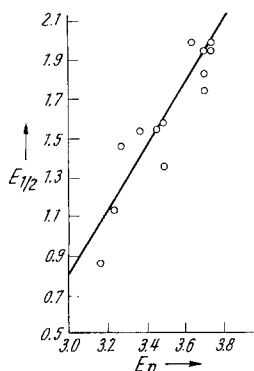
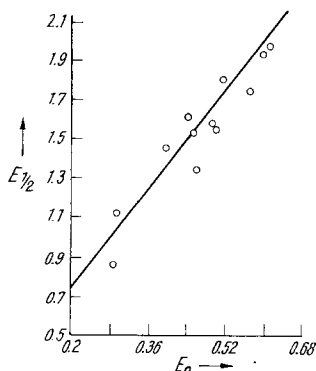


Table 1. Half-wave potentials and energy indices of aromatic compounds

Compound	$E_{1/2}$ (volt)	E_p (β)	$E_0[(\alpha - \alpha_c)/\beta]$
Naphthalene	1.98	3.68 (1—4)	0.618
Anthracene	1.46	3.31 (9—10)	0.414
Tetracene	1.14	3.25 (5—12)	0.294
Pentacene	0.86	3.18 (6—13)	0.219
Phenanthrene	1.94	3.77 (1—4)	0.605
3—4 Benzophenanthrene	1.75	3.74 (1—4)	0.567
Chrysene	1.81	3.74 (1—4)	0.520
1—2 Benzanthracene	1.53	3.41 (7—12)	0.452
Pyrene	1.61	4.38 (1—13)	0.445
Triphenylene	1.97	3.79 (1—4)	0.684
1:2—3:4 Dibenanthracene	1.54	3.49 (9—14)	0.499
1:2—5:6 Dibenanthracene	1.35	3.51 (7—14)	0.473
1:2—7:8 Dibenanthracene	1.57	3.51 (7—14)	0.491

$E_{1/2}$ should be directly proportional to the energy of the lowest unoccupied orbital of the molecule, while BASU and BHATTACHARYA²⁾ noticed a linear relationship between $E_{1/2}$ and para localisation energy of a number of aromatic hydrocarbons. MACCOLL's suggestions get support from the fact that in tetrahydrofuran mono- and di-negative ions of aromatic compounds are formed in presence of metallic sodium³⁾. It is also equally well established that in the reduction of aromatic hydrocarbons by sodium and alcohol hydrogen addition takes place at the para positions⁴⁾. KOLTHOFF and LINGANE⁵⁾

Fig. 1. Para-localisation energy E_p vs. half-wave potential $E_{1/2}$ Fig. 2. Lowest empty orbital energy E_0 vs. $E_{1/2}$

have noticed a similarity between sodium-alcohol reduction and polarographic reduction of aromatic hydrocarbons. It is therefore evident that the suggestions of MACCOLL and of BASU and BHATTACHARYA are reasonably justified by experimental facts. Recent publication of the Dictionary of Molecular Constants by COULSON and DAUDEL and the experimental data of the half-wave potentials of a large number of aromatic hydrocarbons⁶⁾ inspired us to analyse the effectiveness of the two methods over a larger number of compounds than has been done so far. In the table 1 are given the half-wave potentials, $E_{1/2}$, minimum para localisation energy, E_p , and the energy of the lowest unoccupied orbital E_0 , for a number of aromatic hydrocarbons. The plot of $E_{1/2}$ vs E_p as well as of $E_{1/2}$ vs E_0 are given in Figs. 1 and 2.

It is evident that only an average linear plot is obtained in both cases and the points are rather widely scattered. As these hydrocarbons undergo irreversible reduction at the dropping mercury electrode, the potential is not associated with a well defined thermodynamic quantity. We can not therefore expect any better agreement between the experimental and theoretical quantity and none of the suggestions can describe the actual situation exactly. MACCOLL's method, however, is applicable to any π -electron system but BASU and BHATTACHARYA's method is possible if and only if the reduction takes place by the para addition of protons. The latter method is an outcome of the attempt to visualise the reduction process as a chemical reaction between molecules and electrons.

Department of Chemistry, University College of Science,
92 Upper Circular Road, Calcutta-9, India

(Miss) RAMA BHATTACHARYA and SADHAN BASU

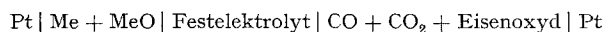
Eingegangen am 24. Februar 1958

¹⁾ MACCOLL, A.: Nature [London] 163, 178 (1949). — ²⁾ BASU, S., and R. BHATTACHARYA: J. Chem. Physics 25, 596 (1956). —

³⁾ CHU, T., and S. YU: J. Amer. Chem. Soc. 76, 3367 (1954). — ⁴⁾ CLAR, E.: Aromatische Kohlenwasserstoffe. Berlin: Springer 1948. — ⁵⁾ KOLTHOFF, I., and J. LINGANE: Polarography, Vol. 2. New York: Interscience Inc. 1952. — ⁶⁾ BERGMEN, E.: Trans. Faraday Soc. 50, 829 (1954).

Elektrochemische Untersuchung der Reduktionsgleichgewichte von Metalloxyden

Wie F. HUND und W. DÜRRWÄCHTER¹⁾ zeigen konnten, ist das im CaF_2 -Gitter kristallisierende Thoriumoxyd in der Lage, ohne Änderung des Gittertyps Lanthanoxyd bis zu einem Gehalt von 52 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ aufzunehmen. Auf Grund der Dreiwertigkeit des Lanthans treten dabei entsprechend der Zusammensetzung des Mischkristalls Leerstellen im Teilgitter der Sauerstoffionen auf, die eine hohe ionische Leitfähigkeit bewirken. Neben dieser Sauerstoffionenleitung ist auch elektronisches Leitvermögen vorhanden, das jedoch bei geringen Sauerstoffdrücken ($<10^{-6}$ atm) völlig verschwindet²⁾. Damit bieten diese Mischoxyde die Möglichkeit, folgende interessante Kette



zu untersuchen. Sie verhält sich wie eine Sauerstoffkonzentrationskette, deren EMK durch

$$E = \frac{RT}{4F} \ln (p'/p'')$$

bestimmt ist und deren Sauerstoffdrücke p' und p'' einerseits durch den Zersetzungsdruck des Metalloxyds, andererseits durch das Gleichgewicht $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ festgelegt werden. Bei Durchgang von 2 Faraday-Äquivalenten läuft in der Zelle reversibel die Reaktion $\text{Me} + \text{CO}_2 = \text{MeO} + \text{CO}$ ab. Wird das $\text{CO}-\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnis an der rechten Elektrode konstant gehalten, so findet man bei allen untersuchten Systemen eine lineare Abhängigkeit der EMK von der Temperatur. Die

Tabelle 1

Reaktion	ΔH^+ (kcal)	ΔS^+ (cal/Grad)	Untersuchter Temperaturbereich
$0,95 \text{ Fe} + \text{CO}_2 = \text{Fe}_{0,95}\text{O} + \text{CO}$. . .	+ 4,14 $\pm$ 0,03	+ 4,98 $\pm$ 0,03	670—1250°C
$\text{Co} + \text{CO}_2 = \text{CoO} + \text{CO}$. . .	+ 12,50 $\pm$ 0,04	+ 3,97 $\pm$ 0,03	760—1310°C
$\text{Ni} + \text{CO}_2 = \text{NiO} + \text{CO}$. . .	+ 12,48 $\pm$ 0,09	+ 0,66 $\pm$ 0,07	880—1300°C
$2\text{Cu} + \text{CO}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}$. . .	+ 27,40 $\pm$ 0,06	+ 2,95 $\pm$ 0,06	780—1020°C

Tabelle 1 gibt eine Aufstellung der aus den Meßwerten errechneten Reaktionsenthalpien und -entropien, die gut mit den nach anderen Methoden erhaltenen Literaturwerten übereinstimmen.

Für das ebenfalls untersuchte $\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gleichgewicht ergibt sich $\log(p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}) = -2,1245 + 1808,2/T$. Da sich die Zusammensetzung des Wüstits im Gleichgewicht mit Magnetit stark mit der Temperatur ändert³⁾, ist in diesem Falle ΔH^+ und ΔS^+ nicht direkt zu ermitteln.

Das hier beschriebene elektrochemische Verfahren hat gegenüber der üblichen analytischen Untersuchung der sich über dem Metall-Metalloxyd-Gemisch einstellenden $\text{CO}-\text{CO}_2$ - bzw. $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre den Vorteil, auch dann nicht zu versagen, wenn im Gleichgewicht die eine Gaskomponente nur in ganz geringen Mengen vorliegt oder der Sauerstoffdruck des Oxyds nicht hoch genug ist, um direkt manometrisch meßbar zu sein.

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Rostock

H. PETERS und G. MANN

Eingegangen am 4. März 1958

¹⁾ HUND, F., u. W. DÜRRWÄCHTER: Z. anorg. allg. Chem. 265, 67 (1951). — ²⁾ PETERS, H., u. H. H. MÖBIUS: Im Druck. — ³⁾ DANKEN, L. S., u. R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc. 67, 1898 (1945).

Das thermische Verhalten der Sulfide des Thalliums

Der Dampfdruck von flüssigem Tl_2S (FP = 449°C) gehorcht der Gleichung

$$\lg p = -8100/T + 7,82.$$

Die zwischen 800 und 1000°C nach der Mitführungsmethode¹⁾ erhaltenen Meßwerte zeigt die Tabelle 1.