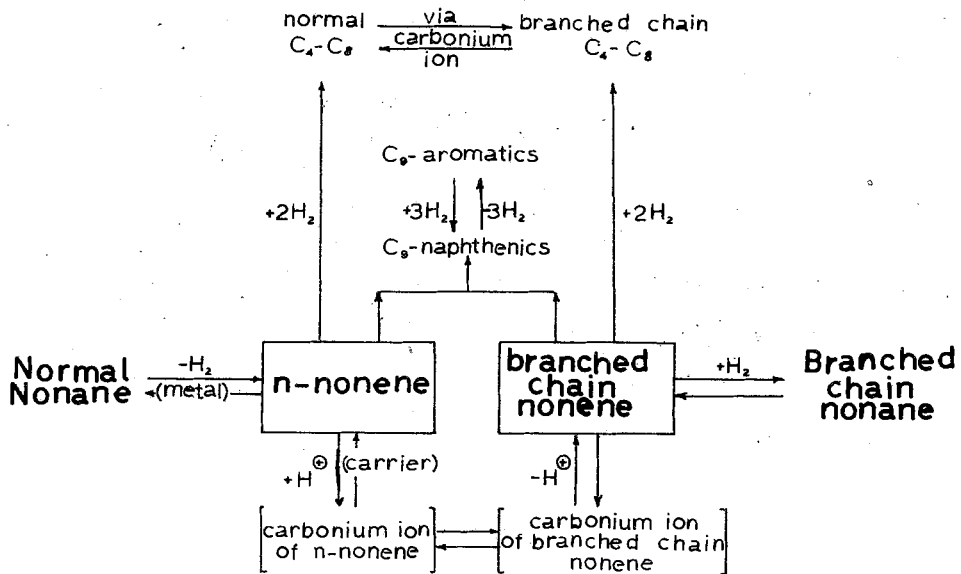


Fig. 4. Reaction scheme of normal nonane over dual function catalysts.

chain C₆ hydrocarbons in the hexane fraction are 80...77 wt%. The values obtained in this work were 50...56 wt% and 55...63 wt% in the pentane and hexane fraction respectively.

The formation of reaction products can be explained via a carbonium ion mechanism (Figure 4).

The carbonium ion is formed by the interaction of the acidic catalyst component and an olefin; the latter is in equilibrium between paraffin and hydrogen established by the metal catalyst component.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Κανονικόν έννεάνιον έχρησιμοποiehθi δι' ίσομερισμόν προκειμένου νά μελετηθi ή συμπεριφορά ένός καταλύτου με θάσιν παλλάδιον, ό όποιός άναπτυχθεις κατόπιν δοκιμών εις τó Engler Bunte Institute απέδωσεν ίκανοποιητικώς κατά τόν ίσομερισμόν κανονικού έξανίου.

Τό κανονικόν έννεάνιον εισήγετο εις σωλήνα αντίδράσεως περιέχοντα σταθερόν στρώμα καταλύτου (fixed bed) υπό τās έξής συνθήκας αντίδράσεως: θερμοκρασία 375-450°C, χρόνος 0.5-2 min, mol (H₂/καν. έννεάνιον) = 4, πίεσις 50 atm. Διά τόν προσδιορισμόν τών σχηματισθεισών ένώσεων έχρησιμοποiehθησαν ώς άναλυτικαί μέθοδοι ή άέριος χρωματογραφία και ό φασματογράφος μάζης.

Εύρέθη ότι ή μεγαλύτερα άπόδοσις εις ίσομερη έννεάνια ήτο 47% κατά θάρος του ύγρου προϊόντος αντίδράσεως και έπετεύχθη εις θερμοκρασίαν 425°C και χρόνον 0,5 min (23% κατά θάρος του ύγρου προϊόντος άπετελούντο εκ C₃-C₈). Μεγαλύτερος του 0.5 min χρόνος αντίδράσεως — εις τούς 425°C — ή ύψηλοτέρα θερμοκρασία αύξάνει τó ποσοστόν αντίδράσαντος κανονικού έννεανίου πρós όφελος προϊόντων πυρολύσεως. Έκ τών ίσομερών του έννεανίου τά μονομεθυλα παράγωγα άντεπροσώπευον τó μεγαλύτερόν ποσοστόν (άνω του 70% κατά θάρος). Διεπιστώθη ότι ό λόγος διαalkυλιωμένων και ύψηλοτέρου βαθμού διακλαδώσεως ίσομερών του έννεανίου πρós μονομεθυλαπαράγωγα αύτου είναι τόσοσ μεγαλύτερος όσον μεγαλύτερον είναι τó ποσοστόν του αντίδράσαντος κανονικού έννεανίου.

Ό σχηματισμός τών προϊόντων δύναται νά έρμηνευθi διά τής παράδοχής του μηχανισμού αντίδράσεως μέσω θετικώς φορτισμένου άτόμου άνθρακος (carbonium ion).

References

1. M. Hartwig, *Diploma work T.H. Karlsruhe* (1959).
2. D. Kioussis, *Chim. Chron.* **34**, 6-13 (1969).

Molecular Complexes of Oxalyl Chloride. Part II. Charge-Transfer Complexes with Heterocyclic Diethers.

GEORGE A. VARVOGLIS* and PHAEDON M. HADJIMIHALAKIS
Laboratory of Organic Chemistry, University of Thessaloniki, Greece.

(Received 25-6-71)

Seven molecular complexes between oxalyl chloride, acting as an electron acceptor, and 1,4-oxathiane, 1,4-dithiane, benzo-1,4-dioxane, 6,7-dibromobenzo-1,4-dioxane, dibenzo-1,4-dioxin, phenoxathin and thianthrene acting as electron donors, have been identified and measured spectrophotometrically.

They form stable coloured complexes, their colour varying from pale yellow to intense red. The equilibrium constant K , calculated at $\lambda_{\max} = 398 \text{ m}\mu$, the molar extinction coefficient ϵ_c and the stoichiometry of the complexes (1:1) have been measured. Since the complexes do not obey Beer's law, their relative stability towards dilution has also been investigated:

It has been shown that oxalyl chloride, as a Lewis acid, reacts with 1,4-dioxane¹ and 1,4-dioxane derivatives² forming solid crystalline complexes. The formation of these complexes is favoured by substituents increasing the basicity of the donor molecule, in the Lewis sense, without causing any steric hindrance.

It is now reported that oxalyl chloride, as an electron acceptor, also reacts with unsaturated 1,4-dioxanes and benzo-1,4-dioxane derivatives forming coloured complexes of the charge-transfer type.

In this paper the reaction of oxalyl chloride with benzo-1,4-dioxane derivatives and their sulfur analogues is examined, and seven 1:1 molecular complexes are identified and determined spectrophotometrically. These complexes are very easily formed, by simply mixing the solutions of the two components in carbon tetrachloride or *n*-heptane; they are very stable when protected from the atmospheric moisture that decomposes oxalyl chloride, and their colour intensities remain practically constant, from the moment of their preparation until several days later. These complexes could not be isolated in a solid form.

1,4-Dioxene and 1,4-dioxin also react with oxalyl chloride forming unstable red coloured complexes, but these complexes were not examined due to the instability of the unsaturated 1,4-dioxanes.

Saksena and Kagarise³ have described a complex of oxalyl chloride with benzene, identified spectroscopically in the UV-region.

In the complexes studied, the absorption of the charge-transfer band appears in the visible region of the spectrum ($\lambda = 398 \text{ m}\mu$).

When one oxygen atom of the 1,4-dioxane molecule is replaced by one sulfur atom a coloured complex appears instead of a solid complex. The same happens when the oxygen atom is replaced by selenium, as in the case of 1,4-oxaselenane.**

* Present address: Laboratory of Organic Chemistry, University of Athens.

** Experiments with 1,4-oxaselenane are still in progress.

The coloured complexes studied, absorb quite intensely at 398 m μ , (inflection), while the absorption of both the donor (D) and the acceptor (A) molecules in this region is practically negligible (Fig. 1).

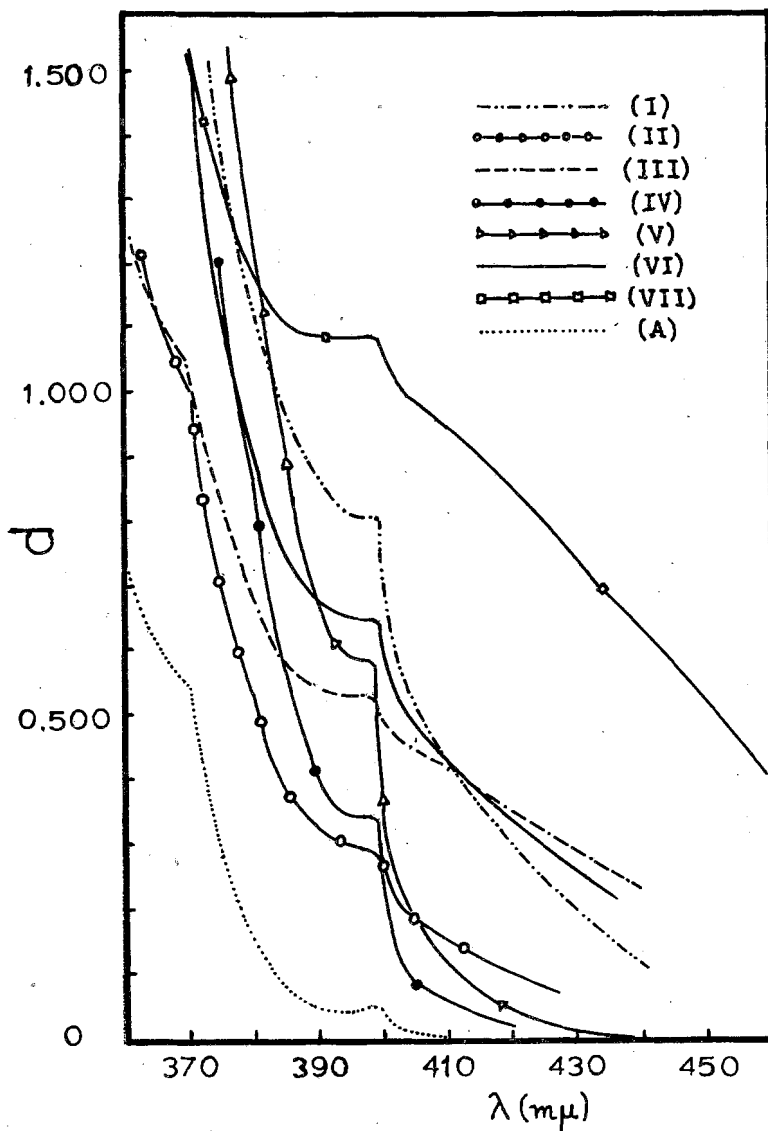


Fig. 1: Absorption spectra of complexes of the various diethers with oxalyl chloride, in carbon tetrachloride solution. (A = oxalyl chloride; the absorption of the diether molecules being very small, is not shown in the diagram).

Since the intensity of the charge-transfer band may increase or decrease as the complex becomes more stable,⁴ the stabilities of the complexes were determined in two ways. Firstly, the absorption (optical density) of the complex at 398 m μ was measured; by using the Benesi-Hildebrand⁵ method (eq. 1), in its corrected form⁶

$$\frac{C_D l}{d} = \frac{1}{K \epsilon_c} \cdot \frac{1}{C_A} + \frac{1}{\epsilon_c} \quad (1)$$

(where C_D = molar concentration of donor, C_A = molar concentration of acceptor, d = optical density, l = light-path length in cm., K = equilibrium constant, ϵ_c = molar extinction coefficient of the complex), the values of K and ϵ_c were evaluated.

As required by this equation, plotting of values $\frac{C_D l}{d}$ versus $\frac{1}{C_A}$ for solutions of 1:1 complexes, does give straight lines (Fig. 3), from the slopes and the intercepts of which, K and ϵ_c can be calculated.

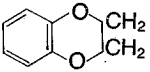
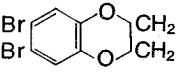
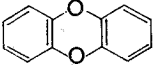
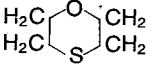
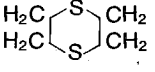
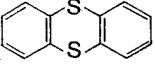
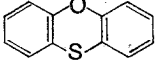
Secondly, their stability towards dilution with carbon tetrachloride was also examined (see experimental part).

The ratio of the components was also determined by using the method of continuous variation, reported by Job,⁷ at $\lambda_{\max} = 398$ m μ of the complex.

The colour of the complexes varies from pale yellow to intense red (Table I).

TABLE I

Coloured Complexes of Oxalyl Chloride
(molar extinction coefficient ϵ_c , equilibrium constant K , ratio $d_{33\%}/d_{100\%}$).

Donor	ϵ_c	K (l.mole ⁻¹)	$d_{33\%}/d_{100\%}$	Colour	
				in carbon tetrachloride	without solvent
 (I)	520	0.27	0.1204	orange	intense red
 (II)	50	0.77	0.1461	pale yellow	yellow
 (III)	240	0.2458	0.143	yellow	intense yellow
 (IV)	90	0.3402	0.131	pale yellow	yellow
 (V)	320	0.1722	0.1292	colourless	pale yellow
 (VI)	345	0.1782	0.1177	yellow	orange
 (VII)	870	0.1099	0.1255	orange	intense red

Electron-withdrawing groups reduce the optical density of the complex as well as the shift of the colour towards longer wave-lengths.

The use of n-heptane instead of carbon tetrachloride does not alter the shape of the spectrum.

I. Experimental

Materials and Apparatus

Oxalyl chloride was obtained from Fluka, grade "purum," and was further purified by fractional distillation using a 10-cm. Vigreux column packed with glass helices. The fraction distilling at 63.5-64.5° was used.

Carbon tetrachloride, obtained from May & Baker, "reagent" grade, b.p. 76.5-77.5° was used. n-Heptane, obtained from Eastman-Kodak, "white label," was used without further purification. Benzo-1,4-dioxane⁸ (I), 6,7-dibromo-benzo-1,4-dioxane⁹ (II), dibenzo-1,4-dioxin¹⁰ (III), 1,4-dithiane¹¹ (V), thianthrene¹² (VI) and phenoxathiin¹³ (VII), were prepared by standard procedures.

1,4-Oxathiane (IV), was obtained from Fluka, grade "practical," and was further purified by drying over sodium, refluxing for two hours over sodium, and finally distilling using a 30-cm. long fractionating column. The fraction b.p. 147.5-148° was used.

All m.p.'s or b.p.'s of the compounds used, were in agreement with those of the literature. The m.p. determination was made on a Kofler hot stage apparatus.

A Beckman DU spectrophotometer with glass stoppered fused silica cells of 1.00 cm. light path were used.

All glassware was washed with distilled water, acetone and ether and then dried in the oven at 150°, with the exception of volumetric flasks, pipettes and cells, that were dried by flushing hot air.

2. Preparation and Measurements of the Complexes

UV spectra. A solution of donor (0.2 M) in carbon tetrachloride, and a solution of oxalyl chloride (0.2 M) in carbon tetrachloride were prepared. Then, 3 ml of the donor solution were diluted with 3 ml of carbon tetrachloride and a spectrum was run in the region 360-430 m μ . Similarly, 3 ml of the oxalyl chloride solution were diluted with 3 ml carbon tetrachloride and a spectrum was run in the same region as above. Carbon tetrachloride was used as a blank in both cases. Then, 3 ml of the original (0.2 M) donor solution were mixed with 3 ml of the original (0.2 M) oxalyl chloride solution and a spectrum was run in the region 360-430 m μ , having again carbon tetrachloride in the reference cell.

The spectra of the complexes and that of the acceptor are shown in Fig. 1, while the absorption of the donor molecule is usually too weak to be plotted.

Determination of the Molecular Ratio. The original solutions (0.2 M) of the two components in carbon tetrachloride were used to prepare mixtures, where the donor and the acceptor were in the ratio 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3 and 8:2. Readings of the optical density of each solution were taken at $\lambda_{max} = 398$ m μ , against carbon tetrachloride as a reference. After making a correction for the absorption of the individual components, a plot was made which showed that the maximum of the optical density appears at the ratio 5:5 (1:1 complex). The concentration of the components is rather high, since at lower concentrations the complexes are completely dissociated into their components.

The composition of the various mixtures and their optical densities (d), are shown in Table II. Three of the complexes (I), (V) and (VII) are plotted in Fig. 2.

* The spectra of the complexes were run between 360-430 m μ , because oxalyl chloride strongly absorbs below 360 m μ .

TABLE II

Spectrophotometrical Determination of the Molecular Ratio of the Complexes of Oxalyl Chloride with Various Donors, by Job's Method.

Ratio D:A	Compound (I)		Compound (II)		Compound (III)		Compound (IV)	
	d	d _{cor.}	d	d _{cor.}	d	d _{cor.}	d	d _{cor.}
8:2	0.500	0.482	0.195	0.174	0.363	0.321	0.207	0.186
7:3	0.640	0.615	0.253	0.228	0.475	0.430	0.278	0.247
6:4	0.728	0.697	0.285	0.256	0.537	0.490	0.307	0.267
5:5	0.738	0.700	0.295	0.261	0.562	0.512	0.335	0.285
4:6	0.732	0.688	0.294	0.256	0.540	0.488	0.314	0.254
3:7	0.658	0.607	0.262	0.220	0.482	0.427	0.305	0.236
2:8	0.512	0.455	0.216	0.170	0.388	0.331	0.265	0.186

Ratio D:A	Compound (V)		Compound (VI)		Compound (VII)	
	d	d _{cor.}	d	d _{cor.}	d	d _{cor.}
8:2	0.393	0.380	0.443	0.383	0.690	0.665
7:3	0.490	0.472	0.565	0.505	0.904	0.872
6:4	0.564	0.540	0.635	0.575	1.026	0.987
5:5	0.577	0.548	0.660	0.600	1.076	1.031
4:6	0.565	0.530	0.639	0.579	1.057	1.005
3:7	0.500	0.460	0.568	0.508	0.932	0.873
2:8	0.412	0.366	0.446	0.386	0.735	0.669

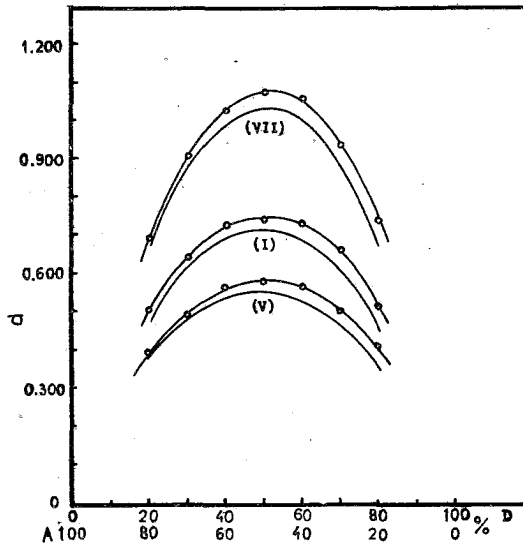


Fig. 2: Absorption of various mixtures of (I), (V) and (VII) with oxalyl chloride at $\lambda_{\max} = 398 \text{ m}\mu$, showing the 1:1 ratio of the complexes. (The continuous line — shows the corrected values of optical density, d).

Determination of ϵ_C and K. The Benesi-Hildebrand equation, in its corrected form⁶ (eq. 1) was used, in order to find the molar extinction coefficient ϵ_C and the equilibrium constant K of the complexes.

The optical density (d), at the complex absorption maximum ($\lambda = 398 \text{ m}\mu$) using carbon tetrachloride as a blank, was measured at 25° for a series of six solutions with varying concentrations of donor and acceptor, with the acceptor always present in large excess of the donor. The readings were corrected for the absorption of the individual components, from solutions of known concentration of donor or acceptor alone, in carbon tetrachloride.

The composition of the various solutions and their optical densities are shown in Table III. From these data the values C_D/d and $1/C_A$ were determined. These are plotted in Fig. 3.

TABLE III

Composition and Optical Density of Various Mixtures of Donors with Oxalyl Chloride, for the Determination of the Equilibrium Constant K, and the Molar Extinction Coefficient ϵ_C of the Complexes.

Concentration $M \times 10^2$ (COCl) ₂	(III)	$d_{\text{cor.}}$	Concentration $M \times 10^2$ (COCl) ₂	(IV)	$d_{\text{cor.}}$	Concentration $M \times 10^2$ (COCl) ₂	(V)	$d_{\text{cor.}}$
63.13	1.50	0.507	63.13	2.02	0.329	73.26	1.723	0.653
47.83	2.20	0.568	49.67	2.86	0.379	55.5	2.533	0.728
38.26	2.64	0.550	38.26	3.58	0.370	44.4	3.04	0.707
28.70	3.08	0.492	28.70	4.17	0.329	33.3	3.55	0.622
19.13	3.52	0.375	19.13	4.77	0.267	22.2	4.05	0.491
15.30	3.67	0.337	15.30	5.00	0.227	17.76	4.256	0.411

Concentration $M \times 10^2$ (COCl) ₂	(VI)	$d_{\text{cor.}}$	Concentration $M \times 10^2$ (COCl) ₂	(VII)	$d_{\text{cor.}}$
61.40	1.74	0.634	61.40	1.71	0.957
46.52	2.56	0.706	46.52	2.52	1.037
37.21	3.07	0.686	37.21	3.02	1.026
27.91	3.58	0.594	27.91	3.52	0.894
18.6	4.09	0.467	18.60	4.03	0.710
9.30	4.60	0.267	9.30	4.53	0.402

All points lie in a straight line to a high degree of accuracy, as required by equation (1), which suggests a 1:1 complex formation. This is in agreement with the results of the method of continuous variation.

The slope and the intercept of the line with the y-axis were determined graphically and from these the values of ϵ_C and K were obtained (Table I).

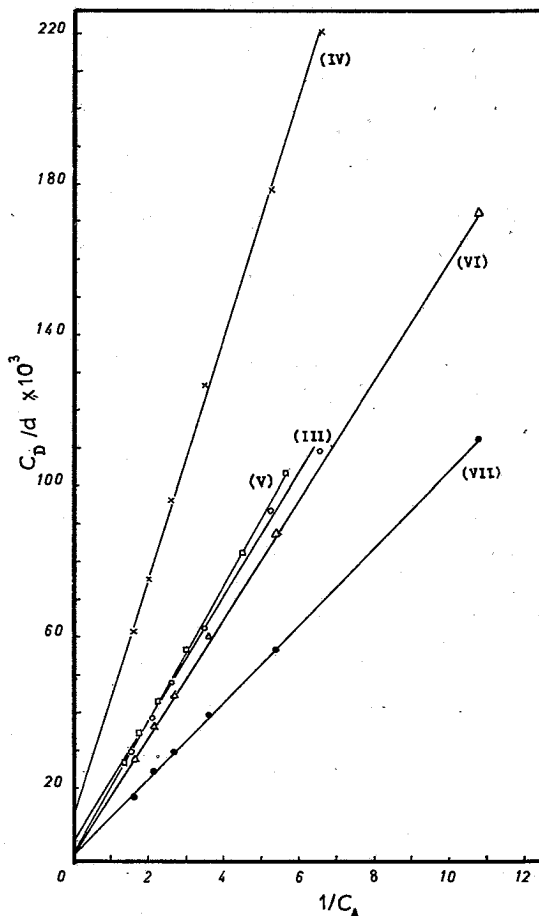


Fig. 3: Graphical determination of the equilibrium constant K and the molar extinction coefficient ϵ_c of some complexes of diethers with oxalyl chloride, based on the Benesi-Hildebrand equation.

3. Influence of Dilution towards the Stability of the Complex

The stability of the complex towards dilution was examined spectrophotometrically. Equal volumes of the two components (0.2 M) in carbon tetrachloride were mixed, and the optical density of the solution at $\lambda_{\max} = 398 \text{ m}\mu$ was measured (solution A). Solution A was further diluted by the addition of the calculated amount of carbon tetrachloride, in order to obtain concentrations equal to 66%, 50% and 33% of the components of solution A; their optical density was also measured at the same wave-length using carbon tetrachloride as a blank.

The optical densities of all these solutions are shown in Table IV without correction and after being corrected by subtracting the absorption of the individual components.

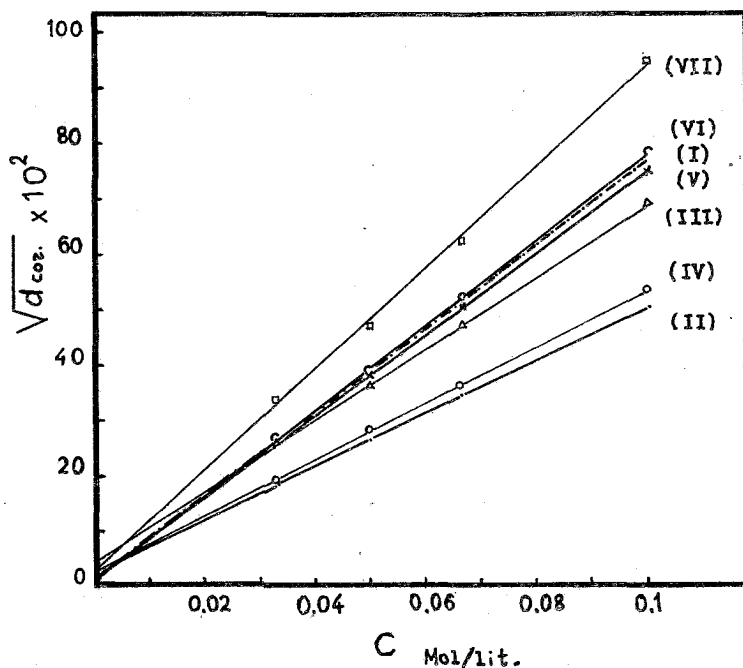
If Beer's law was holding one should expect for the thianthrene complex (VI) an absorption due to the complex only, equal to $0.620/3 = 0.2066$ for a concentration 33% A; however, the value obtained is $d = 0.073$. This value compared to the value of solution A is only 0.1177 of the original value.

TABLE IV

Stability of Complexes of Various Donors with Oxalyl Chloride,
towards Dilution with Carbon Tetrachloride

Concentration 0.1 M	Compound (I)		Compound (II)		Compound (III)		Compound (IV)	
	d	d _{cor.}	d	d _{cor.}	d	d _{cor.}	d	d _{cor.}
100%	0.652	0.606	0.295	0.260	0.535	0.485	0.319	0.290
66%	0.302	0.272	0.145	0.121	0.258	0.224	0.155	0.135
50%	0.177	0.154	0.087	0.070	0.156	0.131	0.094	0.079
33%	0.088	0.073	0.050	0.038	0.086	0.069	0.048	0.038

Concentration 0.1 M	Compound (V)		Compound (VI)		Compound (VII)	
	d	d _{cor.}	d	d _{cor.}	d	d _{cor.}
100%	0.595	0.565	0.680	0.620	0.980	0.908
66%	0.276	0.256	0.315	0.275	0.446	0.399
50%	0.163	0.148	0.185	0.155	0.260	0.223
33%	0.083	0.073	0.092	0.073	0.138	0.114

Fig. 4: Graphical determination of optical density at infinite dilution, d_{∞} .

Since we are comparing the influence of dilution in complexes of molecules with similar structure, we should expect that the stronger the complex, the larger the ratio $d_{33\%}/d_{100\%}$.

By plotting $\sqrt{d_{cor}}$ against concentration, a straight line was obtained (Fig. 4); through extrapolation of this line towards the y-axis, one can determine the optical density of a complex at infinite dilution. Again, the larger the value $d_{\infty}/d_{100\%}$ the more stable is the complex.

II. Discussion

Although 1,4-dioxane,¹ 2-methyl-1,4-dioxane and 2,5-dimethyl-1,4-dioxane² form with oxalyl chloride solid crystalline complexes, unsaturation in the 1,4-dioxane molecule leads to the formation of unstable coloured complexes, but their instability is due to the instability of the donor molecule itself.

Replacement of one oxygen atom, of the 1,4-dioxane molecule, by one sulfur or selenium atom, leads to stable coloured complexes, probably because the sulfur or selenium atoms act as better donors for the formation of a charge-transfer complex through their p- or d-orbitals. Usually, a combination of one oxygen and one sulfur atom shows a stronger absorption than two oxygen or two sulfur atoms.

It seems that the condensation of one benzene molecule in the 2,3-positions of the 1,4-dioxane molecule, or of two benzene molecules in the 2,3,5,6-positions of 1,4-dioxane produces a molecule which is able to form stable coloured complexes with oxalyl chloride.

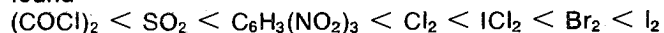
The shape of the absorption spectrum of the complexes resembles exactly that of oxalyl chloride, but the intensity of the latter at 398 $m\mu$ is much more pronounced (Fig. 1). The possibility for another charge-transfer band below 350 $m\mu$ cannot be excluded, because oxalyl chloride absorbs strongly in that region in a concentration that is necessary for the appearance of a coloured complex (0.1 M).

Complexes with a similar shape of spectrum have been reported in the case of the SO_2 complexes with benzene.¹⁴

The donor-acceptor ratio in all complexes has been found to be 1:1.

The reported coloured complexes are very weak. Their equilibrium constant K , varies from 0.11 to 0.77 l.mole⁻¹, and their molar extinction coefficient ϵ_c , varies from 50 up to 870 (Table I).

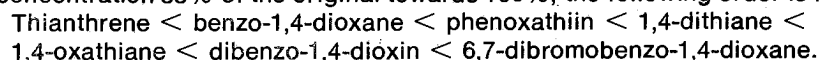
In a series of benzene complexes with different acceptors the following order was found¹⁵



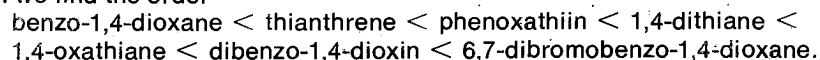
In the above series the heat of formation for the benzene-iodine complex is less than 1Kcal. This fact suggests that the heat of formation of the oxalyl chloride complexes is very small.

The following order is found when the complexes studied are classified according to the intensity of the 398 $m\mu$ absorption band: 6,7-dibromobenzo-1,4-dioxane < 1,4-oxathiane < dibenzo-1,4-dioxin < 1,4-dithiane < thianthrene < benzo-1,4-dioxane < phenoxathiin.

Comparing the stability of the complexes towards dilution and considering the ratio for concentration 33% of the original towards 100%, the following order is found



If, on the other hand, the complexes are classified considering the ratio $d_{\infty}/d_{100\%}$, the term d_{∞} being derived by plotting $\sqrt{d_{cor}}$ against the concentration of the complex, then we find the order



The last two series are practically the same. The various donors are classified in a different order in the above three series, depending on the method used, because the

molecules are not exactly of the same structure.

Of all the methods used for the measurement of the relative stability of the complexes, the method of dilution seems to be the most reliable.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Τὸ ὀξαλυλοχλωρίδιον ὡς ὀξὺ κατὰ Lewis ἀντιδρᾶ μὲ 1,4-διοξάνιον¹ καὶ παράγωγα τοῦ 1,4-διοξάνιου,² πρὸς σχηματισμὸν κρυσταλλικῶν συμπλόκων.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐξετάζεται ἡ συμπεριφορὰ τοῦ ὀξαλυλοχλωριδίου ὡς δέκτου ἠλεκτρονίων, ἐναντι ἀκορέστων 1,4-διοξάνιων, παραγῶγων τοῦ 1,4-βενζοδιοξάνιου, ὡς καὶ θειούχων ἀναλόγων τοῦ 1,4-διοξάνιου.

Ἡ ο-σμπύκνωσις βενζολικοῦ ἢ βενζολικῶν δακτυλίων ἐπὶ τοῦ 1,4-διοξάνιου εὐνοεῖ τὸν σχηματισμὸν συμπλόκων ἐκ μεταφορᾶς φορτίου. Οὕτως ἐμφανίζονται διάφοροι χρώσεις, ἀπὸ τοῦ κιτρίνου ἕως τοῦ ἐρυθροῦ, κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὀξαλυλοχλωριδίου ἐπὶ πολυπυρηνικῶν παραγῶγων τοῦ διοξάνιου.

Τὰ σύμπλοκα αὐτὰ ἀνιχνεύονται καὶ προσδιορίζονται φασματοσκοπικῶς διὰ τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν εἰς τὸ ὑπεριώδες-ὄρατόν. Ἄπαντα σχηματίζονται ὑπὸ ἀναλογίαν δότου-δέκτου 1:1.

Ὁ σχηματισμὸς τῶν εἶναι ἰδιαίτερος εὐκόλος, λαμβάνει δὲ χώραν ἀμέσως, δι' ἀπλῆς ἀναμίξεως διαλυμάτων τῶν δύο συστατικῶν (0,2M) εἰς τετραχλωράνθρακα ἢ κ-ἑπτάνιον. Τὰ σύμπλοκα εἶναι λίαν σταθερὰ, ὑπὸ ἀποκλεισμὸν τῆς ὑγρασίας ἥτις διασπᾷ τὸ ὀξαλυλοχλωρίδιον, ἢ δὲ ἔντασις τοῦ χρώματος παραμένει σταθερὰ ἀπὸ τῆς στιγμῆς τῆς παρασκευῆς τῶν μέχρις ὀλίγων ἡμερῶν.

Τὰ σύμπλοκα ταῦτα δὲν ἀπεμονώθησαν εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν.

Ἄπαντα τὰ σύμπλοκα ἐμφανίζουν ἀπορρόφησιν εἰς τὰ 398 μμ, (ἀλλαγὴ κλίσεως), ὅπου τὰ ἐπὶ μέρους συστατικά οὐδόλως ἢ ἐλάχιστα ἀπορροφοῦν. Κατ' ἀνάλογον τρόπον συμπεριφέρεται καὶ ἡ μοριακὴ ἔνωσις SO₂-βενζολίου.¹⁴

Ἡ στοιχειομετρικὴ τῶν ἀναλογία (1:1) προσδιωρίσθη διὰ τῆς μεθόδου Benesi-Hildebrand⁵ (ἔξισ. 1), ὡς καὶ διὰ τῆς μεθόδου τῶν συνεχῶν μεταβολῶν τοῦ Job.⁷

Ἐκ τῆς ἐξίσωσεως (1) ὑπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ τοῦ συντελεστοῦ μοριακῆς ἀπορροφῆσεως ϵ_c , καὶ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας K τοῦ συμπλόκου. Αἱ μοριακαὶ ἔνώσεις τοῦ ὀξαλυλοχλωριδίου εἶναι λίαν χαλαραὶ. Αἱ τιμαὶ τοῦ ϵ_c καὶ τοῦ K κυμαίνονται ἀπὸ 50 ἕως 870 καὶ ἀπὸ 0,11 ἕως 0,77 ἀντιστοίχως. (Πίναξ I).

Ἡ σχετικὴ σταθερότης τῶν συμπλόκων ἐμελετήθη διὰ μετρήσεως τῆς ἀντοχῆς τῶν διαφόρων συμπλόκων εἰς τὴν ἀραιώσιν. Ἦτοι, ἐμετρήθη ἡ ὀπτικὴ πυκνότης, d , διαφόρων διαλυμάτων τῶν συμπλόκων εἰς συγκέντρωσιν 0,1 M (100%) καὶ εἰς περιεκτικότητα 33% τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως.

Τὰ διαλύματα δὲν ἀκολουθοῦν τὸν νόμον τῆς ἀραιώσεως τοῦ Beer καὶ συνεπῶς ὅσον μεγαλύτερος ὁ λόγος $\frac{d_{33\%}}{d_{100\%}}$ τόσον σταθερώτερον θὰ εἶναι τὸ σύμπλοκον.

Ἐνῶ τὰ κεκορεσμένα παράγωγα τοῦ 1,4-διοξάνιου σχηματίζουν ἄχρᾳ κρυσταλλικὰ σύμπλοκα μὲ τὸ ὀξαλυλοχλωρίδιον, τὰ ἀκόρεστα διοξένιον καὶ διοξαδιένιον (διοξίνιον) σχηματίζουν ἐρυθρὰ ἀσταθῆ σύμπλοκα, λόγῳ τῆς ἀσταθείας τῶν διοξανικῶν τούτων παραγῶγων.

Ὁμοίως ἐγχρώμους ἔνώσεις σχηματίζουν μὲ ὀξαλυλοχλωρίδιον τὸ 1,4-ὀξαθειάνιον, τὸ 1,4-ὀξασεληνάνιον καὶ τὸ 1,4-διθειάνιον, καίτοι δὲν ὑπάρχουν διπλοὶ δεσμοὶ διὰ τὰ ἐμφανισθῆ χρώσις, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ διοξενίου καὶ τοῦ διοξινίου. Φαίνεται λοιπὸν ὅτι τὸ ἄτομον τοῦ θείου καὶ τοῦ σεληνίου δίδουν εὐκόλως σύμπλοκα ἐκ μεταφορᾶς φορτίου. Ἡ ιδιότης αὕτη τοῦ ἀτόμου τοῦ θείου συναντᾶται ἐπίσης καὶ εἰς τὰ θειούχα πολυπυρηνικὰ παράγωγα ἀνάλογα τοῦ διοξάνιου, ὅπου ἐπὶ σωμάτων ἀναλόγου συντάξεως τὰ περιέχοντα ἄτομον θείου ἐμφανίζουν ἐντονωτέρας χρώσεις ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα ὀξυγονούχα.

Μὲ βάσιν τὴν σημειωμένην αὔξησιν τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν μοριακῶν ἔνωσεων εἰς τὰ 398μμ, αἱ μελετηθεῖσαι ἔνώσεις κατατάσσονται εἰς τὴν ἐξῆς σειράν:

6,7-διβρωμοβενζο-1,4-διοξάνιον < 1,4-ὀξαθειάνιον < διβενζο-1,4-διοξίνιον < 1,4-διθειάνιον < θειανθρένιον < βενζο-1,4-διοξάνιον < διβενζο-1,4-ὀξαθειάνιον.

Μετροῦντες τὴν σταθερότητα τῶν συμπλόκων εἰς τὴν ἀραίωσιν καὶ συγκρίνοντες τὰ διαφορὰ σχηματιζόμενα σύμπλοκα διὰ περιεκτικότητα 33% τῆς ἀρχικῆς ὡς πρὸς τὴν ἀρχικὴν (100%), εὐρίσκομεν τὴν σειράν:

θειανθρένιον < βενζο-1,4-διοξάνιον < διβενζο-1,4-ὀξαθειάνιον < 1,4-διθειάνιον < 1,4-ὀξαθειάνιον < διβενζο-1,4-διοξίνιον < 6,7-διβρωμοβενζο-1,4-διοξάνιον.

Ἄφ' ἑτέρου μὲ βάσιν τὸ $d_{33}/d_{100\%}$, τῆς τιμῆς d_{33} εὐρίσκομένης ἐκ τῆς γραφικῆς παραστάσεως τοῦ $\sqrt{d_{33}}$, ὡς πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ συμπλόκου, εὐρίσκομεν τὴν σειράν:

βενζο-1,4-διοξάνιον < θειανθρένιον < διβενζο-1,4-οξαθειάνιον < 1,4-διθειάνιον < 1,4-όξαθειάνιον < διβενζο-1,4-διοξίνιον < 6,7-διβρωμο βενζο-1,4-διοξάνιον.

Ἡτοι αἱ διὰ τῆς ἀραιώσεως σειραὶ πρακτικῶς δὲν διαφέρουν μεταξύ των.

Ἀναλόγως τῆς χρησιμοποιουμένης μεθόδου τὰ ἐξεταζόμενα σώματα λαμβάνουν διάφορον θέσιν εἰς τὰς ἀνευρισκομένας σειράς, ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ταῦτα δὲν εἶναι τελείως ἰσοηλεκτρονικά.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω χρησιμοποιηθεισῶν μεθόδων διὰ τὴν μελέτην τῆς σχετικῆς σταθερότητος τῶν συμπλόκων ἀσφαλεστέρα δέον νὰ θεωρηθῇ ἡ μέθοδος τῆς ἀραιώσεως.

References

1. G.A. Varvoglis, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **71**, 32 (1938).
2. G.A. Varvoglis and P.M. Hadjimihalakis, *Chim. Chron.* **31 A**, 71 (1966).
3. B.D. Saksena and R.E. Kagarise, *J. Chem. Phys.* **19**, 994 (1951).
4. J.N. Murrel, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5037 (1959).
5. H. Benesi and J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2832 (1948); **71**, 2703 (1949).
6. J.A.A. Ketelaar, C. van de Stolpe, A. Goudsmit and W. Dzubas, *Rec. trav. chim.* **71**, 1104 (1952).
7. P. Job, *Ann. Chim.* [10] **9**, 113 (1928).
8. B.N. Gosh, *J. Chem. Soc.* **107**, 1591 (1915).
9. P. Heertjes, A. Knape, H. Talsma and P. Andriess, *J. Chem. Soc.* **18**, (1954).
10. H. Gilman and J. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1141 (1957).
11. W. Mansfeld, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **19**, 697 (1886).
12. F. Kraft und R.E. Lyons, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **29**, 437 (1896).
13. C. Suter and C. Maxwell, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. II, p. 485, J. Wiley, 1943.
14. L. Andrews and R. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4169 (1951).
15. H. McConnell, J.S. Ham and J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* **21**, 66 (1953).

Crystal Growth Habit and Stability of GeTe Thin Films

J. STOEMENOS

Physics Department, University of Thessaloniki

(Received 1-7-71)

Films of GeTe and its alloys with Sn were grown by gun evaporation on freshly cleaved KCl substrates. The growth takes place in the form of rectangular platelets with diagonals in the [001] direction, the nuclei having the shape of tetragonal pyramids. Annealing the films results in a progressive loss of Te, the Ge atoms forming aggregates of a microcrystalline second phase, which was identified using X-ray microanalysis and plasmon energy loss spectra. Their diffraction patterns indicate the existence of superstructure.

1. Crystal growth habit of GeTe thin films

Germanium telluride is a narrow band semiconductor with electrical properties depending on the concentration of the defects. Although in recent years a number of investigations have been carried out, the type of the occurring defects has not been established unambiguously. Thus Damon et al.¹ have concluded that the defects are Ge vacancies acting as doubly charged acceptors, while Lewis² attributes the excess of holes to the extra vacancies formed in the lattice due to its distortion from cubic symmetry. He also suggests that the excess atoms, instead of forming vacancies, could combine to form neutral inclusions in the lattice, a microcrystalline second phase. In a recent paper³ the conditions of epitaxial growth of GeTe single crystal films have been presented in detail. In these films and also in bulk single crystals⁴ a twin structure has been observed resulting from the transformation of the high temperature cubic structure to the low temperature face centered rhombohedral structure. This twin structure contributes an excess of vacancies, so that the proposal of Lewis is substantiated. Nevertheless, depending on the conditions of growth, a progressive loss of Te is observed, changing the stoichiometric composition of GeTe. In this paper some observations are reported concerning the progressive loss of Te by heating thin films of GeTe, in situ, during the observation through the electron microscope.

2. Experimental

The conditions of the epitaxial growth of single crystal films of GeTe and its alloys with SnTe have been described previously.³ Figure 1 presents diagrammatically the conditions of growth of GeTe films. Electron bombardment of the freshly cleaved KCl substrates was found necessary in order to increase the sticking coefficient.

3. Observations on the growth

Films of 30Å to 500Å were grown in order to study the crystal growth habits. The thickness was controlled by a thickness monitor of the oscillating quartz crystal type, whose accuracy is about 2%. A subsequent evaporated carbon layer, approximately 300Å thick, was used in order to support the initially grown GeTe films when their thickness was less than 100Å.

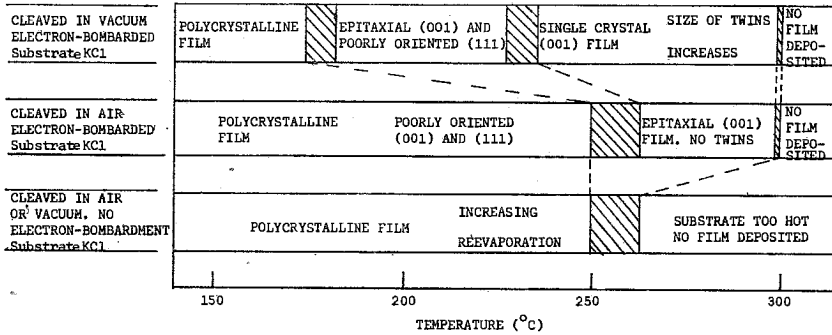


Fig. 1: Conditions of epitaxial growth of GeTe films on KCl.

Films less than 100\AA thick are not continuous but consist of nuclei in the form of rectangular platelets, with the diagonals in the $[001]$ direction (Fig. 2). The observed fringes of equal thickness (inset in Fig. 2) indicate that these nuclei have the shape of tetragonal pyramids, so that one may conclude that the (111) surfaces are the ones with the slowest growth velocity.

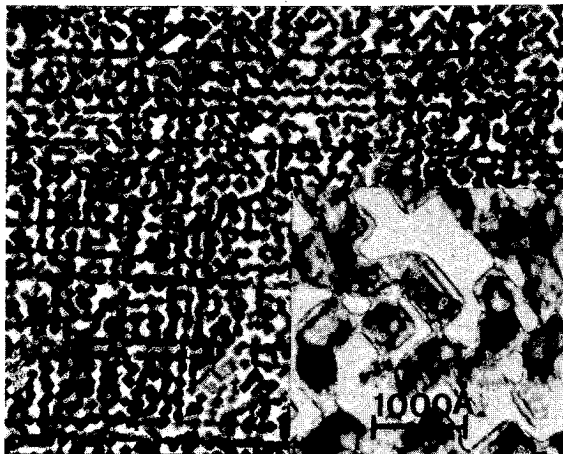


Fig. 2: Growth of a GeTe film with crystals in rectangular platelet form. Film thickness approximately 100\AA .

4. Annealing of the GeTe films

The annealing of the specimens of GeTe or $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ is performed either by electron beam irradiation or by a hot cartridge. The latter proved more controllable in heating the sample, although the high heat capacity of the cartridge proved to be a disadvantage in several cases where fast rates of cooling were necessary.

The films remained unchanged during heating up to 200°C ; above this temperature a progressive evaporation occurred, so that the films became discontinuous (Fig. 3), while in the diffraction pattern extra spots could be observed near the 100 and 110 ones (inset in Fig. 3). These spots³ have been attributed to the existence of ordered vacancies within the crystal lattice. This hypothesis is strengthened by the fact that the intensity of these extra spots increases with temperature.

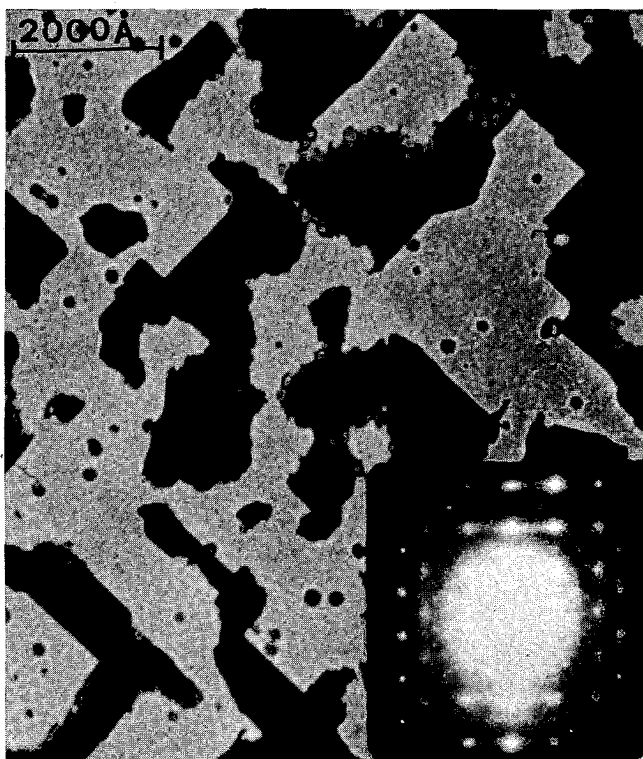
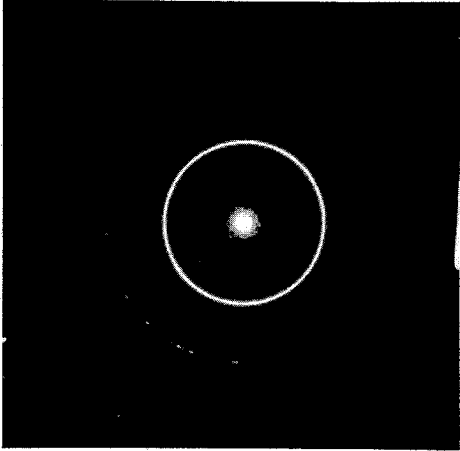


Fig. 3: Annealed GeTe single crystalline film showing discontinuities. The inset is the diffraction pattern of the area, with extra spots appearing near the 100- and 110.

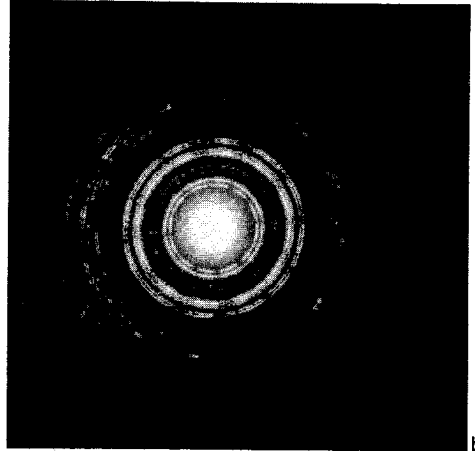
In Fig. 4a the diffraction pattern of a polycrystalline GeTe film is shown before heating, while Fig. 4b shows the diffraction pattern of the same film after heating the specimen to 200°C. Obviously, by heating the sample, the number of diffraction rings has increased. In the first case, all the diffraction rings and in the second case only some of the diffraction rings could be indexed using the lattice constants of GeTe. No indexing could be effected for the rest using these constants or those of elemental Ge and Te. This indicates the probable existence of intermediate phases of a superstructure, such as Ge_2Te_3 ⁵ or a more complicated one. This assumption is supported by X-ray microanalysis and electron energy loss spectra.

In annealing polycrystalline specimens with the aid of the electron beam the change is more drastic. The grains become larger (Fig. 5a) as the beam current increases and a twinned structure appears (Fig. 5b). Some of the twins are unstable and disappear by the time the film relaxes. Fig. 5c shows the same area as Fig. 5b, 15 minutes after heating. The twins in the upper corner have disappeared, while in the lower corner they have remained unaltered.

By further heating the sample some other phases appear. In Fig. 6 the arrows indicate areas with phases rich in Ge. X-ray microanalysis showed that the areas marked with A have an excess of Ge, approximately 70%, while those marked with B show a 90% enrichment in Ge. In the diffraction pattern a very complicated system of extra spots appears, which increases in intensity when the electron beam becomes heavier. Some other areas, e.g. C, were identified to be unaltered GeTe. The inset in Fig. 6 shows a thickness fringe contrast that is typical for particles of a second phase where the fringes follow the contours of the interface.⁶

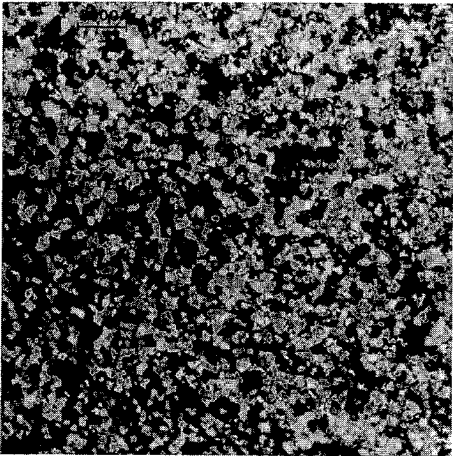


a

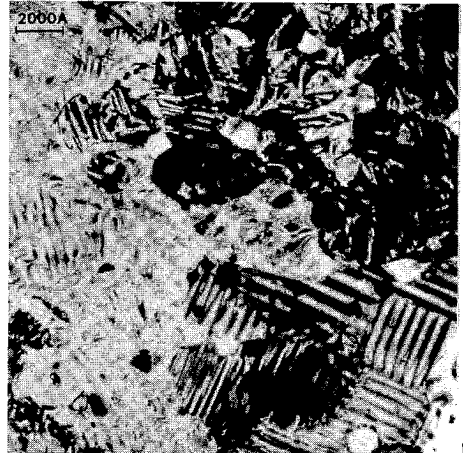


b

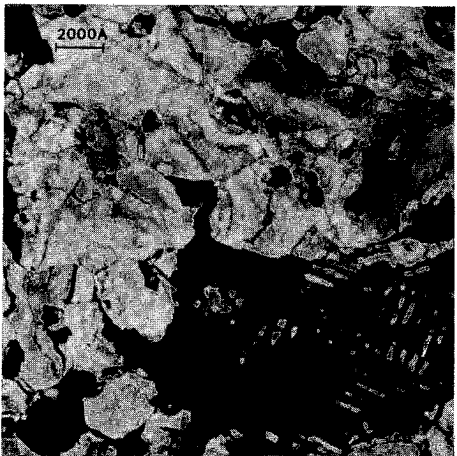
Fig. 4: Diffraction pattern of a polycrystalline specimen: a) before heating, b) after annealing at 200°C.



a



b



c

Fig. 5: Grain growth due to annealing of a polycrystalline film
 a) before annealing,
 b) after annealing,
 c) 15' later (after b).
 The twins in the upper corner disappeared, indicating that they were unstable.

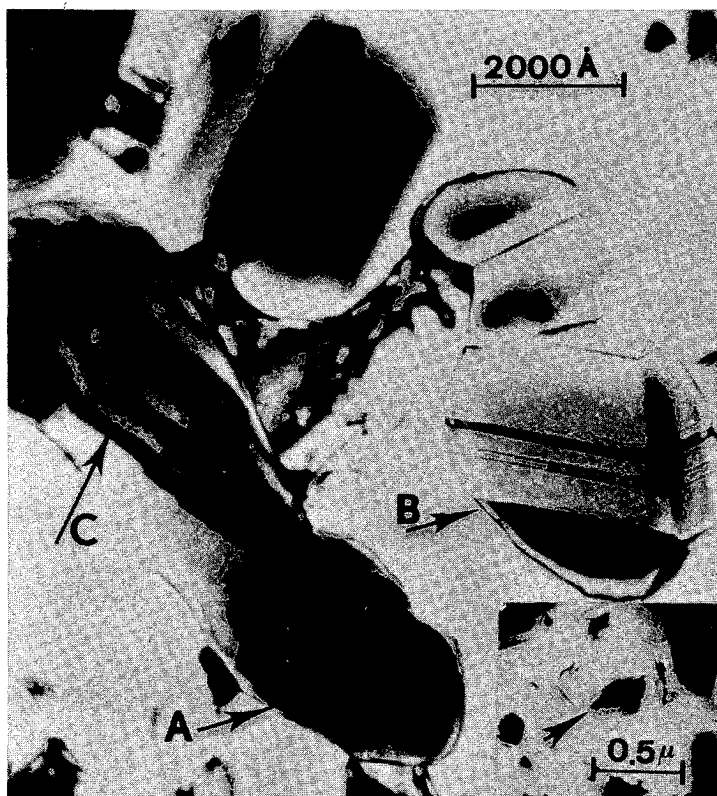


Fig. 6: Formation of phases due to prolonged annealing. The inset indicates thickness fringe contrast with the fringes following the contours of the interface.

In annealing single crystal films by the electron beam the results are more or less the same, although in some cases the specimens completely lost their Te, while at the same time large crystals of Ge appeared (Fig. 7).

5. Electron energy loss spectra

The annealed specimens were examined using an electron microscope combined with a Mollenstedt electron velocity analyser.⁷ By energy analysis of the electrons it is possible to obtain the plasmon loss spectra of very small areas and by comparing them with the electron loss spectra of the pure materials, the areas under investigation can be identified.⁸

In Fig. 8 the energy loss spectra of SnTe, GeTe and their (1:1) alloy are shown. The shape of the curves remain unaltered, but the maximum for the alloy is shifted to an intermediate position between the peaks of the pure components. The dependence of this shift on the Sn content has been investigated by Cook.⁹

The electron energy loss spectra of elemental Ge with a maximum peak position at 16.1eV is very close to that of GeTe, so that it is difficult to distinguish between them, while elemental Te has two peaks that are far from those of Ge and GeTe (Fig. 9).

The energy loss spectra of a film were taken at various places, e.g. on the film shown in Fig. 7, at the points A, B, C. Area A gave a spectrum with a maximum peak at $16.2 \pm 0.2\text{eV}$, while through selected area diffraction pattern (Fig. 10) it was possible to identify this crystal as having the structure of elemental Ge. Area B gave a spectrum

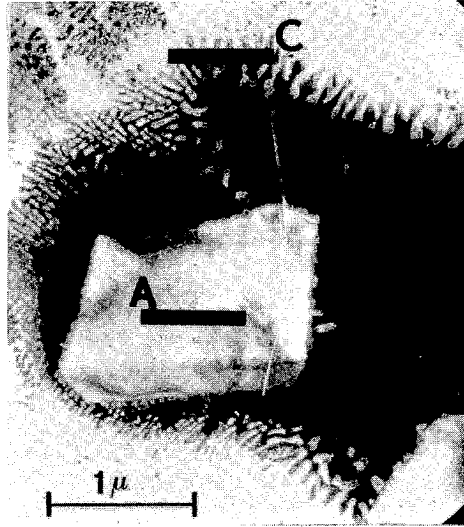


Fig. 7: Prolonged annealing of a single crystalline film of GeTe. The large single crystal is pure Ge.

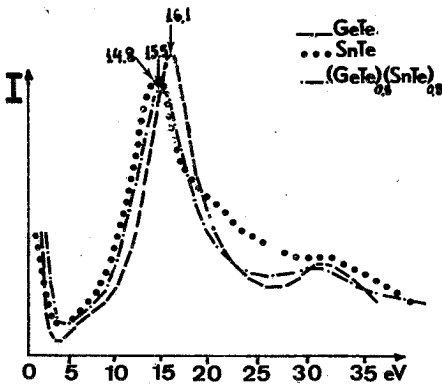


Fig. 8: Energy loss spectra of SnTe, GeTe and $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ (The intensity scale is arbitrary).

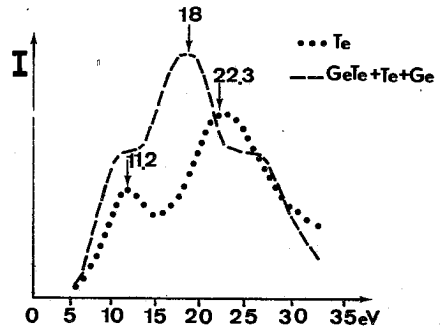


Fig. 9: Energy loss spectra of pure Te compared with the spectra of a prolonged annealed GeTe film. (The intensity scale is arbitrary).

with a maximum at $16.0 \pm 0.2\text{eV}$, but the selected area diffraction pattern was similar to GeTe with the addition of extra spots, like those shown in Fig. 3 (see inset).

Area C gives a spectrum with central peak at $18.0 \pm 0.2\text{eV}$ and two outer peaks ($\sim 11\text{eV}$ and $\sim 22\text{eV}$) (Fig. 9). Selected area diffraction patterns at this site were too complicated to allow any interpretation. There may be a superposition of a matrix of GeTe with free Ge and Te, the outer peaks being due to free Te.

Combining the results of the electron energy loss spectra with the electron microscopic observations and X-ray microanalysis it is concluded that during annealing a progressive loss of Te takes place.



Fig. 10: Selected area diffraction pattern of a prolonged annealed GeTe film. Kikuchi lines and intensity diffuse streaks are obvious.

6. Conclusions

Homogeneous single crystal films of GeTe and $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ can be prepared on freshly cleaved KCl substrates with good reproducibility by electron gun evaporation techniques, after the substrate has been bombarded with electrons.

Excessive heating of the substrate may result in films that are no longer homogeneous, with possible formation of superstructures or even pure Ge aggregates. This is proved unambiguously by a combination of techniques such as annealing the specimens during the observation and analysing them by X-ray microanalysis and energy loss spectra.

Acknowledgments

The author would like to acknowledge the helpful and stimulating discussions with Prof. A. Howie, Dr. R. Vincent and Dr. R. Cook while he was at the University of Cambridge where most of this work was performed. He would also like to thank Prof. N. Economou for his help.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Υμένια GeTe δύνανται να αναπτυχθούν επιταξιακώς υπό μονοκρυσταλλικήν μορφήν επί σχισμογενών επιφανειών KCl, δι' εξαερώσεως GeTe δι' ηλεκτρονιοβόλου. Αί συνθήκαι καί τὰ αντίστοιχα ἀποτελέσματα τῆς ἀναπτύξεως τῶν ὑμενίων δίδονται εἰς διάγραμμα. Οἱ πυρήνες κρυσταλλώσεως τοῦ GeTe ἐπὶ KCl ἔχουν τὴν μορφήν τετραγώνων πλακιδίων, διὰ συμβολομετρικῶν δὲ μεθόδων εὐρίσκεται ὅτι εἶναι τετραγωνικαὶ πυραμίδες. Συνεπῶς ἡ ἀνάπτυξις τῶν ἐδρῶν (111) εἶναι ἡ πλέον βραδεῖα. Ἀνόπτῃσις τῶν ὑμενίων πέραν τῶν 200°C , δεικνύει ὅτι ταῦτα εἶναι ἀσταθῆ. Ἡ ἀνόπτῃσις ἐπιτελεῖται ἐντὸς τοῦ ηλεκτρονικοῦ μικροσκοπίου, εἴτε διὰ θερμαινομένου ὑποδοχέως δειγμάτων, εἴτε διὰ τῆς θερμαντικῆς ἰκανότητος τῆς ηλεκτρονικῆς δέσμης. Ἐπὶ πολυκρυσταλλικῶν δειγμάτων ἡ ἀνόπτῃσις ὁδηγεῖ εἰς ἀνάπτυξιν τῶν κόκκων καὶ τὸν σχηματισμὸν πολυδύμων κρυστάλλων. Ἡ πολυδυμία εἶναι εἰς τινὰς κρυστάλλους σταθερά, ἐνῶ εἰς ἑτέρους ἀσταθῆς, ἐξαφανιζομένη μετὰ τινα χρόνον. Περαιτέρω ἀνόπτῃσις ὁδηγεῖ εἰς βραδεῖαν ἀπώλειαν Te μὲ ἀπὸτέλεσμα, ἀρχικῶς μὲν τὸν σχηματισμὸν δευτέρας φάσεως ὑπερδομῆς, ὡς τοῦτο φαίνεται ἐκ τῆς αὐξήσεως τῆς ἐντάσεως τῶν ἐπὶ πλέον παρατηρηθειῶν κηλίδων περιθλάσεως, τελικῶς δὲ τὸν

σχηματισμὸν συσσωματωμάτων καθαροῦ Ge. Τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα τῆς ἀνοπτήσεως ἐλέγχονται διὰ διαγραμμάτων περιθλάσεως καὶ μικροαναλύσεως δι' ἀκτίνων Χ. Ἐπίσης ἐφαρμόζεται ἡ τεχνικὴ τῆς ἐνεργειακῆς ἀπωλείας λόγῳ σκεδασμοῦ τῶν σκεδαζομένων ἠλεκτρονίων ὑπὸ πλασμονίων. Οὕτω συγκρίνονται τὰ ἐνεργειακὰ φάσματα σκεδασμοῦ τοῦ GeTe, Ge καὶ Te μὲ τὰ λαμβανόμενα ἐκ διαφόρων περιοχῶν τῶν ἀνοπτηθέντων ὑμενίων. Ἐκ τῶν φασμάτων τούτων ἐν συνδυασμῷ μὲ τὰ διαγράμματα περιθλάσεως καὶ τὰ ἀποτελέσματα τῆς μικροαναλύσεως δι' ἀκτίνων Χ, προκύπτουν συμπεράσματα ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰς μεταβολὰς τὰς ὁποίας ὑφίστανται τὰ ὑμένια κατὰ τὴν ἀνόπτησιν.

Πάντα τὰ ἀνωτέρω ἐπεκτείνονται καὶ εἰς τὰ κράματα τοῦ GeTe μετὰ τοῦ SnTe.

References

1. D.H. Damon, M.S. Lubell and R. Mazelsky, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 520 (1967).
2. J.E. Lewis, *Phys. Stat. Sol.* **35**, 737 (1969).
3. J. Stoemenos and R. Vincent, *to be published*.
4. J. Stoemenos, O. Valassiades and N. Economou, *to be published*.
5. M.I. Chiragov and A.G. Talybov, *Soviet Phys.-Crystallography* **10**, 331 (1965).
6. P.B. Hirsch et al., *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths and Co. (1969) and also P.D. Parsons (1964), *unpublished work*.
7. A.J.F. Metherell, S.L. Cundy and M.J. Whelan, *I. Electron Diffraction, II. The Nature of Defects in Crystals, International Conference, Melbourne, 1965*, 1N3 Pergamon Press (1966).
8. A.J.F. Metherell, *Advances in Optical and Electron Microscopy*, Vol. 4, Academic Press (1971).
9. R.F. Cook, *Solid State Comm.* (1971).

Further Exploration of the Isothermal Annealing Curve of Reactor Irradiated Crystalline Chemical Compounds

PAUL N. DIMOTAKIS and BASIL P. PAPADOPOULOS
Nuclear Chemistry Laboratory
Democritos N.R.C.
Aghia Paraskevi Attikis, Athens

(Received 1-7-71)

A more detailed study than the one previously reported has been accomplished by radiochemical means, concerning the isothermal annealing kinetics of recombination of nuclear recoil atoms with their parent radicals. The fine structure of the first increasing part of the curve, followed by a decaying oscillating type of curve, gives a new approach to understanding the recombination of chemical entities in a radiation damaged lattice.

The phenomenon of the oscillating annealing curve in isothermal recombination of nuclear recoil atoms with their parent radicals in a crystalline lattice, was found by us (1-9) and confirmed by others (10-16). Due to the great variation of the studied chemical compounds, the effect seems to be irrespective of the chemical constitution of the damaged lattice. Recent studies by one of us (17), revealed the oscillation structure of the curve by a more physical method of examination, namely the neutron diffraction technique. In particular the same cobaltic complex with trisethylenediamine, which has been studied previously and is also examined in this paper, was used in a single crystal form irradiated in a nuclear reactor. The variation of the intensity of the diffracted neutron beam during isothermal heating, indicated the vibrational character of the phenomenon which ought reasonably to be a leading mechanism in the recombination of chemical recoil fragments.

In attempting a further exploration of the isothermal annealing curve by a radiochemical approach, we are again using the same trisethylenediamine cobalt (III) nitrate, a complex with a reasonable stability in radiation damage and post irradiation thermal treatment.

In order to clarify the structure of the isothermal curve, for which the presence of maxima and minima provides the only experimental proof, we have focused our investigation on the first part of the curve and examined it in a more detailed way.

Experimental

(i) Materials

Crystalline cobaltic trisethylenediamine nitrate was prepared from A.R. materials according to standard procedures (18) and recrystallized several times.

(ii) Irradiations

All samples were neutron irradiated at low temperature (-196°C), using the liquid nitrogen loop installed at the pool type nuclear reactor of the Democritos Centre. Samples were irradiated at a position close to the core in which the thermal neutron

flux is of the order of $10^{12}n/cm^2sec$. The gamma ray dose is about 30 Mrads per hour. The irradiation time was one, three, six and ten hours. The one hour irradiation was again performed with and without a lead shield, to minimize the gamma dose given to the sample.

(iii) Thermal Annealing

Isothermal annealing was performed in a thermostatic bath at 30° and 60°C.

(iv) Separation Method

Before analysis the samples were quickly dissolved in ice cold water by stirring a mixture of the sample with liquid nitrogen and water. The method of analysis is described in a previous work (7).

(v) Counting

Ordinary counting equipments were used to count the Co-60 activity of the two separated chemical forms of the samples, i.e. Co^{++} and $[Co(en)_3]^{+++}$.

Results and Discussion

Initial Retentions:

For the first set of irradiations under low temperature conditions (-196°C) with varying times inside the reactor, the initial retentions are shown in table I. One observes an increase of initial retention from 9,5% for one hour irradiation up to 29,0% for ten hours irradiation. The three and six hours irradiations gave intermediate values but do not show a continuous increase of retention versus time. If we exclude any thermal annealing during reactor irradiation, one could attribute the increase of initial retention to the radiation factor either from fast neutrons or from gamma rays. The latter gives a dose of 30 Mrads for one hour and 90, 180 and 300 Mrads for three, six and ten hours irradiation respectively. On the other hand although one would suppose that there is no heating of the samples during irradiation, since they are in liquid nitrogen which maintains the temperature of the sample at -196°C, the 77°K temperature above the absolute zero is a factor which ought be taken into consideration. The samples are actually heated at 77°K, so the increase of initial retention up to 29,0% for ten hours irradiation, might be due to this temperature.

TABLE I

Time of reactor irradiation, hrs	Initial retention values, R %
1	9,5
3	12,7
6	14,7
10	29,0

Isothermal Annealing:

In figure 1 are shown the results of isothermal annealing of the samples irradiated for one hour. The isotherms are at 30°C and 60°C. Both curves show the oscillating structure, with a slight increase of the mean value and a damped character of the oscillation.

The two curves were connected with interpolated ones each representing a 5°C increase and they all demonstrate the temperature effect already reported that maxima and minima shift to the left with increasing temperature (7). In figure 2 are shown the results of isothermal annealing at 30°C and 60°C of the samples irradiated for three hours. All the curves including the interpolated ones, show the same character as in figure 1.

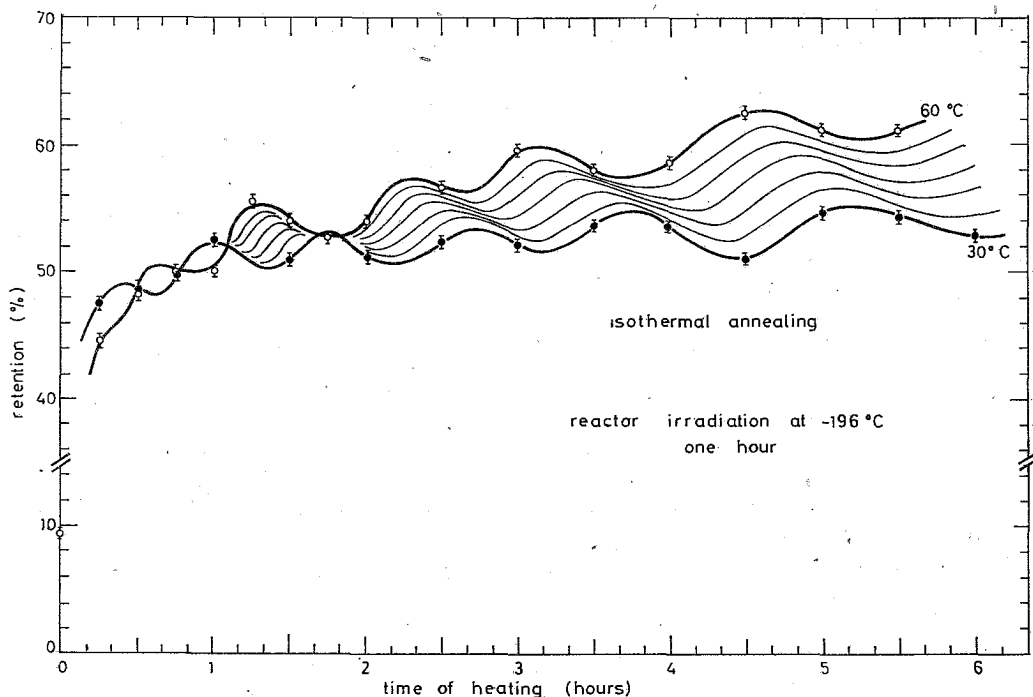


Fig. 1: Isothermal annealing curves at 30°C and 60°C of reactor irradiated crystalline $[\text{Co}(\text{en})_3(\text{NO}_3)_3]$ at -196°C . for one hour.

In figures 3 and 4 are shown the results of isothermal annealing at 30°C of the samples irradiated for six and ten hours in the reactor. The oscillating structure is again revealed.

Comparing the 30°C isotherms in figures 1, 2 and 3; we find that the retention reached becomes lower as the irradiation time increases. Conversely the 30°C isotherm of figure 4, where the sample has been irradiated for ten hours, reaches very high values of retention.

Experiments of one hour irradiation of the samples were again performed at -196°C without and with a lead shield, and the resulting 30°C isotherms are shown in figures 5 and 6 respectively. The initial retention values for the lead shielded and unshielded samples are 10,0% and 19,5% respectively. The isotherms were examined in a detailed manner, by taking samples during heating every two minutes up to 15 minutes and then every fifteen minutes for the next annealing period.

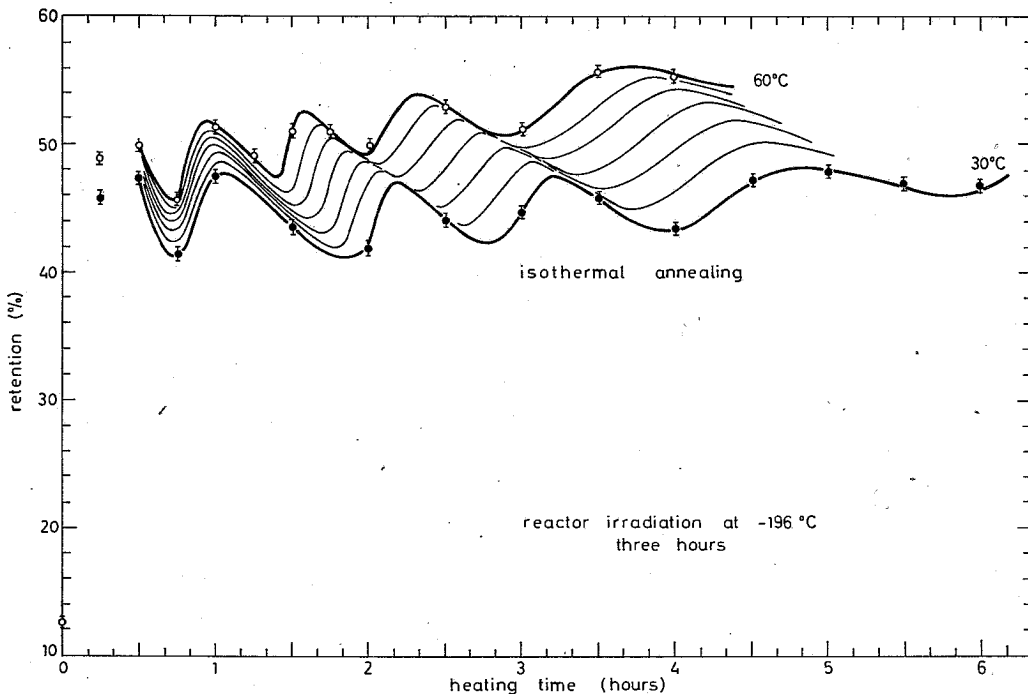


Fig. 2: Isothermal annealing curves at 30° and 60°C of reactor irradiated crystalline $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ at -196°C for three hours.

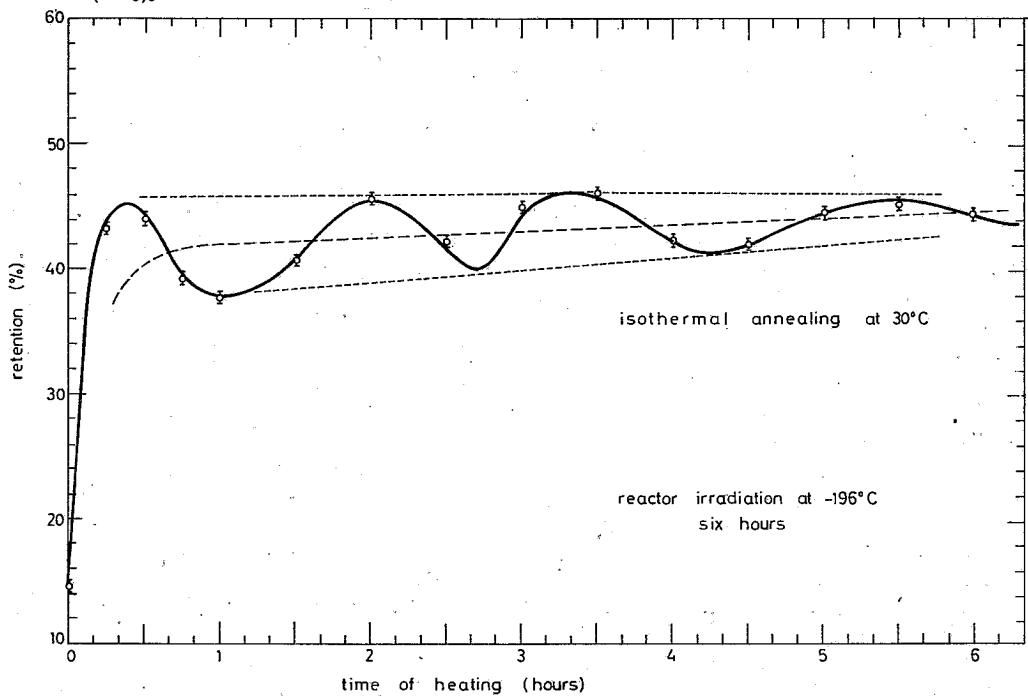


Fig. 3: Isothermal annealing curve at 30°C of reactor irradiated crystalline $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ at -196°C for six hours.

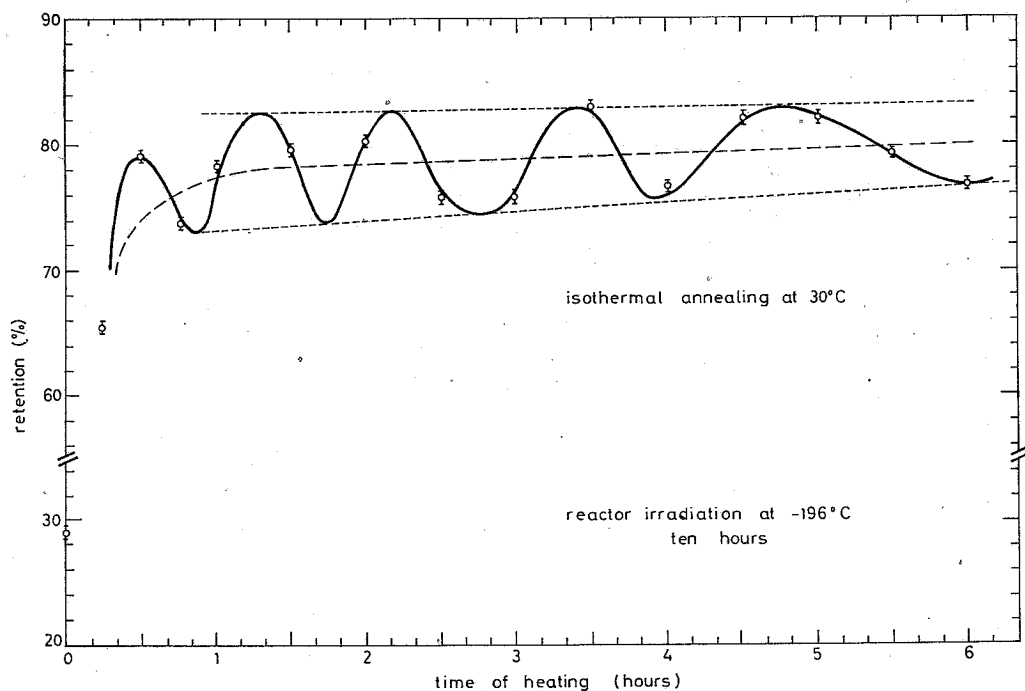


Fig. 4: Isothermal annealing curve at 30°C of reactor irradiated crystalline $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ at -196°C for ten hours.

The fine structure of the first part of both curves, demonstrates that the oscillation also exists in the very beginning of the annealing process, especially in that part where the retention increase is the highest of the whole curve. In figure 5 a mean value curve has also been designed in a monotonous way. The two curves representing experiments with and without a lead shield, show very minor differences and indeed rather show many similarities throughout their entire structure.

The oscillating isothermal annealing curves of reactor irradiated solid chemical compounds, have been proved to be independent of the chemical constitution of the lattice. The radiochemical method of separation of two different products of the hot atom reactions, namely the parent entity and the recoil atom, does not reveal a clear image of the damaged lattice. On the other hand the purely physical radiation damage which occurs in a reactor irradiated solid, due to fast neutrons and gamma rays, is much more wide spread in the lattice and the concentration of these defects is a thousand or even ten thousand times greater than that from thermal neutrons producing hot atoms. Therefore it is concluded that the observed generality of the phenomenon, must be due to annealing characteristics of the fast neutron and the gamma ray damaged sites of the lattice. The recombination of the recoil atoms with their parent radicals probably follows this general property of the damaged lattice.

Neutron diffraction experiments (17) with single crystals of the same compound, revealed the general oscillating structure of the annealing curve. The periodicity of the oscillations seems to be the same in both radiochemical and neutron diffraction annealing isotherms.

The latter probably reflect a gradual re-establishment of the normal lattice during annealing. The radiochemical aspect of the phenomenon is that the recoil atoms recombine to form the parent entities, the whole process being determined by repair of the gross radiation damage to the lattice.

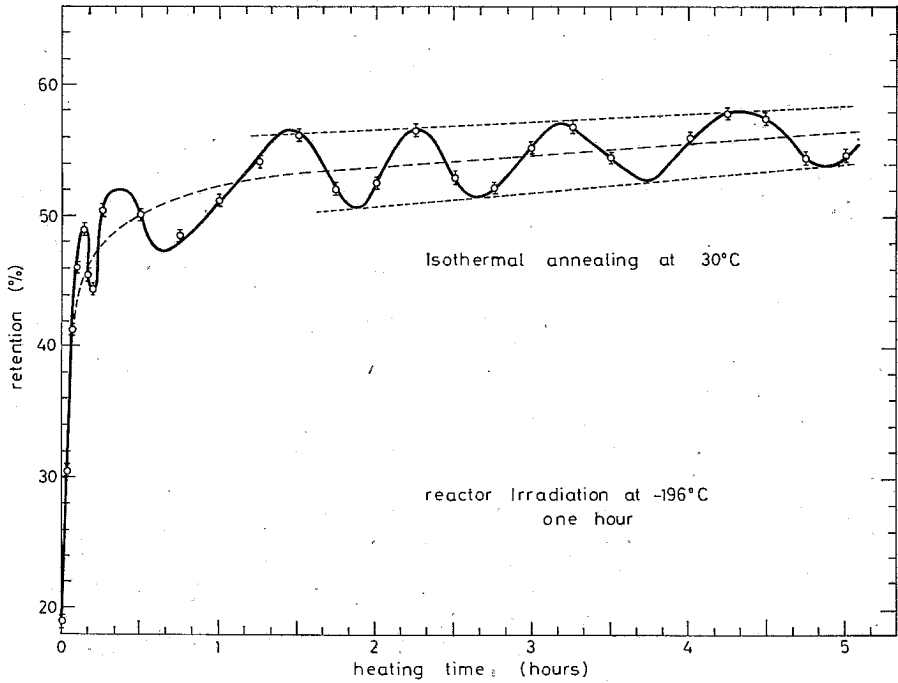


Fig. 5: Isothermal annealing curve at 30°C of reactor irradiated crystalline $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ at -196°C for one hour. Unshielded samples during irradiation.

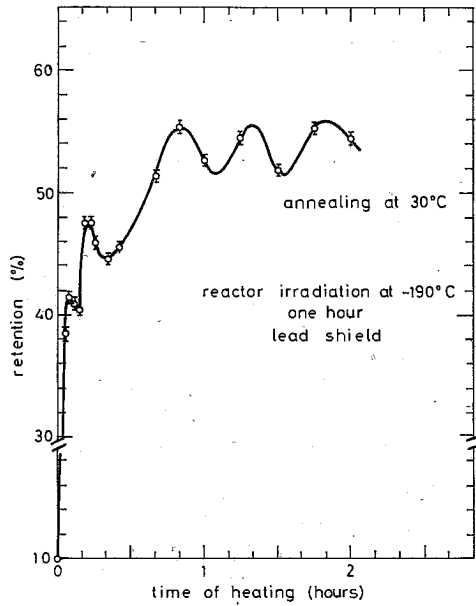


Fig. 6: Isothermal annealing curve at 30°C of reactor irradiated crystalline $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ at -196°C for one hour. Lead shielded samples during irradiation.

Acknowledgment

The authors wish to express their thanks to Mr. D. Kostaras for counting the samples.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Διά της παρούσης εργασίας συμπληρούται πλέον λεπτομερής μελέτη διά ραδιοχημικῶν μέσων τῆς κινητικῆς ἐπανασυνδέσεως εἰς ἰσόθερμον ἀνόπτησιν τῶν πυρηνικῶς ἀνακρουσθέντων ἀτόμων μετὰ τῶν μητρικῶν τῶν ριζῶν. Ἡ λεπτή ὑφή τοῦ πρώτου ἀνερχομένου μέρους τῆς καμπύλης ἀκολουθουμένης ὑπὸ φθεινούσης ταλαντουμένης μορφῆς καμπύλης παρέχει νέαν προσέγγισιν εἰς τὴν κατανόησιν τῆς ἐπανασυνδέσεως τῶν ἀτόμων καὶ συγκροτημάτων τούτων εἰς ὑποστᾶν βλάβην δι' ἀκτινοβολήσεως κρυσταλλικὸν πλέγμα.

References

1. P.N. Dimotakis and S.S. Kontis, *Radiochim Acta*, **2**, 85 (1963).
2. P.N. Dimotakis, Thesis, *Cambridge University*, 1964.
3. P.N. Dimotakis and A.G. Maddock, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1503 (1964).
4. P.N. Dimotakis and M.I. Stamouli, *ibid.* **26**, 2045 (1964).
5. C.P. Demetroulas and P.N. Dimotakis, *ibid.* **28**, 2756 (1966).
6. P.N. Dimotakis and M.I. Stamouli, *Z. Phys. Chem.* **55**, 197 (1967).
7. P.N. Dimotakis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 29 (1968).
8. P.N. Dimotakis, A.G. Maddock and B. Vassos, *Radiochim, Acta* **8**, 38 (1967).
9. P.N. Dimotakis and B.P. Papadopoulos, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1071 (1970).
10. T. Andersen, H.E. Lundager Madsen and K. Olesen, *Trans. Farad. Soc.* **62**, 2909 (1966).
11. T. Costea, I. Negoescu, P. Vasudev and R. Wiles, *Canad. J. Chem.* **44**, 885 (1966).
12. Leo Kronrad and Vladimir Kacena, *Radiochim. Acta*, **6**, 181 (1966).
13. F. Baumgärtner and R.P. Randle, *IV Inter. Conf. Hot. Atom. Chem. Kyoto* (1967).
14. M. Vlatkovic, S. Kaucic and Lj. Dumija, *Int. Symp. Chem. Effects Nucl. Tran. Cambridge* 1969.
15. L. Kronrad and V. Kacena, *ibid.*
16. E. Ianovici and N. Zaitseva, *J. Inorgan. Nucl. Chem.*, **31**, 2677 (1969).
17. P.N. Dimotakis, *Nature*, **224**, 1198 (1969).
18. J.B. Work, *Inorganic Syntheses*, Vol. 2, McGraw-Hill, New York 1946.

Polarographische Ergebnisse zur Kinetik der Acetalisierung von aromatischen Nitroaldehyden in Methanol

D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS und G. KOKKINIDIS
Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Thessaloniki
(Received 15-7-71)

Es wird über das polarographische Verhalten der isomeren Nitrobenzaldehyde und des Nitrozimtaldehyds in methanolischen Lösungen berichtet und eine Erklärung der während ihrer Elektroreduktion erhaltenen polarographischen Wellen gegeben. Wegen der Acetalisierung der Aldehyd-Gruppe bei Anwesenheit von HCl wurde beobachtet, daß eine zeitliche Verminderung der Höhe der Reduktionswelle der Aldehyd-Gruppe sowie eine Verschiebung der Reduktionswelle der Nitro-Gruppe der acetalisierten Nitroaldehyde zu negativeren Potentialwerten stattfindet. Auf Grund dieser zeitlichen Verminderung der Wellenhöhe wurde die Geschwindigkeitskonstante der Acetalbildungsreaktion der isomeren Nitrobenzaldehyde berechnet. Im Falle der o- und p-Nitrobenzaldehyde sowie des 2-Nitrozimtaldehyds wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) ebenfalls aus der zeitlichen Verminderung der Höhe der Welle ermittelt, die der Reduktion der Nitro-Gruppe des nicht acetalisierten Nitroaldehyds entspricht. Die Auswertung der polarographischen Ergebnisse nach der kinetischen Gleichung einer Reaktion erster Ordnung gab in allen Fällen für die RGK-Werte gute Konstanz.

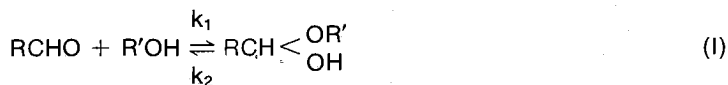
Der Zusatz von kleinen Wassermengen führt das reagierende System zu einem Gleichgewichtszustand zwischen dem Halbacetal und dem entsprechenden Acetal. In diesem Falle wurden die polarographischen Daten gemäß der kinetischen Gleichung der entgegengesetzten Reaktionen erster Ordnung ausgewertet.

Es wurde festgestellt, daß der Wert der RGK von der HCl-Konzentration während die Gleichgewichtslage vom Wassergehalt abhängt.

The polarographic behaviour of the isomer nitrobenzaldehydes and of nitrocinnamaldehyde in methanol solutions is reported, and an explanation is given for the observed polarographic waves during their electroreduction. Because of the acetal formation in the presence of HCl, it is observed that the height of the reduction wave of the aldehyde group is reduced with the increase of time and a shift takes place towards a more negative potential of the reduction wave of the nitro-group of nitroaldehydes that have already been changed to the corresponding acetal. On the basis of this decrease of wave height with the increase of time the values of velocity constants of the acetal formation reaction for the isomer nitrobenzaldehydes were calculated. In the case of o- and p-nitrobenzaldehydes and 2-nitrocinnamaldehyde, the reaction rate constant was also determined from the decrease of the height of the wave against increase of time that corresponds to the polarographic reduction of the nitrogroup of nitroaldehyde which has not yet been changed to its acetal form. The evaluation of the polarographic data according to the kinetic equation for a first order reaction, resulted in all cases in good constancy values.

The addition of small quantities of water leads the reacted system to an equilibrium state between the hemiacetal and the corresponding acetal. In this case the polarographic data have been evaluated according to the kinetic equation of opposing reactions of first order. It was confirmed that the rate constant of the reaction depends on the concentration of HCl, while the equilibrium depends only on the quantity of water in the system.

In neutralen wie auch in basischen oder sauren alkoholischen Lösungen von Aldehyden bildet sich im allgemeinen schnell das entsprechende Halbacetal,¹⁻⁴ und ein Gleichgewicht, wie folgt,



besteht.

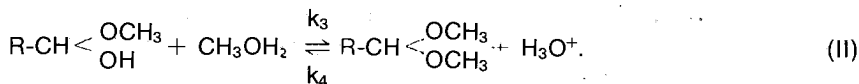
Die Halbacetalmenge im System hängt von der Natur des Alkohols sowie des Aldehyds ab. Bei aromatischen Aldehyden hängt die Gleichgewichtslage stark von der Natur der Substituenten ab. So haben Bell u.a.⁴ durch die spektrophotometrische Methode gezeigt, daß bei Benzaldehyd in Methanol das Halbacetal nur in einer kleinen Menge, während bei p-Brombenzaldehyd in Methanol das Halbacetal in beträchtlicher Menge in der Lösung vorhanden ist. Sie sind auch zur Schlußfolgerung gekommen, daß p-Nitrobenzaldehyd in Methanol hauptsächlich als Halbacetal existiert. Mauser und Heitzer⁵ haben ebenfalls durch die spektrophotometrische Methode gezeigt, daß bei o-Nitrobenzaldehyd in Methanol die Halbacetalmenge größer als die Menge des freien o-Nitrobenzaldehyds im System ist.

Die genannten Forscher nehmen an, daß die Bildungsreaktion des Halbacetals des o-Nitrobenzaldehyds in Methanol, selbst im Dunkeln, sehr schnell verläuft. Man sieht also, daß die Einführung eines elektronegativen Substituenten in das Benzaldehyd-Molekül eine Gleichgewichtsverlagerung zugunsten des Halbacetals zur Folge hat.

Das Halbacetal ist an der Quecksilbertropfelektrode bestimmt nicht reduzierbar,⁶ wie dies auch bei den entsprechenden Hydriten der Aldehyde der Fall ist.⁷ An der Elektrode ist demnach nur die freie Aldehydform reduzierbar. Aus diesem Grund wird das Gleichgewicht an der Elektrodenoberfläche während der polarographischen Reduktion zerstört, und freies Aldehyd bildet sich aus dem Halbacetal. Ist die Halbacetalmenge im System viel kleiner als die Aldehydmenge, so entspricht der entstehende Grenzstrom der Diffusion des Aldehyds. Man hat also praktisch nur Diffusionsstrom. Wenn aber die Menge des Halbacetals größer oder nur beträchtlicher als die des Aldehyds ist, dann entsteht auch kinetischer Strom. In diesem letzteren Falle wird der Grenzstrom wiederum von der Diffusion bestimmt, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit von Halbacetal zu Aldehyd beträchtlich größer als die Diffusionsgeschwindigkeit ist. Man hat in diesem Falle einen Übergang vom kinetischen zu einem Strom, welcher wiederum von der Diffusion bestimmt wird. Dies mag tatsächlich bei den Nitroaldehyden in Methanol der Fall sein, da die Geschwindigkeit der Halbacetalbildung und die der entgegengesetzten Richtung sehr groß sein soll, wie es aus dem polarographischen Verhalten dieser Verbindungen hervorgeht.⁶ Der Grenzstrom wird also im System unabhängig von der Halbacetalmenge und nur von der Diffusion bestimmt. Dieser Diffusionsgrenzstrom ist der Gesamtmenge von Aldehyd und Halbacetal in der Lösung proportional. Man kann also Aldehyde in neutralen methanolischen Lösungen polarographisch bestimmen. Zwischen Aldehydform und Halbacetalform wird kein polarographischer Unterschied beobachtet, was zu der Annahme der schnellen Umwandlung der einen Form zu der anderen führt.

Der Zusatz kleiner Mengen von Protonendonatoren, die, wie z.B. Benzoessäure, gering in Methanol dissoziieren, in eine methanolische Lösung von Benzaldehyd bewirkt eine Vorverlagerung der ersten Reduktionsstufe des Benzaldehyds um etwa 60 mV.⁶ Ähnliche Vorstufen wurden beim Protonendonatoreinzusatz in nicht wässrigen Lösungen während der polarographischen Reduktion von Nitro-,^{8,9} Nitroso-¹⁰ und Azo-Verbindungen¹¹ beobachtet.

Der Zusatz jedoch von Protonendonatoren, die leicht Methyloxonium-Ionen CH_3OH_2^+ durch Dissoziation in Methanol liefern, hat die Umwandlung des Aldehyds oder besser des Halbacetals zum Acetal zur Folge. Man hat also ein neues Gleichgewicht, das sich langsam einstellt:



Die Bildungsreaktion II von Acetal im Gegensatz zur Bildungsreaktion I von Halbacetal, die sehr schnell verläuft und sowohl durch Säuren wie auch durch Basen katalysiert wird, verläuft langsam und wird nur durch die H^+ -Ionen katalysiert.^{12,13} Trotz der Katalyse verläuft die Bildungsreaktion des Acetals aus Halbacetal viel langsamer als die Bildungsreaktion des Halbacetals. Meadows und Darwent¹² fanden, daß die katalytische Konstante $k_{\text{CH}_3\text{OH}_2}$ bei der Acetalbildung aus Halbacetal in methanolischen Lösungen von Aldehyd viel kleiner, um den Faktor $3 \cdot 10^4$, als bei der Bildung von Halbacetal aus Aldehyd ist.

Die Tatsache, daß das Acetal ebenfalls polarographisch inaktiv ist, hat ermöglicht, die Umwandlungskinetik von Halbacetal zu Acetal durch die polarographische Methode zu verfolgen.⁶

Bei der polarographischen Verfolgung der Acetalbildung der o- und p-Nitrobenzaldehyde in Methanol bei Anwesenheit von HCl haben wir beobachtet, daß eine Verschiebung des Reduktionspotentials der Nitro-Gruppe zu negativeren Werten wegen der Änderung der Aldehyd-Gruppe zur Acetal-Gruppe stattfindet.⁶ Während ihrer Untersuchung über die Halbacetalbildung von Nitrobenzaldehyden im Dunkeln in äthanolischen gepufferten Lösungen haben Laviron und Lucy¹⁴ eine ähnliche Verschiebung beobachtet, die sie auf die Änderung der Aldehyd-Gruppe zur Halbacetal-Gruppe zurückgeführt haben.

Wegen der oben genannten Verschiebung des Reduktionspotentials der Nitro-Gruppe spaltet sich die Welle, die der Reduktion der Nitro-Gruppe entspricht, in zwei Stufen. Die Höhe der ersten Stufe ist der Gesamtmenge der Aldehyd- und Halbacetalform und diejenige der zweiten Stufe der Acetalmenge proportional. Auf Grund der zeitlichen Änderung der Höhe dieser Stufen der Reduktionswelle der Nitro-Gruppe wurde die kinetische Umwandlung der Nitrobenzaldehyde und des 2-Nitrozimtaldehyds bei Anwesenheit von HCl in methanolischen Lösungen bei 25°C polarographisch untersucht.

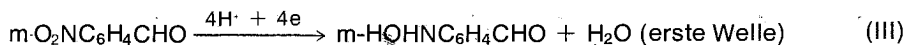
Experimentelles

Die polarographischen Kurven wurden während der Verfolgung der Kinetik mit dem Polarographen Polariter PO4 der Firma Radiometer aufgenommen. Die Potentialwerte wurden auf die wässrige gesättigte Kalomelektrode (G.K.E.) bezogen. Die verwendete polarographische Zelle wurde an einer anderen Stelle beschrieben.¹⁵ Die Messzelle nebst der Bezugselektrode und Lösungen wurden auf $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatiert. Die Anfangskonzentration des Depolarisators (Nitroaldehyd) in den jeweilig untersuchten Lösungen war stets 10^{-3} M. Diese Lösungen wurden jedesmal vor der Benutzung aus einer konzentrierten Lösung, die ebenfalls frisch war und durch Abwiegen hergestellt wurde, durch Verdünnung vorbereitet. Die Konzentration des als Grundelektrolyt verwendeten Lithiumchlorids war in der Endlösung 0,1 M. Die Entlüftung der untersuchten Lösungen erfolgte durch Durchleiten von reinem Stickstoff. Um Konzentrationsänderungen zu vermeiden, wurde er vorher durch zwei Waschflaschen geleitet, die mit der jeweils untersuchten Lösung aufgefüllt waren.

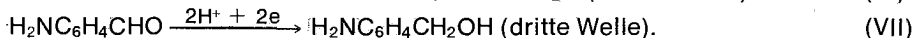
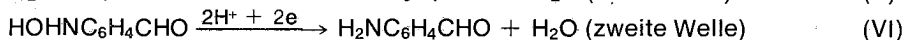
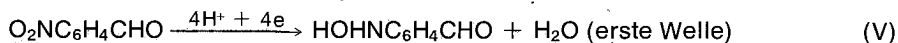
Die verwendeten Chemikalien waren: Methanol «absolut und acetonfrei puriss p.a.», Nitrobenzaldehyde «puriss p.a.», und 2-Nitrozimtaldehyd «purum» der Fa. Fluka. Das letztere wurde aus Wasser-Methanol-Gemisch umkristallisiert. Lithiumchlorid «R.P.» der Fa. Carlo Erba war vor der Benutzung auf 150°C im Vakuum 24 Stunden lang getrocknet. Eine Anfangslösung von Chlorwasserstoff im Methanol wurde hergestellt und ihre Konzentration durch Titrierung vor der Benutzung kontrolliert, wie an einer anderen Stelle beschrieben ist.⁵

Ergebnisse und Diskussion: Die polarographische Untersuchung der Nitrobenzaldehyde in methanolischen Lösungen bei Abwesenheit von Protonendonatoren hat gezeigt, daß m-Nitrobenzaldehyd zwei während o- und p-Nitrobenzaldehyde drei Reduktionswellen

aufweisen. Die erste Reduktionswelle entspricht in allen Fällen der Reduktion der Nitro- bis zur Hydroxylamin-Gruppe durch die Aufnahme von vier Elektronen. Das Halbstufenpotential dieser Welle ist -0,69 V bei o-, -0,80 V bei m- und -0,66 V bei p-Nitrobenzaldehyd. Bei m-Nitrobenzaldehyd entspricht die zweite Reduktionswelle der Reduktion der Aldehyd-Gruppe ($E_{1/2} = -1,58$ V), die durch die Aufnahme von 2 Elektronen direkt zu der entsprechenden alkoholischen Gruppe führt. Wegen der Bildung der Hydroxylamin-Gruppe wird keine zweistufige Reduktionswelle der Aldehyd-Gruppe beobachtet, wie es bei der polarographischen Reduktion des Benzaldehyds in Methanol der Fall ist,⁶ sondern nur eine zweielektronige Welle erhalten. Man hat somit für m-Nitrobenzaldehyd:



Bei o- und p-Nitrobenzaldehyden soll die zweite Reduktionswelle ($E_{1/2} \approx -1,53$ V bei o- und -1,57 V bei p-) der weiteren Reduktion des sich an der Elektrode bildenden Hydroxylaminbenzaldehyds zum Aminbenzaldehyd (Aufnahme von 2 Elektronen) entsprechen. Die dritte Welle ($E_{1/2} = -1,70$ V bei o- und -1,82 V bei p-) entspricht der Reduktion der Aldehyd-Gruppe der an der Elektrode gebildeten Aminbenzaldehyde durch die weitere Aufnahme von 2 Elektronen zu den entsprechenden Aminbenzylalkoholen. Diese Reduktionsreihenfolge steht zu den Auffassungen von Holleck und Marsen¹⁶ sowie von Day und Powers¹⁷ im Einklang, die gezeigt haben, daß in wässrigen Pufferlösungen die letzte Welle diejenige ist, die der Reduktion der Aldehyd-Gruppe der Nitrobenzaldehyde entspricht. Für o- und p-Nitrobenzaldehyde hat man demnach:



Die Bildung der Amin-Gruppe hat die Verlagerung des Reduktionspotentials der Aldehyd-Gruppe zu negativeren Werten, vor allem bei p-Nitrobenzaldehyd, zur Folge. Jedenfalls wird auch in diesem Falle keine Spaltung der Reduktionswelle der Aldehyd-Gruppe in zwei Stufen beobachtet.

Bei 2-Nitrozimtaldehyd entspricht ebenfalls die erste Reduktionswelle ($E_{1/2} = -0,70$ V), die eine 4-elektronige Welle ist, der Reduktion der Nitro-Gruppe zur Hydroxylamin-Gruppe. Bei negativeren Potentialwerten ($E_{1/2}$ um etwa -1,30 V) findet eine weitere Reduktion des sich an der Elektrode gebildeten 2-Hydroxylaminzimtaldehyds statt. Die gesamte Höhe dieser nicht gut ausgebildeten Reduktionswelle ist der Höhe der ersten 4-elektronigen Welle fast gleich. Man kann diese Welle auf die gleichzeitige Reduktion der Hydroxylamin- und der Aldehyd-Gruppe und eventuell auf die parallele Reduktion der Doppelbindung zurückführen, die wenigstens in wässrigen gepufferten Lösungen vor der Aldehyd-Gruppe reduziert wird.¹⁸ In Abb. 1 sind die erhaltenen polarographischen Kurven der untersuchten Nitroaldehyde dargestellt.

Der Zusatz von HCl in die methanolischen Lösungen der untersuchten Nitroaldehyde hat im Falle des m-Nitrobenzaldehyds eine zeitliche Verminderung der Höhe der zweiten Reduktionswelle und im Falle der übrigen Nitroaldehyde die gleichzeitige Verminderung der Höhe der zweiten und der dritten Welle zur Folge. Dies wird als Beispiel in Abb. 2 für das 2-Nitrozimtaldehyd gezeigt.

Dieses Verhalten ist auf die zeitliche Umwandlung des Halbacetals zu dem entsprechenden Acetal zurückzuführen. Infolgedessen zeigt die Hydroxylamin-Gruppe der acetalisierten Hydroxylaminaldehyde keine weitere Reduktion.

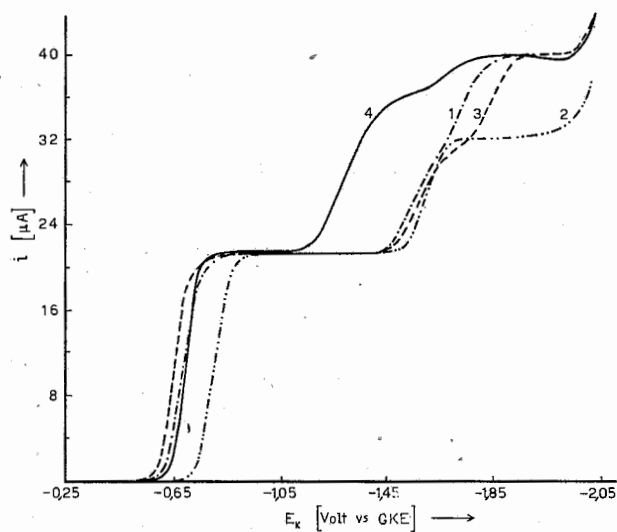


Abb. 1. Polarographische Kurven in Methanol:
1) o-, 2) m, 3) p-Nitrobenzaldehyd und 4) 2-Nitrozimtaldehyd.

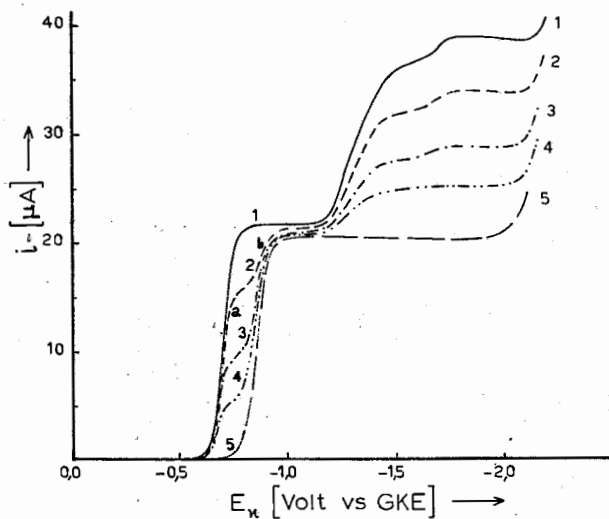


Abb. 2-Zeitliche Änderung der polarographischen Wellen des 2-Nitrozimtaldehyds bei Anwesenheit von HCl (10^{-4} M) in methanolischer Lösung: 1) 0 min. (ohne HCl), 2) 8 min., 3) 20 min., 4) 33 min., 5) 90 min.

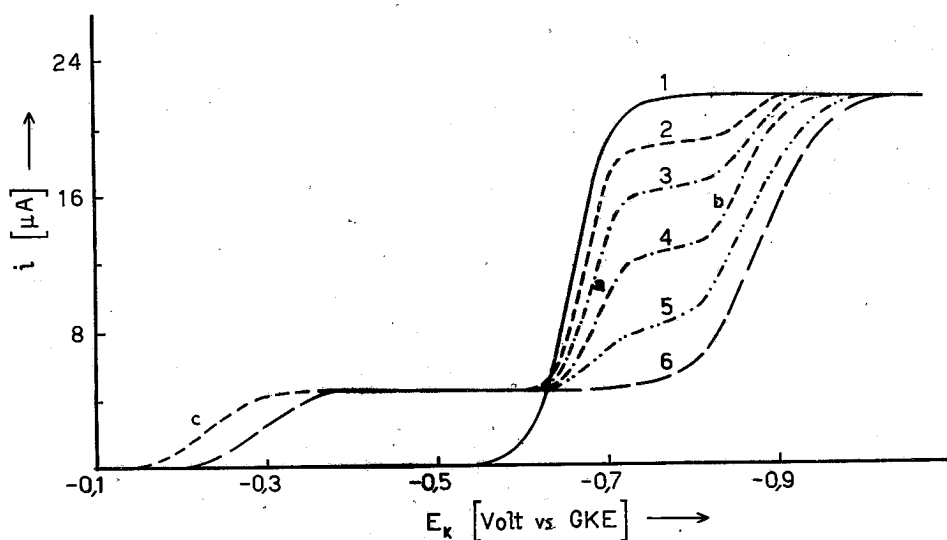


Abb. 3. Zeitliche Änderung der Nitro-Gruppenwelle von p-Nitrobenzaldehyd während seiner Acetalisierung in Gegenwart von $\text{HCl } 8 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$: 1) 0 min. (ohne Säure), 2) 14 min., 3) 28 min., 4) 50 min., 5) 85 min., 6) 300 min.

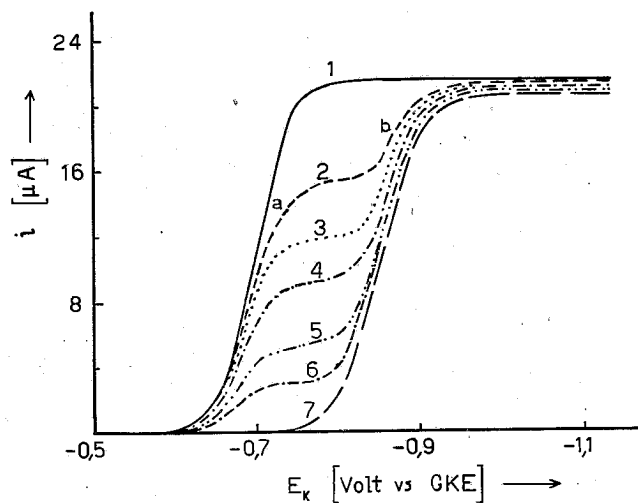


Abb. 4. Zeitliche Änderung der Nitro-Gruppenwelle von 2-Nitroacetaldehyd während seiner Acetalisierung in Gegenwart von $\text{HCl } 10^{-4} \text{ M.}$: 1) 0 min. (ohne Säure), 2) 8 min., 3) 14 min., 4) 20 min., 5) 33 min., 6) 45 min., 7) 90 min.

Der Zusatz von HCl hat noch die Erscheinung einer Vorstufe (c in Abb. 3) zur Folge, die bei positiveren Potentialwerten als das Reduktionspotential der Nitro-Gruppe liegt. Die Höhe dieser Vorstufe ist der Protonendonatorenkonzentration analog, und wenn die Konzentration des HCl kleiner als 10^{-4} M ist, wie es im Falle des 2-Nitrozimtaldehyds geschieht, erscheint auf das Polarogramm fast keine Vorstufe (Abb. 4). Die Erklärung derartiger Vorstufen, die die Nitroverbindungen in Gegenwart von Protonendonatoren in nicht wässrigen Lösungen aufweisen, wurde bereits gegeben.⁸⁻¹⁰

Bei o- und p-Nitrobenzaldehyden sowie beim 2-Nitrozimtaldehyd entsteht während der Acetalisierung zwischen der ersten und der zweiten Welle eine neue Welle, deren Höhe sich zeitlich zu Lasten der Höhe der ersten Reduktionswelle vergrößert. Dieses Verhalten wird in Fällen des p-Nitrobenzaldehyds und des 2-Nitrozimtaldehyds in Abbildungen 3 und 4 entsprechend gezeigt.

Diese neuauftretenden Wellen (b), die um etwa 0,15-0,20 Volt negativer als die Reduktionswelle der Nitro-Gruppe der Aldehydform liegen, entsprechen der Reduktion der Nitro-Gruppe bis zur Hydroxylamin-Gruppe der acetalisierten Nitroaldehyde. Die Höhe dieser Welle nach einem Zeitablauf t ist der Maßstab der während dieses Zeitablaufs acetalisierten Nitroaldehydmenge und ist der Differenz der Höhe des Grenzstromes i_0 der ersten Welle zur Zeit Null und der Höhe des Grenzstromes i_t derselben Welle zur Zeit t gleich.

Nimmt man die Reaktion der Acetalbildung in reinem Methanol als pseudomolekular an und wertet die polarographischen Daten nach der kinetischen Gleichung einer Reaktion erster Ordnung aus,

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{i_0}{i_t}, \quad (1)$$

worin k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK), t = Zeit, i_0 , i_t = Höhe der Reduktionswelle der Nitro-Gruppe der nicht acetalisierten Aldehydform zur Zeit Null bzw. zur Zeit t bedeuten, so erhält man für die RGK Werte guter Konstanz, wie es aus der Tabelle I hervorgeht.

TABELLE I

Grenzstromwerte i_t und RGK-Werte k bei 25°C.

o-Nitrobenzaldehyd* HCl = 10^{-3} M			p-Nitrobenzaldehyd* HCl = $8 \cdot 10^{-4}$ M			2-Nitrozimtaldehyd* HCl = 10^{-4} M		
Zeit t [min]	i_t [μ A]	$k \cdot 10^3$ [min^{-1}]	Zeit t [min]	i_t [μ A]	$k \cdot 10^3$ [min^{-1}]	Zeit t [min]	i_t [μ A]	$k \cdot 10^2$ [min^{-1}]
0,0	20,8		0,0	21,6		0,0	22,2	
40	18,0	3,6	9	19,6	10,8	8	15,5	4,5
65	16,8	3,3	14	18,6	10,7	14	12,0	4,4
80	15,8	3,4	28	16,1	10,5	20	9,2	4,4
116	14,4	3,2	50	12,6	10,7	33	5,3	4,3
138	13,6	3,1	70	10,2	10,7	45	3,1	4,4
220	10,6	3,1	85	8,7	10,7	58	1,7	4,4
Mittelwert		3,3			10,7			4,4

* Anfangskonzentration des Depolarisators 10^{-3} M.

Die durch diese Art ermittelten RGK-Werte für o- und p-Nitrobenzaldehyde stimmen sehr gut mit den gefundenen Werten überein, die aus der zeitlichen Verminderung der Wellenhöhe der Reduktion der Aldehyd-Gruppe errechnet worden sind ($3,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ für o- und $10,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ für p-Nitrobenzaldehyd).

Im Falle der Acetalisierung des p-Nitrobenzaldehyds in Gegenwart von HCl-Konzentration 10^{-3} M wurde durch das gleiche Verfahren der Wert $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ gefunden, der identisch mit dem früher gefundenen Wert ist.⁶

m-Nitrobenzaldehyd zeigt praktisch keine Verschiebung des Reduktionspotentials der Nitro-Gruppe wegen der Acetalisierung der Aldehyd-Gruppe. Infolgedessen ist es durch dieses Verfahren unmöglich, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante seiner Acetalisierung zu errechnen. In diesem Falle ist der Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der zeitlichen Erniedrigung der Wellenhöhe der Reduktion der Aldehyd-Gruppe in Gegenwart von 10^{-3} M HCl bei 25°C $22,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ gefunden worden.⁶

Aus diesen kinetischen Ergebnissen geht auch hervor, daß die Bildung des Acetals bei o-Nitrobenzaldehyd beträchtlich langsamer als die der zwei anderen Nitrobenzaldehyde ist. Dies soll auf das intensivere stereochemische Effekt zurückgeführt werden. Bei 2-Nitrozimtaldehyd ist die Bildung des Acetals trotz der kleineren HCl-Konzentration viel schneller als die der Nitrobenzaldehyde, was dem konjugierten Effekt zugeschrieben werden kann.

Gemäß der Acetalbildungsreaktion II sollte angenommen werden, daß die Kinetik dieser Reaktion, wegen der hydrolytischen Wirkung des sich bildenden Wassers, die Gleichung der entgegengesetzten Reaktionen erster Ordnung verfolgen würde. Da es aber nicht geschieht, könnte dieses Verhalten auf die Hydratisierung der Ionen des Grundelektrolyten zurückgeführt werden. Werden jedoch kleine Wassermengen dem System zugesetzt, so ist ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Halbacetal und dem entsprechenden Acetal infolge der hydrolytischen Wirkung des Wassers zu erwarten. In diesem Falle sollte die Umwandlung des Halbacetals zum Acetal der Gleichung der entgegengesetzten Reaktionen erster Ordnung folgen, die in ihrer polarographischen Form lautet:

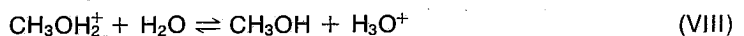
$$k = \frac{i_o - i_G}{i_o t} 2,303 \log \frac{i_o - i_G}{i_t - i_G} \quad (2)$$

wobei $k = \text{RGK}$, $t = \text{Zeit}$, i_o , $i_t = \text{Höhe der Reduktionswelle der Nitro-Gruppe der nicht acetalisierten Aldehydform zur Zeit Null bzw. zur Zeit } t$, $i_G = \text{Höhe derselben Welle im Gleichgewicht}$ bedeuten.

Aus der Linearität der Darstellung von $\log(i_t - i_G)$ gegen t geht hervor, daß die Acetalbildungsreaktion II bei Anwesenheit von kleinen Wassermengen tatsächlich die kinetische Gleichung (2) verfolgt, wie es als Beispiel im Falle des 2-Nitrozimtaldehyds im Methanol-Wasser-Gemisch mit einem Wassergehalt 2% (v/v) in Abb. 5 gezeigt wird.

Aus der Neigung derartiger Kurven werden die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) erhalten.

Der Zusatz von kleinen Wassermengen hat noch in allen Fällen eine Verminderung der Geschwindigkeit der Acetalbildung zur Folge. Diese Tatsache wird auf die Verminderung der Konzentration der katalytisch wirkenden Ionen CH_3OH_2^+ wegen des Gleichgewichts



zurückgeführt. Der Einfluß des Wassers auf die zeitliche Änderung des Diffusionsgrenzstromes der Nitro-Gruppe der nicht acetalisierten Aldehydform wird als Beispiel im Falle des 2-Nitrozimtaldehyds in Abb. 6 angegeben.

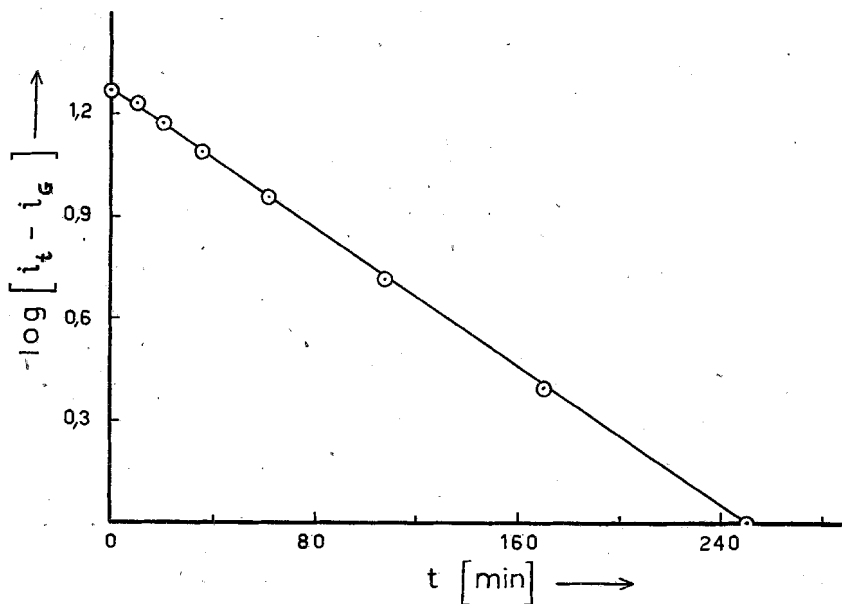


Abb. 5. Darstellung von $\log (i_t - i_G)$ gegen der Zeit während der Acetalisierung des 2-Nitrozimtaldehyds in Wassermethanolischer Lösung. Wassergehalt 2% (v/v). HCl-Konzentration 10^{-4} M.

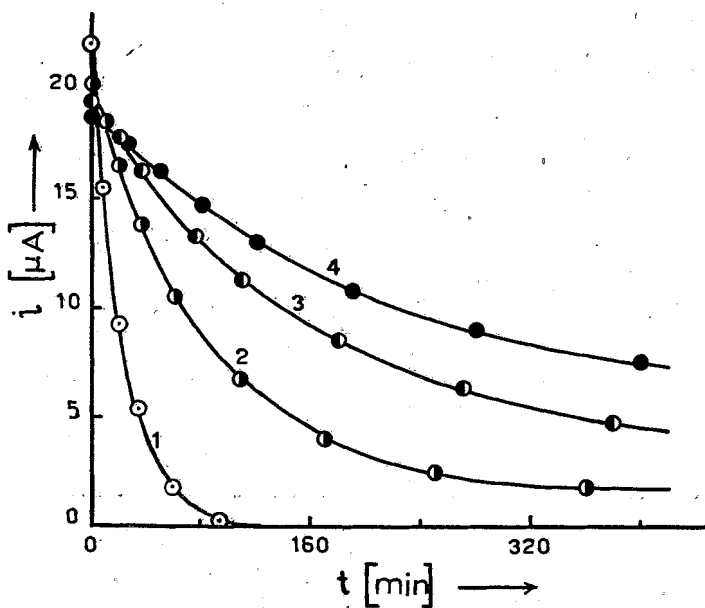


Abb. 6. Zeitabhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes der Nitro-Gruppe des nicht acetalisierten 2-Nitrozimtaldehyds (Anfangskonzentration 10^{-3} M) in Methanol-Wasser-Gemischen in Gegenwart von 10^{-4} M HCl: 1) ohne Wasser, 2) 2%, 3) 4%, 4) 6% v/v H_2O .

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß der Zusatz von Wasser tatsächlich die Geschwindigkeit der Umwandlung des Halbacetals zum Acetal vermindert.

In der Tabelle II werden die erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstante der Acetalbildungsreaktion des 2-Nitrozimaldehyds in Methanol-Wasser-Gemischen angegeben. Die Anfangskonzentration des Aldehyds war immer 10^{-3} M und die HCl-Konzentration 10^{-4} M.

TABELLE II

k-Werte der Acetalbildungsreaktion des 2-Nitrozimaldehyds in Methanol-Wasser-Gemischen bei 25°C

Wassergehalt % v/v	$k \cdot 10^3$ min^{-1}
0	44
2	10,6
4	5,0
6	3,1

Wird der Wassergehalt konstant gehalten und nur die HCl-Konzentration geändert, so ändert sich nur die Geschwindigkeit der Acetalbildungsreaktion, während die Gleichgewichtslage unverändert bleibt. Dies wird in Abb. 7 im Falle des 2-Nitrozimaldehyds gezeigt, worin die zeitliche Veränderung des Diffusionsgrenzstromes angegeben wird, der der Reduktion der Nitro-Gruppe der nicht acetalisierten Aldehydform entspricht.

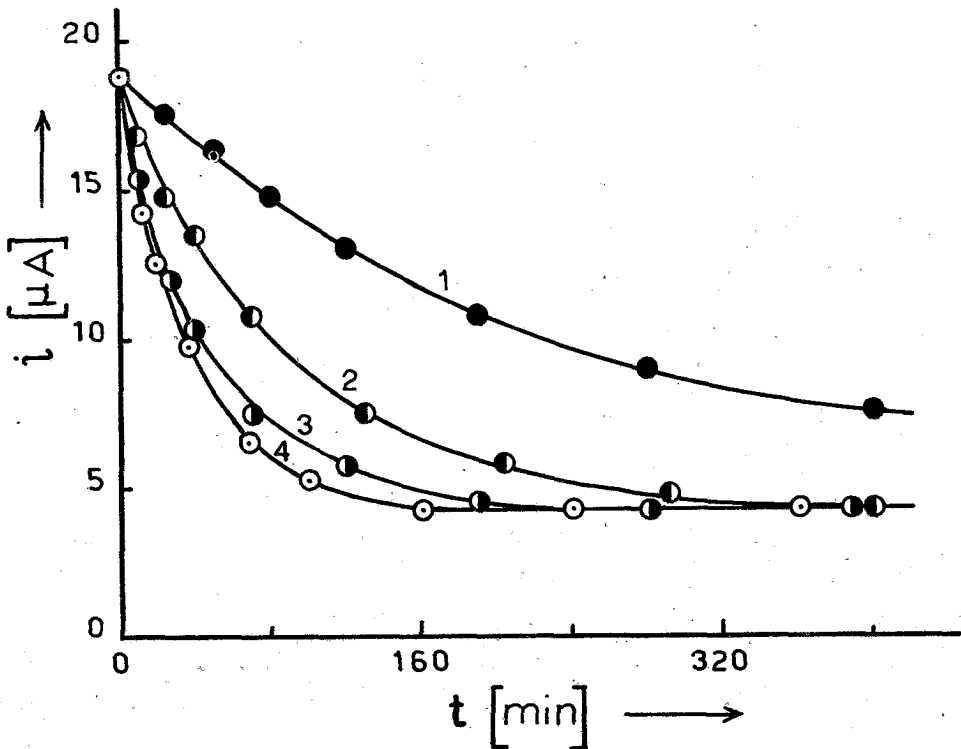


Abb. 7. Zeitliche Änderung des Diffusionsgrenzstromes der NO_2 -Gruppe des nicht acetalisierten 2-Nitrozimaldehyds im Methanol-Wasser-Gemisch (6% v/v in Wasser). HCl-Konzentration 1) 10^{-4} M, 2) $2 \cdot 10^{-4}$ M, 3) $3 \cdot 10^{-4}$ M, 4) $4 \cdot 10^{-4}$ M.

Aus der Abb. 7 geht tatsächlich hervor, daß die Änderung der HCl-Konzentration nur die Geschwindigkeit der Verminderung des Diffusionsstromes, d.h. die Geschwindigkeit der Acetalbildungsreaktion, beeinflußt, während die Höhe des Gleichgewichtsstromes, d.h. die Gleichgewichtslage, von der HCl-Konzentration unabhängig ist. Im Falle der Acetalisierung des 2-Nitrozimtaldehyds bei Anwesenheit von HCl verschiedener Konzentrationen im Methanol-Wasser-Gemisch mit einem Wassergehalt 6% v/v wurden für die RGK, k, folgende Werte gefunden:

HCl-Konzentration	$k \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$
10^{-4} M	3,1
$2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	8,8
$3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	14,6
$4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	18,0

Der Wert der RGK vergrößert sich regelmäßig mit steigender HCl-Konzentration, wie es bei der Acetalbildung des Benzaldehyds in Methanol beobachtet worden ist.⁶

Der Einfluß des Wassers auf die Geschwindigkeit der Acetalbildungsreaktion und auf ihre Gleichgewichtslage kann als ein weiteres Zeichen dafür angenommen werden, daß der langsame Schritt derjenige ist, der der Bildung des Acetals aus Halbacetal entspricht.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Είς την παρούσαν έργασίαν μελετάται ή πολυρογραφική συμπεριφορά τών Ισομερών νιτροβενζαλδευδών και τής νιτροκινναμωμικής άλδευδης έντός μεθανολικών διαλυμάτων και δίδεται ή εξήγησις τών λαμβανόμενων πολυρογραφικών κυμάτων κατά την ήλεκτροαναγωγή αυτών. Παρατηρήθη ότι είς την περίπτωση τής μ-νιτροβενζαλδευδης ή νιτρομάς ανάγεται, μέχρι ύδροξυλαμινικής, ένώ είς την περίπτωση τών έτέρων νιτροαλδευδών αύτη ανάγεται είς δύο βαθμίδας μέχρι τής αντίστοιχου άμινικής. Η άναγωγή τής νιτρομάδος άκολουθείται υπό τής πολυρογραφικής άναγωγής τής άλδευδικής όμάδος ένδεχομένως δε και υπό παραλλήλου ή μερικής πολυρογραφικής άναγωγής του διπλου δεσμου είς την περίπτωση τής 2-νιτροκινναμωμικής άλδευδης. Αι πολυρογραφικαι καμπύλαι άναγωγής αυτών παρέχονται είς τó σχήμα 1. Με την προσθήκην ΗCl είς τά μεθανολικά διαλύματα τών άνωτέρω νιτροαλδευδών παρατηρείται χρονική έλάττωσις του ύψους του κύματος, του αντίστοιχούντος είς την άναγωγή τής άλδευδικής όμάδος καθώς και παράλληλος έλάττωσις του ύψους του κύματος του αντίστοιχούντος είς την άναγωγή τής ύδροξυλαμινομάδος. Τοúτο αποδίδεται είς την χρονικήν μετατροπήν τής άλδευδης είς την αντίστοιχον άκετάλην με ένδιάμεσον στάδιον τόν σχηματισμόν τής ήμιακετάλης. Η μετατροπή όμως τής άλδευδης είς ήμιακετάλην και αντίστροφήως τελείται διά ταχυτάτης αντίδράσεως και ως έκ τούτου ή κινητική τής όλης δράσεως καθορίζεται από την ταχύτητα μετατροπής τής ήμιακετάλης είς άκετάλην.

Βάσει τής χρονικής αύτης έλαττώσεως του ύψους του κύματος άναγωγής τής άλδευδικής όμάδος διεπιστώθη ότι ή αντίδρασις μετατροπής τής ήμιακετάλης είς άκετάλην είναι ψευδομονομοριακή πρώτης τάξεως και ύπελογίσθησαν αι τιμαι τής σταθεράς ταχύτητος τής αντίδράσεως αύτης.

Συνεπεία τής άκεταλοποιήσεως τής άλδευδικής όμάδος ή σχηματιζόμενη κατά την πρώτην βαθμίδα άναγωγής τής νιτρομάδος ύδροξυλαμινική όμάς δέν ύφίσταται περαιτέρω περαιτέρω πολυρογραφικήν άναγωγήν είς όλας τας μελετηθείσας περιπτώσεις. Όταν ή συγκέντρωσις του ΗCl είναι τής αύτης τάξεως με την συγκέντρωσιν του άποπολωτου έμφανίζονται χαρακτηριστικαι προβαθμίδες άναγωγής τής νιτρομάδος (βαθμίδς C σχ. 3), ως τούτο προηγουμένως παρατηρήθη και κατά την πολυρογραφικήν άναγωγήν νιτρο-, νιτροωδο- και άζω-ενώσεων έντός μη ύδατικών διαλυμάτων παρουσία διαφόρων όξέων.

Η άκεταλοποιήσις τής άλδευδικής όμάδος συνεπάγεται άκόμη την μετατόπισιν προς άρνητικώτερας τιμάς δυναμικού του κύματος άναγωγής τής νιτρομάδος τής άκεταλοποιηθείσης νιτροαλδευδης, έκτός τής περιπτώσεως τής μ-νιτροβενζαλδευδης. Λόγω τής χρονικής μετατροπής τής ήμιακετάλης είς άκετάλην τó κύμα άναγωγής τής νιτρομάδος έμφανίζεται κατά την διάρκειαν τής άκεταλοποιήσεως ως διπλου κύμα. Τó ύψος τής δευτέρας βαθμίδος του διπλου αυτού κύματος αύξάνεται χρονικώς είς βάρος του ύψους τής πρώτης βαθμίδος.

Επί τή βάσει τής χρονικής αύτης μεταβολής του σχετικού ύψους τών δύο βαθμίδων ύπελογίσθησαν και πάλιν αι τιμαι τής σταθεράς ταχύτητος τής αντίδράσεως άκεταλοποιήσεως. Αι τιμαι αύται εύρέθησαν είς λίαν ίκανοποιητικήν συμφωνίαν με τας επί τή βάσει τής έλαττώσεως του ύψους του άλδευδικου κύματος ύπολογισθείσας.

Διὰ προσθήκης μικρῶν ποσοτήτων ὕδατος παρατηρήθη ὅτι ἡ ταχύτης ἀκεταλοποιήσεως ἐλαττοῦται, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἀποδίδεται εἰς τὴν ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως τῶν καταλυτικῶς δρῶντων μεθυλοξωνίων, CH_3OH_2^+ , λόγῳ τῆς ἰσορροπίας (VIII). Ἡ προσθήκη τοῦ ὕδατος συνεπάγεται τὴν ἀποκατάστασιν ἰσορροπίας μεταξὺ ἡμιακετάλης καὶ ἀκετάλης λόγῳ τῆς ὑδρολυτικῆς δράσεως αὐτοῦ (ἀντίδρασις II). Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εὐρέθη ὅτι ἡ κινητικὴ τῆς ἀντιδράσεως ἀκολουθεῖ πλήρως τὴν κινητικὴν ἐξίσωσιν τῶν ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων πρώτης τάξεως (ἐξ. 2, σχ. 5). Τέλος εἰς ὅλας τὰ περιπτώσεις τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως ὕδατος παρατηρεῖται μὲ τὴν αὔξησιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ HCl μεταβολὴ μόνον εἰς τὴν ταχύτητα τῆς ἀκεταλοποιήσεως, ἐνῶ ἡ θέσις τῆς τελικῆς ἰσορροπίας τοῦ συστήματος παραμένει ἡ αὐτὴ (σχ. 7). Ἡ θέσις τῆς τελικῆς αὐτῆς ἰσορροπίας τοῦ συστήματος ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς περιεκτικότητος αὐτοῦ εἰς ὕδωρ.

Literatur

1. A.M. Buswell, E.C. Dunlop, W.H. Rodebush, J.B. Swartz: *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 325 (1940).
2. I.L. Gauditz: *Z. physik. Chem.*, **B48**, 228 (1941).
3. A. Ashdown, T.A. Kletz: *J. Chem. Soc.*, 1454 (1948).
4. J.M. Bell, D.G. Kubler, P. Sartwell, R.G. Zepp: *J. Org. Chem.*, **30**, 4284 (1965).
5. H. Mauser, H. Heitzer: *Z. Naturforsch.*, **21b**, 109 (1966).
6. D. Jannakoudakis, G. Kokkinidis, G. Stalidis: *Annalen (Epetiris) der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Thessaloniki*, **11**, 523 (1971).
7. J. Heyrovsky, J. Kuta: «*Grundlagen der Polarographie*», Akademie Verlag, Berlin, S. 310 (1965).
8. D. Jannakoudakis, A. Wildenau: *Z. Naturforsch.*, **22b**, 118 (1967); **22b**, 603 (1967).
9. D. Jannakoudakis, G. Stalidis, G. Kokkinidis: *Annalen (Epetiris) der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Thessaloniki*, **11**, 477 (1971).
10. D. Jannakoudakis, G. Stalidis: *Chim. Chron.*, **32A**, 79 (1967).
11. L. Holleck, D. Jannakoudakis, A. Wildenau: *Electrochim. Acta*, **12**, 1523 (1967).
12. G.W. Meadows, B. de B. Darwent: *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1015 (1952).
13. J. Roberts, M. Caserio: «*Basic principles of Organic Chemistry*», W.A Benjamin Inc., New York, Amsterdam, S. 443 (1964).
14. E. Laviron, J.-C. Lucy: *Bull. Soc. Chim. France*, 2202 (1966).
15. D. Jannakoudakis, I. Moumtzis, P. Karabinas: *Chim. Chron.*, **33A**, 128 (1968).
16. L. Holleck, H. Marsen: *Z. Elektrochem.* **57**, 944 (1953).
17. R.A. Day Jr., R.M. Powers: *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3085 (1954).
18. D. Barnes, P. Zuman: *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1668 (1969).

Spektrophotometrische Ermittlung der Dissoziationskonstante der protonisierten Form von p-Amino- und p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure in Wasser-Methanol-Lösungen

D. JANNAKOUDAKIS, E. THEODORIDOU und A. PELEKOURTSA
 Physikalisch-Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki

(Received 15-7-71)

Die Dissoziationskonstanten der protonisierten Formen der p-Amino-azobenzolsulfonsäure (I) und der p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure (II) in Wasser-Methanol-Lösungen verschiedener Dielektrizitätskonstante werden spektrophotometrisch ermittelt. Das pK der Verbindung (I) entspricht der Dissoziation der gesamten protonisierten Form, da bei der Protonisierung dieser Verbindung ein Gemisch von zwei in Gleichgewicht stehenden tautomeren Formen, d.h. der Azonium- und der Ammoniumform, entsteht. Dagegen entspricht das pK der Verbindung (II) ausschließlich der Dissoziation der Azoniumform. Die Abhängigkeit des $\Delta(\text{pK})$ von $\Delta(1/\epsilon)$ wird für beide Verbindungen angegeben. Die r_{AH^+} Werte, die dem Ladungsverteilungsradius an den Kationen entsprechen, werden aus den Funktionen $\Delta(\text{pK}_{\text{total}}) - \Delta(1/\epsilon)$ berechnet und haben 0,52 Å für die Verbindung (I) und 0,43 Å für die Verbindung (II) ergeben.

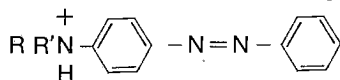
The dissociation constants of the protonated forms of the p-aminoazobenzene-sulfonic acid (I) and the p-phenylamino-azobenzene-sulfonic acid (II) in aqueous methanol solutions of various dielectric constant, are determined spectrophotometrically. The pK of the compound (I) is due to the total protonated form, since the addition of the proton to this compound results in an equilibrium mixture of two tautomeric forms: the azonium- and the ammonium-form. The pK of the compound (II) is due exclusively to the azonium-form. The dependence of $\Delta(\text{pK})$ on $\Delta(1/\epsilon)$ is given for both compounds. The values of r_{AH^+} , which correspond to the radii of the electrical charge distribution in the cations, were estimated from the functions $\Delta(\text{pK}_{\text{total}}) - \Delta(1/\epsilon)$ and were found to be 0,52 Å for the compound (I) and 0,43 Å for the compound (II), respectively.

Dem Studium der Protonisierung des p-Amino-azobenzols und dessen Derivate wurde erhebliche Aufmerksamkeit wegen der Beziehung gewidmet, die vielleicht zwischen der Elektronendichte der Azogruppe und der krebserzeugenden Wirkung der Azobenzolderivate existiert.^{10,11,12}

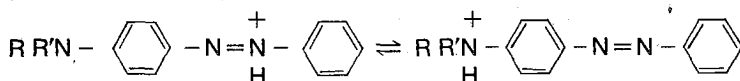
Früher wurde angenommen,¹⁻⁵ daß die Protonisierung an das β -Stickstoffatom der Azogruppe unter der Bildung der aus Resonanzgründen stabilen Azoniumform erfolgt:



Forscher⁶⁻⁸ nahmen später an, daß die Protonisierung durchaus an das Stickstoffatom der Aminogruppe erfolgt, wobei die Ammoniumform gebildet wird:



Die meisten Forscher⁹⁻²⁰ haben aber festgestellt, daß in sauren Lösungen beide tautomeren Formen existieren:



Es soll also ein Gleichgewicht zwischen der Azonium- und der Ammoniumform bestehen. Dieses Gleichgewicht soll von der Art der Substituenten und von dem Lösungsmittel beeinflusst werden.

Für eine eingehende Untersuchung der Protonisierung der Azoverbindungen haben wir Wasser-Methanol Lösungen verschiedener Dielektrizitätskonstante verwendet, um auch Schlüsse über den Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Protonisierung zu ziehen. Dazu wurden die p-Amino- und p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäuren gewählt, welche in Wasser und in Wasser-Methanol Lösungen mit kleinem Gehalt an Methanol eine gute Löslichkeit aufweisen.

Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Ionisation einer einfachen Säure:



wird durch folgende Gleichung gegeben, welche aus der Theorie von Born errechnet wurde:²¹⁻²⁴

$$\Delta(\text{pK}) = \frac{Ne^2}{2 \cdot 2,303RT} \left[\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{1}{r_{A^-}} \right] \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \quad (2)$$

Im Falle der Dissoziation einer kationischen Säure:



nimmt obige Gleichung folgende Form an:

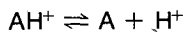
$$\Delta(\text{pK}) = \frac{Ne^2}{2 \cdot 2,303RT} \left[\frac{1}{r_{H^+}} - \frac{1}{r_{AH^+}} \right] \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \quad (4)$$

Aus dieser Beziehung wird ersichtlich, daß $\Delta(\text{pK})$ eine lineare Funktion von $\Delta(1/\epsilon)$ unter der Annahme ist, daß die Ladungsverteilungsradien der Ionen in den Wasser-Methanol Lösungen unverändert bleiben.

In einigen gemischten wässrigen Systemen mit großem Gehalt an organischem Lösungsmittel werden beträchtliche Abweichungen von der linearen Abhängigkeit beobachtet, welche zum Teil auf die Veränderung der Größe des Ladungsverteilungsradius an den Ionen, zum Teil auf die sprunghafte Veränderung der Basizität des Lösungssystems bei Steigerung des Gehaltes an organischem Lösungsmittel zurückzuführen sind.²⁴

In manchen Fällen werden bessere Resultate erhalten, wenn die Abhängigkeit des pK_{total} von dem reziproken Wert der Dielektrizitätskonstante untersucht wird.²⁵

Die Dissoziation einer kationischen Säure soll also nicht unter der einfachen Form:



mit Dissoziationskonstante:

$$K = \frac{[H^+][A]}{[AH^+]} \quad (5)$$

betrachtet werden. Stattdessen soll die totale protolytische Reaktion:



mit Gleichgewichtskonstante:

$$K_{\text{total}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}]}{[\text{AH}^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad (7)$$

berücksichtigt werden.

Aus Gleichung (7) ergibt sich:

$$pK_{\text{total}} = pK + \log[\text{H}_2\text{O}] \quad (8)$$

Für die Errechnung des pK der verwendeten Azoverbindungen können wir die spektrophotometrische Methode anwenden. Dazu nimmt man folgende Gleichung:

$$pK = \text{pH} - \log \frac{D - D^{\circ}\text{AH}^+}{D^{\circ}\text{A} - D} \quad (9)$$

wobei:

D_{λ} die Extinktion einer alkalischen Lösung (0,1 N NaOH) der untersuchten Azoverbindung an ihrem Absorptionsmaximum,

D_{AH^+} die Extinktion der protonisierten Form der Azoverbindung in einer sauren Lösung bei der Wellenlänge, die dem Absorptionsmaximum der alkalischen Lösung entspricht, und

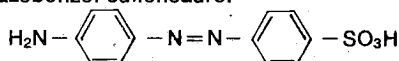
D die Extinktion einer Lösung der Azoverbindung mit bestimmtem pH bei der gleichen Wellenlänge darstellen.

Experimentelles

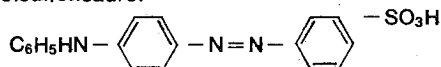
Die Absorptionsspektren der Lösungen wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer Modell DB registriert, die Extinktion an einer bestimmten Wellenlänge mit dem Beckman-Spektrophotometer Modell DU gemessen, das mit einem Haake-Ultra-Thermostat versehen war.

Die Pufferlösungen sind nach Walpole²⁶ hergestellt. Für die Messung der pH-Werte der jeweiligen Lösungen wurde ein Beckman «Research pH-meter» verwendet.

Das Methanol «puriss p.a. absolut und acetonfrei» wurde von der Fa Fluka AG bezogen. Die verwendeten Säuren p-Amino-azobenzolsulfonsäure:



und p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure:



sind von der Firma «Ferak» geliefert worden.

Die Wasser-Methanol Gemische sind in Volumenprozenten (% v/v) angegeben.

Die Experimente sind durchweg bei 25°C ausgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Zuerst wurde die Dissoziationsreaktion der protonisierten Form von p-Amino-azobenzolsulfonsäure untersucht.

Das Absorptionsmaximum einer alkalischen Lösung (0,1 N NaOH) der p-Amino-azobenzolsulfonsäure liegt bei 388 m μ . An dieser Wellenlänge wurden die Extinktionen von wässrigen und Wasser-Methanol Lösungen (10-60% v/v an Methanol) mit verschiedenem pH gemessen.

Aus den Absorptionsspektren ersehen wir, daß die untersuchte Azoverbindung in einer sauren Lösung (0,3 N HCl), fast durchweg als die monoprotonisierte Form existiert. Die Extinktion einer wässrigen sauren (0,3 N HCl) Lösung der p-Amino-azobenzolsulfonsäure von Konzentration 2,5·10⁻⁵ M an 388 m μ ist 0,017 gefunden, während die Extinktion einer alkalischen Lösung (0,1 N NaOH) an derselben Wellenlänge 0,468 ist.

In Tabelle I werden als Beispiel die Werte der Extinktionen und die auf Grund der Gleichung (9) berechneten pK-Werte in wässrigen gepufferten Lösungen der p-Amino-azobenzolsulfonsäure von Konzentration $2,5 \cdot 10^{-5}$ M angegeben.

TABELLE I

Werte der Extinktionen an 388 m μ und pK-Werte in wässrigen gepufferten Lösungen der p-Amino-azobenzolsulfonsäure von Konzentration $2,5 \cdot 10^{-5}$ M

pH	D	pK
3,429	0,382	2,80
3,251	0,347	2,82
2,991	0,294	2,79
2,840	0,252	2,80
2,587	0,186	2,81
2,343	0,130	2,82
2,053	0,083	2,82

Aus den Daten der Tabelle I ergibt sich als Mittelwert:

$$pK = 2,81$$

Die befriedigende Konstanz sowie auch die Größe der gefundenen pK-Werte sind ein weiterer Beweis dafür, daß die p-Amino-azobenzolsulfonsäure in 0,3 N HCl praktisch durchaus als die monoprotionierte Form existiert.

Mit derselben Methode und Technik werden ebenfalls die pK-Werte in den Wasser-Methanol Lösungen ermittelt.

In Tabelle II werden die errechneten pK-Mittelwerte, die Werte der Dielektrizitätskonstante (ϵ) sowie die Werte von $\Delta(1/\epsilon)$ und $\Delta(pK)$ für die wässrigen und die Wasser-Methanol Lösungen angegeben.

TABELLE II

pK-Werte der p-Amino-azobenzolsulfonsäure und Werte von $\epsilon, \Delta(1/\epsilon)$ und $\Delta(pK)$ in wässrigen und Wasser-Methanol Lösungen.

% v/v MeOH	ϵ	$1/\epsilon \cdot 10^3$	pK	$\Delta(1/\epsilon) \cdot 10^3$	$-\Delta(pK)$
0	78,54	12,732	2,81	0	0
10	75,13	13,310	2,75	0,578	0,06
20	71,72	13,943	2,69	1,211	0,12
30	67,79	14,751	2,63	2,019	0,18
40	63,40	15,773	2,53	3,041	0,28
50	60,05	16,653	2,46	3,921	0,35
60	55,66	17,966	2,38	5,234	0,43

Aus den Daten der Tabelle II wird ersichtlich, daß die Dissoziationskonstante der protonierten Form der p-Amino-azobenzolsulfonsäure mit der Verminderung der Dielektrizitätskonstante im Gegensatz zu dem Verhalten der einfachen Säuren abnimmt.

Aus den Daten der Tabelle II ergibt sich, daß $\Delta(pK)$ bis zu einem Gehalt von 50% v/v an Methanol zufriedenstellend linear von $\Delta(1/\epsilon)$ abhängt. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich folgende einfache Beziehung für die Funktion $\Delta(pK) - \Delta(1/\epsilon)$ für die p-Amino-azobenzolsulfonsäure:

$$\Delta(\text{pK}) = -91,9 \Delta(1/\epsilon) \quad \text{bis } 50\% \text{ v/v an Methanol} \quad (10)$$

In Abb. 1 werden als Beispiel die Absorptionsspektren der p-Amino-azobenzolsulfonsäure in einer alkalischen (0,1 N NaOH) und in einer sauren (0,1 N HCl) Lösung sowie in verschiedenen gepufferten Lösungen (pH-Bereich: 2-4) bei einem Gehalt 20% v/v an Methanol angegeben.

Aus den Absorptionsspektren ist ersichtlich, daß in sauren Lösungen zwei Absorptionsmaxima, an 494 m μ und an 320 m μ , auftreten. Das Absorptionsmaximum an 494 m μ wird der Azoniumform und das Absorptionsmaximum an 320 m μ der Ammoniumform zugeschrieben. Aus Resonanzgründen absorbiert die Azoniumform bei einer größeren Wellenlänge als die Ammoniumform. Letztere absorbiert an derselben Wellenlänge wie das nicht protonisierte Azobenzol.

Es ergibt sich also, daß sich bei der Protonisierung der p-Amino-azobenzolsulfonsäure tatsächlich zwei tautomere Formen, die Azoniumform AH⁺ (az) und die Ammoniumform AH⁺ (am), bilden. Infolgedessen entspricht das gefundene pK der Dissoziation der gesamten monoprotinierten Form.

Aus der spektrophotometrischen Untersuchung der p-Amino-azobenzolsulfonsäure in stark sauren Lösungen wurde festgestellt, daß es möglich ist, die zwei partiellen pK, d.h. das pK der Dissoziation der Azonium- und das pK der Dissoziation der Ammoniumform, sowie die Gleichgewichtskonstante zwischen den beiden tautomeren Formen:

$$K_T = \frac{C_{\text{AH}^+ (\text{az})}}{C_{\text{AH}^+ (\text{am})}} \quad (11)$$

in wässrigen Lösungen zu berechnen.

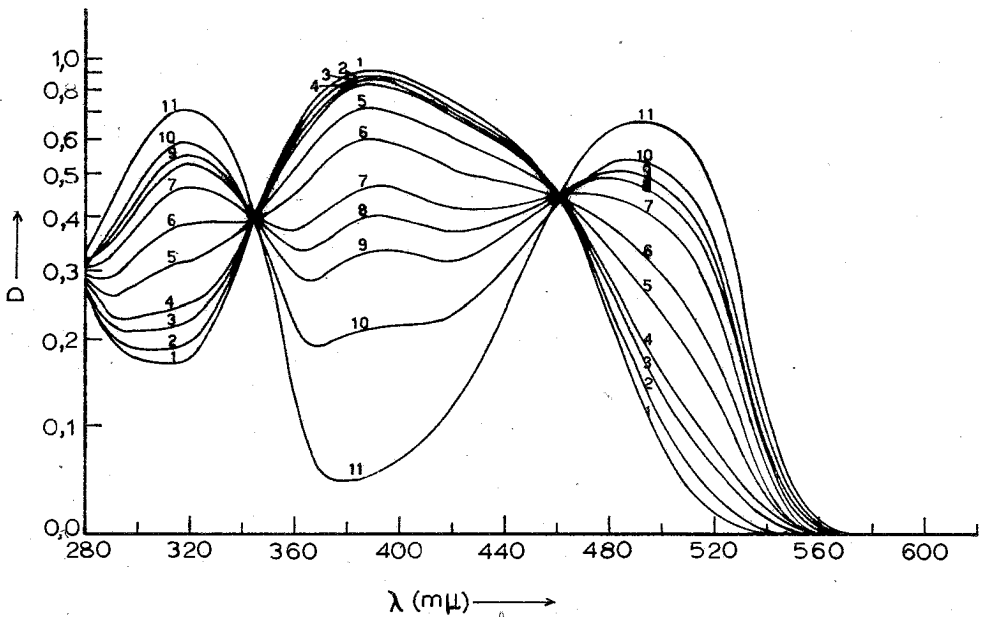


Abb. 1. Absorptionsspektren der p-Amino-azobenzolsulfonsäure ($5 \cdot 10^{-5}$ M) in Wasser-Methanol Lösungen mit einem Gehalt von 20% v/v an Methanol. 1) 0,1 N NaOH 2) pH=3,943 3) pH=3,644 4) pH=3,461 5) pH=3,093 6) pH=2,859 7) pH=2,598 8) pH=2,428 9) pH=2,331 10) pH=2,046 11) 0,1 N HCl.

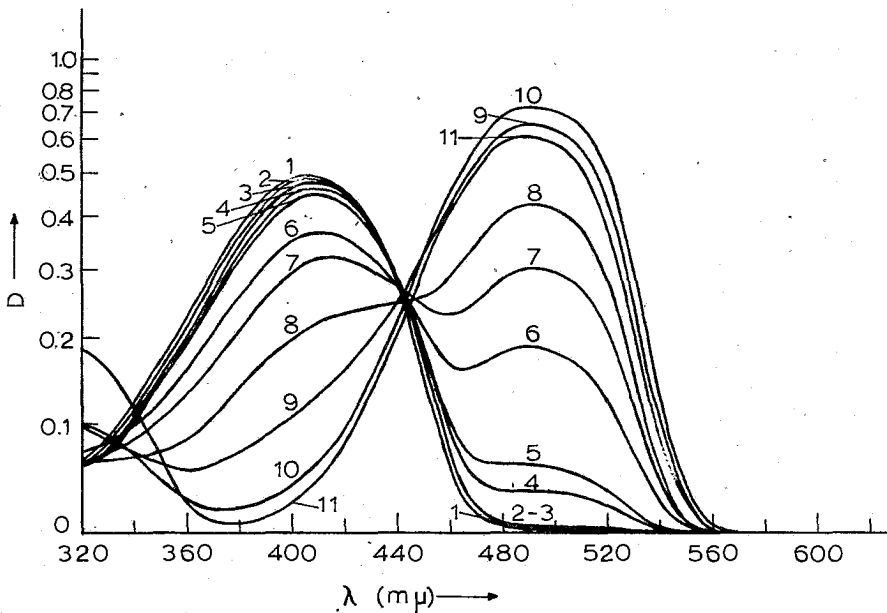
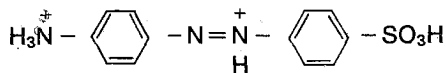


Abb. 2. Absorptionsspektren der p-Amino-azobenzolsulfonsäure ($2 \cdot 10^{-5}$ M) in wässrigen sauren Lösungen. 1) 33,9 N 2) 31,1 N 3) 28,1 N 4) 25,4 N 5) 24,0 N 6) 22,3 N 7) 21,2 N 8) 19,8 N 9) 17,8 N 10) 15,3 N 11) 8,88 N H_2SO_4 .

Zu diesem Zweck wurde das Spektrum der p-Amino-azobenzolsulfonsäure in einer stark sauren Lösung (33,9 N H_2SO_4) registriert, wobei ein Absorptionsmaximum an 408 $m\mu$, aber keine Absorption an 494 $m\mu$, auftritt. Das Absorptionsmaximum an 408 $m\mu$ ist der diprotonisierten Form der p-Amino-azobenzolsulfonsäure:



zugeschrieben. Die diprotonierte Form absorbiert aus Resonanzgründen an einer kleineren Wellenlänge als die Azoniumform.

In Abb. 2 werden als Beispiel die Absorptionsspektren der p-Amino-azobenzolsulfonsäure in stark sauren (durch H_2SO_4) Lösungen angegeben.

Aus Abb. 2 ersehen wir, daß bei Schwefelsäurekonzentrationen zwischen 33,9 N und 15,3 N ein Gleichgewicht zwischen der diprotonisierten und der Azonium-Form besteht, während das Absorptionsmaximum bei 320 $m\mu$ unverändert bleibt.

Bei Schwefelsäurekonzentrationen zwischen 15,3 N und 1,11 N wird eine Erhöhung des Absorptionsmaximums an 320 $m\mu$ (Ammoniumform) und eine Erniedrigung des Absorptionsmaximums an 494 $m\mu$ (Azoniumform) beobachtet.

Da die p-Amino-azobenzolsulfonsäure in konzentrierter Schwefelsäure (33,9 N) durchaus als die diprotonierte Form existiert, können wir aus folgender Beziehung deren molaren Extinktionskoeffizienten berechnen:

$$\epsilon_{AH_2^{++}}^{\circ} = \frac{D_{408}^{\circ}}{C_0} = 2,52 \cdot 10^4 \quad (12)$$

In Lösungen mit Konzentrationen 22,3 N, 21,2 N und 19,8 N an H_2SO_4 (Kurven 6, 7, 8 der Abb. 2), bei denen es ein Gleichgewicht zwischen der diprotonisierten und der Azonium- Form gibt, wird die übriggebliebene Konzentration der diprotonisierten Form berechnet:

$$C_{AH_2^{++}} = \frac{D_{408}}{\epsilon^{\circ} AH_2^{++}} \quad (13)$$

Weiter wird der molare Extinktionskoeffizient der Azoniumform an 494 $m\mu$ berechnet:

$$\epsilon^{\circ} AH^+(az) = \frac{D_{494}}{C_{AH^+(az)}} = \frac{D_{494}}{C_0 - C_{AH_2^{++}}} = 4,86 \cdot 10^4 \quad (14)$$

Dieser Wert von $\epsilon^{\circ} AH^+(az)$ ist der Mittelwert von den drei Lösungen mit Konzentrationen 22,3 N, 21,2 N und 19,8 N an H_2SO_4 .

Aus der Extinktion einer alkalischen Lösung (0,1 N NaOH) an ihrem Absorptionsmaximum bei 388 $m\mu$ können wir den molaren Extinktionskoeffizienten der nicht protonisierten Form berechnen:

$$\epsilon_A^{\circ} = \frac{D_{388}}{C_0} = 1,87 \cdot 10^4 \quad (15)$$

In drei gepufferten wässrigen Lösungen (pH: 2,847, 2,651 und 2,114), bei denen ein Gleichgewicht zwischen der mono- und der nicht protonisierten Form besteht, wird die übriggebliebene Konzentration der nicht protonisierten Form berechnet:

$$C_A = \frac{D_{388}}{\epsilon_A^{\circ}} \quad (16)$$

Daraus ergibt sich die Konzentration der gesamten protonisierten Form:

$$C_{AH^+(az)} + C_{AH^+(am)} = C_0 - C_A \quad (17)$$

Unter der Annahme, daß die Ammoniumform keine Absorption an 494 $m\mu$ aufweist, erhalten wir:

$$D_{494} = \epsilon_A^{\circ} \cdot C_A + \epsilon^{\circ} AH^+(az) \cdot C_{AH^+(az)} \quad (18)$$

wobei ϵ_A den molaren Extinktionskoeffizienten der nicht protonisierten Form (in einer alkalischen Lösung) an 320 $m\mu$ darstellt.

Aus der Gl. (18) wird die Konzentration der Azoniumform $C_{AH^+(az)}$ und aus der Gl. (17) wird danach die Konzentration der Ammoniumform $C_{AH^+(am)}$ ermittelt.

Unter der Annahme, daß die Azoniumform keine Absorption an 320 $m\mu$ aufweist, erhalten wir:

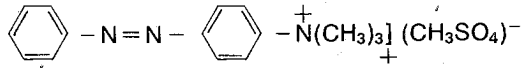
$$D_{320} = \epsilon_A \cdot C_A + \epsilon^{\circ} AH^+(am) \cdot C_{AH^+(am)} \quad (19)$$

wobei ϵ_A den molaren Extinktionskoeffizienten der nicht protonisierten Form (in einer alkalischen Lösung) an 494 $m\mu$ darstellt.

Aus der Gl. (19) wird der molare Extinktionskoeffizient der Ammoniumform $\epsilon^{\circ} AH^+(am)$ (bei 320 $m\mu$) berechnet:

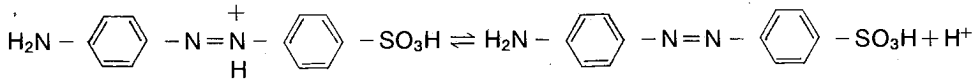
$$\epsilon^{\circ} AH^+(am) = 2,15 \cdot 10^4 \quad (20)$$

Dieser Wert für $\epsilon^{\circ}_{\text{AH}^+}$ (am) ist der Mittelwert von den drei obigen gepufferten Lösungen und ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem in der Literatur¹⁸ angegebenen Wert $\epsilon = 2,03 \cdot 10^4$ für die Verbindung:

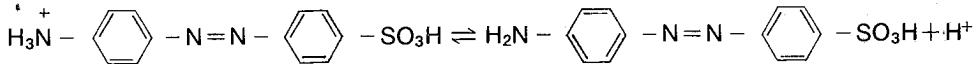


welche nur an 316 m μ absorbiert.

Mit Hilfe der molaren Extinktionskoeffizienten wurden die partiellen pK, d.h. das pK der Dissoziation der Azoniumform (pK_{az}):



und das pK der Dissoziation der Ammoniumform (pK_{am}):



sowie die Gleichgewichtskonstante K_T (Gl.11), gefunden.

In Tabelle III werden die Werte der partiellen pK und der Gleichgewichtskonstante angegeben.

TABELLE III

pK_{az}, pK_{am}, und K_T-Werte der p-Amino-azobenzol-sulfonsäure in wässrigen Lösungen.

pH	pK _{az}	pK _{am}	K _T
3,807	2,23	2,74	0,34
3,460	2,23	2,71	0,33
3,380	2,25	2,74	0,32
3,046	2,23	2,72	0,33
2,847	2,22	2,70	0,33
2,651	2,22	2,71	0,33
2,114	2,21	2,72	0,33

Aus den Daten der Tabelle III ergeben sich als Mittelwerte:

$$pK_{\text{az}} = 2,23$$

$$pK_{\text{am}} = 2,72$$

$$K_{\text{T}} = 0,33$$

Aus der Tabelle III wird ersichtlich, daß im Bereich des Gleichgewichtes zwischen der mono- und der nicht protonisierten Form die partiellen pK konstant bleiben und folgende Beziehung befriedigend bestätigen:

$$K^{-1} = K_{\text{az}}^{-1} + K_{\text{am}}^{-1} \quad (21)$$

Die Gleichung (21) ergibt sich durch Kombination folgender Beziehungen:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}]}{[\text{AH}^+]}, \quad K_{\text{az}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}]}{[\text{AH}^+]_{\text{az}}}, \quad K_{\text{am}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}]}{[\text{AH}^+]_{\text{am}}} \quad (22)$$

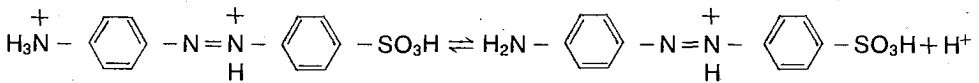
Aus den Werten der Tabelle III wird festgestellt, daß die Ammoniumform in dem obigen pH-Bereich die Azoniumform übertrifft.

Bei kleineren pH-Werten, wo die nicht protonisierte Form nicht mehr existiert, verändert sich das Gleichgewicht zwischen den zwei tautomeren Formen zugunsten der Azoniumform. In Tabelle IV werden als Beispiel die Werte der Gleichgewichtskonstante K_T für einige saure wässrige Lösungen angegeben.

TABELLE IV
 K_T -Werte der tautomeren Formen der p-Amino-azobenzolsulfonsäure in sauren wässrigen Lösungen.

N H ₂ SO ₄	pH	K_T
1,11	0,25	0,37
2,00	-0,24	0,42
4,13	-0,90	0,61
8,88	-2,30	1,37
15,30	-4,20	2,95

Bei Konzentrationen von H₂SO₄ größer als 15,3 N fängt die Bildung der diprotonisierten Form zu Lasten der Ammoniumform an, und es kommt schließlich zu einem Gleichgewicht zwischen der diprotonisierten und der Azonium-Form. In einem Bereich von Schwefelsäurekonzentrationen zwischen 24 N und 17,8 N, wo nur die zwei letzten Formen existieren, ist es möglich, das pK der Dissoziation der diprotonisierten Form zu der Azoniumform zu berechnen:



Die pK -Werte dieser Dissoziation sind auf Grund der Gleichung:

$$pK = \text{pH} - \log \frac{\frac{D_{494}}{\epsilon_{\text{AH}^+}^{\text{c}}(\text{az})}}{\frac{D_{408}}{\epsilon_{\text{AH}_2^{++}}^{\text{c}}}} \quad (23)$$

berechnet und werden in der Tabelle V angegeben.

TABELLE V

pK -Werte der Dissoziation der diprotonisierten Form zur Azoniumform der p-Amino-azobenzolsulfonsäure in wässrigen Lösungen.

N H ₂ SO ₄	- pH	- pK
24,0	6,50	5,36
22,3	5,90	5,25
21,2	5,75	5,41
19,8	5,35	5,36
17,8	4,90	5,33

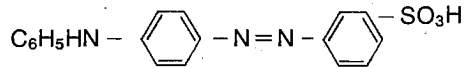
Aus den Werten der Tabelle V ergibt sich als Mittelwert:

$$pK = -5,34$$

Die in den Tabellen IV und V angegebenen pH-Werte sind den Tabellen von Michaelis-Granick²⁷ entnommen.

Über die Protonisierung der p-Amino-azobenzolsulfonsäure können wir kurz sagen, daß sich am Anfang zwei in Gleichgewicht stehende tautomere Formen bilden. Wenn die Umwandlung der p-Amino-azobenzolsulfonsäure vervollständigt ist, folgt ein pH-Bereich, wo keine weitere Protonisierung stattfindet, sondern eine Verschiebung des Gleichgewichts der zwei tautomeren Formen zugunsten der Azoniumform beobachtet wird. Wenn die Konzentration der Schwefelsäure größer als 15,3 N ist, fängt die Bildung der diprotonierten Form zu Lasten der Amoniumform an.

Weiter wurde die p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure:



untersucht.

Aus den erhaltenen Spektren (Abb. 3) ergibt sich, daß eine alkalische Lösung (0,1 N NaOH) dieser Azoverbindung ein Absorptionsmaximum an 434 m μ aufweist. In sauren gepufferten Lösungen mit pH-Bereich :0,5-2,5 wird beobachtet, daß die Absorption an 494 m μ bei Verkleinerung des pH abnimmt, während eine längerwellige Bande auftritt. In einer sauren Lösung (1, 2 N HCl) tritt ein Absorptionsmaximum an 516 m μ auf, und das erhaltene Spektrum bleibt bis zu einer Säurekonzentration 20 N an H₂SO₄ unverändert. Im ganzen untersuchten pH-Bereich ist die Absorption an 320 m μ fast die gleiche wie diejenige einer alkalischen Lösung.

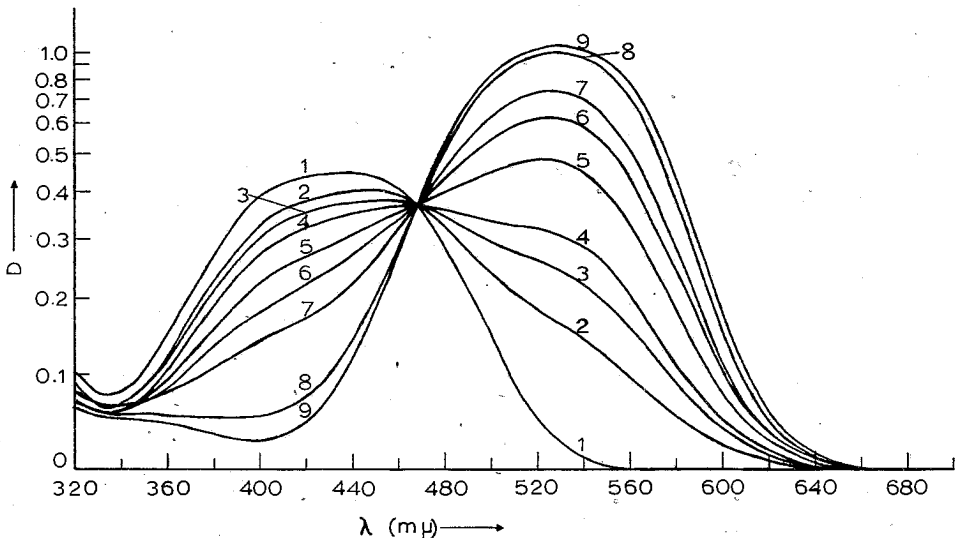


Abb. 3. Absorptionsspektren der p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) in wässrigen Lösungen. 1) 0,1 N NaOH 2) pH=2,343 3) pH=2,024 4) pH=1,873 5) pH=1,598 6) pH=1,451 7) pH=1,041 8) pH=0,417 9) 1,2 N HCl.

Mit Hilfe der gemessenen Extinktionen der gepufferten Lösungen der p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure an 434 m μ und unter der Annahme, daß diese Azoverbindung in einer sauren mit 1, 2 N HCl Lösung durchaus als die monoprotionierte Form existiert, wurden auf Grund der Gleichung (9) die pK-Werte der wässrigen und der Wasser-Methanol Lösungen ermittelt. Diese pK-Werte sind in der Tabelle VI angegeben.

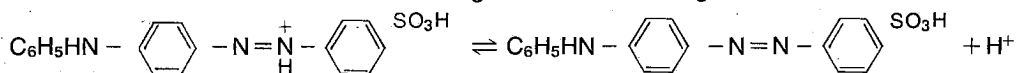
TABELLE VI
pK-Werte der p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure und Werte von $\Delta(1/\epsilon)$ und $\Delta(pK)$ in wässrigen und Wasser-Methanol Lösungen

% MeOH	$1/\epsilon \cdot 10^3$	pK	$\Delta(1/\epsilon) \cdot 10^3$	$-\Delta(pK)$
0	12,732	1,43	0	0
10	13,310	1,33	0,578	0,10
20	13,943	1,26	1,211	0,17
30	14,751	1,16	2,019	0,27
40	15,773	1,02	3,041	0,41
50	16,653	0,87	3,921	0,56
60	17,966	0,76	5,234	0,67

Aus den Daten der Tabelle VI ergibt sich, daß $\Delta(pK)$, bis zu einem Gehalt 50% v/v an Methanol, linear zufriedenstellend von $\Delta(1/\epsilon)$ abhängt. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich folgende einfache Beziehung für die Funktion $\Delta(pK) - \Delta(1/\epsilon)$ für die p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure:

$$\Delta(pK) = -140,2 \Delta(1/\epsilon) \text{ bis } 50\% \text{ v/v an Methanol.} \quad (24)$$

Im Falle der p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure entsprechen die errechneten pK-Werte der Dissoziation der Azoniumform, da an 320 m μ kein Absorptionsmaximum auftritt, während im Falle der p-Amino-azobenzolsulfonsäure die Protonisierung bei beiden Gruppen, d.h. bei der Azo- und bei der Aminogruppe, stattfindet. Durch Einführung einer Phenylgruppe in die Aminogruppe beschränkt sich die Protonisierung ausschließlich auf die Azogruppe. Dieses Benehmen wird durch die Verminderung der Basizität der Aminogruppe, bei Einführung der Phenylgruppe erklärt. Tatsächlich ist das pK von Anilin 4,58, während das pK von Diphenylamin nur 0,85²⁸ beträgt. Andere Forscher^{11,12} haben ebenfalls festgestellt, daß die Protonisierung der p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure nur bei der Azogruppe erfolgt. Die Dissoziation der protonisierten Form der p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure wird also durch folgende Reaktion dargestellt:



Weiter werden die Wasserkonzentrationen für alle Wasser-Methanol Lösungen, die Logarithmen der Wasserkonzentrationen und die pK_{total}-Werte für die zwei untersuchten Azoverbindungen berechnet. Alle diese Werte sind in der Tabelle VII angegeben.

In der Tabelle VII stellen (pK_{total})_I das pK_{total} der p-Amino-azobenzolsulfonsäure und (pK_{total})_{II} das pK_{total} der p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure dar.

Mit Hilfe der Daten der Tabelle VII ergeben sich folgende Beziehungen für die Funktion $\Delta(pK_{\text{total}}) - \Delta(1/\epsilon)$:

$$\Delta(pK_{\text{total}})_I = -160,6 \Delta(1/\epsilon) \quad (25a)$$

bis 50% v/v an Methanol

$$\Delta(pK_{\text{total}})_{II} = -208,9 \Delta(1/\epsilon) \quad (25b)$$

Auf Grund der Gleichungen (4) und (25) werden die Werte des Parameters r_{AH^+} ,

der dem Ladungsverteilungsradius an den Ionen entspricht, errechnet. Der Wert des Parameters r_{H^+} wurde mit $1,7\text{\AA}^{24,29}$ angesetzt.

So ergibt sich für die p-Amino-azobenzolsulfonsäure:

$$r_{AH^+} = 0,52 \text{ \AA}$$

und für die p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäure wie folgt:

$$r_{AH^+} = 0,43 \text{ \AA}$$

Ähnliche Werte für den Parameter r_{AH^+} hat R. Reynaud²⁹ auf Grund der Methode von Yasuda²⁵ und der experimentellen Werte von A.L. Bacarella, E. Grunwald, H.P. Marshall, E.L. Purlee³⁰ gefunden. Der oben genannte Forscher gibt folgende Werte für den Parameter r_{AH^+} der protonisierten Formen von Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin in Wasser-Methanol Lösungen an:

Anilin: $r_{AH^+} = 0,54 \text{ \AA}$

Methylanilin: $r_{AH^+} = 0,47 \text{ \AA}$

Dimethylanilin: $r_{AH^+} = 0,42 \text{ \AA}$

Diese Werte sind in befriedigender Übereinstimmung mit den von uns errechneten Werten für den Parameter r_{AH^+} der zwei untersuchten Azoverbindungen.

TABELLE VII

Werte der Wasserkonzentrationen und deren Logarithmen und pK_{total} -Werte der p-Amino- und p-Phenylamino-azobenzolsulfonsäuren in Wasser-Methanol Lösungen.

% MeOH	[H ₂ O] (Mol/lit)	log [H ₂ O]	(pK_{total}) I	(pK_{total}) II
0	55,38	1,74	4,55	3,17
10	50,22	1,70	4,45	3,03
20	40,06	1,65	4,34	2,91
30	34,88	1,60	4,23	2,76
40	29,59	1,54	4,07	2,56
50	24,26	1,47	3,93	2,34
60	17,71	1,39	3,77	2,15

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Είς τήν παρούσαν έργασίαν μελετάται διά τής φασματοφωτομετρικής μεθόδου συστηματικώς ή αντίδρασις τής διαστάσεως των πρωτονιωμένων μορφών του π-άμινο-αζωβενζολοσουλφονικού οξέος (I) και του π-φαινυλαμινο-αζωβενζολοσουλφονικού οξέος (II) εις ύδατομεθανολικά διαλύματα διαφόρου τιμής διηλεκτρικής σταθεράς. Υπολογίζονται αί τιμαί του pK εις τας διαφόρους περιεκτικότητας εις μεθανόλην (πίναξ II) και αποδεικνύεται ότι μέχρι περιεκτικότητος και 50% v/v εις μεθανόλην ύφίσταται γραμμική έξάρτησις μεταξύ των Δ (pK) και Δ ($1/\epsilon$).

Διαπιστοῦται ότι εις τήν περίπτωσιν του π-άμινο-αζωβενζολοσουλφονικού οξέος ύφίσταται ισορροπία μεταξύ τής άζωνιο- και τής άμμωνιομορφής και ότι αί εύρεθεισαι τιμαί του pK άνταποκρίνονται εις τήν μικτήν πρωτονίωσιν τής έν λόγω ένώσεως.

Υπολογίζονται έν συνεχεία οί γραμμομοριακοί συντελεσταί άπορροφήσεως των δύο πρωτονιωμένων μορφών, ήτοι τής άζωνιο- και τής άμμωνιομορφής και βάσει αυτών εύρίσκονται αί τιμαί του pK αί άντιστοιχοῦσαι εις τας δύο επί μέρους διαστάσεις (πίναξ III). ήτοι εις τήν διάστασιν τής πρωτονιωμένης εις τήν άζωομάδα μορφής (pK_{az}) και εις τήν διάστασιν τής πρωτονιωμένης εις τήν άμινοομάδα μορφής (pK_{am}).

Υπολογίζεται επίσης και ή σταθερά ισορροπίας K_T μεταξύ των δύο ως άνω ταυτομερών πρωτονιωμένων μορφών (πίναξ III).

Αποδεικνύεται ακόμη ότι εις ισχυρώς όξινα διαλύματα λαμβάνει χώραν διπρωτονίωσις και εύρίσκεται ή τιμή του pK και της πρώτης διαστάσεως της διπρωτονιωμένης μορφής (πίναξ V).

Εις την περίπτωση του π-φαινυλαμινο-αζωβενζολοσουλφονικού όξεος, λόγω ύπαρξεως του φαινυλίου εις την άμιοσομάδα, ή πρωτονίωσις περιορίζεται άποκλειστικώς εις την άζωομάδα. Έπομένως αί εύρεθείσαι τιμαί του pK , εις την περίπτωσην αύτην, άντιστοιχοϋν εις την διάστασιν της πρωτονιωμένης εις την άζωομάδα μορφής.

Έν συνεχεία ύπολογίζονται αι τιμαί του $pK_{\delta\lambda}$ των δύο μελετηθεισών ένώσεων εις τά διαφόρου τιμής διηλεκτρικής σταθεράς ύδατομεθανολικά διαλύματα και διαπιστοϋται ότι και έν προκειμένω ύφίσταται γραμμική εξάρτησις μεταξύ των $\Delta(pK_{\delta\lambda})$ και $\Delta(1/\epsilon)$ διά περιεκτικότητας και πάλιν μέχρι 50% v/v εις μεθανόλην.

Βάσει των ληφθεισών εξισώσεων (25 a και b) και της σχέσεως της προκυπούσης έκ της θεωρίας του Born (σχέσις 4) ύπολογίζονται αι τιμαί της παραμέτρου r_{AH^+} της άντιστοιχούσης εις την άκτίνα κατανομής του φορτίου εις τά μελετώμενα κατιόντα. Αί εύρεθείσαι τιμαί της παραμέτρου αύτης:

$$\begin{aligned} r_{AH^+} &= 0,52 \text{ \AA} && \text{διά την ένωσιν I} \\ \text{και} &&& \\ r_{AH^+} &= 0,43 \text{ \AA} && \text{διά την ένωσιν II} \end{aligned}$$

εύρίσκονται έν ίκανοποιητική συμφώνία προς τας εύρεθείσας υπό άλλων έρευνητών εις την περίπτωσην της πρωτονίωσεως της άνιλίνης, της μεθυλανιλίνης και της διμεθυλανιλίνης.

Literatur

1. A. Hantzsch, F. Hilscher: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **41**, 1171 (1908).
2. F. Kehrmann: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **48**, 1933 (1915).
3. A. Hantzsch: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **52**, 509 (1919).
4. C.R. Bury: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2115 (1935).
5. M.T. Rogers, T.W. Campbell, R.W. Maatman: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5122 (1951).
6. I.M. Klotz, H.A. Fiess, J.Y. Chen Ho, M. Mellody: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5136 (1954).
7. W.S. McGuire, T.F. Izzo, S. Zuffanti: *J. Org. Chem.*, **21**, 632 (1956).
8. L. Pentimalli: *Tetrahedron*, **5**, 27 (1959).
9. A. Hantzsch, A. Burawoy: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **63**, 1760 (1930).
10. J.A. Miller, R.W. Sapp, E.C. Miller: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3458 (1948).
11. G.M. Badger, R.G. Buttery, G.E. Lewis: *J. Chem. Soc.*, 1888 (1954).
12. G. Cilento, E.C. Miller, J.A. Miller: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1718 (1956).
13. E. Sawicki: *J. Org. Chem.*, **21**, 605 (1956).
14. E. Sawicki: *J. Org. Chem.*, **22**, 365 (1957).
15. E. Sawicki: *J. Org. Chem.*, **22**, 621 (1957).
16. E. Sawicki: *J. Org. Chem.*, **22**, 1084 (1957).
17. H.H. Jaffe, Si-Yung Yeh: *J. Org. Chem.*, **22**, 1281 (1957).
18. Si-Yung Yeh, H.H. Jaffe: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3283 (1959).
19. G.E. Lewis: *Tetrahedron*, **10**, 129 (1960).
20. R.L. Reeves: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2240 (1966).
21. D. Jannakoudakis, G. Stalidis: *Chim. Chron.* **30A**, 179 (1965).
22. D. Jannakoudakis, G. Stalidis, P. Mavridis: *Chim. Chron.*, **31A**, 11 (1966).
23. D. Jannakoudakis, I. Moutmzis: *Chim. Chron.*, **33A**, 7 (1968).
24. D. Jannakoudakis, G. Papanastasiou: *Chim. Chron.*, **35A**, 1 (1970).
25. M. Yasuda: *Bull. Soc. Chim. Japan*, **32**, 429 (1959).
26. H.T.S. Britton: "Hydrogen ions", Chapman & Hall Ltd., London, 1932. p. 217.
27. L. Michaelis, S. Granick: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1861 (1942).
28. N. Hall: *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5115 (1930).
29. R. Reynaud: *Bull. Soc. Chim.*, 4605 (1967).
30. A.L. Bacarella, E. Grunwald, H.P. Marshall, E.L. Purlee: *J. Org. Chem.*, **20**, 747 (1965).

Raman- und IR-Spektren adsorbierter Moleküle, V. Mitteilung. Aufhebung der Entartung durch Adsorption.

G. KARAGOUNIS, G. PAPAVALASSIOU und G. MAKRIYANNIS
*Physikalisch-Chemisches Laboratorium der National Hellenic Research Foundation,
48 Basileos Konstantinou ave. Athens, Greece*

(Received 24-7-71)

Am Beispiel des hochsymmetrischen Hexamethylentetraminmoleküls (T_d) wird experimentell gezeigt, dass sowohl die IR- als auch die Ramanbanden eine Aufhebung der Entartung durch Adsorption an SiO_2 erfahren. Der Befund kann als Zuordnungskriterium der Schwingungsbanden dienen.

Es wird festgestellt, dass die Ramanbanden einen Ausgleich ihrer Intensitäten durch den Adsorptionsvorgang zeigen. Die Deutung dieser Beobachtung auf Grund der Kuhn-Thomas-Regel erlaubt zwischen physikalischer Adsorption und Chemisorption an Hand von Intensitätsdaten zu unterscheiden.

It is shown, that the degeneracy of the IR and Raman bands of the highly symmetrical (T_d) hexamethylentetramine is removed by adsorption on SiO_2 surfaces. This fact can be used as a criterion for the assignment of the bands. The adsorption causes an equalization of the intensities of the Raman bands. The explanation of this observation on the base of the Kuhn-Thomas rule makes it possible to distinguish between physical adsorption and chemisorption.

Vor einigen Jahren haben wir gezeigt,^{1,2} dass es möglich ist, Ramanspektren von Molekülen in adsorbiertem Zustand aufzunehmen, wobei Oberflächenbelegungen der Substrate bis hinunter zu monomolekularen Schichten zur Untersuchung kamen. Die dabei zu überwindende Schwierigkeit lag hauptsächlich in der geringen Lichtintensität der Ramanlinien der Adsorbate. Inzwischen ist diese Schwierigkeit durch Anwendung von LASER-Lichtquellen weitgehend behoben, so dass über Ramanspektren adsorbierter Moleküle von den verschiedensten Seiten berichtet worden ist.³⁻¹²

Wir haben die Arbeiten auf diesem Gebiete mit einer Neon-Helium Laser-Lichtquelle von 50 Milliwatt Leistung wieder aufgenommen. In der vorliegenden Untersuchung soll über einen Versuch berichtet werden, durch den Vorgang der Adsorption eine Aufhebung der Entartung zu bewirken derart, dass eine Aufspaltung von doppelt oder dreifach entarteten Schwingungen beobachtet wird. Unseres Wissens ist bis heute nur ein einziger Versuch in dieser Richtung unternommen worden.¹⁶

Wir führen zunächst eine modellmässige Überschlagsrechnung über die Grösse des zu erwartenden Effektes durch, indem wir die Wellenzahldifferenzen berechnen, die an einer entarteten Bande durch die Adsorption, d.h. durch die Feldwirkung der Unterlage, hervorgerufen wird.

Ein dreidimensionaler harmonischer Oszillator wird in einen Abstand X_0 von der Oberfläche gebracht. Die Feldwirkung erstreckt sich nur in der z — Richtung senkrecht zur Kristalloberfläche. In den x — und y — Richtungen wird ein konstantes Potential angenommen. Das Problem der Berechnung der Aufhebung der Entartung reduziert sich somit auf die Berechnung der Energieänderung die ein linearer harmonischer Oszillator durch das inhomogene Feld erfährt. In Gleichung (1)

$$\Delta E = \int \psi^* H' \psi d\tau \quad (1)$$

ist auf Grund der Störungsrechnung die Energiedifferenz ΔE als Funktion des Störoperators H' und der Eigenfunktion dargestellt. Als Störoperator H' ist das inhomogene elektrische Feld der Kristalloberfläche und als Funktionen ψ_0 und ψ_1 sind die Eigenfunktionen des linearen harmonischen Oszillators für den Grund- und den ersten angeregten Zustand eingesetzt worden. Diese lauten:

$$\left. \begin{aligned} \psi_0 &= B^{1/4} e^{-\frac{B}{2} x^2} \\ \psi_1 &= B^{1/4} 2\pi B \cdot x e^{-\frac{B}{2} x^2} \end{aligned} \right\} B = \frac{K}{\pi h c \bar{\nu}} \quad (2)$$

$$H' = \frac{32\pi e}{a^2} \cdot q \cdot x e^{-\frac{2\pi\sqrt{2}}{a} (x_0 + x)} \quad (3)$$

Für die Kraftkonstante K in Gleichung (2) sind für $\bar{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ der Wert $5,8 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ und für $\bar{\nu} = 700 \text{ cm}^{-1}$ der Wert $0,2 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ eingesetzt worden. In der Gleichung des Störoperators (3) bedeuten e die Elementarladung des Elektrons, q die schwingende Ladung, a die Gitterkonstante der Kristalloberfläche, x_0 den Gleichgewichtsabstand des Oszillators von der Kristalloberfläche und x dessen maximale Ausschwingung. In diesem Ausdruck ist die Abhängigkeit der Feldstärke vom Abstand senkrecht zur Oberfläche nach der von Hückel¹³ für die Alkalihalogenide angegebene Gleichung enthalten. Für diese Modellrechnung sind die Werte der Konstanten des LiF eingesetzt worden. Die Auswertung des Integrates (1) führt zur Gleichung (4), welche die Grösse der

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{16\pi^2 \sqrt{2} e q h c}{a^3} \cdot \left(\frac{\bar{\nu}}{K}\right)^2 \cdot e^{-\frac{2\pi\sqrt{2}}{a} (x_0 - \frac{\pi h c}{\sqrt{2} a} \cdot \frac{\bar{\nu}}{K})} \cdot \left(\frac{8\pi^2}{a^2} + \frac{4}{h c} \cdot \frac{K}{\bar{\nu}}\right) \quad (4)$$

Energieaufspaltung einer entarteten Schwingung als Funktion des elektrischen Feldes darstellt. Als Schwingungsrichtung des linearen Oszillators ist die der grössten Feldinhomogenität, d.h. senkrecht zur Oberfläche der Kristallunterlage, angenommen worden. In Fig. 1 sind diese Wellenzahldifferenzen für zwei Wellenzahlen 3300 und 700 cm^{-1} als Funktion der Feldstärke bzw. als Funktion des Abstands x_0 senkrecht zur Oberfläche eines LiF Kristalles angegeben. Es ist ersichtlich, dass diese Differenzen zwar in den weitesten Grenzen mit dem Abstand variieren, d.h. von $0,3 \text{ cm}^{-1}$ bis 960 cm^{-1} , dass sie jedoch für einen Abstand von $2,0\text{-}3,5 \text{ \AA}$ im Bereich einer bequemen Beobachtbarkeit ($20\text{-}70 \text{ cm}^{-1}$) liegen.

Zur Prüfung dieses Vorhabens wurde das Raman-bzw. IR-Spektrum des Hexamethylentetramins (Urotropins) gewählt, das im Hochvakuum auf SiO_2 (sp. Oberfläche $650 \text{ m}^2/\text{gr}$) in monomolekularer bzw. trimolekularer Schicht aufgedampft wurde. Das Urotropinmolekül (Fig. 2) gehört der Symmetriegruppe T_d an, und sein Schwingungsspektrum zerfällt, nach der gruppentheoretisch abgeleiteten allgemeinen Gleichung (5), in die Schwingungsrassen

$$N_i = \frac{1}{N_G} \cdot \sum_i^n \chi_{(M)}^{(\alpha)} \chi_i \quad (5)$$

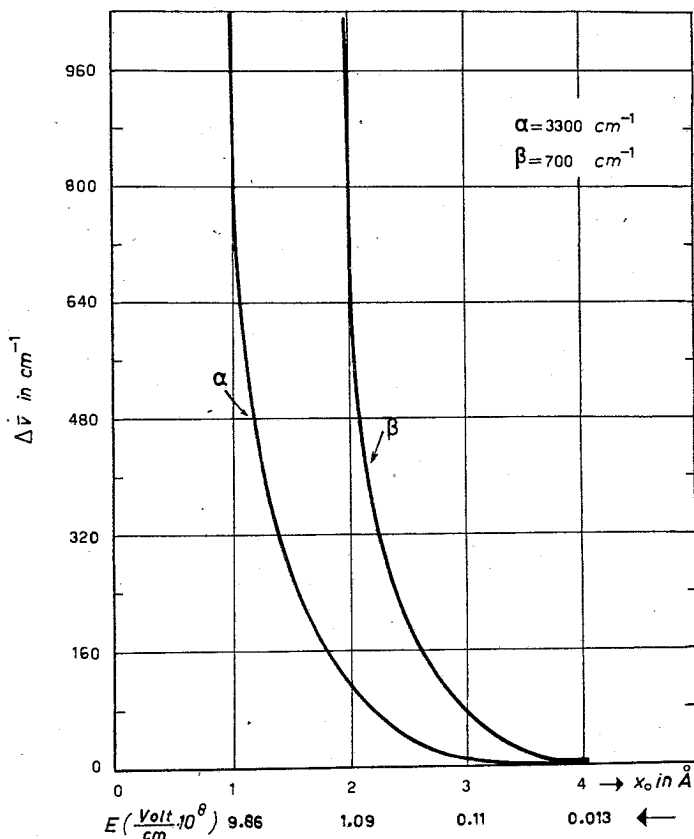


Fig. 1. Energieänderung zweier Emissionslinien des harmonischen Oszillators in Abhängigkeit von der Stärke eines äusseren inhomogenen elektrischen Feldes.

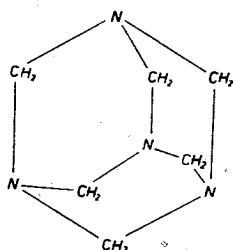


Fig. 2: Das Urotropinmolekül.

oder irreduziblen Darstellungen A_1 , A_2 , E , F_1 , F_2 . Von den insgesamt 60 Grundschwingungen des Moleküls entfallen 4 Schwingungen auf die Rasse A_1 und sind ramanaktiv und IR-verboden. Der total inaktiven Rasse A_2 gehört eine einzige Schwingung, der doppelt entarteten E_2 5 ramanaktive und keine IR-aktive, der total inaktiven F_1 6 dreifach entartete und der F_2 -Rasse 9 dreifach entartete an, welche sowohl raman- als auch IR-aktiv sind. Diese Ableitungen erfolgen auf Grund der Gleichung (5) und der Charaktere

der irreduziblen Darstellungen der Gruppe T_d (Tabelle I). In dieser Gleichung bedeuten

Tabelle I

	E	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3S_2 \equiv 3C_2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-1	0	0	2
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	1	-1	-1

N_G die Gesamtzahl der Elemente der Symmetrie-Gruppe, n die Zahl der Elemente einer jeden irreduziblen Darstellung und (χ_i) die Charaktere derselben. Für $\chi_i^{(d)}$ werden verschiedene Gleichungswerte,* je nachdem es sich um Raman oder IR Schwingungen handelt, eingesetzt. Die Summation erfolgt über sämtliche Symmetrierassen (irreduzible Darstellungen) der Gruppe. Nur wenn N_i bei dieser Berechnung einen von Null verschiedenen Wert annimmt, sind die betreffenden Schwingungen im Raman bzw. im IR-Gebiet aktiv.

Experimentelles

Für die Aufnahme der Raman-Spektren wurde als Lichtquelle eine He-Ne Laser-Röhre der Spectra Physics, Model 125, verwendet, welche die Linie 6328Å bei 50 mWatt Leistung emittierte. Der Laser-Strahl passierte ein Interferenzfilter Balzer B 40, das unerwünschte He-Ne Linien sehr stark abschwächte, wobei jedoch auch die Intensität der Hauptlinie 6328Å um 50% vermindert wurde. Als Küvetten verwendeten wir verschiedentlich improvisierte Formen, welche dem jeweiligen Zwecke angepasst waren. Für die spektrale Zerlegung der Streustrahlung benutzten wir einen Doppelmonochromator Jarrell-Ash, Model 25-103, dessen spektrales Auflösungsvermögen es erlaubte, auch bei 25cm^{-1} von der Laser-Linie 6328Å entfernt Beobachtungen anzustellen.

Ein Photomultiplier I.T.T. Typ FW-130, der zur Verminderung des Rauschens thermoelektrisch auf -25° abgekühlt wurde, sorgte für die Umwandlung der Ramanlinien in Photostrom, der einem Photon-Counting System der Hamner Electronics Co. zur Verstärkung zugeführt wurde. Die hohe Spannung für den Photomultiplier (1800 Volt) lieferte ein hochstabilisiertes Gerät von Albert Knott (Typ NSHV-2,5 BN 651A), und ein Siemens Kompensograph, Typ K7726-314, kam für die Registrierung der Linien zur Anwendung.

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines IR-9-Beckman-Instruments aufgenommen, und für die Tieftemperaturmessungen benutzten wir die Küvetten für variable Temperaturen von RIIC Typ VLT-2.

Das Hexamethylentetramin war ein Präparat der Firma Fluka, das zur Reinigung wiederholt im Hochvakuum sublimiert wurde.

Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle II sind die Raman- und IR-Spektren des reinen Urotropins in Lösung (Wasser und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel) sowie in festem Zustand (vgl. auch Fig. 3) bzw. in KBr Pastillen angegeben. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Angaben der verschiedenen Autoren und unseren Messungen. Neben den relativen Intensitäten der beobachteten Banden (s =stark, m =mittel, sw =schwach) ist auch die Schwingungsrasse angegeben, zu der nach der Zuordnung von Mathieu¹⁴ die stärkeren Banden gehören. In Tabelle III sind die Raman- sowie die IR-Spektren des Urotropins adsorbiert an SiO_2 für Belegungsdichten von drei bzw. einer Molekülschicht nach den Ergebnissen dieser Messungen verzeichnet.

* Vergl. die Darstellung in der Monographie von J. Brandmüller und H. Moser. «Einführung in die Ramanspektroskopie» Seite 80. Steinkop Verlag Darmstadt. 1962.

- TABELLE II

Urotropin

RAMAN-Spektrum						IR-Spektrum				
Kaho-vec ¹⁴	Sunan-da ¹⁴	Ma-thieu ¹⁴	Unsere Messungen			A. Baker	Unsere Messungen			
H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	CCl ₄	in festem Zustand.	KB _r	CCl ₄	KB _r	Rasse	
		191								
260	265									
	398		405		465(m)				E	
454	455	456	464							
					475(m)					
508	514	509	525	545 620	520(m)		518 625 667	515(s)	F ₂	
						672	671	675(s)	F ₂	
682	684	685								
								710(m)		
818	821	820	790		790(s)	810		815(s) 837(m) 875(m)		
		952					978			
1011	1009	1010	1015		1020(m)	1015	1010	1010(s)	F ₂	
	1023	1019	1030							
1046	1048	1050	1060		1045(m)	1045 1068	1045	1050(m)		
1090	1093						1110 1238			
1243	1240	1237			1250(m)	1240	1250	1240(s) 1290(m)	F ₂	
					1355(m)					
1345	1346	1349	1355		1364(m)	1375	1365	1375(s)	E	
	1440							1445(m)	F ₂	
1451	1452	1455	1460	1475 1580	1460(m)	1462	1460	1462(s)	E	
				1835 1960				1750(m)		
								2025(m)		
					2695(sw) 2748(sw)					
2873	2890	2890 2914	2900	2830	2825(sw) 2900(m) 2920(m)		2900	2875(m)		
2961	2965	2953	2955		2960(s)		2960	2950(m)	F ₂	
2980	2973 2989	2977	2980		2980(m)			2975(m)	F ₂	
				3010 3140 3300						
			3430							

s = stark m = mittelstark sw = schwach

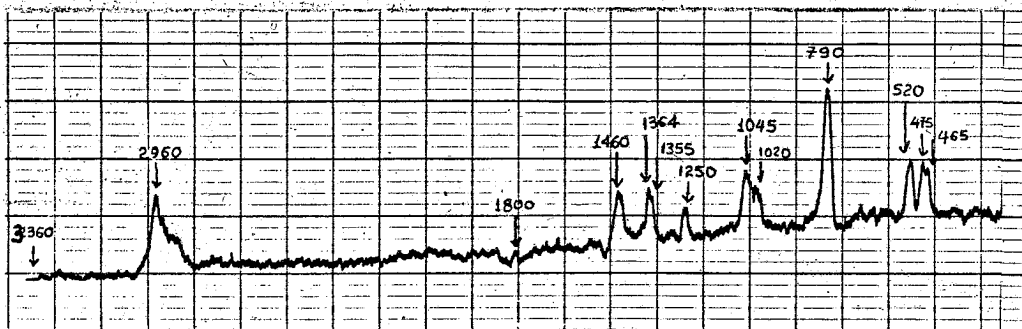


Fig. 3. Raman-Spektrum des Urotropins in Pulverform.

Aus dem Vergleich der Daten dieser beiden Tabellen und der Figuren 4 und 5 ergibt sich, dass in der Tat die Urotropinbanden in adsorbiertem Zustand eine Aufspaltung gegenüber denen in reinem Zustand erfahren, und zwar weisen die Banden, welche zur zweifach entarteten Schwingungsrasse E gehören, (435, 1375, 1465), eine zweifache Aufspaltung während die dreifach entarteten F_2 -Banden eine dreifache Aufspaltung auf. Die Grösse der Aufspaltung schwankt zwischen 10 und 120cm^{-1} . Dass die Banden niederer Frequenzen eine grössere Aufspaltung im Vergleich zu den Banden höherer Frequenzen zeigen sollen, wie die theoretische Ableitung (Fig. 1) erwarten lässt, ist nicht mit Sicherheit festzustellen. Die IR-Spektren beschränken sich wegen der Eigenabsorption der Unterlage (SiO_2) nur auf wenige Banden. Die Aufnahmen der IR-Spektren geschahen mit expandierter Skala und sehr langsamer Geschwindigkeit ($3,2\text{cm}^{-1}/\text{M.}$) bei einer Temperatur von -80° . Die Aufspaltungen der Raman-Banden sind bedeutend deutlicher; sie werden an den Figuren (6a und 6b) illustriert. Da das Urotropin kein Symmetriezentrum besitzt, lässt sich an ihm nicht die früher gemachte Beobachtung prüfen, wonach Banden, welche ramaninaktiv und IR-aktiv sind, durch die Adsorption ramanaktiv werden.

Die F_2 -Schwingungen sind sowohl raman- als auch IR-aktiv. Dagegen lässt sich der Durchbruch der Auswahlregeln an Hand der totalinaktiven Schwingungen A_2 und F_1 beobachten. Von den insgesamt 7 totalinaktiven Schwingungen der dreifach entarteten Schwingungsrasse F_1 sind von Mathieu zwei mit den Frequenzen 1332 und 347 berechnet worden. Im Raman-Spektrum ist in diesem Bereich eine dreifach aufgespaltene Bande bei den Frequenzen 1310, 1325, 1335 im adsorbierten Zustand zu beobachten.

Wir haben bei den Raman-Spektren adsorbierter Moleküle eine Erscheinung beobachtet, welche auch früher bei den IR-Spektren von Adsorbaten festgestellt worden ist,¹⁵ nämlich, dass die Adsorption eine nivellierende Wirkung auf die Bandenintensitäten ausübt. Starke Banden werden durch die Adsorption geschwächt, während schwache Banden verstärkt werden.

In der Tabelle IV ist das Verhältnis der Intensität der Ramanbanden des Urotropins bei 790cm^{-1} zu allen übrigen Banden, einerseits im festen Zustand andererseits in den Adsorbaten, angegeben. Man erkennt an den Verhältniszahlen, dass die Adsorption einen Intensitätsausgleich bewirkt.

Für diese Erscheinung haben wir eine Erklärung auf Grund der Kuhn-Thomas' schen Regel gegeben. Danach ist die Summe der Oszillatorenstärken¹⁶ eines absorbierenden Moleküls gleich der effektiven Zahl der schwingenden Elektronen, das heisst sie ist konstant. Wenn somit in unserem Fall die schwingende Ladung durch die Adsorption insgesamt keine Veränderung erfährt, d.h. kein Abfluss zur Unterlage bzw. keine Aufnahme von Ladung aus der Unterlage stattfindet, so muss die Summe der Änderungen der Oszillatorenstärke gleich Null sein (7).

$$f = \frac{8\pi^2\nu m}{3he^2} \cdot \int \epsilon d\nu \quad (6)$$

$$\sum \Delta f_i = 0 \quad (7)$$

TABELLE III

Urotropin adsorbiert an SiO₂

Raman-Spektrum		IR-Spektrum	Rasse
n=3	n=1	n=3	
	325 330 340		F ₁
445 465	435 445		E
500 518 535	475 515 575		F ₂
665 675 685		667 681 696	F ₂
1035 1050 1070	920 970 985		F ₂
1215 1235 1248	1215 1238 1253		F ₂
1310 1325 1335			F ₁
1364 1382		1375 1385	E
		1465 1468	E
	2925 2940 2975	2948 2970	F ₂
	3404 3423 3463		F ₁

TABELLE IV

Wirkung der Adsorption auf das relative Intensitätsverhältnis der Ramanbanden des Urotropins.

Bandenwellenzahl	In festem Zustand	In adsorbiertem Zustand
J790	2,9	1,5
J465		
J790	2,7	1,7
J475		
J790	2,4	1,2
J520		
J790	3,6	1,8
J1020		
J790	2,4	1,5
J1045		
J790	4,4	1,3
J1250		
J790	3,1	2,5
J1355		
J790	2,8	1,5
J1364		
J790	2,0	1,1
J1460		
J790	1,7	3,9
J2960		

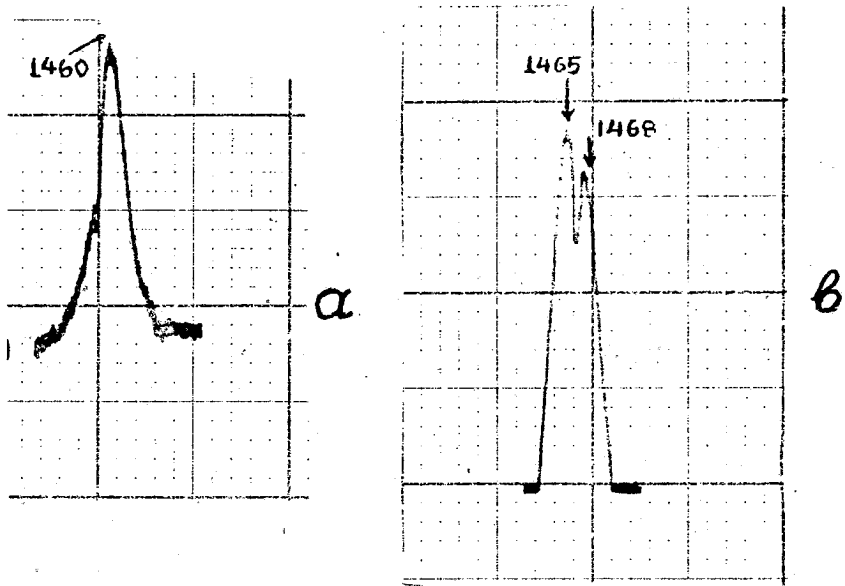


Fig. 4. IR-Spektren von Urotropin (a) in reinem Zustand, (b) adsorbiert an SiO_2

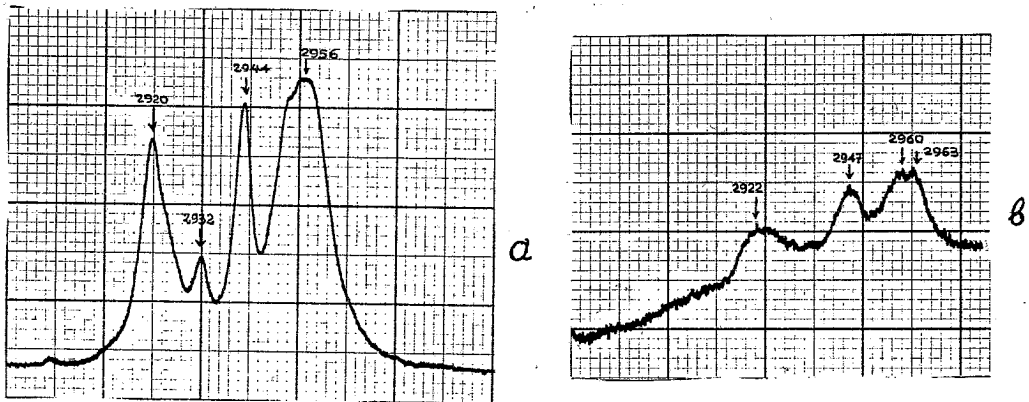


Fig. 5. IR-Banden des Urotropins (a) in reinem Zustand (b) adsorbiert an SiO_2 .

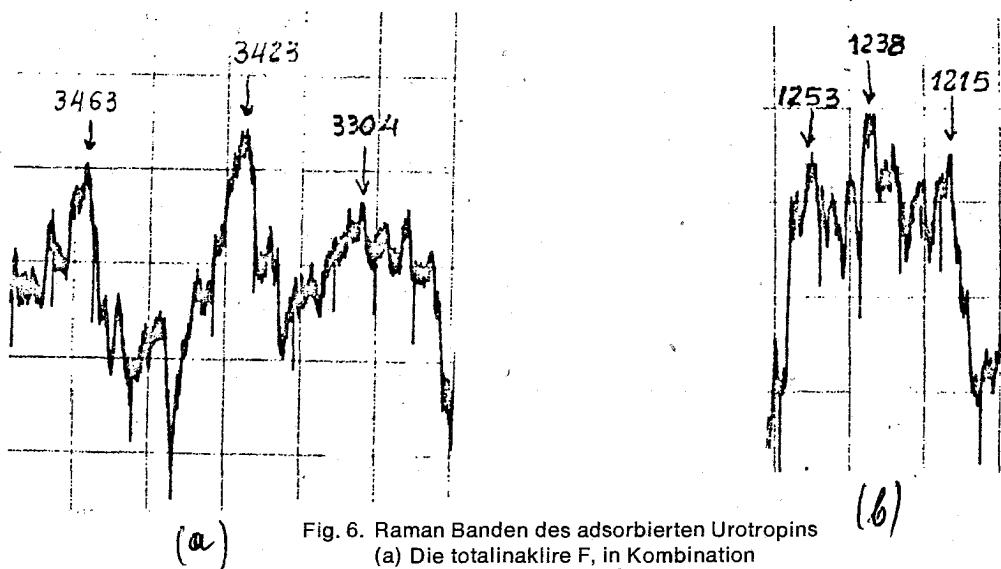


Fig. 6. Raman Banden des adsorbierten Urotropins

(a) Die totalinaktive F, in Kombination

(b) F₂-Bande.

Das bedeutet eine Nivellierung der Intensität, wie es tatsächlich beobachtet wird. Diese Feststellung kann als Unterscheidungskriterium dienen, ob eine Absorption durch einfache Polarisation zustande kommt, d.h. ob sie eine physikalische Adsorption ist, oder ob es sich um eine Chemisorption handelt, bei welcher ein Ladungsaustausch mit der Unterlage wegen der sich bildenden kovalenten Bindungen vorangegangen ist.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Αποδεικνύεται πειραματικώς ότι, τὸ μόριον τῆς ἑξαμεθυλοτετραμίνης, μεγάλου βαθμοῦ συμμετρίας (T_d), παρουσιάζει ἐν καταστάσει προσροφῆσεως (SiO₂) σχάσιν τῶν IR- καὶ Raman ταινιῶν, ἡτις ἀνταποκρίνεται εἰς μίαν ἄρσιν τοῦ ἐκφυλισμοῦ τῶν δονήσεων τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ. Ἡ παρατήρησις αὕτη δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς κριτήριον κατατάξεως τῶν ταινιῶν. Παρατηρεῖται, ὅτι αἱ ἐντάσεις τῶν ταινιῶν Raman ἐξισοῦνται διὰ τῆς προσροφῆσεως. Ἡ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου αὐτοῦ καθ' ἣν χρησιμοποιεῖται ὁ κανὼν τῶν Κυηη-Thomas, ἄγει εἰς νέον κριτήριον φασματοσκοπικόν, πρὸς διάκρισιν μεταξὺ φυσικῆς καὶ χημικῆς προσροφῆσεως.

Literatur

1. G. Karagounis and R. Issa: *Nature* 1962, 195, 1596.
2. G. Karagounis and R. Issa: *Z. für Elektrochemie* 1962, 66, 874.
3. E.V. Pershina and Sh. Sh. Raskin: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1963, 150, 1022.
4. E.V. Pershina and Sh. Sh. Raskin: *Optics Spectrosc.*, Suppl., 3, 164 (1967).
5. I.J. Hendra and E.J. Loader: *Nature* 216, 789 (1967).
6. P.J. Hendra and E.J. Loader: *Nature* 217, 637 (1968).
7. H. Winde: *Z. Chem* 1970, 10 (2) 64-7.
8. H. Winde and V. Demme: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1970, 244 (5a6) 283-8.
9. H.J. Spangenberg and H. Winde: *Z. Chem.* 1970, 10 (11) 447-8.
10. P.J. Hendra, J.R. Horder and E.J. Loader: *J. Chem. Soc. D.* 1970 (9) 563-9.
11. R.O. Kagel: *J. Phys. Chem.* 74 (26) 4518 (1970).
12. P.J. Hendra and E.J. Loader: *Trans. Farab. Soc.* 67, 828-40 (1971).
13. E. Hückel: *Adsorption und Kapillarkondensation* S. 126, Leipzig (1928).
14. L.C. Mathieu, J.P. Mathieu and H. Poulet: *J. Chim. Phys.* 48, 1 (1951).
15. G. Karagounis und Peter: *Zeitschrift für Elektrochemie*, 63, 1959, S. 1132.
16. G.B. Bonino, O. Salvetti und G. Fabbri: *Ann. Chim.* 52, 628 (1962).
Y. Koziroski and M. Folman: *Trans. Fard. Soc.* 62, 1431 (1966).
17. A.W. Baker: *J. Phys. Chem.* 61, 451 (1957).

Zum Einfluß von Ionenstärke auf den Durchtrittsfaktor bei der polarographischen Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart von Essigsäure-Überschuß in Methanol

D. JANNAKOUKAKIS, P. KARABINAS und I. MOUMTZIS
(Physikalisch-Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki)

(Received 26-7-71)

Es wird der Einfluß von Ionenstärke auf den Durchtrittsfaktor bei der polarographischen Reduktion von Nitrobenzol und p-Chlornitrobenzol in Gegenwart von Essigsäure-Überschuß in Methanol bei 25°C untersucht. Es wurde festgestellt, daß der Durchtrittsfaktor der untersuchten Nitroverbindungen mit der Ionenstärke bis zu einem Grenzwert zunimmt. Dieses Verhalten ist auf den Einfluß der Ionenstärke auf der Dicke der diffusen Doppelschicht zurückzuführen.

The influence of the ionic strength on the transfer-coefficient during the polarographic reduction of nitrobenzene and p-chloronitrobenzene, in the presence of acetic acid in excess in methanol at 25°C is studied. It was found that the transfer-coefficient of the nitrocompounds investigated increases with the ionic strength, tending to a limiting value. This behaviour is due to the influence of the ionic strength on the thickness of the double layer.

Es wurde bereits früher gezeigt, daß bei der polarographischen Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen in methanolischen Lösungen ein Überschuß von organischen Säuren eine Verschiebung der gesamten Reduktionswelle zu positiveren Potentialen bewirkt, so daß der Wert des entsprechenden Halbstufenpotentials vom Logarithmus der Säurekonzentration linear abhängt.^{1,2,3,4} Eine lineare Abhängigkeit besteht ebenfalls zwischen der Elektroreduktions-Geschwindigkeitskonstante und der Wasserstoffionenkonzentration für einen bestimmten Depolarisator (von bestimmter Konzentration), so daß zwischen diesen Größen folgende elektrokinetische Gleichung bei 25°C gilt:^{2,3}

$$k\bar{e} = A_0 [H^+] \exp \left[- \frac{\alpha z}{0,059} \epsilon \right] \quad (1)$$

Bei früher durchgeführten Arbeiten wurden p-Chlornitrobenzol (p-CINB) und Nitrobenzol (NB) als Depolarisatoren verwendet, damit die pK_a -Werte von aliphatischen und alicyclischen Säuren in Methanol unter stabiler Ionenstärke mit Hilfe von polarographischen kinetischen Parametern ermittelt werden konnten.^{3,4}

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der Ionenstärke auf den Durchtrittsfaktor der polarographischen Reduktion derselben Depolarisatoren in Gegenwart von Säureüberschuß in methanolischen Lösungen untersucht. Als Protonendonator wurde dabei die Essigsäure verwendet.

Experimentelles.

Die Stromspannungskurven wurden mittels eines Polarographen «Polariter PO4» der Firma Radiometer registriert. Die benutzte Meßzelle wird in einer anderen Stelle beschrieben.³ Die Versuche wurden stets unter Luftausschluß in einer Atmosphäre von reinstem Stickstoff bei 25°C durchgeführt. Um Konzentrationsveränderungen durch Entlüftung im Elektrolyseraum zu vermeiden, wurde das Gas durch eine Waschflasche geführt, welche mit der untersuchenden Lösung auf-

gefüllt war. Die Potentialwerte sind auf die wässrige gesättigte Kalomelelektrode bezogen (25°C).

Um die erforderlichen Ionenstärke-Werte einzustellen, wurde LiCl von verschiedenen Konzentrationen benutzt, das auch als Leitsalz diente. Die Konzentration der benutzten Depolarisatoren betrug $5 \cdot 10^{-4}$ M, während diejenige der Essigsäure zwischen den Endwerten $2,5 \cdot 10^{-2}$ M und $1,5 \cdot 10^{-1}$ M variiert wurde.

Die verwendeten Nitrobenzol und p-Chlornitrobenzol des Reinheitsgrades «puriss» wurden von der Firma Fluka A.G. bezogen. Das p-Chlornitrobenzol wurde durch zweimalige Umkristallisation aus Wasser-Aethanol-Gemischen von 80 Vol % an Aethanol, das Nitrobenzol durch Destillation (S.p. 211°C bei 760 mm Hg) vor der Benutzung weitergereinigt. Das Methanol der Firma Fluka A.G. «absolut und acetonfrei puriss p.a.» wurde ebenfalls durch Destillation (S.p. 64,7°C bei 760 mm Hg) weitergereinigt.

Benutztes LiCl (Firma Fluka) des Reinheitsgrades «purum» wurde nach Wahlin und Hans ebenfalls weitergereinigt.⁵

Ergebnisse und Diskussion.

Bei genügender Entfernung vom Redoxpotential, d.h. vollständiger Irreversibilität des Elektroreduktionsprozesses, werden die entsprechenden Stromspannungskurven der Elektroreduktion der Nitroverbindungen bis zum Hydroxylamin durch die Weber-Kutecky'sche Beziehung beschrieben,⁶ für die in diesem Fall folgende Form gilt:³

$$\frac{\bar{i}_{\text{irrev.}}}{\bar{i}_d} = \bar{F}(X_1) \quad (2)$$

wobei sind:

$$X_1 = k_{\bar{e}} \sqrt{\frac{12 t_1}{7 D}} \quad (3)$$

\bar{i}_d = Diffusionsgrenzstrom,

t = Tropfzeit,

$k_{\bar{e}}$ = Geschwindigkeitskonstante der Elektroreduktion.

Aus diesen Gleichungen und den bereits bekannten $\bar{F}(X_1)$ -Werten⁷ kann die Geschwindigkeitskonstante der Elektroreduktion der entsprechenden Nitroverbindung bei bestimmtem Potential, Säurekonzentration und Ionenstärke ermittelt werden, wenn der Diffusionskoeffizient der Nitroverbindung bekannt ist.

Die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Depolarisatoren in Methanol bei verschiedenen Ionenstärken-Werten wurden mit Hilfe der Kouteckyschen Gleichung berechnet, die für sphärische Diffusionsbedingungen gilt.⁸

In Tabelle I werden als Beispiel die $\log k_{\bar{e}}$ -Werte der Elektroreduktion von NB ($5 \cdot 10^{-4}$ M) bei verschiedenen Säurekonzentrationen und bei konstanter Ionenstärke (0,05) in Abhängigkeit vom Kathodenpotential angegeben.

Trägt man die $\log k_{\bar{e}}$ -Werte gegen Kathodenpotential ein, so erhält man die Geraden der Abb. 1, deren Richtungsfaktor dem $-\frac{\alpha z}{0,059}$ gemäß der Gleichung (1) entspricht, woraus das Parameter α z ermittelt werden kann. Im Fall der aromatischen Nitroverbindungen in Methanol wurde jedoch festgestellt, daß die Durchtrittswertigkeit z gleich 1 ist.⁹ Infolgedessen ist das Parameter α z dem Durchtrittsfaktor α identisch.

Gemäß des Diagrammes der Abb. 1 werden jeweils die Durchtrittsfaktoren bei jeder benutzten Säurekonzentration berechnet, und die erhaltenen Werte werden in Tab. II angegeben.

Aus den Werten der Tabelle II ergibt sich, daß der Durchtrittsfaktor im Bereich der verwendeten Säurekonzentrationen überausbefriedigend konstant ist. Der errechnete Mittelwert beträgt $\alpha = 0,61$.

Auf diese Weise wurden ebenfalls die Werte des Durchtrittsfaktors für die verschiedenen benutzten Ionenstärken ermittelt, welche in Tabelle III angegeben werden.

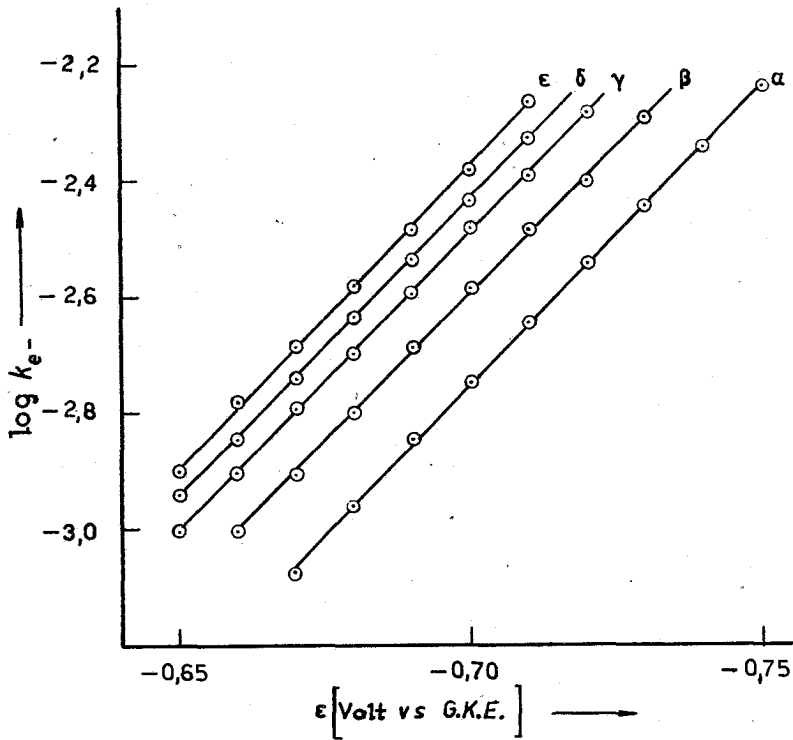


Abb. 1. Abhängigkeit des $\log k_e$ vom Kathodenpotential für das System NB ($5 \cdot 10^{-4}$ M), CH_3COOH (von verschiedenen Konzentrationen), LiCl (0,05 M) in Methanol.

TABELLE I

$\log k_e$ -Werte während der Elektroreduktion von NB ($5 \cdot 10^{-4}$ M) bei verschiedenen Säurekonzentrationen und bei konstanter Ionenstärke (LiCl 0,05 M) in Abhängigkeit vom Kathodenpotential.

Essigsäurekonzentration

- ϵ Volt	0,025 M		0,050 M		0,075 M		0,100 M		0,150 M	
	$\bar{F}(X_1)$	$-\log k_e$	$\bar{F}(X_1)$	$-\log k_e$	$\bar{F}(X_1)$	$-\log k_e$	$\bar{F}(X_1)$	$-\log k_e$	$\bar{F}(X_1)$	$-\log k_e$
0,65					0,279	3,004	0,309	2,944	0,334	2,902
0,66			0,276	3,012	0,329	2,902	0,362	2,848	0,401	2,778
0,67	0,246	3,075	0,330	2,908	0,392	2,792	0,423	2,741	0,456	2,686
0,68	0,304	2,957	0,390	2,801	0,448	2,700	0,486	2,633	0,519	2,579
0,69	0,365	2,843	0,456	2,686	0,508	2,595	0,547	2,535	0,575	2,486
0,70	0,423	2,741	0,514	2,587	0,577	2,482	0,605	2,436	0,635	2,383
0,71	0,481	2,643	0,575	2,486	0,630	2,392	0,667	2,323	0,699	2,262
0,72	0,541	2,542	0,622	2,406	0,688	2,282				
0,73	0,597	2,448								
0,74	0,657	2,342								
0,75	0,715	2,239								

TABELLE II

α -Werte fürs System NB ($5 \cdot 10^{-4}$ M), LiCl (0,05 M), CH_3COOH (von verschiedenen Konzentrationen).

Essigsäurekonzentration (mole/lit) $\cdot 10^2$	α
2,5	0,608
5,0	0,606
7,5	0,608
10,0	0,609
15,0	0,615

TABELLE III

α -Werte der Elektroreduktion von NB ($5 \cdot 10^{-4}$ M) in Gegenwart von Säureüberschuß bei verschiedenen Ionenstärken.

Ionenstärke	α
0,06	0,632
0,08	0,659
0,10	0,676
0,16	0,714
0,24	0,736
0,40	0,746
0,50	0,750

Betrachtet man die Werte der Tab. III, so stellt man fest, daß der Durchtrittsfaktor mit der Ionenstärke regelmäßig zunimmt und bestrebt ist, einen Grenzwert zu erreichen, der im Falle der Elektroreduktion von NB ca. 0,75 beträgt.

Auf ähnliche Weise wurde zunächst der Einfluß der Ionenstärke auf den Durchtrittsfaktor bei der Elektroreduktion von p-CINB in Gegenwart von Essigsäureüberschuß wiederum in methanolischen Lösungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß auch hierbei eine befriedigende Konstanz des Durchtrittsfaktors bei stabiler Ionenstärke besteht.

Die Endergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tab. IV angegeben.

TABELLE IV

α -Werte der Elektroreduktion von p-CINB ($5 \cdot 10^{-4}$ M) in Gegenwart von Säureüberschuß bei verschiedenen Ionenstärken.

Ionenstärke	α
0,06	0,602
0,08	0,639
0,10	0,675
0,15	0,680
0,30	0,714
0,50	0,722

Aus den Werten der Tab. IV geht ebenfalls hervor, daß auch hier der Durchtrittsfaktor der Elektroreduktion von p-CINB mit der Ionenstärke bis zu einem Grenzwert regelmäßig zunimmt, der in diesem Fall ca. 0,72 beträgt.

Diese Zunahme des Durchtrittsfaktors mit der Ionenstärke im Falle der Elektroreduktion des NB sowie des p-CINB in methanolischen Lösungen in Gegenwart von Säureüberschuß kann dadurch erklärt werden, daß die Dicke der Gouy'schen diffusen Doppelschicht mit der Ionenstärke abnimmt. Die Doppelschichtdicke wird durch folgende Gleichung angegeben:¹⁰

$$\delta_D = \frac{1}{\kappa} \quad (5)$$

wobei ist:

$$\kappa = \left[\frac{4\pi F^2}{\epsilon RT} \sum_j z_j^2 C_j \right]^{1/2} \quad (6)$$

(ϵ = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels)

Die Darstellung $\sum_j z_j^2 C_j$ ist doppelt so groß wie die Ionenstärke. Aus den Gleichungen (5) und (6) ergibt sich also, daß eine Ionenstärke-Zunahme tatsächlich eine Verminderung der diffusen Doppelschicht, und damit der starren Doppelschicht, zur Folge hat und der Durchtrittsfaktor dementsprechend zunimmt.

Diese Zunahme des Durchtrittsfaktors während der Elektroreduktion der Nitroverbindungen bedeutet eine Verminderung der Aktivierungsenergie des kathodischen Teilschrittes um ein Prozent, welches durch den Durchtrittsfaktor bestimmt werden kann. Dies hat eine Zunahme der Geschwindigkeit dieses Teilschrittes zu Lasten der Geschwindigkeit des entgegengesetzten anodischen Teilschrittes zur Folge.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Μελετάται συστηματικώς ή επίδρασις της Ιονικής Ισχύος επί του παράγοντος διελεύσεως κατά την πολωρογραφικήν άναγωγήν του νιτροβενζολίου (NB) και του π-χλωρονιτροβενζολίου (p-CINB) παρουσία περισσείας όξικου όξέος έντός μεθανόλης εις τους 25°C.

Υπολογίζονται, βάσει της κινητικής εξισώσεως της ήλεκτροαναγωγής, αί τιμαί του παράγοντος διελεύσεως διά τους άναφερθέντας άποπολωτάς, και διαπιστούται ότι ό παράγων διελεύσεως αύξάνεται κανονικώς αύξανομένης της Ιονικής Ισχύος, τείνει δέ πρός μίαν όρικήν τιμήν ή όποία είναι 0,75 διά τό NB και 0,72 διά τό p-CINB.

Η αύξησις αύτή του παράγοντος διελεύσεως δύναται νά εξηγηθῆ διά της έλαττώσεως του πάχους της διαχύτου διπλοστοιβάδος δι' αύξήσεως της Ιονικής Ισχύος του διαλύματος.

Literatur

1. D. Jannakoudakis, A. Wildenau: *Z. Naturforsch.*, **22B**, 118 (1967).
2. D. Jannakoudakis, A. Wildenau: *Z. Naturforsch.*, **22B**, 603 (1967).
3. D. Jannakoudakis, I. Moumtzis, P. Karabinas: *Chim. Chron.*, **33A**, 128 (1968).
4. D. Jannakoudakis, P. Karabinas: *Annalen (Epetiris) der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Thessaloniki*, **11**, 543 (1971).
5. E. Wahlin, W. Hans: *Z. für Elektrochem.*, **56**, 130 (1952).
6. J. Weber, J. Koutecky: *Chem. listy*, **49**, 562 (1955), *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **20**, 980 (1955).
7. J. Heyrovsky, J. Kuta: «*Grundlagen der Polarographie*», Akademie Verlag, Berlin 1965, S. 184.
8. J. Koutecky: *Czechoslov. cas. fys.*, **2**, 117 (1952), *Czechoslov. J. Phys.* **2**, 50 (1953), J. Heyrovsky, J. Kuta: «*Grundlagen der Polarographie*», Akademie Verlag, Berlin 1965, S. 72.
9. P. Karabinas: *Disertation*, Universität Thessaloniki, 1971.
10. K.J. Vetter: «*Elektrochemische Kinetik*», Springer-Verlag, Berlin 1961, S. 70.

Über die NMR-Spektren adsorbierter Moleküle, IV. Mitteilung

G. KARAGOUNIS und J.M. TSANGARIS

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der "National Hellenic Research Foundation"
48 Basileos Konstantinou ave, Athens, Greece

(Received 3-8-1971)

Die NMR-Spektren von Diisopropyl- und Dibutyläther, adsorbiert an LiF, werden untersucht. Durch Anwendung eines "Time Average Computers" zur Summation und Registrierung der Spektren von Mono- und Polyschichten wird eine Verschmälerung der Banden erreicht. Es ist dadurch möglich vorhandene Spin-Spin Koppelung an einer trimolekularen Schicht zu beobachten. Dies ist jedoch bei Monoschichten, wegen der starken Wirkung der Unterlage, nicht möglich. Es werden die durch die Adsorption verursachten Verschiebungen der "Chemical shifts" diskutiert.

The NMR spectra of di-isopropyl ether and di-n-butyl ether are investigated in the state of adsorption on LiF surfaces. Applying a time average computer to record the spectra of the monolayer and polylayer adsorbates it has been observed that the band width narrows with increasing number of sweeps. However, it is possible by this technique to recognise the "spin-spin" fine structure on a trimolecular layer, but not on the monolayers, due to the strong action of the surface field. The recorded shifts of the NMR-peaks by adsorption are discussed.

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt,¹ dass es möglich ist, mit Hilfe der NMR-Spektren, adsorbierter Substanzen zu entscheiden, ob eine auf einer festen Unterlage adsorbierte Schicht unterhalb der Grenze einer monomolekularen Belegung oder als mehrfache molekulare Schicht vorliegt. Das Verfahren beruht auf der Feststellung, dass die Relaxationszeiten der Protonen von adsorbierten Schichten im Magnetfeld verschieden gross ausfallen, so dass man in den Sättigungserscheinungen bei Anwendung eines starken RF-Feldes ein experimentelles Kriterium besitzt, um zu erkennen, ob die adsorbierten Anteile in mono- oder mehrfach molekularer Belegung vorliegen. Es wurde beobachtet, dass Schichten, welche aus mehreren Moleküllagen bestehen, eine Abnahme der Intensität der NMR-Signale bei Anwendung eines starken RF-Feldes aufweisen im Gegensatz zu den monomolekularen Belegungen, welche keine Sättigungserscheinungen zeigen.

In der vorliegenden Untersuchung wird unter Verwendung eines A60A Varian NMR Spektrometers der experimentelle Beweis dafür erbracht, dass durch Anwendung eines Time Average Computers (Varian C-1024) eine Verschmälerung der Breite der NMR-Signale beobachtet wird. Diese Verschmälerung beruht auf einer teilweisen Verminderung der Inhomogenität des Magnetfeldes, die durch das feinverteilte Substrat bedingt ist und bekanntlich eine Verbreiterung der Banden hervorruft. In der Mitteilung III ist durch eine Überschlagsrechnung gezeigt worden, dass die vollständige Eliminierung der durch das fein verteilte Substrat bedingten Inhomogenität des Magnetfeldes zu einer Bandbreite von ca. 7,5 Hertz führen würde. Das bedeutet, dass es möglich sein sollte, bei adsorbierten

Molekülen eine Feinstruktur (Spin-Spin-Koppelung) zu beobachten, falls man durch Anwendung des Time Average Computers eine bessere Mittelung und somit eine Verminderung der Inhomogenität des Feldes in der Probe erreichen könnte.

Wir haben in der Tat diese Vermutung experimentell bestätigen können. Die Wirkung der mehrfachen Summation der NMR-Signale durch den Computer auf die Bandenbreite wird in Fig. 1. demonstriert. Es ist die relative Halbwertsbreite $\frac{\delta H_{1/2}}{\Delta H}$ * der NMR-Signale gegen die Zahl der Fegungen, d.i. die Anzahl der aufgenommenen und im Computer aufgespeicherten Spektren, aufgetragen.

Kurve A bezieht sich auf den Dibutyläther, der in monomolekularer Schicht auf LiF adsorbiert vorliegt, während Kurve B das Verhalten von Polyschichten ($n=27$) des Diisopropyläthers auf derselben Unterlage wiedergibt. Man erkennt, dass die Bandbreite mit steigender Zahl der Fegungen N abnimmt und einem Grenzwert zustrebt, wenn N unendlich wird. Der grösste Anteil der Signalverschmälerung vollzieht sich innerhalb der ersten Hundert Fegungen.

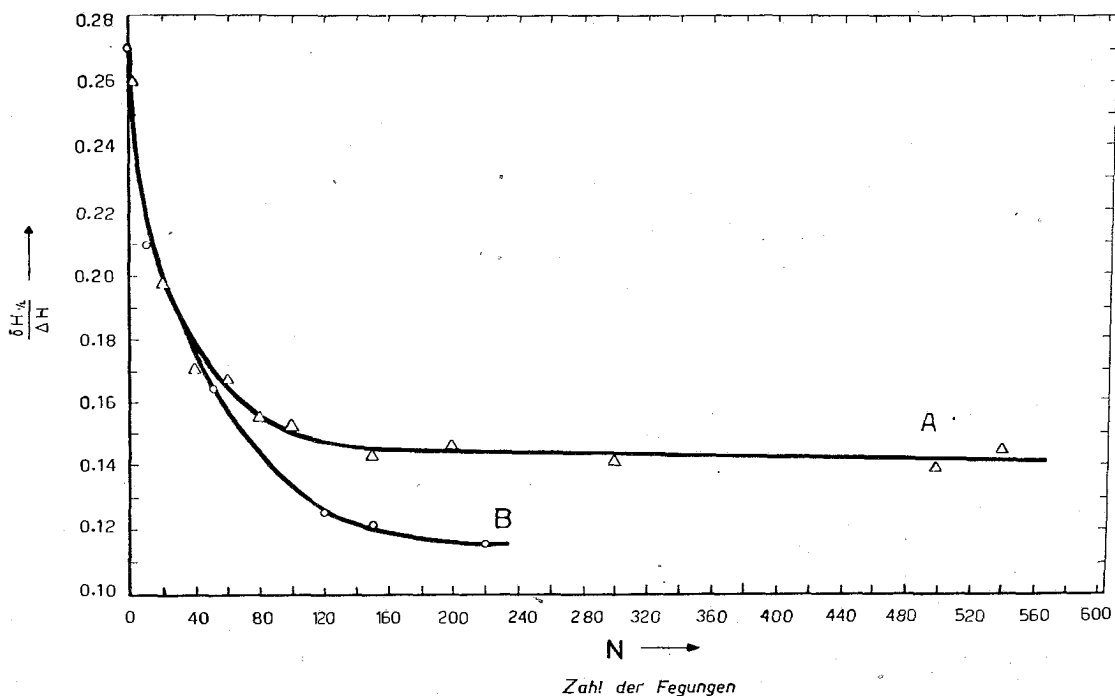


Fig. 1. Abhängigkeit der relativen Halbwertsbreiten $\frac{\delta H_{1/2}}{\Delta H}$ von Adsorbaten von der Zahl der Fegungen N . A = Monoschichten von Dibutyläther auf LiF, $n = 1,2$
B = Polyschichten von Diisopropyläther, LiF, $n = 27$

* $\delta H_{1/2}$ ist die Halbwertsbreite und ΔH die Bandbreite an der Grundlinie. Die Summation der Spektren mit Hilfe des Varian C-1024 Computers erfolgte durchweg nach der NMR triggering-Methode.

Die Ursachen für den beobachteten Einfluss der Summation mehrerer Spektren auf die Bandbreite können verschiedenartigster Natur sein. Zunächst kann eine Verschmälerung durch Mittelung über die zeitlichen Schwankungen des H_0 -Feldes zustande kommen. Als weitere Ursache muss an eine Eliminierung der Inhomogenität innerhalb der Probe gedacht werden. Bekanntlich erreicht man bei Flüssigkeiten eine teilweise Aufhebung der Inhomogenitäten innerhalb der Proben durch Rotation derselben in der z-Achse des Feldes. Die Verschmälerung kommt in der von Bloch² angegebenen Gleichung

$$t \cong \frac{2\pi}{\gamma\Delta H} \quad (1)$$

zum Ausdruck, worin t , das Zeitintervall, innerhalb dessen die Probe einmalig der Inhomogenität ΔH ausgesetzt ist, und γ , das gyromagnetische Verhältnis des Protons, darstellen. Durch Speicherung und Addition von N Aufnahmen des NMR-Signales im Computer wird dieses Intervall N -fach vergrößert und damit durch bessere Mittelung eine entsprechende Verkleinerung von ΔH erreicht. Wir haben auch festgestellt, dass eine Rotation der Probe bei einfachen Aufnahmen von festen Adsorbaten keinen Einfluss auf die Bandbreite hat, während bei mehrfachen Aufnahmen und deren Summation im Computer mit und ohne Rotation der Probe zusätzliche Verschmälerungen bis zu 20% auftreten.

Der grösste Teil der Bandverbreiterung (Grenzwerte der Kurven A und B) bei adsorbierten Molekülen ist jedoch auf die Relaxationszeiten der Protone zurückzuführen, auf welche die oben erwähnte Rotation und Summation natürlich keinen Einfluss haben.

Wir haben an einem Adsorbat von Diisopropyläther auf LiF der Belegungsdichte $n = 3,3$ feststellen können, dass durch Addition von 150 Spektren im Computer eine Verschmälerung der CH_3 - und CH -Signale derart entsteht, dass im Spektrum des Adsorbates die Spin-Spin-Aufspaltung sowohl des Doublettes als auch des Quintettes (vgl. das Spektrum des Diisopropyläthers in Lösung Fig. (2) beobachtet werden kann. Fig. (3) zeigt dieses Spektrum nach der Summation und Speicherung im Computer. Die Voraussetzung für eine Beobachtung der Feinstruktur ist jedoch eine sehr gute Konstanz des Magnetfeldes, welche sich mindestens über die Zeit der Summation der einzelnen Fegungen, d.i. über durchschnittlich 2-Stunden, erstrecken muss. Hingegen konnte an den Monoschichten trotz mehrfacher Versuche unter den verschiedensten Aufnahmebedingungen am Computer keine Aufspaltung beobachtet werden. Dies erklärt sich durch die Stärke des Feldes der Unterlage im Abstand von einer Monoschicht (cir. $5 \cdot 10^7 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$) im Vergleich zu seiner abgeschwächten Wirkung (unterhalb von $10^4 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$) in 8 Å, d.i. die mittlere Schichtdicke einer trimolekularen Schicht.

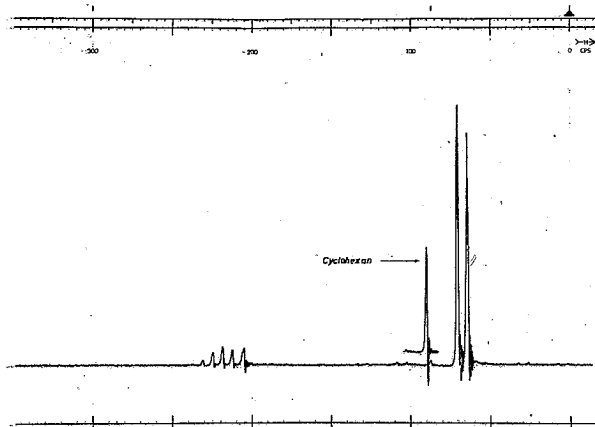


Fig. 2. NMR-Spektrum des Diisopropyläthers in CCl_4 .

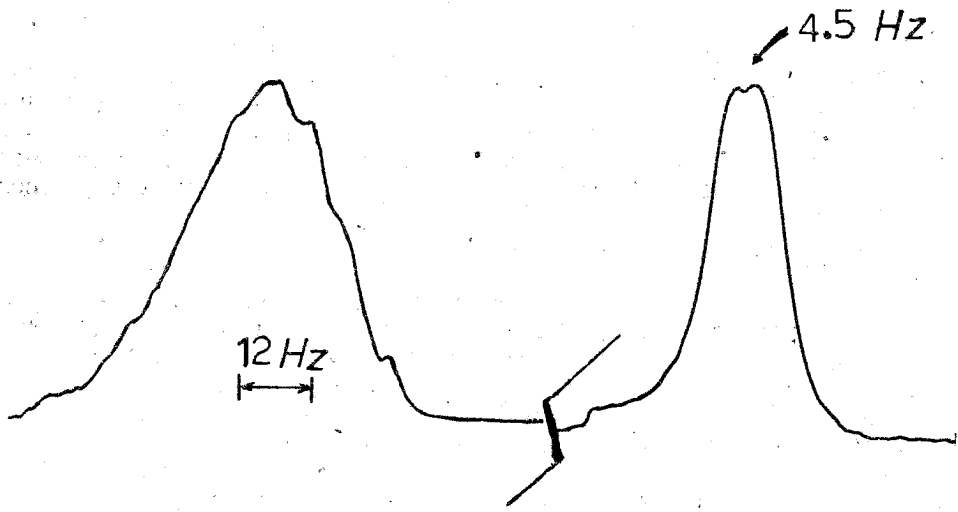


Fig. 3. Dublett und Quintett des Diisopropyläthers adsorbiert auf LiF.
 $n = 3,3$, $N = 150$, $RF = 0,03$ mG

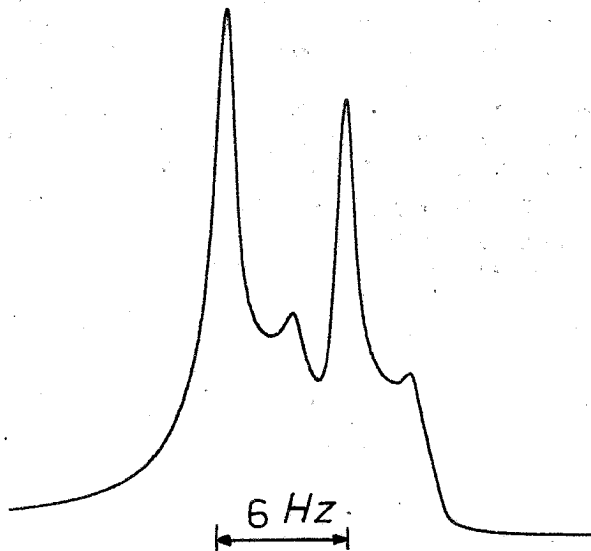


Fig. 4. Aufspaltung des CH_3 -Dublettes wegen Ungleichwertigkeit der CH_3 -Gruppen im Isopropylrest.
 $t = -49,3^\circ$

Auch in einer weiteren Aufspaltung zeigt sich die starke Feldwirkung der Gruppen. Wir haben festgestellt, dass das Duett der CH_3 -Gruppe des Diisopropyläthers mit fallender Temperatur eine Aufspaltung in vier Linien erfährt (Fig. 4), die jedoch nicht auf einer Spin-Spin-Koppelung beruht, sondern durch die Aufhebung der Äquivalenz der beiden CH_3 -Gruppen im Isopropylrest zustande kommt.³ Diese Aufspaltung ist bis zur -60° verfolgt worden und Fig. 5 zeigt ihren Gang mit der Temperatur.

Auch in der Struktur des Quintettes lässt sich die Nichtäquivalenz der CH_3 -Gruppen des Isopropylrestes nachweisen. Die genaue Aufnahme des Signals zeigt, dass es sich nicht um ein Quartett, wie seine Nachbarschaft mit der CH_3 -Gruppe es erfordert, sondern um ein Septett handelt. Dies ist, obwohl nicht sehr deutlich, auch im adsorbierten Molekül festzustellen. Hingegen sind diese auf einem chemical shift beruhenden Verdoppelungen des Duettes im adsorbierten Zustand wegen Verbreiterung der Banden nicht beobachtbar.

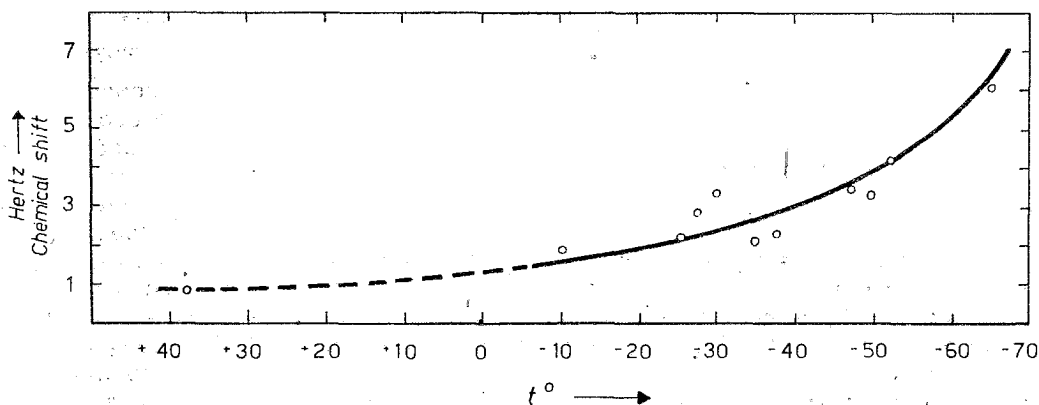


Fig. 5: Temperaturabhängigkeit des chemical shifts der CH_3 -Gruppen im Isopropylrest

Diisopropyl- und Di-n-butyläther adsorbiert auf LiF.

In Fig. 6 ist das NMR-Spektrum des Diisopropyläthers, adsorbiert in monomolekularer Schicht ($n=0,7$) auf LiF, abgebildet. Seine wesentlichen Merkmale sind folgende:

1. Der Abstand zwischen dem CH_3 - und CH -Signal (Banden A und B) beträgt 229 Hertz und hat somit gegenüber dem in flüssigem Zustand von 147 Hertz um 82 Hertz zugenommen. Wir erklären dieses Verhalten durch die Art der Adsorption des Moleküls auf der LiF-Oberfläche. Die Protonen der CH -Gruppe haben durch die Polarisationswirkung der Unterlage an Ladung verloren, sodass das NMR-Signal nach kleineren H_0 -Feld rückt.

2. Das Intensitätsverhältnis der Protonensignale der CH -zur CH_3 -Gruppe beträgt 1,3 für $RF=0,03$ mG und 1,1 für $RF=0,5$ mG. Es hat somit gegenüber dem reinen Zustand 6:1 eine starke Verschiebung zu Gunsten der CH -Protonen erfahren. Dies stimmt überein mit der Beobachtung am Mesithylen adsorbiert auf SiO_2 in der I Mitteilung, wo sich das Intensitätsverhältnis der Gruppen CH_3 und CH von 3:1 auf 4,5:1 zu Gunsten der der Oberfläche näher liegenden CH_3 -Gruppe verschoben hatte. Wir erklären den Intensitätsanstieg der Signale der stark adsorbierten Gruppen durch eine Zunahme der Differenz der Besetzungszahlen von Grundzustand und angeregtem Zustand, verursacht durch die Stabilisierung des Grundzustandes durch die Adsorption. Dafür spricht auch die Beobachtung, dass die CH_3 -Gruppe in der Monoschicht noch leichte Sättigungserscheinungen aufweist, wie der schwache Intensitätsabfall beim Übergang von $RF=0,03$ mG zu $RF=0,5$ mG zeigt. Die CH_3 -Gruppe liegt weiter von der LiF-Oberfläche entfernt als die CH -Gruppe.

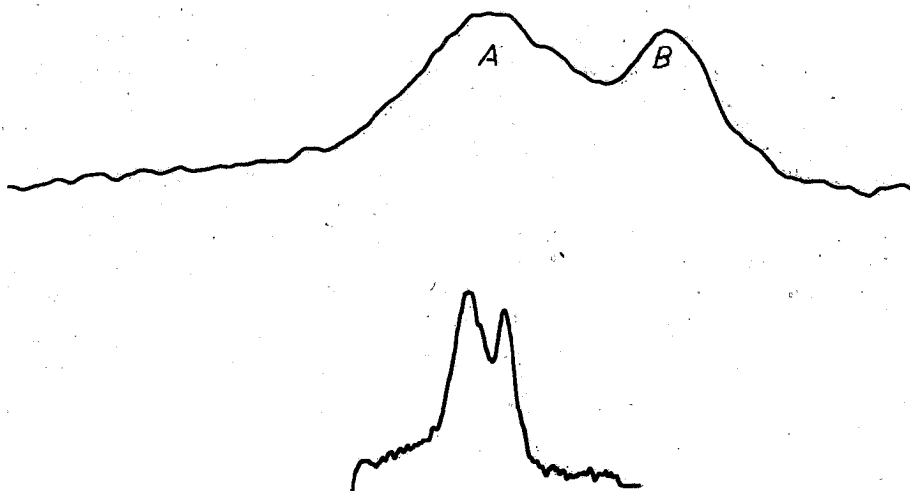


Fig. 6. NMR-Spektren des Diisopropyläthers adsorbiert auf LiF bei $n = 0,7$

3. In Fig. 7 ist das NMR-Spektrum des Diisopropyläthers auf LiF für eine Belegung von $n = 2,0$ wiedergegeben. Hier beobachtet man eine Trennung der Lage der Monoschicht von den Polyschichten. A und B sind die Signale der CH- und CH_3 -Gruppen der Polyschicht, während C das CH_3 -Signal der Monoschicht ist. Das CH-Signal der Monoschicht ist kaum sichtbar. Die Verschiebung der Monoschicht gegenüber der Polyschicht im H_0 -Feld beträgt somit 229. Herz.⁴

Für diese Zuordnung sprechen das Verhalten der A und B Banden gegenüber dem RF-Feld (Abnahme der Intensität beim Übergang von $\text{RF} = 0,03 \text{ mG}$ zu $\text{RF} = 0,5 \text{ mG}$) und der Temperatur. Mit steigender Temperatur findet eine Abnahme des Flächeninhaltes von A und B statt, während C konstant bleibt. Im Gegensatz zur Monoschicht ist bei der Polyschicht der Abstand des CH_3 -Signals vom CH-Signal 152Hz, d.h. fast dem der Flüssigkeit 147 Hz. gleich.

4. Misst man die relative Halbwertsbreite $\frac{\delta H_{1/2}}{\Delta H}$ des CH_3 -Signals im adsorbierten Zustand für $n = 0,7$ bei verschiedenen Temperaturen, so stellt man ein Minimum bei 39° fest.

Das gleiche Verhalten zeigen die Adsorbate von Dibutyläther ($n = 0,7$), welche ein Minimum bei 120° aufweisen (Fig. 8), während das Minimum der auf SiO_2 adsorbierten Essigsäure (Mitteilung III) bei 106° liegt.

Wir erklären das Auftreten der Minima der Halbwertsbreiten einerseits durch die Abnahme der Verweilzeit t der Moleküle an der Adsorptionsstelle, andererseits durch die Zunahme der Stosszahl der Dampfteilchen an der adsorbierenden Oberfläche bei steigender Temperatur. Eine quantitative Auswertung des Einflusses dieser beiden Faktoren ist zur Zeit durch das Fehlen der Gleichgewichtswerte der Dampfdrucke der benutzten Adsorbate bei verschiedenen Temperaturen erschwert.

5. Das Spektrum des Di-n-butyläthers in Lösung besteht aus drei Gruppen von Banden mit Feinstruktur bei 1,0, 1,5, und 3,5 ppm. Die Spektren der Adsorbate zeigen keine Feinstruktur: Das Verhalten von zwei Belegungen bei $n = 0,7$ und $n = 1,2$ ist sehr auffallend. Bei der zweiten Belegung, welche die Monoschicht überschreitet, erscheinen die Banden A und B 192 Hz voneinander getrennt. Es sind die Signale bei 1,5 und 3,5 ppm, deren Abstand durch die Adsorption um 60 Hz vergrößert worden ist und zwar in der am Beispiel des Diisopropyläthers beschriebenen Richtung. Bei der Belegung unterhalb der

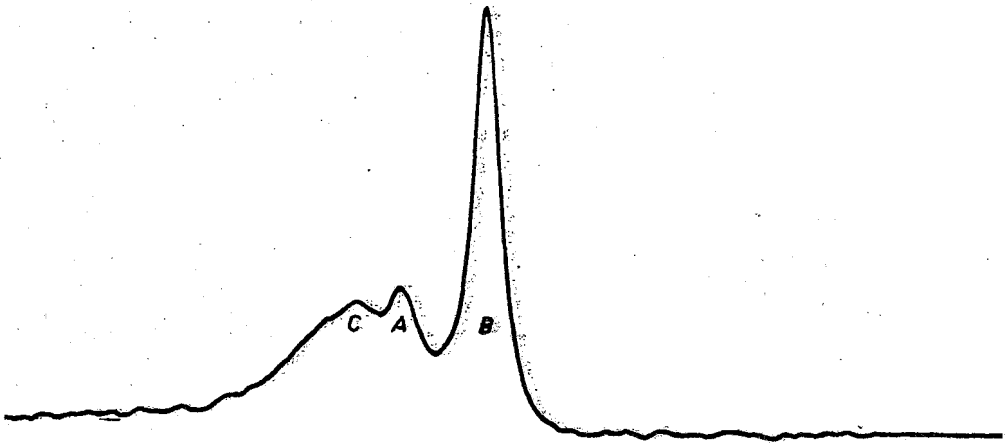


Fig. 7. NMR-Spektrum des Diisopropyläthers adsorbiert auf LiF, $n = 2$

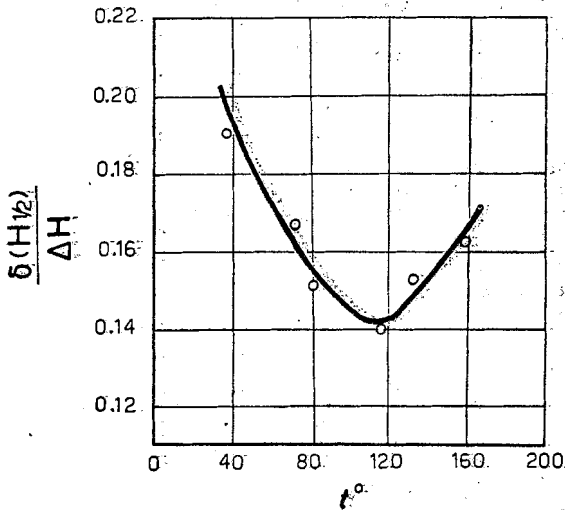


Fig. 8. Abhängigkeit der relativen Halbwertsbreite des Dibutyläthers adsorbiert auf LiF ($n = 0,7$) von der Temperatur

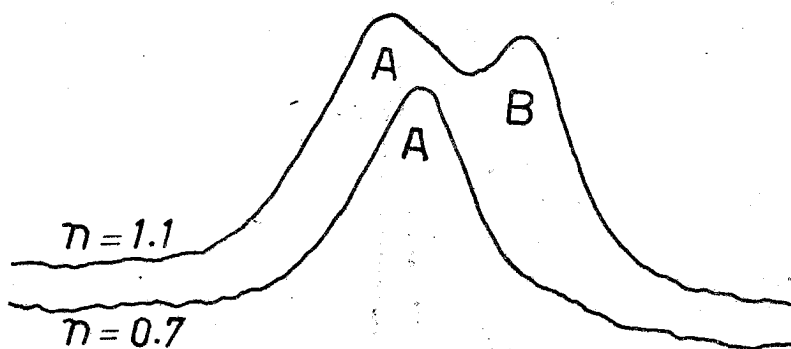


Fig. 9. NMR-Spektrum des Dibutylathers adsorbiert auf LiF, $n = 0,7$ und $n = 1,1$

Monoschicht wird nur die Bande A beobachtet Fig. 9. Das Verschwinden der Bande B hängt sehr wahrscheinlich mit der Umorientierung der Moleküle an der adsorbierenden Oberfläche zusammen, zumal eine Temperatursteigerung in gleicher Richtung das Intensitätsverhältnis von A zu B verschiebt.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Μελετώνται τὰ φάσματα μαγνητικού πρωτονικού συντονισμού τοῦ διίσοπροπυλικού αἰθέρος καὶ τοῦ διβουτυλικού αἰθέρος εἰς κατάστασιν προσροφήσεως ἐπὶ ἐπιφανειῶν LiF. Διὰ καταλλήλου χρήσεως τοῦ "Time average computer" πρὸς λήψιν τῶν φασμάτων προσροφημένων οὐσιῶν εἰς μονομοριακὸν καὶ πολυμοριακὸν πάχος στοιβάδων παρατηρήθη λέπτυνσις τῆς ταινίας τοῦ σήματος συναρτήσει τοῦ ἀριθμοῦ τῶν στρώσεων. Εἶναι δυνατόν διὰ τῆς τεχνικῆς αὐτῆς νὰ παρατηρηθῇ ἡ λεπτὴ ὑφή τῆς συζεύξεως "Spin-spin" εἰς τὴν περίπτωσιν τριμοριακῶν στοιβάδων, ἀλλὰ πρὸς στιγμὴν δὲν εἶναι δυνατὴ μία τοιαύτη παρατήρησις εἰς μονομοριακὰς στοιβάδας, λόγῳ τῆς ἰσχυρᾶς δράσεως τοῦ ἐπιφανιακοῦ πεδίου τοῦ ὑποστρώματος. Συζητοῦνται αἱ διὰ τῆς προσροφήσεως παρατηρηθεῖσαι μετατοπίσεις τῶν ταινιῶν.

Literatur

1. G. Karagounis und C.I. Stassinopoulos: *Zeit. f. phys. Chemie (Neue Folge)* **71**, 39-50 (1970). III. Mitteilung.
G. Karagounis und M. Gutbrod: *Praktika der Akademie Athenon* **41**, 1-7 (1967). II Mitteilung.
2. G. Karagounis, E. Papajannakis und C.I. Stassinopoulos: *Nature*, 655 (1969).
G. Karagounis: *Nature* **201**, 604 (1964) I. Mitteilung.
3. F. Bloch: *Phys. Rev.* **94**, 496 (1954).
4. T.S. Sørensen: *Canadian Journal of Chemistry*, **45**, 1585 (1967).
5. Vergleiche die entgegengesetzten Verschiebungen an Kohlepräparaten, J. Conard, *Bull. Soc. Chim. (France)*, 3291 (1970).

GUIDE TO AUTHORS

1. Papers to be published in this Journal should be reports of original research, which have not already appeared in another Journal. Short notes on research in progress may also be accepted. (Manuscripts not accepted for publication will be returned.)
2. Accepted languages: Greek, English, French, German and Italian.
3. Contributions should be as concise as possible. Each paper should be accompanied by two additional abstracts, one in Greek* and one in English, as well as the abstract in the original language of the paper, which should present in succinct terms a broad outline of the paper.
4. Manuscripts should be typewritten, double spaced on one side of the paper, and submitted in three copies.
5. Whenever possible a line drawing rather than a photograph will be preferred.
6. Diagrams for publication must be drawn on smooth transparent paper and should be about twice the size of the final reproduction. All drawings should be drawn in china ink; lettering and/or figuring should be in pencil. Each table should not contain, if possible, more than seven columns. The position of tables and illustrations should be indicated in the manuscript. Tables should be numbered in Roman numerals, and illustrations in Arabic numerals. Legends of illustrations and tables (numbered in the order of the text) should be written on two separate sheets of the manuscript.
7. Reference citations should be placed at the end of the paper, according to nomenclature and journal abbreviations of the Chemical Abstracts. Give title of books, not of articles in journals. References such as "to be published" or "in press" should be avoided. Private communications should not be listed as references, but should be placed as footnotes on the page where they occur, and must contain the name and address of the correspondent.
8. If previously published text or illustrations are to be reproduced in their original state, permission must be obtained from the copyright owner and submitted together with the manuscript.
9. The laboratories where the work has been performed should be stated after the names of the authors.
10. Authors should state the address to which galley proofs are to be forwarded for correction. Proofs should be returned to the Editorial Board within a week of receipt.
11. Authors will be given 50 copies of their papers. Particulars on the cost of additional copies and covers for reprints may be obtained from the editors.

* The Editorial Board will gladly translate into Greek the abstracts of foreign authors.

TABLE OF CONTENTS

Page

I. Moutzidis und W.J. Lorenz: <i>Zur Hemmung von Elektrodenvorgängen durch Grenzflächeninhibition and der Goldelektrode mit der Dreieckspannungsmethode.</i>	3
G. Manoussakis, P. Karayannidis and C. Tsipis: <i>Potentiometric Study on the Composition and Stability of Beryllium Complexes of o-, m- and p- Hydroxy-Phenylacetic Acids. . .</i>	14
D. Kioussis: <i>Catalytical Isomerization of Normal Nonane.</i>	22
G. A. Varvoglis and P. M. Hadjimihalakis: <i>Molecular Complexes of Oxalyl Chloride. Part II. Charge-Transfer Complexes with Heterocyclic Diethers.</i>	29
J. Stoemenos: <i>Crystal Growth Habit and Stability of GeTe Thin Films.</i>	39
P. N. Dimotakis and B. P. Papadopoulos: <i>Further Exploration of the Isothermal Annealing Curve of Reactor Irradiated Crystalline Chemical Compounds.</i>	48
D. Jannakoudakis, G. Stalidis und G. Kokkinidis: <i>Polarographische Ergebnisse zur Kinetik der Acetalisierung von aromatischen Nitroaldehyden in Methanol.</i>	55
D. Jannakoudakis, E. Theodoridou und A. Pelekourtsa: <i>Spektrophotometrische Ermittlung der Dissoziationskonstante der Protonisierten Form von p-Amino- und p-Phenylamino-Azobenzolsulfonsäure in Wassermethanol Lösungen.</i>	67
G. Karagounis, G. Papavassiliou und G. Makriyannis: <i>Raman- und IR-Spektren adsorbierter Moleküle, V. Mitteilung. Aufhebung der Entartung durch Adsorption.</i>	80
D. Jannakoudakis, P. Karabinas und I. Moutzidis: <i>Zum Einfluss von Ionenstärke auf den Durchtrittsfaktor bei der polarographischen Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart von Essigsäure-Überschuss.</i>	90
G. Karagounis und J.M. Tsangaris: <i>Über die NMR-Spektren adsorbierter Moleküle. . .</i>	95