

The work reported here was supported by the Research Division of the U.S. Atomic Energy Commission.

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

GREGORY BOTSARIS, ARTHUR HILL, EDWARD A. MASON
and ROBERT C. REID

Eingegangen am 25. Juni 1963

*) Experiments in our laboratory showed that γ -irradiation reduced the supercooling necessary for nucleation of crystals from a solution.

¹) KUMAR, D. N.: *Naturwissenschaften* 48, 47 (1961). — ²) ASTM Standards, 1959 Suppl., Part 9, 54 (1959). — ³) BUCKLEY, H. E.: *Crystal Growth*, p. 479–512. New York: John Wiley & Sons 1951.

Adsorption of H^+ ions on Ni

The adsorption of H^+ ions on Ni surfaces was determined by a pH-metric method¹) as a function of pH (4–9) and the ionic strength, μ , of the aqueous solutions ($2.5 \cdot 10^{-3}$ – $2.5 \cdot 10^{-1}$); the electrolyte was NaCl. The studied material and the experimental method were the same as in the previous work¹). The different pH were obtained with the aid of HCl and NaOH; all the chemical reagents were p.a.

The adsorption behaviour of the H^+ ions (Fig. 1) is similar to that previously obtained¹); we observe always a great

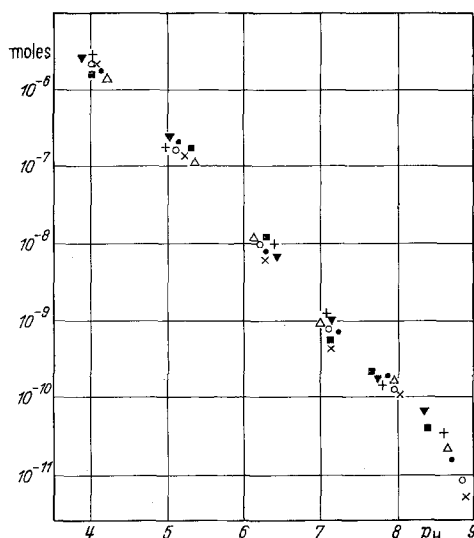


Fig. 1. Adsorption of H^+ ions on Ni surfaces as a function of pH, for the following values of the ionic strength of the solutions: $\times$ 0.25; $\circ$ 0.10; $\bullet$ 0.05; Δ 0.025; ∇ 0.01; $\blacksquare$ 0.005; $+$ 0.0025

adsorption of the H^+ ions in the low pH range and a decreasing of the adsorption with the rise of pH. The pH for which the adsorption of H^+ ions vanishes (the isoelectrical point) is pH 9, a value close to pH 8.5 obtained in the previous experiment.

In the studied range of ionic strengths and in the low pH region, the adsorption of H^+ ions on Ni surfaces is practically not depending on μ ; a slight decrease of the adsorption value with the ionic strength is observed in the pH range 6–9.

These results seem to indicate that for the adsorption of H^+ ions on Ni the pH has a much more influence than the ionic strength of the solutions.

Department of Radiochemistry, Institute of Nuclear Research, Warsaw, Poland

E. HERCZYŃSKA and K. PRÓSZYŃSKA

Eingegangen am 29. Juni 1963

¹) HERCZYŃSKA, E., and K. PRÓSZYŃSKA: *Naturwissenschaften* 50, 351 (1963).

Radiationssensibilisierte C_4 -Cyclodimerisation von Dimethylmaleinsäureanhydrid, Inden und 1,2-Dihydronaphthalin

Die Prinzipien der photochemischen Relaismechanismen¹), auf denen die sensibilisierten C_4 -Cycloadditionen im Bereich der optischen Strahlen beruhen, lassen sich in sinnvoller Abwandlung der Reaktionssysteme zur entsprechenden Sensibilisation gegenüber ionisierenden Strahlen²) heranziehen.

So gelingt die radiationschemische Umwandlung von Äthylen in die entsprechenden Cyclobutane oft überraschend glatt, z.B. bei Dimethylmaleinsäureanhydrid fast quantitativ, und erfolgt auch in solchen Fällen wie bei Inden (I) und 1,2-Dihydronaphthalin (II), in denen direkte UV-Bestrahlung nur zu höheren Polymeren bzw. Naphthalin³) führt. Sämtliche Bestrahlungen wurden unter Ausschluß von O_2 durchgeführt.

Bestrahlt man eine 10%ige Lösung von I in Benzol mit ^{60}Co - γ -Strahlen, so wird ein Teil der von Benzol absorbierten Energie zur Bildung des Cyclobutadiindens (I_2)⁴) ausgenutzt. Im Vergleich zur UV-Bestrahlung dieser Lösung steigt das Verhältnis von Dimer (I_2)/Polymer (I_n) von etwa 0 auf 0,21. Setzt man der benzolischen Indenlösung noch 1% Benzophenon zu, so steigen die Energieausbeute G der Cyclodimerisation von 0,44 auf 1,72 und das Verhältnis I_2/I_n von 0,21 auf 1,0. Benzophenon erwies sich bis jetzt als der beste Cosensibilisator; ähnliche Verhältnisse fanden wir mit Zusätzen von Carbonylverbindungen wie Acetophenon, Michlers Keton, Benzaldehyd und Khellin.

Als strahlensensibilisierende Lösungsmittel haben sich aromatische Kohlenwasserstoffe am besten bewährt; es war jedoch auch möglich, ähnliche Effekte bei der Inden-Dimerisation in Aceton, Cyclohexan und Dioxan mit G-Werten zwischen 0,85 bis 0,52 zu erreichen.

Auf gleiche Weise erhielten wir aus 1,2-Dihydronaphthalin (II) in Benzol mit Benzophenon ein C_4 -Cyclodimeres (II_2) vom Schmp. 70 bis 71°. Das gleiche Produkt konnten wir auch durch Photosensibilisation mit Benzophenon aus II darstellen. Der G-Wert der radiationssensibilisierten C_4 -Cyclodimerisation beträgt hier 0,81, das Verhältnis II_2/II_n allerdings nur 0,35. Überraschenderweise spielt hier die Naphthalinbildung praktisch keine Rolle. Vorläufig nehmen wir an, daß II_2 wie I_2 als trans-Kopf-Kopf-Dimeres aufzufassen ist. Auf die Beziehungen unserer C_4 -Cyclodimeren von I und II zu den in der Literatur verzeichneten Dimerisaten wird in der ausführlichen Mitteilung eingegangen.

Bei Dimethylmaleinsäureanhydrid erfolgt die γ -strahlensensibilisierte Cyclobutanbildung in Benzol, Toluol, p-Xylol und m-Xylol mit G-Werten von 0,65 bis 0,36. Die Ausbeuten des Dimeren⁴) betragen über 90% d. Th. Benzophenon als Cosensibilisator bewirkt hier nur eine geringfügige Steigerung des G-Wertes in Benzol auf 0,7.

Von der systematischen Verfolgung der neuartigen Reaktionsweise versprechen wir uns wertvolle Einblicke in die Relaismechanismen der Energieübertragungsprozesse der Strahlenchemie. Auf Grund unserer bisherigen Untersuchungen müssen wir annehmen, daß hier keine rein physikalischen Energieübertragungsprozesse das Bild bestimmen. Vielmehr dürfte die Energieübertragung im wesentlichen chemisch-relaismäßig über kurzlebige biradikalische Zwischenprodukte von der Art der Adduktbiradikale⁵) erfolgen. Diese lassen sich zweckmäßig also excito⁶)-Dimere, excito-Trimere usw. auffassen. Je nachdem, welche Kombinationen auftreten, können kurzlebige energiereiche excito-Homopolymere oder excito-Copolymere als Zwischenprodukte fungieren.

Besonders aufschlußreich für die Beurteilung dieser Mechanismen ist die Beobachtung, daß reines Inden, das unter optischer Bestrahlung in Abwesenheit von Sensibilisatoren nur polymerisiert wird, unter ionisierender Bestrahlung die Cyclodimerisation zeigt. Durch Elektronenbestrahlung von I [Heraeus-Elektronengenerator⁷], 100 kV, 60 W] erhielten wir in 2 Std 5,7 g I_2 sowie 10,1 g I_n .

Für die prinzipielle Gleichartigkeit der chemischen Relaismechanismen der photosensibilisierten und der radiationssensibilisierten C_4 -Cycloaddition spricht auch die in beiden Fällen unter vergleichbaren Bedingungen übereinstimmende chemische und sterische Selektion. Der Anwendungsbereich der radiationssensibilisierten Cyclomerisation ist dabei nicht auf die C_4 -Homocyclomerisation der beschriebenen Beispiele beschränkt, sondern erstreckt sich auch auf die Cocyclomerisation. Unsere Untersuchungen, auch zur gezielten strahlenchemischen Cyclopolymerisation, werden fortgesetzt.

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

C. H. KRAUCH, W. METZNER und G. O. SCHENCK

Eingegangen am 11. Juli 1963

¹) SCHENCK, G. O., u. R. STEINMETZ: *Bull. soc. chim. Belges* 71, 781 (1962). — ²) SCHENCK, G. O., O. A. NEUMÜLLER u. R. KOCH:

Strahlentherapie 114, 321 (1961). — ³) KEMULA, W., u. B. L. DUNICZ: Z. physik. Chem. A 181, 359 (1938). — ⁴) SCHENCK, G. O., W. HARTMANN, S. P. MANNSFELD, W. METZNER u. C. H. KRAUCH: Chem. Ber. 95, 1642 (1962). — ⁵) SCHENCK, G. O., u. R. WOLGAST: Naturwissenschaften 48, 737 (1961). — ⁶) Zur Begriffsbildung vgl. G. O. SCHENCK: Naturwissenschaften (in Vorbereitung). — ⁷) SCHENCK, G. O.: Angew. Chem. 69, 579 (1957).

Role of Hydrogen Peroxide in the Radiation Induced Reduction of Mercuric Chloride

In their studies on EDER's reaction, KRAUSS and BERGE¹⁾ have shown that H₂O₂ formed under U.V. radiations has no influence on the reduction of HgCl₂. However, recent studies by the author²⁾ on the "after effect" observed in the HgCl₂—Na₂C₂O₄ system under high energy radiations and those of EVANS and URI³⁾ on the ceric sulphate system point to the contrary, and presumably a positive role may have to be assigned for H₂O₂ in these reactions.

10⁻³ M H₂O₂ (B.D.H., commercial) was added to 100 ml EDER's solution (containing equal proportions of 0.1 N

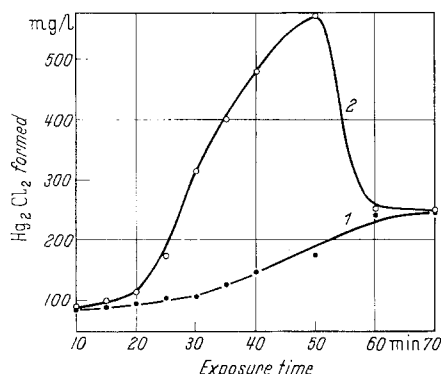
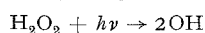


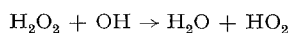
Fig. 1. Influence of H₂O₂ on the rate of formation of Hg₂Cl₂ under 1 MeV electron irradiation. 1: 0.1 N Hg₂Cl₂ + 0.2 N Na₂C₂O₄, 2: Sol. (1) + 0.1 N H₂O₂

HgCl₂—Na₂C₂O₄ mixture) and exposed to (1) 79.2 kV X-rays (5 × 10⁵ R/hr) and (2) 1 MeV electron (2 × 10⁷ R/hr) source, for different time intervals, and the amount of Hg⁺ formed was calculated by titrating against standard KIO₃ using JAMIESON's⁴⁾ procedure. A set of results for the dependence of the yield of Hg₂Cl₂ on H₂O₂ are shown in Fig. 1. It is significant that the reduction is greatly favoured in the presence of H₂O₂. Thus, the amounts of Hg₂Cl₂ formed after 20 and 90 minutes are respectively 9.28 and 14.62 (without H₂O₂) and 12.26 and 48.18 mg/100 c.c. in the presence of H₂O₂. However, the influence of H₂O₂ is not marked on longer exposures.

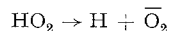
It is well known that H₂O₂ in aqueous solutions is decomposed giving OH and HO₂ radicals under both photochemical and ionising radiations. According to UREY et al.⁵⁾, the photochemical primary process corresponding to light absorption in U.V. is



followed by (a) the chain mechanisms

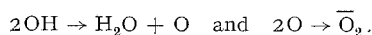


with



and $\text{H}_2\text{O}_2 + \bar{\text{O}}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}$

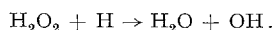
and (b) chain breaking



Under ionising radiations

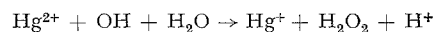


and the H atoms react with H₂O₂ giving

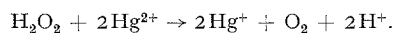


The enhancement of the reduction of HgCl₂ with H₂O₂ may be due to the reducing action of OH radicals formed by the decomposition of H₂O₂. HAISSINSKY and LEFORT⁶⁾ have suggested that OH radicals cause not only oxidation but also

facilitate reduction processes. This kind of reduction can take place either directly or in the presence of H atoms produced in the secondary reaction. Thus, from the analogy of the Cl⁴⁺—Cl³⁺ system⁷⁾, the chain of reactions can be written as



and



The author wishes to thank Prof. F. H. BARLOW of Agricultural Engineering College, Michigan State University for 1 MeV-electron irradiation facilities and Prof. S. S. JOSHI of Banaras for his kind suggestions.

Banaras Hindu University, Varanasi 5, India

P. S. RAO*)

Eingegangen am 1. Juli 1963

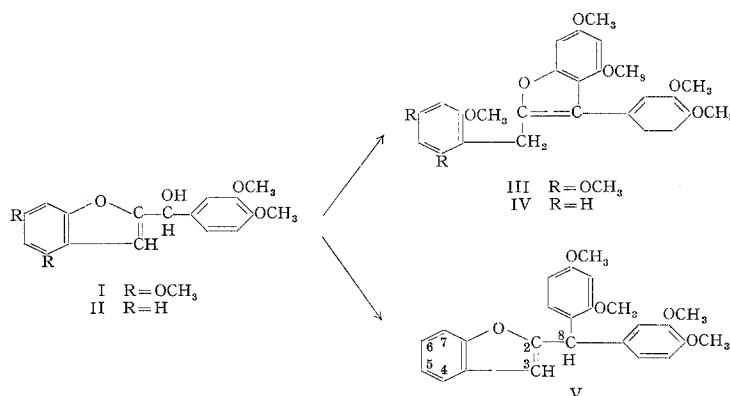
*) Present Address: National Chemical Laboratory, Poona-8, India.

¹) KRAUSS, F., and K. BERGE: J. prakt. Chem. 136, 257 (1933). ²) RAO, SRINIVASA P.: Z. physik. Chem. 19, 226 (1959). — ³) EVANS, M. G., and N. URI: Nature 166, 602 (1950). — ⁴) VOGEL, A. I.: A Textbook of Quantitative Inorganic Chemistry, p. 377 (1961). — ⁵) UREY, H. C., L. H. DAWSEY and F. O. RICE: J. Am. Chem. Soc. 51, 1374 (1929). — ⁶) HAISSINSKY, M., and M. LEFORT: J. chim. phys. 48, 429 (1951). — ⁷) CLARK, G. L., and W. S. COE: J. Chem. Phys. 5, 97 (1937).

Über die Umätherung bei der Kondensation von Phenyl-Cumaronyl-Carbinolen mit Phenolen

Die Phenyl-cumaronyl-carbinole I und II entstehen durch Reduktion der entsprechenden 2-Benzoyl-cumarone. Bei der Kondensation des Carbinols I mit Phloroglucin in Gegenwart von Säure erhält man nach Methylierung ein Kondensat, das identisch ist mit dem dehydrierten, methylierten Catechin-Phloroglucin-Kondensat III¹⁾. Das um zwei H-Atome reichere methylierte Catechin-Phloroglucin-Kondensat wird entweder durch Methylierung des freien Catechin-Phloroglucin-Kondensats²⁾ oder durch Kondensation des Tetramethyl-catechins mit Phloroglucin und nachfolgende Methylierung des erhaltenen Kondensats hergestellt³⁾. Durch Dehydrierung bildet sich III¹⁾. Wir haben festgestellt⁴⁾, daß bei der Kondensation von I mit Phloroglucin eine Umätherung eintritt.

Ebenso erhält man aus dem Carbinol II mit Phloroglucin ein Kondensat, das nach der Methylierung die Konstitution IV besitzt. Der Alkaliabbau von IV liefert keinen Phloroglucin-trimethyläther, und das magnetische Protonenresonanzspektrum zeigt die beiden Benzyl-Protonen bei $\delta = 4,07$ ppm.



Wird II mit Resorcin kondensiert, so entsteht als Hauptprodukt ein Kondensat, das nach der Methylierung die Konstitution V besitzt. Der Alkaliabbau ergibt Resorcin-dimethyläther, und das magnetische Protonenresonanzspektrum zeigt zwei Absorptionssignale bei $\delta = 5,87$ ppm und $\delta = 7,20$ ppm, die den Protonen am C-Atom 3 und 8 der Formel V zuzuordnen sind. Bei der Kondensation von II mit Resorcin tritt demnach keine Umätherung ein.

Auch bei der Kondensation von Catechinen und ihrer Methyläther mit Resorcin erhält man nach der Methylierung Kondensate, aus denen sich durch Alkalibehandlung Resorcin-dimethyläther abspalten läßt und deren magnetische Protonenresonanzspektren sich von denen der methylierten Catechin-Phloroglucin-Kondensate deutlich unterscheiden. Hierüber