

If only one slab is used, the constants may be calculated from two extreme values, *e.g.* appearing in plots of optical density vs logarithm of time or optical density divided by square root of t vs t .

However, it is more convenient to derive the constants from measurements on two slabs of different thickness, and a procedure is given which allows reliable estimation of all three constants as well as the limit of concentration after long times have elapsed, *i.e.* the saturation concentration.

Some special methods are described which allow derivation of quick information, in particular for the case where bulk diffusion is dominant over surface diffusion and decay.

Eidg. Technische Hochschule.
Laboratorium für Physikalische Chemie, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Siehe z.B. R. M. BARRER, *Diffusion in and through solids*, Cambridge 1959, und F. GRÜN *et al.*, *Helv. physica Acta* **32**, 339 (1959); *Helv.* **43**, 1068 (1960); **44**, 2159 (1961).
- [2] A. VAN TETS & H. GÜNTHARD, *Helv.* **44**, 1356 (1961).
- [3] Siehe z.B. J. C. JAEGER & H. S. CARSLAW, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford 1947.
- [4] A. ERDÉLYI, W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER & F. G. TRICOMI, *Bateman Manuscript Project, Tables of Integral-Transforms*, Vol. 1, Chapter IV, p. 129ff.
- [5] E. LANDOLT, Diplomarbeit 1962, ETH Zürich.
- [6] A. ERDÉLYI, W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER & F. G. TRICOMI, *Bateman Manuscript Project, Higher Transcendental Functions*, McGraw-Hill Book Company, New York 1953, Bd. 2, p. 147ff.
- [7] G. DOETSCH, *Theorie und Anwendung der LAPLACE-Transformation*, Dover Publications, New York 1943, p. 203ff.

189. Diffusion von Azulen in Kunststoffolien

von A. van Tets und Hs. H. Günthard

(8. VII. 64)

1. Einleitung. – Beim Studium der Elektronenspektren von Azulen und drei seiner deuteriumsubstituierten Modifikationen in festen Lösungen untersuchten wir die Eignung von Kunststoffolien als Matrize. Es stellte sich heraus, dass Azulen in Teflon-, Copolyn- und Polythen-Folien feste Lösungen bildet, welche Spektren mit gut aufgelöster Schwingungsstruktur zeigen. Die Untersuchung der Kinetik und Thermodynamik des Lösungsprozesses ergab merkliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Plasticfolien, über die wir nachstehend berichten. Insbesondere in Polythen spielt sich simultan mit dem Diffusionsprozess auch eine irreversible Zerfallsreaktion zu unbekanntem Produkten ab. Der Lösungsprozess selber ist in allen untersuchten Kunststoffen reversibel.

2. Experimentelles. – 2.1. Zur Messung der Kinetik des Auflösungsprozesses von gasförmigem Azulen in Folien verschiedener Dicke aus Copolyn, Teflon und Polyäthylen wurden die Folien in 2-mm-Quarzzenen aufgestellt, welche als Bodenkörper Azulen oder Azulen- d_2 -(1,3) enthielten. Die Zellen wurden nach Einbringen der Folien sofort verschlossen in ein ZEISS-Spektrophotometer, Modell PMQ II, mit thermostatiertem Küvettengehäuse gebracht und dort belassen. In regelmässigen Zeitabständen wurde die optische Dichte $D(\lambda, t) = -\log T(\lambda, t)$ bei bestimmten Wellenlängen λ und konstanter Temperatur zwischen 25 und 40°C gemessen.

2.2. Zur Bestimmung der optischen Dichte des in der Folie gelösten Azulens wurden die direkt gemessenen Transmissionen um die Transmission der leeren Zelle, des gasförmigen Azulens und der Folie an sich korrigiert. Bei den höheren Temperaturen ist die Absorption durch den gesättigten Azulendampf vor allem im UV.-Gebiet merklich.

Obleich die durch die Folien aufgenommenen Azulenmengen nicht direkt durch Wägung bestimmt werden konnten, war eine indirekte Bestimmung auf spektrometrische Weise möglich. Die Spektren von Azulen- d_0 und - d_2 -(1,3) in Polyäthylen (Fig. 1 und 2) zeigen grosse Ähnlichkeit mit den früher publizierten Spektren von vier verschiedenen deuterierten Azulen in Cyclohexan [1]¹⁾. Deshalb schien uns die Annahme berechtigt, dass die Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\lambda)$ von Azulen in Polyäthylen in erster Näherung mit denjenigen in Cyclohexan gleichgesetzt werden können. Da Teflon und Copolyn sehr ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen, wurde weiter angenommen, dass die $\epsilon(\lambda)$ in diesen beiden Kunststoffen weitgehend identisch sind. Schliesslich wurde die Hypothese benützt, dass die Bandenintensität in den verschiedenen oben genannten Medien nahezu identisch ist und nur die Feinstruktur wesentlich verschieden sein kann. Nach sorgfältigem Vergleich der Bandenveloppen wurden auf diese Weise für Azulen- d_0 und - d_2 -(1,3) in Polyäthylen je acht $\epsilon(\lambda)$ -Werte im Wellenlängegebiet 558–640 $m\mu$ und für die gleichen isotypen Modifikationen je fünf $\epsilon(\lambda)$ -Werte im Intervall 263–276 $m\mu$ unter Benützung der in Figuren 1 und 3 gezeigten Spektren abgeschätzt.

2.3. Zur Auswertung der kinetischen Messungen wurde eine kürzlich von uns beschriebene Methode [2] [3] benützt, welche die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten, der Sättigungskonzentration und der Zerfallskonstanten gestattet.

Spektren von Azulen- d_0 und Azulen- d_2 -(1,3)

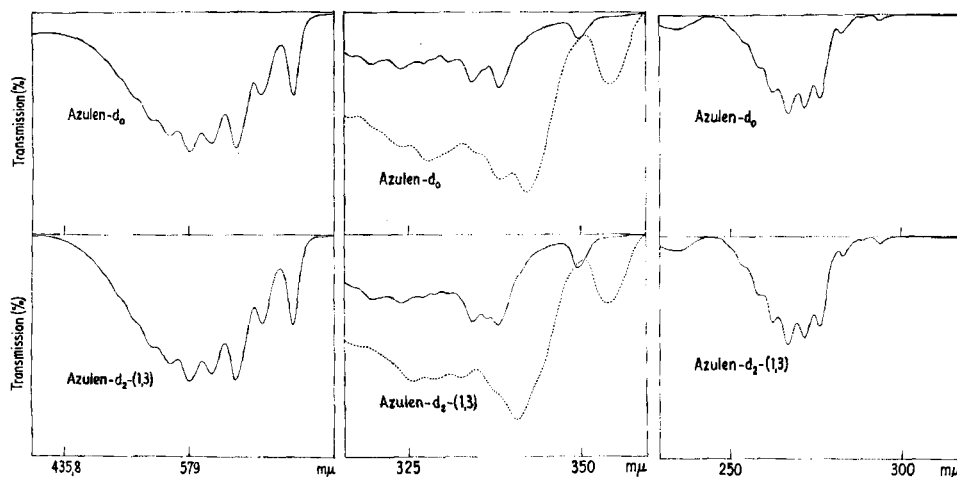


Fig. 1. Feste Lösung in Polyäthylen (400–750 $m\mu$)

Fig. 2. Feste Lösung in Polyäthylen (.....) und Copolyn (—) (316–360 $m\mu$)

Fig. 3. Feste Lösung in Teflon (230–317,5 $m\mu$)

3. Resultate. – 3.1. Nach graphischen Methoden [3] [4] wurden die in Tabelle 1, Kolonne 4–8, enthaltenen «Diffusions»-Daten ermittelt. Bei der Auswertung der Absorptionsdaten von Azulen in Polyäthylen musste eine Korrektur von $D(\lambda, \infty)$ vorgenommen werden, da simultan mit der Diffusion eine Zerfallsreaktion stattfindet. Hierzu müssen die Daten in den Kolonnen 5, 6 und 9 so korrigiert werden, dass $D(\lambda, t_{\log})/D(\lambda, \infty)$ gleich 0,71 wird. Diese Massnahme wird in der Diskussion näher begründet.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1748.

Tabelle 1. Diffusionsdaten von Azulen in Kunststoffolien

Azulen	Folie [μ]	Temp. [$^{\circ}$ C]	$D(\lambda, \infty)/\epsilon(\lambda)$ unkorrr. [10^{-8} Mol \cdot cm $^{-2}$]	$D(\lambda, t_{\log})/$ $D(\lambda, \infty)$ unkorrr.	$\log(t_{\log}$ [h])	$t_r^{1/2}$ [h $^{1/2}$]	$t_r^{-1/2} \cdot D(\lambda, t_r)$ $/D(\lambda, \infty)$ un- korrr. [h $^{-1/2}$]
Copolyn							
-d $_0$	73	40	1,281 \pm 0,076	0,72	1,1	<1	-
-d $_2$ (1,3)	73	40	1,187 \pm 0,037	0,69	1,05	(1,0)	(0,24)
-d $_0$	135	40	2,121 \pm 0,030	0,71	1,6	(2,75)	0,126
-d $_2$ (1,3)	135	40	2,059 \pm 0,038	0,70	1,65	(3,5)	0,117
-d $_0$	72	30	0,931 \pm 0,036	(0,71)	1,2	<1	-
-d $_2$ (1,3)	72	30	0,867 \pm 0,025	(0,67)	1,25	(1,75)	0,15
Teflon							
-d $_0$	29	40	0,437 \pm 0,013	(0,65)	0,05	1,16	0,615
-d $_2$ (1,3)	40	40	0,549 \pm 0,018	(0,68)	0,15	1,26	0,51
-d $_0$	30	25	0,433 \pm 0,019	(0,72)	0,85	(1,5)	0,31
-d $_2$ (1,3)	28	25	0,328 \pm 0,024	(0,74)	0,72	(1,5)	0,33
Polyäthylen							
-d $_0$	125	40	62,3 \pm 0,2	0,63	0,83	<1	-
-d $_2$ (1,3)	130	40	66,7 \pm 0,3	0,56	0,93	2,65	0,184
-d $_0$	249	40	101,5 \pm 0,8	0,57	1,15	(2,75)	0,142
-d $_2$ (1,3)	249	40	105,7 \pm 1,8	0,57	1,14	(3,5)	0,145
-d $_0$	120	25	32,1 \pm 1,2	0,53	1,14	3,1	0,145
-d $_2$ (1,3)	122,5	25	34,7 \pm 1,0	0,49	1,16	(3,4)	0,129

$D(\lambda, t)$ = Optische Dichte (Wellenlänge- und Zeit-Abhängigkeit)

$\epsilon(\lambda)$ = Extinktionskoeffizient, t_r = Zeit, wobei $t_r^{-1/2} \cdot D(\lambda, t)$ ein Maximum hat

f_{\log} = Zeit, wobei der Wendepunkt in der Darstellung $D(\lambda, t) = f(\log t)$ erreicht wird

Eingeklammerte Werte sind unsicher

3.2. Eine Zusammenstellung physikalischer Konstanten der festen Lösungen, abgeleitet aus Tabelle 1, ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Einzelheiten über die Methodik der Ableitung werden in der Diskussion eingehend besprochen.

Tabelle 2. Diffusion, Löslichkeit und Zerfall von Azulen in Kunststoffolien

Azulen	Folie	Temp. [°C]	k/D [μ^{-2}]	c_0' [mMol/l]	$10^3 K$	D [μ^2/h]	E_D [kcal/Mol]	k [h^{-1}]	
-d ₀	Copolyln	40	0,00012	1,8	1,6	40 ± 2	(~50)	0,005	
		30	(0,00012)	1,4	0,55	(31)		(0,004)	
40		0,00007	1,7	1,7	41 ± 5	~90	0,003		
30		(0,00007)	1,3	0,59	25 ± 5		(0,002)		
-d ₀		Teflon	40	(0,00012)	1,5	1,9			
			25	(0,00012)	1,4	0,35			
40	(0,00007)		1,4	2,0					
25	(0,00007)		1,2	0,41					
-d ₀	Polyäthylen		40	0,00012	51	0,055	200 ± 50	~100	0,024
			25	(0,00012)	(30)	(0,018)	86 ± 7		(0,010)
40		0,00006	44	0,063	230 ± 70	~110	0,016		
25		(0,00006)	(30)	(0,018)	93 ± 4		(0,006)		

D = Massen-Diffusionskonstante

$E_D = R \cdot T_1 \cdot T_2 [\Delta \ln D / T_2 - T_1]$ (Aktivierungsenergie)

c_0' = Sättigungskonzentration

$K = c_0/c_0'$ Verteilungskonstante für Azulen zwischen Dampfphase und fester Lösung

k = chemische Zerfallskonstante

Eingeklammerte Werte sind unsicher

3.3. Die in der Tabelle 3 angegebenen thermodynamischen Daten ΔG^0 , ΔH^0 und ΔS^0 des Lösungsprozesses wurden in der üblichen Weise aus der Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration bestimmt (siehe 4.2).

Tabelle 3. Thermodynamische Standarddaten der Reaktion Azulen (s) → Azulen (sol, 1 mol/l)

	Copolyln	Teflon	Polyäthylen
ΔG^0	+ 3,99 ± 0,03	+ 3,95 ± 0,04	+ 2,08 ± 0,04 kcal/ml
ΔH^0	+ 3,25 ± 0,72	+ 6,40 ± 1,10	- kcal/ml
ΔS^0	- 2,5 ± 2,3	+ 8,3 ± 3,6	- cal/grad · ml

4. Diskussion. – 4.1. Kinetische Daten.

1) Die Auswertungsmethode ist in früheren Arbeiten [2] [3] beschrieben, wobei zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D , des Grenzflächen-Diffusionskoeffizienten \mathfrak{D} und der Zerfallskonstante k die Spezialfälle 3.2 und 3.3 Verwendung fanden, die in der vorangehenden Arbeit [3] eingehend diskutiert wurden. Diese Verfahren erwiesen sich im vorliegenden Fall als zeitsparend und wirksam.

2) Grenzflächenkoeffizienten. Die Bestimmung der die Grenzflächendiffusion charakterisierenden Grösse \mathfrak{D} ergab stark schwankende Werte. Meistens liegen die Schätzungen für \mathfrak{D} oberhalb $10^4 \mu/h$. In allen Fällen, in denen $\alpha \leq 10^{-2}$ gefunden

wurde, ist daher die Grenzflächendiffusion ohne merklichen Effekt auf die Kinetik des Gesamtprozesses. Dies ist der Fall bei Copolyn und den meisten Experimenten mit Polyäthylenfilmen. Bei Teflon verläuft der Prozess unter den gewählten Bedingungen so rasch, dass die Einhaltung der Anfangsbedingungen unseres Modells nicht gewährleistet ist, demzufolge wurden die Messungen mit diesen Filmen nicht kinetisch ausgewertet.

3) *Sättigungskonzentration* (siehe Tabelle 1 und 2). Der Wert der Sättigungskonzentration wird auch für die Ermittlung der kinetischen Konstanten benötigt, weshalb diese Grösse bereits hier diskutiert sei. Aus Tabelle 1 (Kolonne 5) liest man ab, dass die Sättigungswerte der optischen Dichte $-\log T(\lambda, \infty)$ stark abhängig sind von der Filmdicke, jedoch dazu nicht proportional sind. Zufolge der bei [3] angegebenen Argumente muss $\kappa < 2$, d. h. eine chemische Zerfallsreaktion stattfinden, welche jedoch die reine Diffusionskinetik nur wenig modifiziert. Die Bedingungen für eine einfache Bestimmbarkeit der Sättigungskonzentration c_0' und gleichzeitig des Quotienten k/D bei 40° für Copolyn- und Polyäthylen-Folien sind damit erfüllt (zweckmässig mittels zweier verschieden dicker Filme).

Der Quotient k/D hat für Copolyn und Polyäthylen auffallend ähnliche Werte. Man darf daher annehmen, dass diese Grösse für Teflon nicht merklich verschieden ist. Da unter den vorliegenden Verhältnissen (langsame Zerfallsreaktion!) die Grösse k/D bei der Ermittlung von c_0' nur die Rolle einer kleinen Korrektur spielt, wurde für Teflon die NERNST'sche Gleichgewichtskonzentration c_0' mit Hilfe der Grösse k/D von Copolyn ermittelt.

Die Werte der Grösse $-\log T(\lambda, t_{\log})$ für Polyäthylen erfüllen die Ungleichung $0,632 < (\log T(\lambda, t_{\log})/\log T(\lambda, \infty)) < 0,724$ nicht. In diesem Fall ist anhand der Farbe und Absorptionsspektren der wieder entladenen Filme offensichtlich, dass die Messung der optischen Dichte durch Zerfallsprodukte gefälscht wird. Um dennoch zu einem Wert für die Sättigungskonzentration zu kommen, kann man folgende Abschätzung vornehmen. Nach Gleichung (5) bei [3] ergibt sich, dass sich die Menge der Zerfallsprodukte in der Folie im Zeitraum $t_{\log} < t < 5 t_{\log}$ auf das etwa 8fache vergrössert, während die Azulenmenge in der gleichen Zeitspanne nur um ca. 40% steigt und danach praktisch stationär ist. Aus diesem Grund ist die Bestimmung von $-\log T(\lambda, \infty)$ bei $t = t_{\log}$ zuverlässiger als bei $t = 5 t_{\log}$. Da bei Polyäthylen $\alpha < 1$, kann man die vorige Approximation $\log T(\lambda, t_{\log})/\log T(\lambda, \infty) = 0,71$ für die Abschätzung von $\log T(\lambda, \infty)$ verwenden²⁾. Die Genauigkeit von c_0' (Tabelle 2, Kolonne 5) wird in all unseren Versuchen auf $\pm 5\%$ geschätzt.

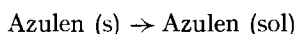
4) *Verhältnis k/D* (Reaktionsgeschwindigkeitskonstante/Diffusionskoeffizient, siehe Tabelle 2). Zunächst kann erwartet werden, dass sowohl D und k (Diffusionskoeffizient bzw. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante) eine Temperaturabhängigkeit vom ARRHENIUS'schen Typus aufweisen³⁾. Daher ist die Temperaturabhängigkeit von k/D kaum voraussehbar. Tatsächlich ergab sich nach verschiedenen Auswertungsmethoden, dass k/D kaum von der Temperatur abhängt. Die Zahlenwerte von k/D

²⁾ Die Zerfallsreaktion des Azulens in den uns zugänglichen Polyäthylenfolien scheint merklich durch Sauerstoff beschleunigt zu werden.

³⁾ Von D ist dies sicher zu erwarten; aus verschiedenen Gründen kann von k dasselbe nicht allgemein behauptet werden.

und k scheinen systematisch einen Isotopeneffekt anzudeuten, jedoch ist die Messgenauigkeit für eine nähere Diskussion des Effekts unzureichend.

4.2. *Thermodynamische Daten des Lösungsprozesses.* Aus der Kenntnis von c_0' lassen sich die thermodynamischen Daten der Reaktion



angeben. Für diese Festkörperreaktion gilt in guter Approximation (Zahl der Freiheitsgrade $f=1$): $\Delta G^0(T) \sim -RT \ln c_0'(T) + 0(\Delta V^0(p - p_0))$

$$\sim \Delta G^0(T_0) + (T - T_0) \Delta S^0(T_0); \quad (4-1)$$

in der letzteren Form eignet sich die Formel direkt für eine Berechnung der Standardgrössen $\Delta G^0(T_0)$, $\Delta S^0(T_0)$ und $\Delta H^0(T_0)$ ($T_0 = 298,15^\circ \text{K}$, $p_0 = 1 \text{ At}$) mittels quadratischer Ausgleichsrechnung. Da der Isotopeneffekt im vorliegenden Fall vernachlässigt werden kann, wurden zur Berechnung der Standarddaten die Messungen für beide isotope Modifikationen gepoolt. Zu den Ergebnissen, welche in Tabelle 3 wiedergegeben sind, können folgende Bemerkungen gemacht werden:

a) Wegen der oben beschriebenen experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung von c_0' ist die Genauigkeit der Standarddaten beschränkt, wie aus den in Tabelle 3 angegebenen Standard-Abweichungen ersichtlich ist⁴⁾.

b) Für Copolyn und Teflon ist die Grösse ΔG^0 erwartungsgemäss sehr ähnlich, während für Polyäthylen ein bedeutend kleinerer ΔG^0 -Wert gefunden wurde.

c) Die Lösung in Copolyn hat einen ähnlichen Ordnungsgrad wie der Festkörper von Azulen (ΔS^0 nicht signifikant von 0 verschieden), hingegen ist die feste Lösung in Teflon wesentlich ungeordneter als der Festkörper (ΔS^0 vergleichbar mit der Schmelzentropie beim Schmelzpunkt⁵⁾).

d) Beim Copolyn ist die Standard-Lösungsenthalpie wesentlich kleiner als die Schmelzenthalpie des Azulens; beim Teflon stimmen diese beiden Grössen annähernd überein, was auch in Einklang mit dem Wert von ΔS^0 steht.

Wir danken den Firmen KONINKLIJKE OLIE/SHELL und F. HOFFMANN-LA ROCHE, Basel, für die Gewährung eines Stipendiums (A.v.T.), sowie dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Gesuch Nr. 1284, 1948) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

The kinetics of diffusion of azulene and azulene- d_2 -(1,3) from the vapor phase into thin slabs (28–250 μ thickness) of copolyn, teflon und polyethylene has been studied photometrically at temperatures between 25° and 40°C. The diffusion process was found to be accompanied by a decay reaction of azulene. Values are given for the diffusion constant, the decay rate constant and the saturation concentration in copolyn and polyethylene, as well as thermodynamical standard data for the solution process of azulene in all the plastic materials mentioned. The order-disorder properties of the solutions are briefly discussed.

Laboratorium für physikalische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

⁴⁾ Alle Standard-Abweichungen sind statistische Ergebnisse und berücksichtigen keinerlei systematische Fehler in der Bestimmung von c_0' . Wir schätzen die systematischen Fehler dieser

⁵⁾ Grösse als $< 5\%$.

Für Polyäthylen konnte ΔS^0 nicht mit genügender Zuverlässigkeit bestimmt werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. VAN TETS & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* 45, 457 (1962).
 [2] A. VAN TETS & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* 44, 1356 (1961).
 [3] A. VAN TETS & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* 47, 1733 (1964).
 [4] Siehe z. B. auch J. O. PANDE, Diplomarbeit ETH Zürich (März 1963), oder D. LANDOLT, Diplomarbeit ETH Zürich (Juni 1962).

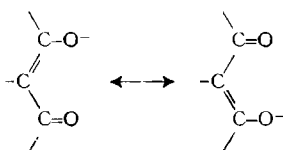
190. Über chelatbildende Salicylsäure-Analoga der Thiophenreihe

von A. Courtin, E. Glass und H. Erlenmeyer

(11. VII. 64)

Die Vermutung von CALVIN & WILSON [1]¹⁾, dass die mit Metallionen gebildeten Chelatringe von Komplexbildnern wie Salicylsäure ein quasiaromatisches Ringsystem darstellen, wurde von COLLMAN [2] am Beispiel der Triacetylacetonate von Chrom, Cobalt und Rhodium, mit welchen sich Halogenierungs-, Nitrierungs- und Acylierungs-Reaktionen nach FRIEDEL-CRAFTS durchführen lassen, aufs beste bestätigt.

Man muss annehmen, dass der quasiaromatische Charakter solcher Ringe vom Bindungszustand der in den Ring eingehenden Bindungen des Liganden mitbestimmt wird. CALVIN erörtert in diesem Zusammenhang die durch die Resonanzstruktur der Salicylgruppe gegebenen Unterschiede in isomeren aromatischen Verbindungen, die



in bezug auf den C=C-Gehalt verschiedenartige Bindungen aufweisen, und spricht von einer numerischen "bond order, *i. e.* a number to express the degree of 'double bondedness' of the bond". Er hat im Vergleich mit Salicylaldehyd die Naphtolat-Ionen des 2-Hydroxynaphtaldehyds-1 und des 2-Hydroxynaphtaldehyds-3 auf ihr Komplexbildungsvermögen untersucht, Verbindungen, deren Verschiedenheit gegeben ist durch die am quasiaromatischen Ring beteiligten Bindungen C(α)-C(β) bzw. C(β)-C(β'), charakterisiert entsprechend der üblichen Bewertung durch die "bond order" 1,67 bzw. 1,33, gegenüber 1,5 für den Salicylaldehyd [3].

Es erschien nun von Interesse, für die Untersuchung solcher Zusammenhänge andere Ligandensysteme zu gewinnen und zu vergleichen, welche Salicylgruppierungen an C-C-Bindungen von verschiedenem Doppelbindungscharakter tragen.

Die Eigenschaftsbeziehungen, die zwischen den 1- bzw. 3-Derivaten des Isochinolins einerseits und den 2- bzw. 4-Derivaten des Thiazols andererseits bestehen [4] und die auf Entsprechungen im Doppelbindungscharakter der C(1)-N- bzw. N-C(3)-Bindung im Isochinolin und der C(2)-N- bzw. N-C(4)-Bindung im Thiazol zurückgeführt werden, legten es nahe, für solche Untersuchungen die entsprechend zu er-

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1753.