

Amperometric Study on the Reaction between Thorium and Alkali Molybdate

The reaction between Th^{4+} and MoO_4^{2-} has been investigated by means of amperometric titrations of thorium nitrate with sodium molybdate at a dropping mercury electrode at an applied potential of -1.6 V (vs S.C.E.). The amperometric end point corresponds to the formation of normal thorium molybdate $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ at pH range 4.2–5.8. The precipitation of thorium molybdate has been found to be quantitative and the reaction offers a simple, rapid and accurate method for the determination of thorium as molybdate at suitable concentrations of the reactants.

In earlier publications^{1),2)}, the authors have made a detailed study of this reaction by conductometric and glass electrode titrations. The present investigation has been undertaken with a view to substantiating previous results and study the possibility of developing the reaction for the analytical determination of thorium. There is, however, no reference in literature to the amperometric study of this reaction.

A manual polarograph with scalamp galvanometer as a current recorder was employed in this investigation and a dropping mercury electrode was used in conjunction with

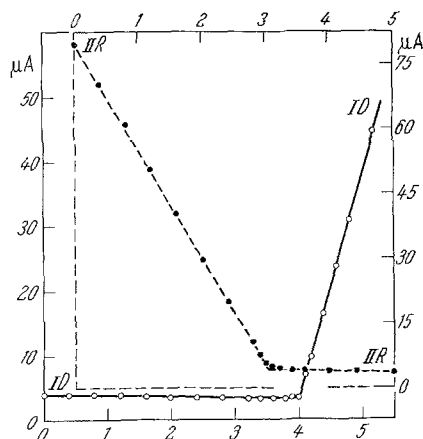


Fig. 1. Direct and reverse (ID and IIR) amperometric titrations between $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ and Na_2MoO_4 solutions. Curve ID (scale on the left side): ml of $\text{M}/10$ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ added to $40 \cdot 0$ ml of $\text{M}/50$ Na_2MoO_4 . Curve IIR (scale on the right side): ml of $\text{M}/15$ Na_2MoO_4 added to $20 \cdot 0$ ml of $\text{M}/200$ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

S.C.E. connected to the cell by KCl-agar salt bridge. Polarograms of solutions containing different concentrations of $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in presence of M LiCl and 0.01% gelatin were drawn and the potential at which the limiting current plateau is reached, was determined and found to be -1.6 V (vs S.C.E.). The diffusion current of Th^{4+} was found almost proportional to its concentration up to $1-10$ mM of $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Using different concentrations of thorium nitrate and sodium molybdate solutions, amperometric titrations were carried out, with and without LiCl as supporting electrolyte, at an applied potential of -1.6 V (vs S.C.E.), both by the direct and inverse methods, i.e., when thorium salt was added from the micro-burette to the molybdate solution taken in the cell and vice versa. The dissolved oxygen was removed by bubbling nitrogen. After each addition of the titrant, the galvanometer deflections were read, the corresponding current calculated and corrected for the dilution effect and then plotted against the volume of the titrant added in ml. Only one diagram has been shown for the sake of brevity (Fig. 1).

In direct titrations, when sodium molybdate is used as the titre (Curve ID), it is noted that at an applied potential of -1.6 V (vs S.C.E.), the molybdate ion does not yield any measurable diffusion current [MoO_4^{2-} is not reducible in neutral or alkaline medium³⁾] and hence no change in the value of the current was observed on the addition of thorium salt, till the stoichiometric end point is reached, after which when all the MoO_4^{2-} ions have been removed by precipitation as thorium molybdate, the current increases linearly on the addition of the titrant. In case of inverse titrations (curve IIR), the diffusion current gradually decreases and reaches the minimum at the end point; after which it shows a constant value. The amperometric titration curves have L shape and yield a sharp break at the end point which occurs at a stage where the molecular ratio of Th^{4+} and MoO_4^{2-} is as 1:2 and corresponds to the formation and precipitation of normal

thorium molybdate $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ at pH range 4.2–5.8. The accuracy and reproducibility of these titrations has been found to be excellent even at considerably low dilutions of thorium salt (1 mM).

The results of amperometric titrations fully support those obtained by conductometric and pH -metric study (loc. cit).

Chemical Laboratories, Government College, Kota (Rajasthan) India

RAM SAHAI SAXENA and M. L. MITTAL

Eingegangen am 28. Januar 1963

¹⁾ SAXENA, R.S., and M.L. MITTAL: (a) J. Sci. Ind. Research (India) 21B, 92 (1962); — (b) Z. physik. Chem., N.F. 34, 319 (1962). — ²⁾ STAKELBERG, M., and P. KLINGER: Tech. Mitt. Krupp A. Forschungsber. 2, 59 (1939).

Über neue Phenyläthynyl-Verbindungen der Elemente Silicium und Zinn

Bei der Umsetzung von Dimethylsiliciumdichlorid, Dimethylzinndichlorid, Di-n-butylzinndichlorid, Diphenylzinndichlorid bzw. Trimethylzinndichlorid mit Phenylacetylenlithium in einem Gemisch von absolutem Äther und absolutem Benzol (3:1) unter einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff wurden die nachfolgenden Phenyläthynyl-Verbindungen erhalten:

		Fp. (°C)	Ausbeute
I	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$	79–80°	30%
II	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$	89°; $\text{Kp}_{0.2}$ 152°	85%
III	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$	14°; n_D^{20} 1,588	90%
IV	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$	82°	88%
V	$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	67°; $\text{Kp}_{0.2}$ 60°	58%

Besonders große Ausbeuten an Dimethyl-di-(phenyläthynyl)-silan wurden bei der Reaktion von Phenylacetylenlithium mit Dimethylsiliciumdichlorid in Äther erreicht (85%). Die Verbindungen I bzw. II wurden auch bei der Umsetzung von Phenylacetylenmagnesiumbromid mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ in Äther mit Ausbeuten von 65% bzw. 90% erhalten. Die neuen Verbindungen wurden durch Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium bzw. Zinn sowie durch ihre IR-Spektren charakterisiert (s. Tabelle 1).

Das von uns auf zwei verschiedenen Wegen dargestellte Dimethyl-di-(phenyläthynyl)-zinn ist im Gegensatz zu den Untersuchungen von MINH LE QUANT und P. CADIOT²⁾ eine farblose, in Nadeln kristallisierende Substanz mit einem Schmelzpunkt von 89° C. MINH LE QUANT und P. CADIOT²⁾ berichten, daß sie bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ mit Phenylacetylenmagnesiumbromid das Dimethyl-di-(phenyl-

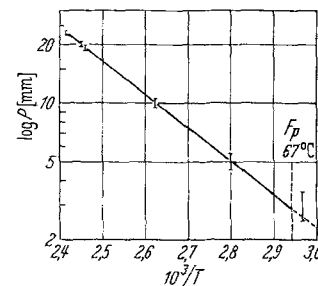


Fig. 1. Dampfdruckgleichung für $(\text{CH}_3)_2\text{SnC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$: $\log P = -1,7 \cdot 10^3/T + 5,5$

Tabelle 1. Analysenergebnisse und $\text{—C}\equiv\text{C—}$ -Valenzschwingungszahl ν

	% C	% H	% Si % Sn	Mol- gew.	ν cm ⁻¹
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	ber. 83,0 gef. 82,6	6,2 5,9	10,8 11,2	260 274	2160
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	ber. 61,6 gef. 61,5	4,6 4,8	33,8 33,8		2140
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	ber. 66,2 gef. 66,4	6,5 6,5	27,3 27,3		2160
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	ber. 70,8 gef. 70,5	4,2 4,2	25,0 24,9		2145
$(\text{CH}_3)_3\text{SnC}_2\text{C}_6\text{H}_5$	ber. 49,9 gef. 49,5	5,3 5,4	44,8 44,6		2145
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CBrC}_6\text{H}_5)_2^*)$	ber. 37,3 gef. 38,2	2,8 3,2	4,8 4,8	580 576	
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_2$	ber. 80,6 gef. 79,3	9,0 8,9	10,4 10,6		

*) Br: ber. 55,2%, gef. 55,4%.

äthynyl)-zinn als Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 96° C bei 0,2 Torr isoliert haben. Für einen Druck von 0,2 Torr wurde von uns der Siedepunkt von 152° C gefunden. Da MINH LE QUANT und P. CADOT²⁾ keine Analysenergebnisse als Beweis für das von ihnen isolierte Produkt angeben, so dürfte der von unseren Messungen stark abweichende Siedepunkt wohl darauf zurückzuführen sein, daß die Autoren eine andere Substanz als die reine Verbindung II in den Händen gehabt haben.

Für das Trimethyl-phenyläthynyl-zinn wurden im Temperaturbereich 64 bis 141° C die Dampfdrucke bestimmt (Tabelle 2; Fig. 1).

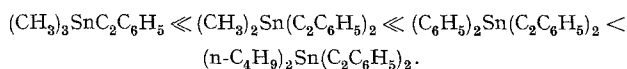
In ihren Löslichkeitseigenschaften unterscheiden sich die neuen Phenyläthynyl-Verbindungen nicht wesentlich voneinander. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äthanol und Methanol. In Petroläther sind die Verbindungen I, IV

Tabelle 2. Siedepunkte von $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$

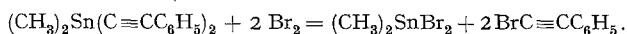
P	3	5	10	19	20	23 mm
t	64	84	108	133	140	141° C

und V ebenfalls schwer löslich. In allen übrigen organischen Lösungsmitteln sind die Phenyläthynyl-Verbindungen löslich.

Die in organischen Lösungsmitteln gelösten Verbindungen reagieren beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali unter Phenylacetylen-Abspaltung. Die Phenyläthynyl-Verbindungen des Zinn werden bereits bei Zimmertemperatur von Wasser/Äthanol bzw. alkoholischem Alkali angegriffen. Die Hydrolyseempfindlichkeit nimmt in der Reihe der folgenden Verbindungen zu:

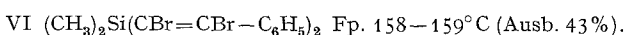


Die Verbindungen I und II zeigen gegenüber Lösungen von Brom in CCl_4 unterschiedliches chemisches Verhalten. Die Verbindung II reagiert mit Brom im Molverhältnis 1:2 bei Zimmertemperatur entsprechend der Reaktionsgleichung



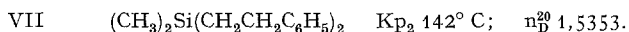
Das entstandene Dimethylzinndibromid konnte auf Grund der Bestimmungen des Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Zinn sowie durch sein IR-Spektrum identifiziert werden. Das IR-Spektrum des isolierten ω -Bromphenylacetylen war mit dem aus der Literatur³⁾ bekannten identisch.

Beim Behandeln der Verbindung I mit einem Überschuß von in CCl_4 gelöstem Brom bei Zimmertemperatur entsteht das Dimethyl-di-(α,β -dibromstyryl)-silan VI¹⁾.



Der C-, H-, Si- und Br-Gehalt der Verbindung VI wurde analytisch bestimmt. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach K. RAST⁴⁾ durch Messung der Gefrierpunktniedrigung der in Kampfer gelösten Substanz durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die Verbindung VI kristallisiert in feinen, farblosen Nadeln aus CCl_4 oder CHCl_3 unter Zusatz einiger Tropfen Äthanol.

Die Reaktion der in Aceton gelösten Verbindung I mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel führt zu dem farblosen Dimethyl-di-(β -phenyläthyl)-silan VII.



Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

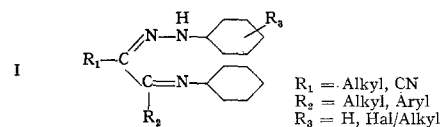
H. HARTMANN, B. KARBSTEIN, P. SCHAPER und W. REISS

Eingegangen am 15. Januar 1963

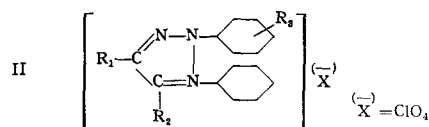
¹⁾ Dipl.-Arb. P. SCHAPER, T. H. Braunschweig 1960. — ²⁾ MINH LE QUANT u. P. CADOT: *Compt. rend.* **254**, 133 (1962). — ³⁾ Liebig's Ann. Chem. **638**, 33 (1960). — ⁴⁾ RAST, K.: *Ber. deutsch. chem. Ges.* **55**, 1051, 3727 (1922).

Darstellung neuer 1, 2-arylsubstituierter 1, 2, 3-Triazoliumsalze

Bei den bisher durch zyklisierende Dehydrierung dargestellten Triazoliumsalzen¹⁻⁴⁾ handelt es sich stets um kondensierte Ringsysteme. Bei unseren Versuchen über substituierte Glyoxal-anil-arylhydrazone vom Typ I



gelang insbesondere, wo $R_1 = \text{CN}$, $R_2 = \text{Aryl}$, durch zyklisierende Dehydrierung mittels N-Bromsuccinimid die Darstellung von wahrscheinlich bisher unbekannten Triazoliumsalzen vom Typ II



Diese können mit guter Ausbeute in gut kristallisierter Form als Perchlorate isoliert werden. Ihre Spektren zeigen im Verlauf große Ähnlichkeit mit denen von 2,3-Diaryl-tetrazoliumperchloraten; sie absorbieren bei $290 \pm 5 \mu\text{m}$.

Der Beweis für II läßt sich dadurch erbringen, daß bei Reduktion mit Ascorbinsäure I gebildet wird. Analytische Daten, Mischschmelzpunkte und Absorptionsspektren der Ausgangsfarbstoffe I und der aus II gebildeten Reduktionsprodukte erweisen sich als identisch.

Dresden, Technische Universität, Institut für Farbenchemie.

B. HIRSCH und E. FÖRSTER

Eingegangen am 17. November 1962

¹⁾ ZINCKE, TH., u. A. TH. LAWSON: *Ber. deut. chem. Ges.* **20**, 1167 (1887). — ZINCKE, TH.: *Ber. deut. chem. Ges.* **23**, 1315 (1890); **28**, 328 (1895). — ²⁾ MATTHES, P.: *Ber. deut. chem. Ges.* **23**, 1325 (1890). — ³⁾ KROLLPFIEFFER, F., C. MÜHLHAUSEN u. G. WOLF: *Liebigs Ann. Chem.* **508**, 39 (1933). — KROLLPFIEFFER, F.: *Angew. Chem.* **47**, 350 (1934). — ⁴⁾ KUHN, R., u. E. LUDOLPHY: *Liebigs Ann. Chem.* **564**, 35 (1949). — KUHN, R., u. W. MÜNZING: *Chem. Ber.* **85**, 29 (1952); **86**, 1858 (1953).

Sprout Inhibition and Radiomimetic Properties in Irradiated Potatoes

SWAMINATHAN, CHOPRA and BHASKARAN¹⁾ had earlier reported that several cytological abnormalities occur during mitosis in the root meristems when embryos from unirradiated mature seeds of barley are grown on potato mash irradiated with 20 k-Rads of X-rays. They suggested that such results would be of importance with respect to practical food irradiation procedures only if the radiomimetic effect persists for some months after irradiation. The results of a similar experiment taken up with potatoes in which sprouting was effectively inhibited by irradiation are summarized below.

Potato tubers of the variety Up-to-date were irradiated with 20 k-Rads of γ -rays using a 200 curie ^{60}Co source. The irradiation was done in March, 1962, and the irradiated tubers along with the controls were stored in a cold store (temperature range 2 to 3° C) until October, 1962. The tubers were then kept in the open in the Laboratory. Sprouting was normal in the unirradiated tubers but was completely inhibited in the irradiated ones. The two sets of tubers were then used for the preparation of mash on which germinating barley embryos were planted, according to the method already described¹⁾. The meristematic regions of the roots from the embryos cultured on the two types of potato mash were fixed in acetic alcohol (1:3) and used for preparing Feulgen squashes. The slides were coded and scored for the frequency of cells containing micronuclei. The experiment was repeated twice.

In the root meristems derived from embryos grown on mash from normal potatoes, 9 cells had micronuclei out of 3022 cells scored. In contrast, the number of cells containing micronuclei was 64 out of 2811 cells studied in root tips from the material cultured on mash from irradiated potatoes. There is thus about a 8-fold increase in the frequency of occurrence of cells with micronuclei as a result of using irradiated potatoes. Since it is obvious that the radiomimetic effects described by us earlier¹⁾ persist up to the time when the storage life of potatoes gets extended as a result of irradiation,