

KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen*

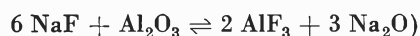
**Une méthode d'analyse thermique différentielle
pour les substances volatiles à point de fusion élevé:
Application au système cryolithe-alumine***

Summary

DTA has been applied to the determination of the cryolite side of the phase diagram of the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$. For this purpose a new type of sample holder has been developed permitting the analysis of volatiles substances at high temperatures. Thermograms show an eutectic peak as low as 0.5 weight % Al_2O_3 . If the concentration of Al_2O_3 is plotted versus the surface of the eutectic peaks a straight line going through the origin is obtained. These results confirm the previously noted absence of solid solution of alumina in cryolite.

* Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à Schaffhouse, le 30 septembre 1967.

L'étude thermodynamique des composants d'un système et notamment le calcul de leur activité dans la phase liquide repose sur la détermination préalable du diagramme d'équilibre de phases solide-liquide. En particulier, la connaissance du diagramme « binaire » cryolithe-alumine (en fait la partie pseudo-binaire du système ternaire réciproque¹:



¹ K. GRJOTHEIM et coll., *Svensk Kem. Tidskr.* 78 (1966) 547.

est une première étape fondamentale pour l'étude de la structure de l'électrolyte utilisé universellement pour la production électrochimique de l'aluminium. Pour cette raison, la détermination du diagramme de ce système a fait l'objet de nombreux travaux depuis une cinquantaine d'années. Il est significatif de constater, vraisemblablement à cause des difficultés expérimentales, les grandes différences que présentent les premiers diagrammes obtenus par analyse thermique². Il n'y a que dix ans environ que l'on connaît avec une exactitude satisfaisante, par les travaux de PHILLIPS et coll.³ entre autres, le liquidus partiel, la température de l'eutectique et sa composition. Le problème de l'existence d'une solution solide d'alumine dans la cryolithe a suscité un intérêt particulier en raison de la signification que prend la présence ou l'absence d'une telle solution dans l'interprétation du mécanisme de dissolution de l'alumine dans la cryolithe et dans la détermination par cryoscopie du nombre de particules présentes dans le mélange fondu. Alors que la plupart des auteurs^{4,5} se sont d'abord accordés pour admettre une solubilité à l'état solide appréciable (jusqu'à 15% Al_2O_3 en poids), des travaux plus récents⁶⁻⁸ tendent à démontrer l'absence de solution solide. A partir de résultats obtenus par analyse thermique, ROLIN⁹ arrive à la conclusion que si l'on ne peut prouver l'absence totale de solution solide, sa teneur en alumine ne dépasse en tout cas pas 1% en poids. Cet auteur constate cependant que l'arrêt de cristallisation secondaire pour 1% d'alumine apparaît à une température nettement plus basse (d'environ 10°C) que la température de l'eutectique. Cet abaissement est attribué à l'impossibilité d'atteindre l'équilibre thermique en raison de la trop grande masse de solide préexistante au moment de la cristallisation de l'eutectique. Dans le but de vérifier cette assertion, il nous est apparu que l'analyse thermique différentielle (ATD) pourrait fournir des renseignements intéressants. La grande sensibilité de l'ATD rend possible l'analyse thermique de la substance au chauffage. Ce fait permet d'éviter la difficulté expérimentale de la réalisation de l'équilibre thermique au cours du refroidissement et surtout le phénomène de surfusion constaté généralement avec la cryolithe. Il est apparu cependant, dans des recherches que nous menons par ailleurs, que l'application de l'ATD à l'étude de systèmes contenant de la cryolithe soulève une autre difficulté expérimentale en raison de la volatilité de cette dernière aux températures considérées et des faibles quantités d'échantillon utilisées (100 à 200 mg).

² G. A. ROUSH et M. MIYAKE, *Trans. Electrochem. Soc.* 48 (1925) 153.

³ N. W. F. PHILLIPS, R. H. SINGLETON et E. A. HOLLINGSHEAD, *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955) 648.

⁴ E. ZINTL et W. MORAWIETZ, *Z. anorg. allg. Chem.* 240 (1939) 145.

⁵ H. GINSBERG et A. BÖHM, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 313.

⁶ K. GRJOTHEIM, *Contribution to the Theory of Aluminium Electrolysis*, Det Kgl. Norske Videnskabs Selskabs Skrifter Nr. 5, Trondheim (Norvège) 1956.

⁷ P. A. FOSTER jr., *J. Amer. Ceram. Soc.* 43 (1960) 66.

⁸ J. L. HOLM, *Tidsskr. Kjemii, Bergv. Met.* 10 (1966) 165.

⁹ M. ROLIN, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1201.

La cryolithe présente en effet vers son point de fusion une pression de vapeur non négligeable de l'ordre de 3 Torr à 1000°C. En outre, la phase vapeur n'a pas la même composition que la phase liquide ou solide. L'évaporation augmente ainsi la teneur en NaF de la phase liquide et abaisse progressivement le point de fusion de la cryolithe. Si l'effet de cette évaporation peut être négligé en présence de quantités relativement importantes de cryolithe (de l'ordre de 100 g) utilisées généralement, il devient par contre très important avec les petits échantillons que nous avons employés. L'importance de cet effet peut être facilement constatée en effectuant deux ATD successives sur un même échantillon de cryolithe pure en creuset ouvert. Alors que le premier thermogramme ne présente que le pic de fusion de la cryolithe, il apparaît sur le second thermogramme un autre pic représentant l'arrêt eutectique du système cryolithe-NaF et montrant ainsi l'enrichissement en NaF de la phase liquide. Pour résoudre ce problème, nous avons mis au point un type de porte-échantillon qui prévient cette évaporation perturbatrice.

Partie expérimentale

Après plusieurs essais, le type de porte-échantillon suivant s'est révélé le plus satisfaisant. Il est fabriqué dans une petite barre de nickel en perçant deux trous de diamètres appropriés (fig. 1). Après avoir été rempli aux deux tiers environ, le porte-échantillon est fermé par sertissage de l'extrémité supérieure au moyen d'une pince *ad hoc*. Des porte-échantillon de deux grandeurs ont été utilisés selon les expériences, pouvant contenir 100 et 200 mg de substance.

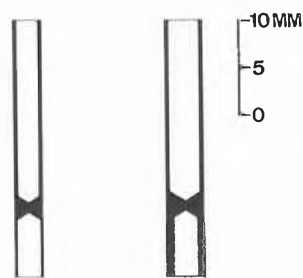


Fig. 1

L'appareil d'ATD proprement dit comprend :

1. Une tête de mesure en alumine permettant l'analyse simultanée de trois échantillons. Ces derniers sont disposés dans les porte-échantillon décrits plus haut reposant eux-mêmes sur les soudures chaudes de trois couples thermo-électriques Pt Rh 10%/Pt de 0,3 mm de diamètre maintenus dans des gaines capillaires d'alumine de 2,5 mm de diamètre extérieur. Un quatrième couple est utilisé simultanément pour la substance de référence (alumine) et pour la mesure de la température. La tête de mesure est disposée dans un tube d'alumine permettant d'introduire de l'azote sous 1 atm. au-dessus des porte-échantillon et de les protéger ainsi de l'oxydation.

2. Un four à résistance de Kanthal à enroulement non inductif d'une puissance de 1500 W alimenté sous basse tension (30 V) afin d'éviter toute FEM parasite dans les circuits de mesure. Le réglage de la température du four est obtenu au moyen d'un appareil de régulation à action proportionnelle

asservissant un auto-transformateur qui alimente lui-même le four. Un donneur de programme permet d'obtenir un chauffage et un refroidissement pratiquement linéaires à des vitesses variant entre 0,5 et 15°/min.

3. Un dispositif potentiométrique automatique de mesure et d'enregistrement de la température de la substance de référence et des ΔT des trois échantillons. La température est mesurée avec une précision de $\pm 12 \mu\text{V}$ équivalant à $\pm 1^\circ\text{C}$. La sensibilité maximum utilisée en ΔT est de $2,5 \mu\text{V}/\text{cm}$ équivalent à $0,25^\circ/\text{cm}$ environ. Le couple servant à la mesure de la température et dont la soudure froide est maintenue à 0°C dans un mélange glace-eau a été étalonné au moyen des points de fusion de l'antimoine, de l'argent et de l'or. La fidélité de l'appareil a de plus été périodiquement contrôlée avec du chlorure de sodium puriss. ($F = 801^\circ\text{C}$).

On a utilisé une cryolithe synthétique purifiée par fusion de zone dans un tube de nickel (6 passes). Le point de fusion déterminé par ATD est de $1009,5 \pm 1^\circ\text{C}$. L'alumine employée est un produit Merck standardisé pour la chromatographie.

Selon les essais, des échantillons de 100 et 200 mg ont été utilisés. Plusieurs vitesses de chauffage comprises entre 1 et 7°/min ont été employées. Aucune variation notable de la température des pics en fonction de la vitesse de chauffage n'a été constatée. L'optimum de 4,8°/min a cependant été choisi en raison de la reproductibilité des résultats obtenus.

Les mélanges ont été directement fondus dans les porte-échantillon et maintenus à 1020°C pendant une demi-heure pour assurer leur homogénéisation. La parfaite reproductibilité des thermogrammes obtenus successivement avec un même échantillon atteste l'achèvement de l'homogénéisation dans ce laps de temps.

Résultats et discussion

Les mélanges cryolithe-alumine contenant 0,2, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 4,0; jusqu'à 10% d'alumine en poids ont été étudiés. La figure 2 représente les courbes de chauffage obtenues avec des échantillons de cryolithe pure et de quatre mélanges à basse teneur en alumine. Toutes les courbes de refroidissement ont montré une surfusion importante de 10 à 15°C et se sont révélés inutilisables. Sauf pour le mélange à 0,2% d'alumine, et, évidemment pour la cryolithe pure, les thermogrammes présentent deux pics nettement distincts.

L'interprétation des courbes d'ATD de mélanges binaires a été discutée par GÄUMANN¹⁰. Au chauffage, le

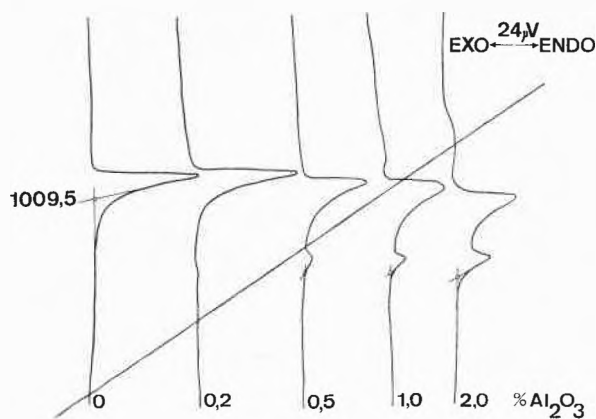


Fig. 2

¹⁰ A. GÄUMANN, *Chimia* 20 (1966) 82.

premier pic est dû à l'arrêt eutectique et le second, plus étalé et dissymétrique, à la traversée de la région comprise entre le solidus et le liquidus. La température de la ligne eutectique est définie, comme pour les substances pures, par l'intersection de la tangente à la ligne ascendante du pic avec la ligne de base. Nous avons employé cette méthode pour l'étalonnage du couple de mesure de la température et pour la détermination du point de fusion de la cryolithe pure. La température du liquidus est plus délicate à déterminer. Elle est donnée, selon GÄUMANN, par le sommet extrapolé du second pic. Il faut relever l'incohérence de ces deux définitions lorsqu'on passe des mélanges très dilués au solvant pur. Il semble que l'on doive rechercher plutôt la vraie valeur de la température du liquidus, pour un mélange à faible teneur en alumine et dans les conditions expérimentales décrites, entre les deux points extrêmes précités, c'est-à-dire quelque part sur la partie ascendante du pic du liquidus. En fait, il n'a pas été possible de déterminer la température du liquidus des mélanges contenant moins de 4% d'alumine, les valeurs obtenues par l'extrapolation du sommet du pic étant toujours trop élevées.

L'ATD fournit cependant dans l'étude du diagramme cryolithe-alumine d'intéressants renseignements.

Qualitativement, l'existence d'un pic eutectique et la température constante de celui-ci en fonction de la concentration d'alumine confirment l'absence d'une solution solide d'alumine dans la cryolithe excédant 0,5% en poids. Pour des concentrations inférieures, il semble bien que la limite de sensibilité de la méthode soit atteinte et que l'effet thermique dû à l'eutectique ne soit plus décelable.

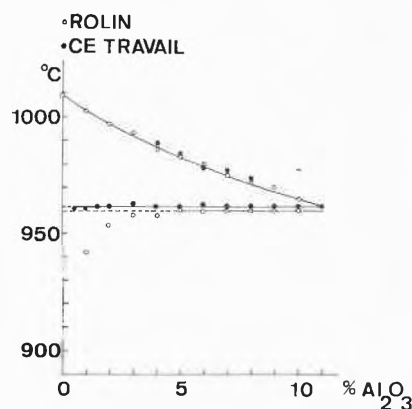


Fig. 3

Quantitativement, la température de la ligne de l'eutectique, dont la fusion isotherme est assimilable à celle d'une substance pure, est déterminée sans difficultés. On trouve des valeurs pratiquement constantes jusqu'à 0,5% d'alumine (fig. 3), concentration au-dessous de laquelle le pic eutectique disparaît pour les raisons invoquées plus haut. Ces résultats confirment l'explication de ROLIN au sujet de l'abaissement de la

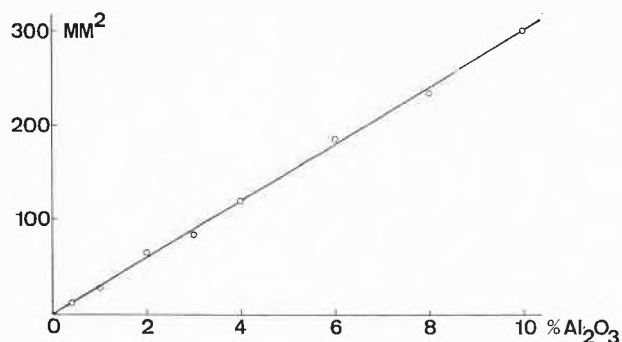


Fig. 4

température de la ligne eutectique qu'il avait constaté avec l'analyse thermique. Cette interprétation est en outre étayée par le graphique de la surface des pics eutectiques en fonction de la concentration d'alumine (fig. 4). La surface de ces pics qui correspond à la longueur des paliers eutectiques en analyse thermique est proportionnelle à la quantité d'eutectique présent dans l'échantillon. L'extrapolation de la droite obtenue passe par l'origine, ce qui concourt à démontrer l'inexistence d'une solution solide.

J. J. DURUZ et R. MONNIER

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie techniques
Université de Genève

Ein neues Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- und anellierten Naphthazarinfarbstoffen*

Summary

Most anthraquinone dyes have been produced from 1-aminoanthraquinone, quinizarin, 1,4,5,8-tetrahydroxy- or 1,4,5,8-diamino-dihydroxyanthraquinones as starting materials. A new approach, that allows extension of the hitherto known color range, consists in transforming naphthazarindiene-adducts by a one step synthesis into known and new anthraquinone and tricyclic naphthazarin dyestuffs. The reaction mechanism is given. The many new, especially green dyestuffs have excellent fastness properties.

Gelbe, orange, rote und rotviolette Farbtöne von Textilfärbungen werden heutzutage hauptsächlich mit Azofarbstoffen, violette, blaue und grüne mit Anthrachinonfarbstoffen erzeugt. In sämtlichen Farbtonbereichen stehen viele Farbstoffe aller Nuancen und Schattierungen zur Verfügung, mit Ausnahme des gelbgrünen Bereiches, der relativ wenige Vertreter kennt. Es ist das Ziel dieser Arbeit, zu zeigen, wie diese Lücke geschlossen werden kann.

Ein wichtiges Ausgangsprodukt zur Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen ist das 1,4-Dihydroxyanthrachinon, Chinizarin genannt, welches eine orange Farbe hat. Sein Zweiringanalogen, 1,4-Dihydroxynaphthochinon, Naphthazarin genannt, hat eine violette Farbe. Die Lösungsfarbe von Chinizarin ist gelborange, jene von Naphthazarin aber rotviolett. Der große Farbunterschied der beiden Verbindungen kommt formal nur durch die aromatische Anellierung am Naphthazarin zustande. Man nimmt heute allgemein an, Naphthazarin sei zur Ausbildung anachinoider Resonanzstrukturen fähig¹, was den Farbunterschied erklären könnte. Beim Chinizarin würden dann solche Strukturen fehlen.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 30. September 1967 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Schaffhausen.

¹ E. MERIAN, *Chimia* 13 (1959) 181.

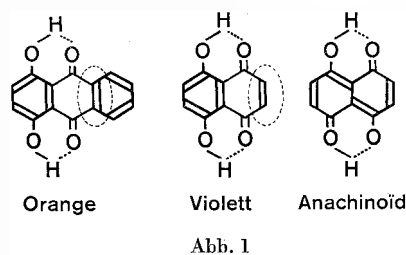


Abb. 1

Die naheliegende Frage ist nun, was wohl alizyklische Anellierung am Naphthazarin und den daraus herstellbaren Farbstoffen zur Folge hat. Aus einer Vielzahl neu hergestellter anellierter Naphthazarine ist auf Abb. 2 eine kleine Auswahl mit Angabe der Farbe dargestellt. Alle diese Chinone haben gleiche Chromophore und Auxochrome und unterscheiden sich formal nur in einem ganz bestimmten Teil ihres chromogenen Grundsystems, nämlich in der Länge bzw. Elektronendichte-

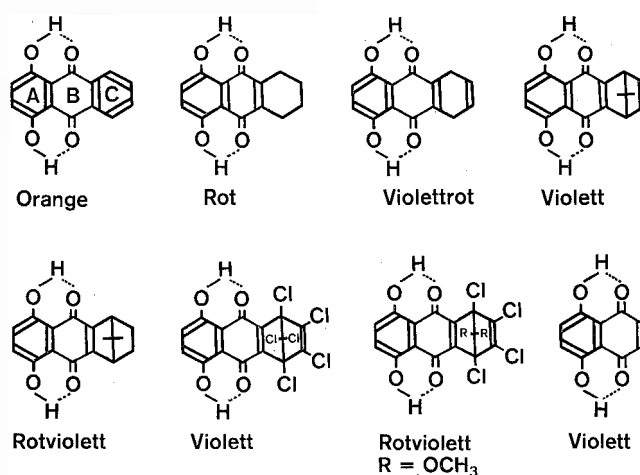
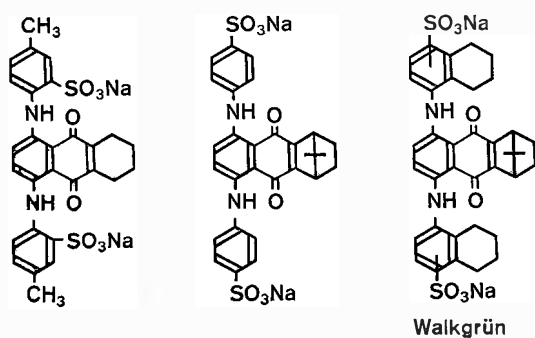


Abb. 2

verteilung der Kohlenstoffdoppelbindung, die den Ringen B und C gemeinsam ist. Es ist erstaunlich, wie sich diese Chinone farblich stark voneinander unterscheiden, handelt es sich doch bei ihnen um analoge intramolekulare Chinhydrone. Wie groß die Anteile allenfalls vorhandener anachinoider Strukturen sind, ist noch nicht bekannt.

Aus diesen neuen anellierten Naphthazarinen lassen sich nun in mäßigen Ausbeuten nach den bekannten Methoden der Anthrachinonchemie durch Amidierung Farbstoffe herstellen, deren Nuancen viel gelbstichiger sind als diejenigen der ihnen formal entsprechenden Anthrachinonfarbstoffe.

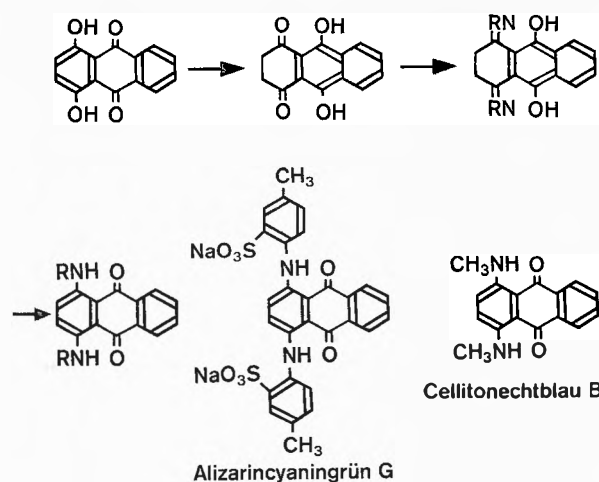


So ist z. B. der dem blaugrünen Alizarincyaningrün G entsprechende 5,6,7,8-Tetrahydrofarbstoff in Abb. 3 (links) bereits gelbgrün, der methylgruppenfreie Farbstoff mit Endomethylenbrücke in der Bildmitte grasgrün. Solche stark gelbstichigen Nuancen lassen sich sonst nur mit Farbstoffen aus α -tetrasubstituierten Anthrachinonen erreichen.

Die neuen Farbstoffe aus den anellierten Naphthazarinen haben mit den Anthrachinonen vergleichbare Echtheiten. Insbesondere ist der gelbgrüne Farbstoff in Abb. 3 (rechts) genauso walkecht wie die besten bekannten Walkfarbstoffe der Anthrachinonreihe. Damit sind erstmals walkechte Naphthazarinfarbstoffe hergestellt worden. Sie sind in hydrophilem Milieu, also unter Färbebedingungen, stabiler als die bisherigen Naphthazarinfarbstoffe, weil sie in ihren leicht angreifbaren 2- und 3-Stellungen substituiert und damit geschützt sind.

Der Walkfarbstoff in Abb. 3 (rechts) besitzt starr dreidimensionale, propellerförmige Struktur. Solche raumerfüllenden Moleküle können also ebenso wie ebene Moleküle Farbstoffe mit besonders guten Naßtheiten liefern. Planarität scheint für das Haftvermögen Faserfarbstoff (speziell bei Wolle) nicht von Bedeutung zu sein.

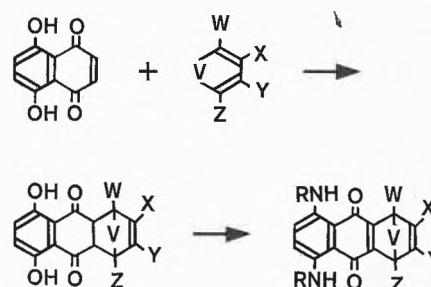
Nachdem die originellen Eigenschaften der neuen Farbstoffe bekannt waren, galt es, eine befriedigende Synthese für sie zu finden. Die Anthrachinonchemie stellt wichtige Farbstoffe ihres Sortimentes aus Chinizarin her.



Dieses wird mittels Dithionit zu Leucochinizarin reduziert, mittels primärer Base diimidiert und dann unter Isomerisierung oxydiert, wobei z. B. Alizarincyaningrün G, ein blaugrüner Wollfarbstoff, oder Cellitonechtblau B, ein Dispersionsfarbstoff, entsteht.

Diese Synthese eignet sich schlecht zur Herstellung unserer neuen Farbstoffe. Der erste Syntheseschritt, die Reduktion mit Dithionit, gibt in der Chinizarinreihe hohe Ausbeuten. In der Reihe der anellierten Naphthazarine dagegen verläuft er uneinheitlich, was nicht verwundert, wenn man bedenkt, daß Dithionit auf Grund seines Redoxpotentials genau zur gezielten Reduktion der Anthrachinone zu deren Küpen, nicht aber zur Reduktion von Naphthazarinen zu deren Hydrochinonen paßt.

Interessanterweise eignen sich nun aber die Vorstufen der anellierten Naphthazarine, die ja nichts anderes als die Diels-Alder-Addukte von konjugierten Dienen an Naphthazarin sind, zur direkten Amidierung und Oxydation zu den Farbstoffen.



Wird im speziellen Butadien oder 2,3-Dichlorbutadien an Naphthazarin addiert und werden die entstehenden Addukte amidiert und oxydiert, so entstehen die altbekannten Anthrachinonfarbstoffe der Chinizarinreihe auf neuem Wege.

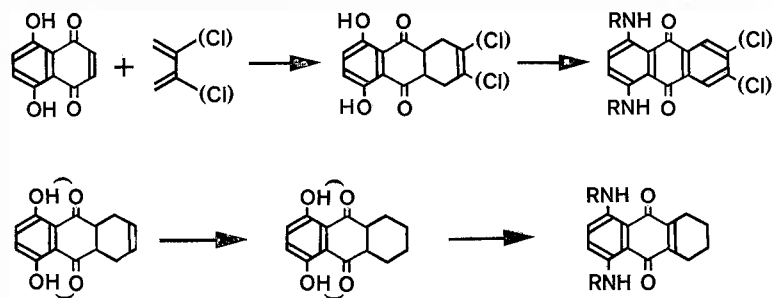


Abb. 6

Ein Diels-Alder-Addukt enthält naturgemäß eine isolierte Doppelbindung, die katalytisch hydriert werden kann und so zu einem Dihydroaddukt führt. Da aus diesem ebenfalls ein entsprechender Farbstoff hergestellt werden kann, resultiert aus einem Addukt immer ein Paar von Farbstoffen. Wird im speziellen das Butadienaddukt vor der Amidierung, also Farbstoffherstellung, hydriert, so entstehen die aus dem britischen Patent 510010 (von 1938) der IG Farben bereits bekannten Farbstoffe der Tetrahydrochinizarinreihe auf neuem Wege. Überreduktionen werden bei der Hydrierung dieser Diels-Alder-Addukte nicht beobachtet; offenbar sind die durch die benachbarten Hydroxylgruppen chelatisierten Ketogruppen vor reaktivem Angriff geschützt.

Die Tetrahydrochinizarinfarbstoffe wurden bisher aus Chinizarin über Chinizarindimethyläther, Tetrahydroleucochinizarindimethyläther und Tetrahydroleucochinizarin hergestellt.

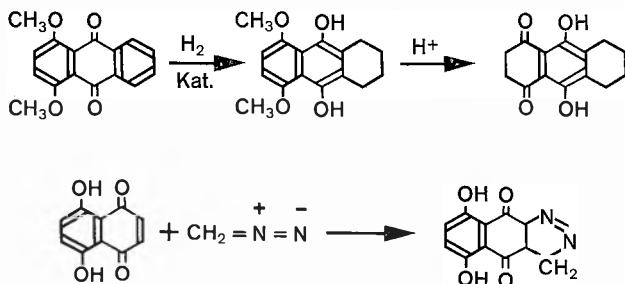


Abb. 7

Auch heterozyklische Naphthazarinaddukte können nach dem neuen Syntheseweg in Farbstoffe übergeführt werden. Als Addenden eignen sich z. B. gewisse Furane, Diazoalkane und Phenylazide.

Die neuen Farbstoffe entstehen aus den Diels-Alder-Addukten unter sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen wie die Anthrachinonfarbstoffe aus Leucochinizarin, obschon die Addukte im Ring A Hydrochinone, im Ring B konjugiert Diketone darstellen, während Leucochinizarin im Ring A ein konjugiertes Diketon und im Ring B ein Hydrochinon ist. Die NMR-Spektroskopie gibt Auf-

schluß über den Reaktionsverlauf bei der Farbstoffbildung:

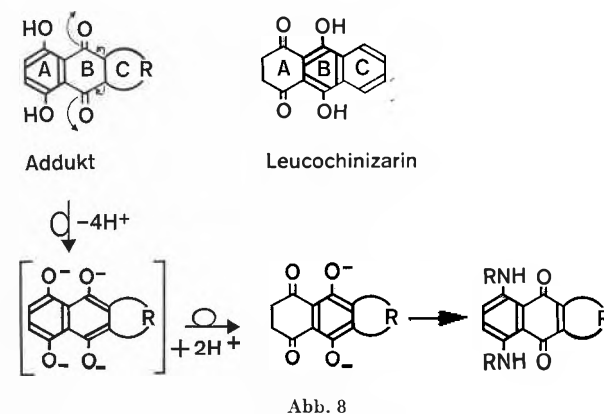


Abb. 8

Unter dem Einfluß der zur Amidierung gegenwärtigen Base wird das Diels-Alder-Addukt bereits unterhalb der Amidierungstemperatur vierfach deprotoniert, indem die Hydroxylprotonen und die Protonen an den angulären Kohlenstoffatomen abdissoziieren. Die Molekel stabilisiert sich durch Wanderung der negativen Ladungen von den angulären Kohlenstoffatomen an die Keto-sauerstoffatome und von den Hydroxylatanionen an die β -Kohlenstoffatome, wo doppelt reprotoniert wird. Damit entsteht ein Leucochinizarinanalogen. Es ist weiter nicht verwunderlich, daß dieses dann unter ähnlichen Bedingungen wie Leucochinizarin in Gegenwart von primärer Base zur doppelten Schiffchen Base diimidiert und in Gegenwart von Luftsauerstoff unter Isomerisierung zum Farbstoff oxydiert wird.

Zwei analoge Beispiele aus der Literatur der letzten Jahre mögen solche Protonierungs/Deprotonierungs-Reaktionen zur Entspannung labiler Moleküle illustrieren:

In seiner eleganten Chlorophyllsynthese hat R.B. WOODWARD 1960² gezeigt, wie man hochsubstituierte gespannte Porphyrine in spannungsarme Dihydroporphyrine oder Chlorine überführen kann, indem man eine aliphatische Esterseitenkette am Porphyrin zwei-

² R.B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3800.

fach deprotoniert, um damit den Porphyrinring zum spannungsarmen Dihydroporphyrin zu protonieren.

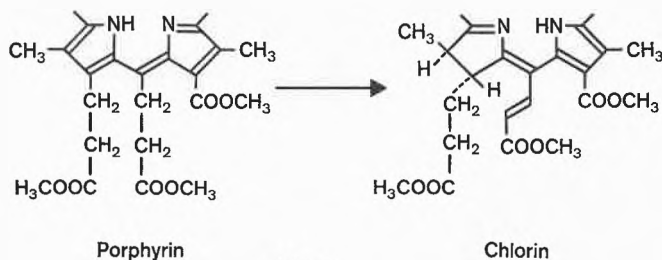


Abb. 9

Ähnlich kann man partial hydrierte, hochsubstituierte Tetracenchinone durch solche «Wasserstoffverschie-

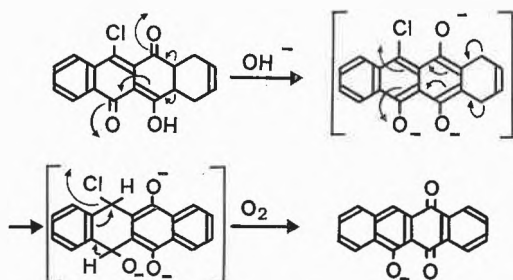


Abb. 10

bungen» mit anschließender Oxydation in Tetracenchinone überführen³.

Das neue Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- bzw. anellierten Naphthazarin-Farbstoffen besteht also darin, daß man Naphthazarin-Dien-Addukte direkt zu Farbstoffen amidiert und oxydiert. Es erlaubt, die bisherigen Chinizarin-Farbstoffe auf neuem Wege herzustellen, und ermöglicht zusätzlich eine große Ausweitung der klassischen Anthrachinonchemie, insbesondere auf dem Grünsektor, tritt doch zu den heutigen Hauptbasisprodukten, dem 1-Aminoanthrachinon, dem Chinizarin und den α -tetrasubstituierten Anthrachinonen nun die ganze große Gruppe der Naphthazarin-Dien-Addukte als neue Ausgangsbasis. Sämtliche Diels-Alder-Addukte sowohl der iso- als auch der heterozyklischen Reihe ließen sich so prinzipiell in deren farbige Amide überführen, woraus Woll-, Dispersions-, Küpen- und Pigmentfarbstoffe hergestellt werden können. Das neue Prinzip und die daraus resultierenden, technische Fortschritte zeigenden Farbstoffe sind der Firma Sandoz AG in Basel geschützt⁴.

R. E. WINKLER

Sandoz AG, Basel

³ R. E. WINKLER, *Chimia* 20 (1966) 122.

⁴ Patentanmeldung vom 4.11.66 (R. E. WINKLER, Sandoz AG).

Etude analytique du dosage de submicrogrammes de fer par polarographie inverse*

Summary

The behaviour of iron was studied during inverse polarography of this element, with a hanging mercury drop electrode. Iron is deposited as a suspension on the surface of the mercury drop.

Si les méthodes de dosage du fer sont extrêmement nombreuses aucune ne permet de déterminer facilement des concentrations inférieures à 0,05 $\mu\text{g/ml}$. D'autre part ces méthodes, qui sont pour la plupart spectrophotométriques permettent rarement de faire la distinction entre les différents états de valence et de combinaison du fer. Or ces deux conditions sont d'une grande importance dans certains cas, et en particulier pour l'analyse des eaux.

Pour essayer de résoudre ce problème nous nous sommes tournés vers la polarographie inverse, méthode qui consiste à effectuer, sur une électrode constituée généralement par une goutte de mercure pendante, la réduction de l'élément à doser à un potentiel tel que cette réduction soit possible. Cette première phase dite de préélectrolyse est suivie au bout d'un certain laps de temps

bien déterminé par un balayage de potentiel à vitesse constante, vers la région positive de l'échelle. L'enregistrement du courant d'oxydation fournit alors un pic dont la hauteur est proportionnelle d'une part à la durée de la préélectrolyse et d'autre part à la concentration de l'élément en solution.

Dans le cas du dosage du fer, l'avantage d'une telle méthode consiste dans le fait que, d'une part le choix du potentiel de préélectrolyse peut permettre de faire la distinction entre les différentes formes d'oxydation de cet élément, et que d'autre part cette méthode se classe actuellement parmi les plus sensibles. Toutefois, dans le cas du fer, ce procédé présente un inconvénient majeur qui réside dans la propriété bien connue de cet élément de ne pas former de véritable amalgame avec le mercure. Nos premiers essais ont donc été pour l'étude du comportement du fer après dépôt sur électrode de mercure.

I. Influence des conditions opératoires sur le pic de redissolution du fer

L'étude des courbes de polarisation du fer II sur électrode de mercure montre immédiatement le comportement particulier de cet élément. Alors que le potentiel

* Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à Schaffhouse, le 30 septembre 1967.

normal du couple Fe II/Fe0 est de $-0,44$ V, le potentiel de demi-vague de la réduction du Fe II est situé à $-1,35$ V (fig. 1, 1).

L'oxydation du Fe0 quant à elle fournit un pic beaucoup plus étroit et allongé que celle des éléments amalgamables. L'allure et la position de ce saut varient considérablement en fonction des conditions opératoires.

1. Influence de la nature de l'électrolyte de base

On a montré que, dans KCl 0,1M, KI 0,1M, et en général dans la majorité des électrolytes couramment utilisés en polarographie, la courbe de dissolution du Fe0 se confond avec la courbe d'oxydation du mercure (fig. 1, 2), alors qu'en milieu KSCN ce pic est nettement séparé (fig. 1, 3). Ce pic est d'autant plus étroit et élevé que la concentration en KSCN est plus élevée.

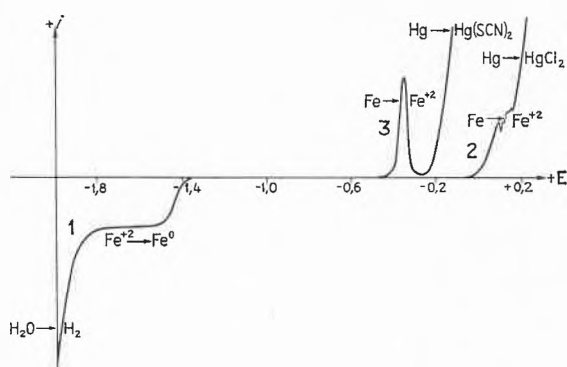


Fig. 1. Courbes de polarisation du fer sur électrode de mercure

- 1 Courbe de réduction de Fe^{+2} dans KCl ou KSCN
- 2 Courbe d'oxydation de Fe dans KCl 0,1 M
- 3 Courbe d'oxydation de Fe dans KSCN 2 M

2. Influence du proton

Les figures 2 et 3 montrent l'effet inhibiteur du proton sur la hauteur du pic d'oxydation du fer. Ces courbes s'expliquent assez facilement, pour la courbe de la fig. 2, par le fait que la courbe de polarisation de la réaction

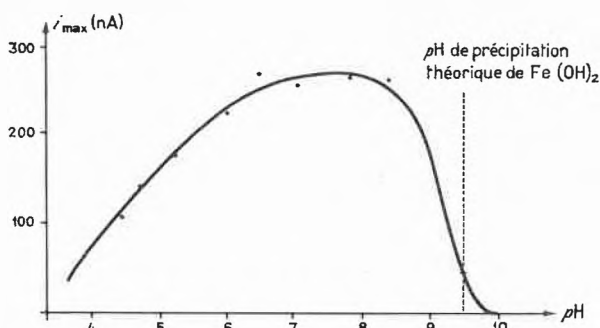


Fig. 2. Influence du pH sur le pic d'oxydation de fer. Conditions opératoires :

- vitesse de balayage : 20 mV/s
- électrolyte : KSCN 2M
- préélectrolyse : 5 mn à $-1,5$ V
- concentration de Fe II : $1,78 \cdot 10^{-6}$ M/l

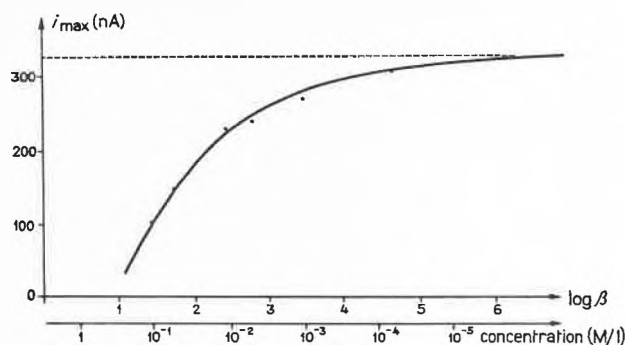


Fig. 3. Influence de la capacité tampon (β) sur le pic d'oxydation de fer. Conditions opératoires :

- pH 6,3
- solution tampon : malonate
- vitesse de balayage : 20 mV/s
- électrolyte : KSCN 2M
- préélectrolyse : 5 mn à $-1,5$ V
- concentration de Fe II : $1,78 \cdot 10^{-6}$ M/l

de réduction du proton possède un potentiel de demi-vague de $-1,2$ V, et pour la fig. 3, à cause de l'abaissement de la surtension de la réduction de l'hydrogène en milieu tamponné. Lorsque le pH est trop bas ou la capacité tampon trop élevée la réduction du proton se superpose à celle du fer et inhibe plus ou moins complètement cette dernière.

3. Influence de la concentration de la solution et de la durée de la préélectrolyse

Dans les conditions optima déterminées par les courbes précédentes, nous avons pu établir les relations existant entre la hauteur des pics de redissolution et la concentration du Fe II en solution, ainsi que la durée de la préélectrolyse (fig. 4 et 5). Dans les deux cas les résultats obtenus sont inhabituels. En effet, pour des concentrations supérieures à $0,5 \mu\text{g/ml}$, non seulement le courant d'oxydation maximum n'est plus une fonction linéaire de la concentration, mais le pic disparaît presque totalement.

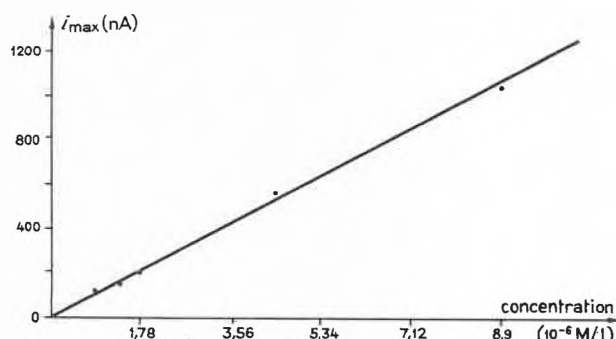


Fig. 4. Relation entre la concentration du Fe II et la hauteur du pic d'oxydation. Conditions opératoires :

- pH 7,0
- préélectrolyse : 5 mn à $-1,5$ V
- vitesse de balayage : 20 mV/s
- électrolyte : KSCN 2M

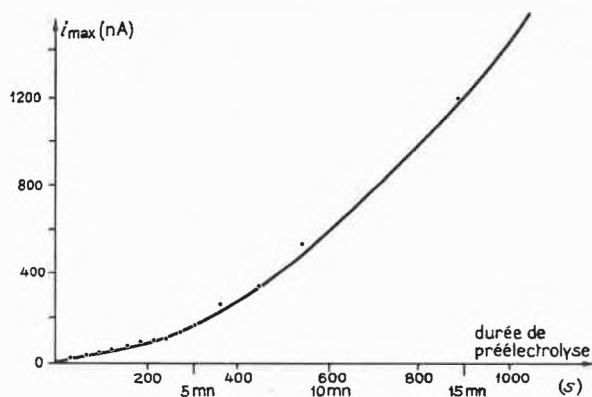


Fig. 5. Relation entre la durée de la préélectrolyse et la hauteur du pic d'oxydation du fer. Conditions opératoires :

concentration de Fe II : $1,78 \cdot 10^{-6}$ M/l
 pH 8,3
 vitesse de balayage : 20 mV/s
 préélectrolyse : à $-1,5$ V
 électrolyte : KSCN 2M

D'autre part, comme le montre la fig. 5 le courant maximum d'oxydation n'est pas une fonction linéaire de la durée de préélectrolyse, phénomène qui est pourtant rigoureusement observé dans les cas habituels.

4. Influence du potentiel de préélectrolyse

La relation entre le courant maximum de dissolution du fer et le potentiel de préélectrolyse (fig. 6) montre que pour des potentiels supérieurs à $-1,5$ V le pic d'oxydation diminue rapidement tout en se confondant avec l'oxydation du mercure, pour finir par disparaître complètement. D'autre part, une préélectrolyse à $-1,3$ V suivie d'une période d'agitation à un potentiel plus négatif que $-1,5$ V ne permet d'observer aucun pic de dissolution.

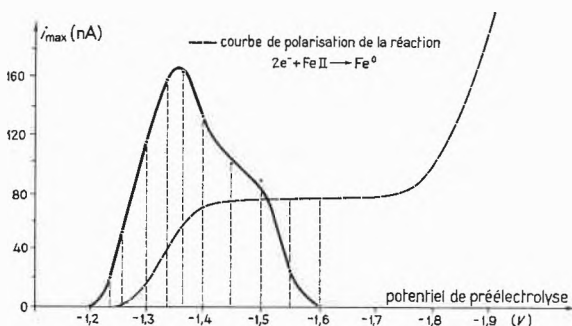


Fig. 6. Influence du potentiel de préélectrolyse sur la hauteur du pic d'oxydation du fer. Conditions opératoires :

électrolyte : KSCN 2M
 pH 6,5
 concentration de Fe II : $9 \cdot 10^{-6}$ M/l
 préélectrolyse : 3 mn
 vitesse de balayage : 2,78 mV/s

II. Etude du pic de dissolution anodique du fer

Si l'on considère le pic d'oxydation du fer, on peut constater qu'il n'a pas du tout l'allure des pics d'oxydation des métaux facilement amalgamables après concentration sur une goutte de mercure. Ces courbes dont l'allure a été représentée à la fig. 7, 1 peuvent être calculées théoriquement par une équation établie par REINMUTH¹. Par contre le pic d'oxydation du fer se rapproche beaucoup plus des pics obtenus par redissolution anodique de métaux, préalablement concentrés sur un film de mercure de faible épaisseur (10^{-4} à 10^{-3} cm), pics qui peuvent être calculés théoriquement au moyen de la formule de ROI et TONI² et dont l'allure est représentée à la fig. 7, 2. La différence d'allure entre les courbes 7, 1 et 7, 2 provient du fait que, sur goutte, le phénomène de diffusion du métal dans le mercure joue un rôle important, alors qu'il est pratiquement négligeable sur film de mercure. L'importance de l'épaisseur de la couche de mercure constituant l'électrode est d'ailleurs prouvée par l'étude de DE VRIES et VAN DALEN³.

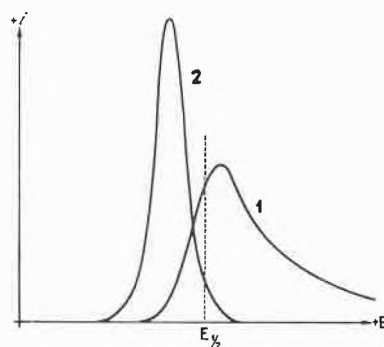


Fig. 7. Allure des courbes obtenues par polarographie inverse sur goutte (1) et sur film (2) de mercure

Etant donné cette similitude d'allure des pics de dissolution du fer et des pics obtenus par polarographie inverse sur film de mercure, et tenant compte aussi de la très faible solubilité du fer dans le mercure, il était logique de penser que le fer, au cours de la préélectrolyse, se dépose à la surface de la goutte de mercure sans pénétrer en profondeur.

DE VRIES et VAN DALEN ont montré que la hauteur du pic de dissolution sur film de mercure est proportionnelle à v^α si $v \leq 20$ mV/s, avec :

$$\alpha \rightarrow 0,5 \text{ si } l \rightarrow 10^{-2} \text{ cm}$$

$$\alpha \rightarrow 1,0 \text{ si } l \rightarrow 10^{-4} \text{ cm}$$

v = vitesse de balayage (V/s),
 α = nombre fractionnaire toujours ≤ 1 ,
 l = épaisseur du film de Hg (cm).

¹ REINMUTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 6358.

² ROI et TONI, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1503.

³ DE VRIES et VAN DALEN, *J. Electroanal. Chem.* 8 (1964) 366-77.

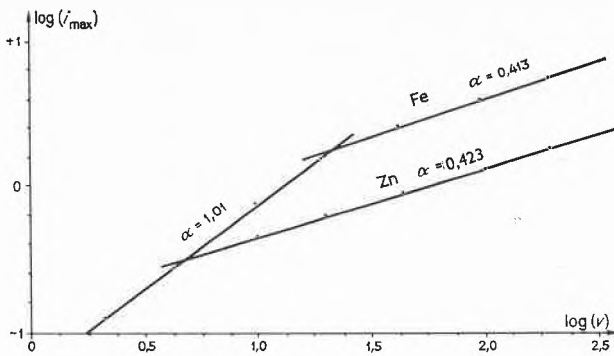


Fig. 8. Influence de la vitesse de balayage sur la hauteur du pic d'oxydation du fer

$$i_{\max} = k \cdot v^{\alpha}$$

$$\log(i_{\max}) = \alpha \cdot \log(v) + \log(k)$$

Si on cherche la relation existant entre le courant maximum d'oxydation et la vitesse de balayage dans le cas du fer, on obtient la courbe représentée à la fig. 8 qui montre que, pour une vitesse inférieure à 20 mV/s, $\alpha = 1,01$. Des traces de Zn présent en solution à côté du fer ont permis de calculer, pour cet élément un facteur α égal à 0,423 qui montre l'importance du phénomène de diffusion au cours de la dissolution du Zn, même pour des vitesses très faibles. On peut constater aussi que pour des vitesses supérieures à 20 mV/s le facteur α du fer devient très proche de celui du Zn (0,413) ce qui prouve que, à partir de cette vitesse le phénomène de diffusion prend aussi une grande importance pour le fer. Ce résultat prouve donc que le fer reste effectivement à la surface de la goutte de mercure et ne diffuse pas à l'intérieur durant la préélectrolyse comme c'est le cas pour le Zn.

III. Interprétation théorique des résultats

JANGG⁴ et LIHL⁵ qui ont étudié la structure des amalgames de fer principalement par des mesures röntgéo-

⁴ JANGG et coll., *Z. Metallkde.* 49 (1958) 557-62.

⁵ LIHL, *Z. Metallkde.* 44 (1953) 160-6.

graphiques et magnétiques, ont fait plusieurs observations qui contribuent à nous faire admettre que le fer déposé sur le mercure par préélectrolyse, s'y trouve en réalité sous forme d'une suspension de très fines particules de fer. En effet ces auteurs ont pu mettre en évidence des particules «primaires» dont le diamètre est de 55 Å. Ces particules sont susceptibles de grossir puis de s'agglomérer entre elles sous l'influence de différents facteurs tels que la température ou une forte densité de courant (lorsque l'amalgame est préparé par électrolyse).

Il est alors logique de penser, dans le cas de la polarographie inverse, que seules les suspensions suffisamment fines permettent d'obtenir un pic de dissolution bien marqué, et que, au contraire, lorsque la suspension est trop grossière la diffusion du métal dans le mercure est inhibée et que l'oxydation du fer n'est alors possible que simultanément avec celle du mercure. Or, si, parmi les résultats décrits ci-dessus, on note les facteurs qui empêchent d'obtenir un pic d'oxydation bien marqué, on constate qu'il s'agit, si l'on exclut le proton sur l'action duquel nous avons déjà donné une explication, des trop fortes concentrations en FeII et des potentiels de préélectrolyse trop négatifs. Or dans les deux cas ces facteurs conduisent à une augmentation du courant de préélectrolyse et donc de la densité de courant sur l'électrode. D'autre part, des expériences récentes portant sur l'étude de l'influence de la température sur la hauteur du pic d'oxydation nous a permis de constater qu'une élévation trop forte de cette température finit par provoquer la disparition totale du pic.

En conclusion on peut donc admettre, que, dans des conditions opératoires «douces», le fer se dépose durant la préélectrolyse sous forme d'une très fine suspension, à la surface du mercure. Par contre, si l'on soumet l'amalgame obtenu à des conditions plus draconiennes, la suspension se transforme, devient plus grossière, et de cette manière, empêche la formation d'un pic de redissolution.

J. BUFFLE, D. MONNIER et W. HÆRDI

Laboratoire de Chimie analytique et minérale
Université de Genève

Peptidsynthesen mit aktivierten, salzartig an Kunstharzaustauscher gebundenen Bausteinen*

35. Mitteilung über Peptidsynthesen¹

Summary

Esters of N-protected amino acids activated with 4-hydroxyazobenzenesulfonic acid-4' (I) react, ionically bound to the anion exchanger Dowex 1 × 2, with esters of second amino acids or peptides in formamide as a sol-

vent in this liquid-solid phase system under peptide bond formation.

* Eingegangen am 10. November 1967.

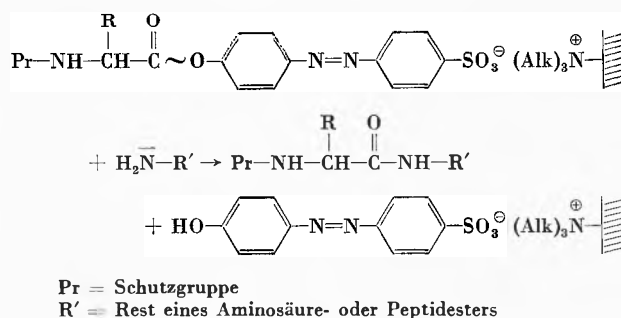
¹ 34. Mitteilung: TH. WIELAND und CH. BIRR, *Angew. Chem.* 78 (1966) 303.

Die Verwendung unlöslicher, quellbarer oder poröser Feststoffe als Träger der Substrate organisch-chemischer Synthesen, wie sie von MERRIFIELD² und von LETSINGER³ zuerst in der Peptidchemie verwendet, später auch auf das Polynukleotidgebiet ausgedehnt wurde⁴, hat unbestreitbare technische Vorteile. Läßt man die Synthesen unter Kondensation an verankerten Substanzen ablaufen, so bereitet die Reinigung der Produkte wenig Schwierigkeiten, weil das Harz zusammen mit seinem daran haftenden Syntheseprodukt in einfacher Weise ausgewaschen werden kann. Benutzt man das Harz als Träger einer an der Reaktion teilnehmenden Komponente, die sich mit einer zweiten zu einem löslichen Produkt umzusetzen hat, so garantiert ein gewisser Unterschub an der zweiten Komponente vollständigen Umsatz und leichte Abtrennbarkeit vom noch am Harz gebundenen, daher unlöslichen Überschub. Diese Variante der «Synthesen am Feststoff» wurde vor einiger Zeit bei Peptidsynthesen dadurch verwirklicht, daß kovalent an einen stark sauren Phenoplasten gebundene und somit aktivierte N-Acylaminosäuren mit der Lösung von Estern zweiter Aminosäuren oder Peptide beim Schütteln mit dem Harz oder beim Durchlaufen des säulenförmig gepackten Harzes umgesetzt wurden^{1,5-7}.

Bei allen bisher angewandten Synthesen am Feststoff besteht eine gewisse Schwierigkeit beim Schritt der kovalenten Anheftung eines Reaktionspartners an das Trägerpolymere, die in dem Maß wächst, wie die Größe des anzuheftenden Moleküls zunimmt. Außerdem besteht manchmal der Wunsch, ein Intermediärprodukt einer längeren Synthesefolge in löslicher Form in die Hand zu bekommen. Deshalb faßten wir die Idee einer reversiblen Fixierung ins Auge. Hier kam die Ionenbindung an einen Austauscher in Betracht. Diese neue Variante wurde zunächst an den von uns früher¹ bearbeiteten, am Harz aktivierten Aminosäuren ausprobiert.

Wir benutzen als Trägerharz den Anionenaustauscher Dowex 1 × 2 und als Anker für die aktivierten Amino-

säuren deren Estergruppe mit 4-Hydroxyazobenzolsulfonsäure-4'. Wie schon anderen Azobenzolderivaten, die sich bei LOSSE und BARTH⁸ als aktivierte Ester erwiesen hatten, kommt diese Eigenschaft auch den Verbindungen des Typs 1 zu. Sie bleibt auch bei der Salzfixierung an den Austauscher erhalten, der dabei orangefarbig wird.



Als Schutzgruppe Pr in 1 diente der photolytisch entfernbare 3,5-Dimethoxybenzyloxycarbonylrest^{5,9}, hier als $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Z}$ bezeichnet. Einige derartig acylierte Aminosäureester (I) des Azofarbstoffs wurden durch Schütteln mit Dowex 1 × 2 in Formamid so stark beladen, daß etwa 1,5 mMol pro Gramm gebunden wurden. Um nur ein Beispiel zu nennen: 10 g des mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Z}$ -L-Phenylalaninazofarbstoffester 1 (etwa 15 mMol) beladenen Harzes wurden in einer kleinen Kolonne bei 40° unter Durchpumpen von unten mit der Lösung von 700 mg L-Alanyl-glycinmethylesterhydrobromid (3 mMol) und 0,42 ml Triäthylamin (zur Freisetzung der Base) in Formamid reagieren gelassen (Durchfluß: 1 ml pro Minute). Das orangefarbene Harz färbte sich beim Eintritt des Esters blutrot, die rote Zone verzehrte sich während des Durchlaufens von unten her. Aus dem gelben Auslauf (300 ml) wurden nach Einengen auf 10 ml, Eingießen in Wasser, Ausschütteln mit Essigester und Herausholen der farbigen Verunreinigungen mit eiskalter 1-n Natronlauge nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essig-ester-Petroläther 1,04 g (69%) des Tripeptidesters $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Z}$ -Phe-Ala-Gly OCH_3 vom Smp. 162–164° erhalten, dessen Säurehydrolysat die korrekte Aminosäurezusammensetzung zeigte.

TH. WIELAND und CH. BIRR*

Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt am Main

² R. B. MERRIFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2149.

³ R. L. LETSINGER und M. J. KORNET, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3045.

⁴ R. L. LETSINGER und V. MAHADEVAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 3526, 88 (1966) 5319. L. R. MELBY und D. R. STROBACH, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 450.

⁵ TH. WIELAND und CH. BIRR, in *Peptides*, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967, S. 103; *Proceedings of the 8th European Peptide Symposium, Noordwijk, The Netherlands, September 1966*.

⁶ M. FRIDKIN, A. PATCHORNIK und E. KATCHALSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4646, 88 (1966) 3164.

⁷ A. PATCHORNIK, M. FRIDKIN und E. KATCHALSKI, in *Peptides*, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967, S. 91; *Proceedings of the 8th European Peptide Symposium Noordwijk, The Netherlands, September 1966*.

* Teil der Dissertation von CH. BIRR, Universität Frankfurt am Main 1967 (D 30).

⁸ G. LOSSE und A. BARTH, *Z. Naturforsch.* 19b (1964) 264; A. BARTH, *Liebigs Ann. Chem.* 683 (1965) 216.

⁹ J. W. CHAMBERLAIN, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1658.