

Ternary systems of potassium thiocyanate, formate and halides

A. CINGOLANI, M. A. GAMBIGLIATI, and G. BERICIESI

Istituto Chimico della Università, Camerino, Italia

(Z. Naturforsch. 25 a, 1519—1521 [1970]; received 28 June 1970)

By employing a visual method, solid-liquid equilibria were studied for various mixtures in order to draw maps of ternary systems formed with potassium thiocyanate, formate and halides. Within the accessible portion of each system, three crystallization regions and one ternary eutectic were identified. Areas of crystallization regions are considered in their relation to the radius of the halogen ions.

In the present paper we report on the topology of the liquidus area in the ternary systems K(CNS, HCOO, Cl), K(CNS, HCOO, Br) and K(CNS, HCOO, I). KCNS Merck, HCOOK, KCl, KBr and KI Carlo Erba were used. Potassium thiocyanate was recrystallized before use and all salts were carefully dried.

A visual method¹ was adopted to take the solid-liquid equilibrium temperatures. The melting point of HCOOK is 168.7°C, that of KCNS 176.0°C in complete agreement with preceding results^{2,3}.

Results and discussion

Former researchers have already referred to the binary systems concerning the sides of the triangles⁴.

In the case of the ternary system K(CNS, HCOO, Cl) eleven internal cuts were carried out, for the system K(CNS, HCOO, Br) ten, and for the system K(CNS, HCOO, I) twelve. The results are shown in Tab. 1, 2 and 3, respectively, while the characteristic projection points, evident along each cut, are shown in Fig. 1, 2 and 3. The collected data were employed to draw the map of the liquidus area for the three systems reproduced respectively in Fig. 1, 2 and 3.

Cut	Composition of the starting mixture (in mole)	Added component (ac)	Characteristic points
			x_{ac} t (°C)
I	KCNS + HCOOK	8.37 : 1	KCl 0.028 157
II	KCNS + HCOOK	3.00 : 1	0.025 133
III	KCNS + HCOOK	1.50 : 1	0.019 106
IV	KCNS + HCOOK	1.00 : 1	0.015 85
V	KCNS + HCOOK	0.85 : 1	0.014 79.5
VI	KCNS + HCOOK	0.66 ₅ : 1	0.016 89
VII	KCNS + HCOOK	0.48 ₅ : 1	0.020 105
VIII	KCNS + HCOOK	0.33 : 1	0.024 ₅ 121
IX	KCNS + HCOOK	0.20 : 1	0.029 138
X	HCOOK + KCl	52.59 : 1	KCNS 0.442 76.5
XI	HCOOK + KCl	122.80 : 1	0.449 77

Table 1. Cuts in the system K(CNS, HCOO, Cl).

Cut	Composition of the starting mixture (in mole)	Added component (ac)	Characteristic points
			x_{ac} t (°C)
I	KCNS + KCl	19.00 : 1	HCOOK 0.545 75
II	KCNS + HCOOK	8.30 : 1	KI 0.059 152.5
III	KCNS + HCOOK	3.00 : 1	0.052 130.5
IV	KCNS + HCOOK	1.50 : 1	0.044 105
V	KCNS + HCOOK	1.00 : 1	0.038 ₅ 86
VI	KCNS + HCOOK	0.85 : 1	0.038 75.5
VII	KCNS + HCOOK	0.66 : 1	0.040 84
VIII	KCNS + HCOOK	0.56 : 1	0.044 91
IX	KCNS + HCOOK	0.33 : 1	0.054 ₅ 117
X	KCNS + HCOOK	0.01 : 1	0.076 ₅ 145
XI	HCOOK + KI	17.18 : 1	KCNS 0.420 74
XII	HCOOK + KI	36.50 : 1	0.440 75

Table 3. Cuts in the system K(CNS, HCOO, I).

Cut	Composition of the starting mixture (in mole)	Added component (ac)	Characteristic points			
			x_{ac}	t (°C)	x_{ac}	t (°C)
I	KCNS + KBr	85.95 ₅ : 1	HCOOK	0.545	77	
II	KCNS + HCOOK	8.99 : 1	KBr	0.040	155	
III	KCNS + HCOOK	3.25 : 1		0.032	134.5	
IV	KCNS + HCOOK	1.93 : 1		0.029	116.5	
V	KCNS + HCOOK	1.00 : 1		0.023	87.5	
VI	KCNS + HCOOK	0.80 : 1		0.014 ₅	76	0.019 77.5
VII	KCNS + HCOOK	0.64 : 1		0.023	90	
VIII	KCNS + HCOOK	0.43 : 1		0.027 ₅	109.5	
IX	KCNS + HCOOK	0.16 : 1		0.041	140	
X	HCOOK + KBr	32.83 ₅ : 1	KCNS	0.438	76	

Table 2. Cuts in the system K(CNS, HCOO, Br).

Reprints request to Dr. Augusto CINGOLANI, Istituto Chimico della Università I-62032 Camerino, Italia.

¹ M. BRAGHETTI, D. LEONESI, and P. FRANZOSINI, Ric. Sci. 38, 116 [1968].

² D. LEONESI, G. PIANTONI, G. BERICIESI, and P. FRANZOSINI, Ric. Sci. 38, 702 [1968].

³ G. PIANTONI, M. BRAGHETTI, and P. FRANZOSINI, Ric. Sci. 38, 942 [1968].

⁴ G. PIANTONI, M. BRAGHETTI, and P. FRANZOSINI, Z. Naturforsch. 23a, 2069 [1968]; D. LEONESI, M. BRAGHETTI, A. CINGOLANI, and P. FRANZOSINI, Z. Naturforsch. 25a, 52 [1970]; M. BRAGHETTI, G. BERICIESI, and P. FRANZOSINI, Ric. Sci. 39, 576 [1969].

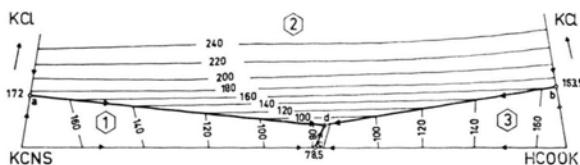
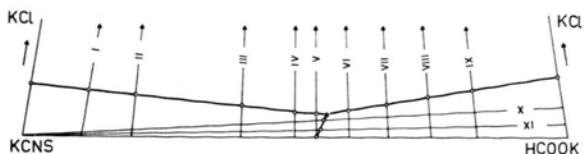


Fig. 1

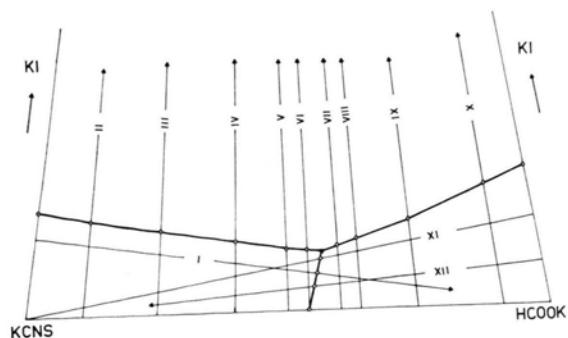


Fig. 3

Fig. 1, 2 and 3. Cuts studied in the systems K(CNS, HCOO, Cl), K(CNS, HCOO, Br) and K(CNS, HCOO, I) (upper portion of the picture), and map of the liquidus area (lower portion). In order to make details more evident, the two sides are magnified three times in respect to the base.

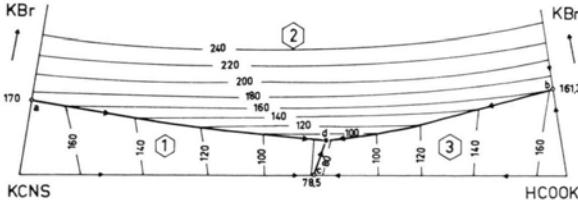


Fig. 2

Two regions of crystallization were indicated: that of the thiocyanate and that of potassium formate. The region concerning the potassium halides was observed up to 250°C approx., since the salts which stabilize at lower temperatures showed unsatisfactory stability at higher temperatures. Therefore the area observed is about 1/20-th of the total area of the triangle for the K(CNS, HCOO, Cl) system, 1/10-th for the K(CNS, HCOO, Br) system, and 1/6-th for the K(CNS, HCOO, I) system. In the area observed there is only one invariant point, which shows itself to be a ternary eutectic; in fact this point is defined by the three eutectic valleys $a-b$, $b-d$, $c-d$. The position of the invariant point was determined by the crosspoint of the projections of the three eutectic valleys on two sides. Following this the fusion temperature of the said point d was confirmed, by preparing a mixture of the same composition. The data of the ternary eutectics are reported in Tab. 4.

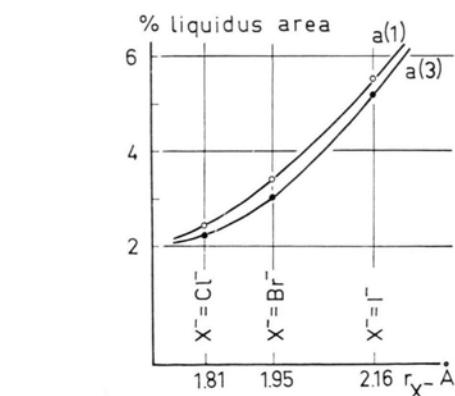


Fig. 4. Dependence of the areas of the crystallization regions upon r_X^- .

System	Eutectic compositions X_{KCNS}	X_{HCOOK}	Temp. t_E (°C)
K (CNS, HCOO, Cl)	0.435	0.550	76.0
K (CNS, HCOO, Br)	0.428	0.552	75.0
K (CNS, HCOO, I)	0.416	0.547 ₅	73.5

Table 4. Coordinates of the invariant point d .

System	Crystallization region	% liquidus area
K (CNS, HCOO, Cl)	(1)	2.44
	(3)	2.23
K (CNS, HCOO, Br)	(1)	3.41
	(3)	3.02
K (CNS, HCOO, I)	(1)	5.49
	(3)	5.17

Table 5. Areas of the two crystallization regions (in % of the total liquidus area).

The areas a(1) and a(3) (expressed in percentages of the total area of the triangle) are reported in Tab. 5. The crystallization areas do not show a linear dependence on the radius⁵ of the halogen ions (see Fig. 4) as was seen in other groups of systems⁶.

⁵ G. J. JANZ, Molten Salts Handbook, Academic Press, New York 1967, p. 1.

⁶ G. PIANTONI, A. CINGOLANI, D. LEONESI, and P. FRANZOSINI, Ric. Sci. **39**, 163 [1969]; D. LEONESI, G. PIANTONI and P. FRANZOSINI, Z. Naturforsch. **25a**, 56 [1970].

Excimeren-Fluoreszenz beim 4 H-Benz[def]carbazol und seiner N-Acetyl-Verbindung

M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **25a**, 1521–1523 [1970]; eingegangen am 31. Juli 1970)

Excimeren-Fluoreszenz¹ ist bei heterocyclischen Systemen bisher nur in wenigen Fällen beobachtet worden: bei Aryl-Derivaten des Oxazols und Oxadiazols², beim 4-Aza-pyren³ und intramolekular beim 1,3-Bis-carbazolyl-propan⁴. Eine neuerliche Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften von 4 H-Benz[def]carbazol (I) ergab, daß auch diese Verbindung unter geeigneten Bedingungen Excimeren-Fluoreszenz zeigt.

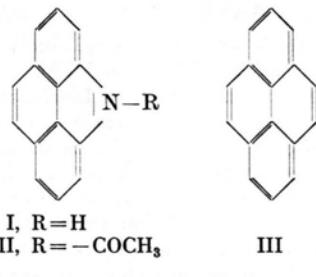


Abb. 1 gibt die Fluoreszenzspektren von I in Toluol (Raumtemperatur) bei verschiedenen Konzentrationen. Gegenüber der verdünnten Lösung (Kurve 1) beobachtet man in der m/50-Lösung (Kurve 2) eine Intensitätszunahme im langwelligen Teil des Spektrums. In der m/20-Lösung (Kurve 3) ist eine neue breite Bande bei 23 000 cm⁻¹ deutlich zu erkennen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. ZANDER, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

¹ TH. FÖRSTER, Angew. Chem. **81**, 364 [1969].

² I. B. BERLMAN, J. Chem. Phys. **34**, 1083 [1961]. — H. LAMI, J. GRESSET u. G. LAUSTRIAT, Proc. Intern. Symp. Luminescence, S. 190, Verlag Karl Thiemig, München 1966. — H. LAMI u. G. LAUSTRIAT, J. Chem. Phys. **48**, 1832 [1968].

Die Änderung des Fluoreszenzspektrums von I in Abhängigkeit von der Konzentration ist nicht mit einer Änderung des Absorptionspektrums verbunden. Die langwellige Fluoreszenzbande, die man in konzentrierten Lösungen von 4 H-Benz[def]carbazol beobachtet, muß demnach als Excimeren-Fluoreszenz angesehen werden.

Das Verhältnis der Intensität von Monomeren- zu Excimeren-Fluoreszenz von I ist von der Temperatur abhängig. Bei ca. 80° (Toluol) ist auch in der m/20-Lösung keine Excimeren-Fluoreszenz zu beobachten. Bei Raumtemperatur tritt sie deutlich auf (Abb. 1), um beim Übergang auf -65° (Zunahme der Viskosität des Lösungsmittels) wieder an Intensität zu verlieren. In fester Lösung (m/20, EPA) bei -196° ist erwartungsgemäß keine Excimeren-Fluoreszenz feststellbar.

4 H-Benz[def]carbazol ist ein Carbazol-Analagon des Pyrens (III). Ein Unterschied im Fluoreszenzverhalten von I und III besteht in der Energiedifferenz zwischen Monomeren- und Excimeren-Fluoreszenz. Sie beträgt bei I 4800 cm⁻¹ und ist damit deutlich kleiner als beim Pyren (ca. 6000 cm⁻¹) und den meisten übrigen in dieser Hinsicht bisher untersuchten Verbindungen. Da sich die Absorptionsbanden im wenig strukturierten UV-Spektrum von I nicht eindeutig klassifizieren lassen, ist schwer zu entscheiden, ob die verringerte Monomer-Dimer-Differenz vorwiegend auf eine gegenüber Pyren kleinere Aufspaltung des *L_a*-Terms (para-Bande) im Excimeren zurückgeführt werden muß. Letzteres würde auf einen unterschiedlichen Gleichgewichtsabstand der Molekülebenen in den beiden Excimeren hinweisen⁵.

Ein weiterer Unterschied im Fluoreszenzverhalten von 4 H-Benz[def]carbazol (I) und Pyren (III) besteht darin, daß I — im Gegensatz zu III — in kon-

³ M. ZANDER u. W. H. FRANKE, Chem. Ber. **99**, 1279 [1966].

⁴ W. KLOPFER, Chem. Phys. Letters **4**, 193 [1969].

⁵ Siehe hierzu A. K. CHANDRA u. E. C. LIM, J. Chem. Phys. **48**, 2589 [1968].

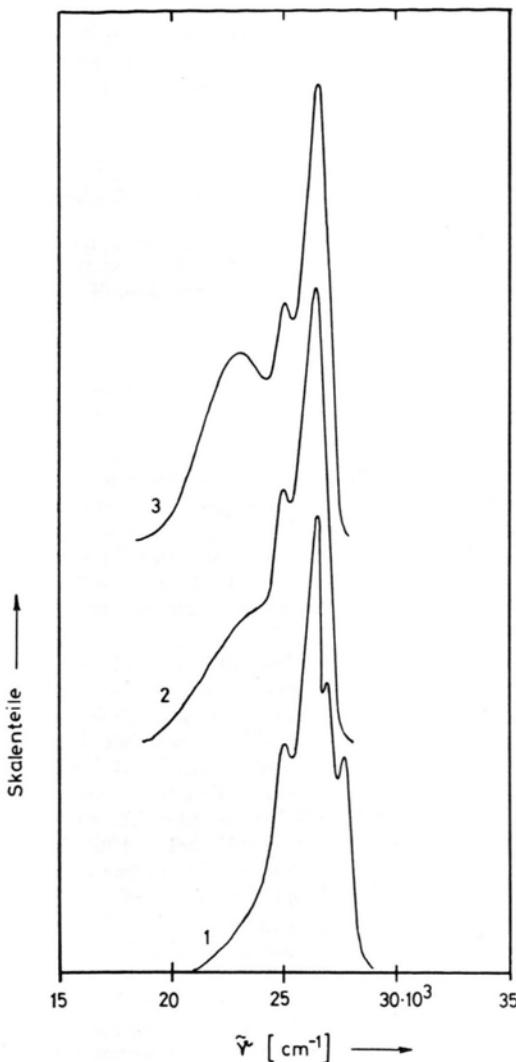


Abb. 1. Fluoreszenzspektren von 4 H-Benzo[def]carbazol (I) in Toluol bei Raumtemperatur. Kurve 1: $c=1/200\,000$ Mol/l, Kurve 2: $c=1/50$ Mol/l, Kurve 3: $c=1/20$ Mol/l. Anregungswellenlänge 330 m μ . — (Alle Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Monomeren-Bande normiert.)

zentrierten Lösungen in Pyridin keine Excimeren-Fluoreszenz, lediglich Monomeren-Fluoreszenz zeigt. Man darf vermuten, daß in Pyridin-Lösungen von I H-Brücken zwischen Lösungsmittel und Gelöstem vorliegen, wie sie ähnlich für das System Carbazol-Acridin⁶ angenommen wurden. Die Annahme, daß Excimeren-Fluoreszenz in Systemen mit H-Brücken nicht auftritt, soll an anderen Beispielen geprüft werden.

In einer früheren Arbeit⁷ wurde gezeigt, daß N-Acetylierung bei Carbazolen einen signifikanten Einfluß auf das UV-Spektrum hat. Als weiteres Beispiel sind

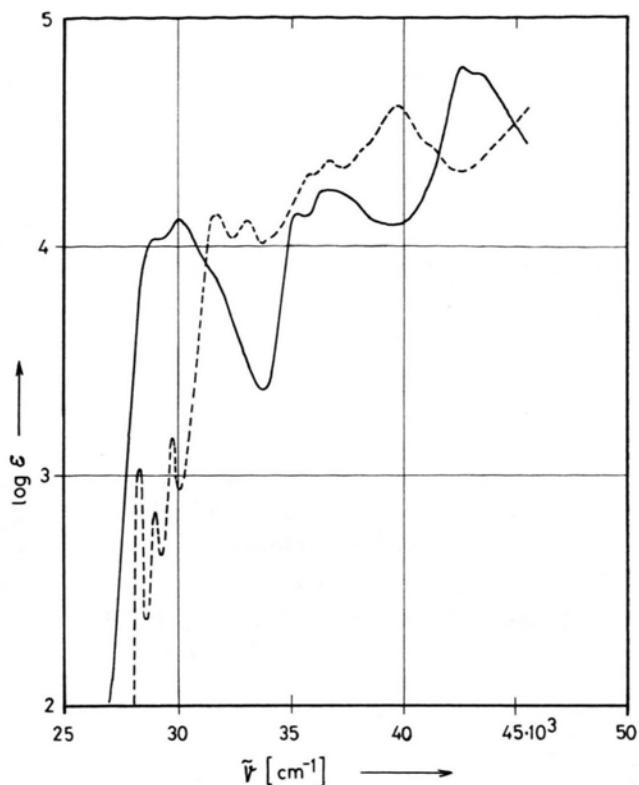


Abb. 2. Absorptionsspektren von 4 H-Benzo[def]carbazol (I) (—) und 4-Acetyl-4 H-Benzo[def]carbazol (II) (---) in Äthanol (Raumtemperatur).

in Abb. 2 die UV-Spektren von 4 H-Benzo[def]carbazol (I) und seines N-Acetyl-Derivats (II) wiedergegeben.

II zeigt in verdünnter Lösung (Toluol) eine Monomeren-Fluoreszenz bei 27 900 cm⁻¹ (Abb. 3, Kurve 1). Beim Übergang zu konzentrierten Lösungen beobachtet man auch hier eine Intensitätszunahme im langwelligen Teil des Spektrums. In der m/20-Lösung (-60° ; Kurve 3) ist eine neue breite Bande bei 23 800 cm⁻¹ deutlich zu erkennen. Diese neue Fluoreszenzbande, die nur in konzentrierten Lösungen zu beobachten ist, muß in Analogie zu den Verhältnissen bei I ebenfalls als Excimeren-Fluoreszenz angesehen werden. — Die Intensität der Excimeren-Fluoreszenz von II ist bei Raumtemperatur gering, bei 0° größer und nimmt beim Übergang auf -60° weiter zu. In fester Lösung (m/20, Toluol) bei -196° tritt keine Excimeren-Fluoreszenz auf.

Wie bei I ist auch bei II die Energiedifferenz zwischen Monomeren- und Excimeren-Fluoreszenz mit 4100 cm⁻¹ deutlich kleiner als beim Pyren und den anderen bisher bekannten Fällen. Die kleinere Monomer-Dimer-Differenz bei II kommt zustande durch das Zusammenwirken einer gegenüber Pyren kleineren Auf-

⁶ M. A. EL-BAYOUMI u. M. KASHA, J. Chem. Phys. **34**, 2181 [1961].

⁷ M. ZANDER, Ber. Bunsenges. **72**, 1161 [1968].

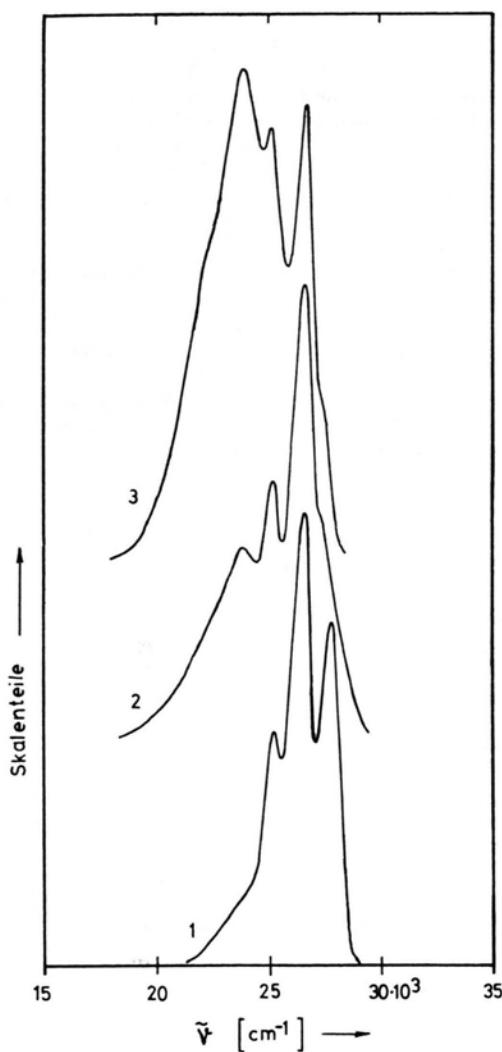


Abb. 3. Fluoreszenzspektren von 4-Acetyl-4 H-Benzo[def]carbazol (II) in Toluol bei -60° . Kurve 1: $c=1/50\,000$ Mol/l, Kurve 2: $c=1/50$ Mol/l, Kurve 3: $c=1/20$ Mol/l. Anregungs-wellenlänge $340\text{ m}\mu$. — (Alle Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Monomeren-Bande normiert.)

spaltung des L_a -Terms im Excimeren, einer größeren Termdifferenz zwischen α - und para-Übergang ($L_b - L_a$) und einer größeren Stokes-Verschiebung der Monomeren-Fluoreszenz.

Wenn das Fehlen von Excimeren-Fluoreszenz in konzentrierten Lösungen von I in Pyridin mit dem Auftreten von H-Brücken in Verbindung gebracht werden darf, so sollte dieser Effekt bei der N-Acetyl-Verbindung II nicht auftreten. Tatsächlich zeigt II auch in konzentrierten Pyridin-Lösungen (0°C) eine deutliche Excimeren-Bande bei $23\,800\text{ cm}^{-1}$.

Experimentelles

Das verwendete 4 H-Benzo[def]carbazol (I) war ein Präparat der Rütgerswerke AG und wurde durch Kristallisation, fraktionierte Vakuumsublimation, Pikratbildung und Zonenschmelzen sorgfältig gereinigt. Mehrere auf verschiedene Weise gereinigte Proben zeigten identisches Fluoreszenzverhalten. — 4-Acetyl-4 H-Benzo[def]carbazol (II) wurde nach l. c.⁸ dargestellt.

Für die Fluoreszenzmessungen verwendete man ein Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter.

Herrn K. BULLIK danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

⁸ H. HOELLINGER, N. P. BUU-HOI u. PH. MABILLE, J. Heterocyclic Chem. **6**, 409 [1969].