

affected by the p_H of the solvent and other functional groups, whereas the activity of palladium is little or not influenced (Tables I and II).

Table I

Influence of p_H on the rate of reduction of nitrobenzene

| p_H | $k \cdot 10^5$ | |
|-------|----------------|------|
| | Rh | Pd |
| 3 | 0.69 | 1.62 |
| 7 | 0.30 | 1.62 |
| 10 | 1.38 | 1.57 |

Table II

Influence of substituents on the rate of reduction of nitrobenzene

| Substance | $k \cdot 10^6$ | |
|--------------------------------------|----------------|------|
| | Rh | Pd |
| <i>p</i> -CN | 11.1 | 18.9 |
| <i>p</i> -CHO | 10.8 | 18.7 |
| <i>p</i> -NO ₂ | 10.4 | 18.5 |
| <i>p</i> -COOH | 10.1 | 18.5 |
| <i>p</i> -I | 9.25 | 18.5 |
| <i>p</i> -Cl | 9.02 | 18.5 |
| <i>p</i> -Br | 8.79 | 18.5 |
| None | 8.33 | 18.5 |
| <i>p</i> -OCH ₃ | 6.25 | 18.5 |
| <i>p</i> -NH ₂ | 1.85 | 18.5 |

These striking differences suggest that the mechanisms of hydrogenation with Rh-PVA and Pd-PVA may be different. A series of substituted nitrobenzenes (Table II) and propylene derivatives (Table III) were studied. The

Table III

Influence of adjacent groups on the hydrogenation of C=C

| Compound | $k \cdot 10^5$ (Rh) |
|-----------------------------|---------------------|
| Allylamine | 3.12 |
| Acrylic acid | 2.63 |
| Acrylonitrile | 2.12 |
| Allyl alcohol | 2.08 |
| Allyl acetate | 1.94 |
| Allyl ethyl ether | .97 |
| Acrolein | .28 |

reduction of the NO₂ group with Rh is accelerated by electron-attracting para-substituents, while it remains unaffected in the case of Pd. With propylene derivatives, hydrogenation of C=C with Rh is favored by the polarity of the adjacent groups.

The results indicate that rhodium *ionizes* molecular hydrogen, the positive H⁺ being the effective starting agent¹. Palladium, on the other hand, seems to form *atomic* hydrogen H[•]. These assumptions are supported by a stepwise reduction of nitrobenzene, by the electronic configurations of Pd and Rh atoms and by the different nature of the adsorption of hydrogen by these metals.

¹ R. KUHN, Naturwiss. 13, 171 (1925).

The Rh-PVA catalyst is effective also in the *de*-hydrogenation of formic acid and isopropyl alcohol at 95 °C. The presence of elementary sulfur increases the rate of dehydrogenation. Kinetic studies show that there is a stoichiometric relationship between rhodium and sulfur;

Table IV

Rate of decomposition of HCO₂H by Rh (5 mg) in the presence of S

| Amount of S (mg) | cm ³ of gas evolved in minutes | | | |
|------------------|---|-----|-----|--------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 0 | 5 | 6.5 | 7.5 | flocc. |
| 1 | 7 | 11 | 12 | flocc. |
| 2 | 9 | 16 | 23 | 27 |
| 5 | 19 | 27 | 37 | 45 |

The influence of sulfur was also studied in the hydrogenation of maleic acid and nitrobenzene in order to correlate the mechanisms of hydrogenation and dehydrogenation. Sulfur proved to be toxic in the former case.

The available evidence regarding the interaction of sulfur points to a twofold rôle: (1) Sulfur in conjunction with rhodium may act as a hydrogen acceptor¹, hydrogen being subsequently liberated in molecular form and combined with sulfur as H₂S whose presence has been detected. (2) An intermediate complex (S-Rh-H-substrate) is apparently formed. The attachment of sulfur to the rhodium atom weakens the -H-substrate linkage.

This study had the support of the Bache fund of the National Academy of Sciences, the Office of Naval Research, and Baker & Co., Inc., Newark, N. J.

L. HERNANDEZ and F. F. NORD

Department of Organic Chemistry, Fordham University New York 58, N.Y., October 14, 1947.

Zusammenfassung

Mit Hilfe eines neuen Rhodiumpolyvinylalkohol-Katalysators wurde der Mechanismus katalytischer Hydrierungen und Dehydrierungen untersucht. Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen geht hervor, daß molekularer Wasserstoff durch Rhodium *ionisiert* wird, während mit Palladium *atomarer* Wasserstoff gebildet wird. Bei der Untersuchung von Dehydrierungen wurde festgestellt, daß diese Reaktionen in Gegenwart von elementarem Schwefel beschleunigt werden. Der Schwefel wirkt entweder als Wasserstoffakzeptor oder nimmt an einer Komplexbildung teil.

¹ L. J. SCARINI and F. F. NORD, Arch. Biochem. 3, 261 (1943).

Diffusionsmessungen an Kautschuk

Hochmolekulare Stoffe zeigen unter einer *äußeren* mechanischen Beanspruchung ganz besondere, eigentümliche Effekte; es liegt deshalb nahe, auch das *innere* mechanische Verhalten, im speziellen die innere Beweglichkeit dieser Stoffe zu untersuchen. Prinzipiell kann dies unter anderem in der Weise geschehen, daß man *fremde* Teilchen, insbesondere solche von molekularen Abmessungen als Sonden in das zu untersuchende Material einbringt und ihre Beweglichkeit bestimmt; prak-

Diffusionskonstanten verschiedener Substanzen in schwachvulkanisiertem Kautschuk

| Substanz | Mol.-Gew. | Diffusionskonstante* D in cm ² /sec. Temperatur | | | |
|-----------------------|-----------|--|---------------------|---------------------|----------------------|
| | | 20° | 25° | 30° | 40° |
| Dioleat des DF** . . | 1086 | — | | — | $2,5 \cdot 10^{-10}$ |
| Dibenzoat des D. . . | 522 | $2,1 \cdot 10^{-9}$ | | $2,9 \cdot 10^{-9}$ | $9,6 \cdot 10^{-9}$ |
| Diazetat des D. . . . | 398 | $2,7 \cdot 10^{-9}$ | | $7,4 \cdot 10^{-9}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ |
| Azonaphthalin | 282 | $8,1 \cdot 10^{-9}$ | | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | $3,9 \cdot 10^{-8}$ |
| Azobenzol | 182 | $2,4 \cdot 10^{-8}$ | | | |
| Kohlendioxyd*** . . | 44 | | $1,1 \cdot 10^{-6}$ | | |
| Stickstoff | 28 | | $1,5 \cdot 10^{-6}$ | | |
| Sauerstoff | 32 | | $2,1 \cdot 10^{-6}$ | | |
| Wasserstoff | 2 | | $8,5 \cdot 10^{-6}$ | | |

* Die angegebenen Zahlen sind auf etwa 25% genau, der Wert für die Diffusionskonstante des Dianisidinfarbstoffs ist nur der Größenordnung nach richtig.
** DF = Dianisidinfarbstoff, D = Dioxy-azo-naphthalin.
*** Der Vulkanisationsgrad des Kautschuks, an dem diese Messungen durchgeführt wurden, ist nicht bekannt; da die Diffusionskonstanten von Gasen aber nur wenig vom Vulkanisationsgrad abhängen, ist es wohl gestattet, diese Werte hier mit den an *anderem* Material gewonnenen Daten zusammenzustellen.

tisch bedeutet das, daß man das *Diffusionsverhalten*¹ von Substanzen untersucht, die in dem betreffenden Material gelöst sind.

In Anlehnung an die bekannten Methoden² zur Messung von Diffusionskonstanten farbiger Substanzen in Flüssigkeiten wurde für diese Untersuchung zunächst ein Verfahren entwickelt, das es gestattet, derartige Messungen auch an *festen, hochmolekularen* Diffusionsmedien durchzuführen; als Beispiel eines hochmolekularen Materials diente im speziellen schwach vulkanisierter *Kautschuk*. Als *diffundierende Substanzen* wurden bis jetzt untersucht: Azobenzol, 1,1'-Azonaphthalin, Diazetat und Dibenzoat des 2,4-Dioxy-(1,1'-azo-naphthalins) sowie das Dioleat des 3,3'-Dimethoxy-diphenyl-4,4'-bis-([azo 4]-naphthol-1).

Die Auswahl resp. die Synthese dieser Verbindungen erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten: Die Substanzen müssen erstens intensiv gefärbt und zweitens ziemlich gut löslich in Kautschuk sein, drittens sollen die einzelnen Verbindungen zwar chemisch ähnlich in ihren Molekulargewichten jedoch stark verschieden sein.

In der Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen an den genannten Substanzen zusammengestellt, zur Ergänzung sind noch die Diffusionskonstanten einiger Gase³ aufgeführt.

Auf Grund dieser Zahlen kann man nun ohne weiteres Aussagen über die Beweglichkeitsverhältnisse im festen Kautschuk machen; eine eigentliche Analyse und theoretische Deutung der Werte soll allerdings erst später gegeben werden.

¹ W. KUHN hat auf die Notwendigkeit derartiger Messungen stets hingewiesen; er selbst hat auch bereits für das Diffusionsmedium Kautschuk die Größenordnung der Diffusionskonstanten von Phenol angegeben sowie eine obere Grenze für den Wert der Diffusionskonstanten des weiter unten erwähnten Dianisidinfarbstoffs abgeschätzt. W. KUHN, H. SUHR und K. RYFFEL, *Helv. phys. Acta* 14, 497 (1941). – W. KUHN und K. RYFFEL, *Hoppe-Seylers Z. f. physiol. Chemie* 276, 145 (1942).

² Vor allem ist hier die Mikromethode von R. FÜRTH zu nennen, *Phys. Z.* 26, 719 (1925).

³ Die Diffusionskonstanten von Gasen in Kautschuk und ähnlichen Materialien sind schon seit längerer Zeit bekannt, sie werden nach anderen Methoden als den hier verwendeten bestimmt. Die wiedergegebenen Werte sind einer Zusammenstellung von R. BARRER, *Diffusion in and through solids* (Cambridge 1941), entnommen. – Für weitere, neuere Messungen siehe F. H. MÜLLER, *Phys. Z.* 42, 48 (1941), *Koll. Z.* 100, 355 (1942). – P. DOTY, *J. chem. Phys.* 14, 244 (1945).

Zu diesem Zweck sind zunächst die gefundenen Konstanten gegen die Molekulargewichte der diffundierenden Substanzen aufgetragen (Fig. 1); das bedeutet, wir wollen die Werte der Diffusionskonstanten *vor allem* als durch die *Größe* der diffundierenden Moleküle *bedingt* ansehen. Dies ist wohl zulässig, denn die untersuchten Substanzen sind ja chemisch verwandt, keine von ihnen trägt Gruppen, für die eine besondere, bei anderen Verbindungen der Reihe nicht vorhandene Wechselwirkung zu erwarten wäre. Zum Vergleich enthält die gleiche Figur¹ Diffusionskonstanten verschiedener Substanzen für das Diffusionsmedium Wasser².

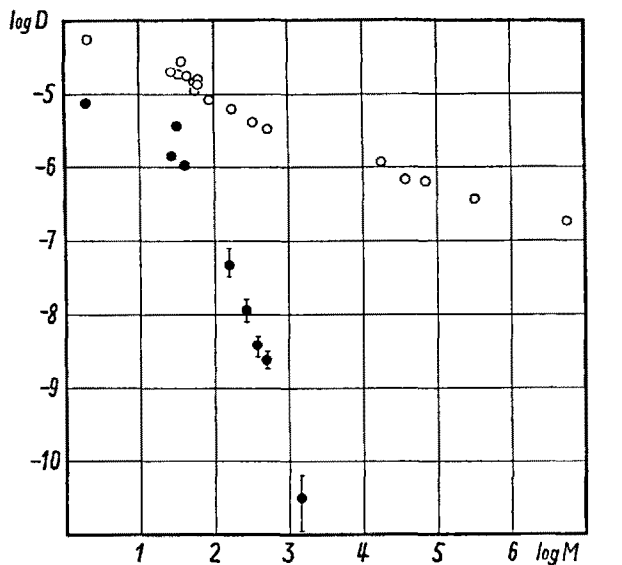


Fig. 1. Diffusionskonstanten D für die Diffusionsmedien Wasser (o) und Kautschuk (•) in Funktion des Molekulargewichts M der diffundierenden Substanzen.

Man entnimmt dieser Darstellung unmittelbar die Besonderheit des Diffusionsmediums Kautschuk³. Zu-

¹ Für diese Darstellung sind natürlich alle den Kautschuk betreffenden Werte auf ein und dieselbe Temperatur (25°) umgerechnet.
² Einer Darstellung bei R. HÖBER, *Physical Chemistry of Cells and Tissues* (London 1946), entnommen.
³ *Kautschuk* ist hier lediglich als *Beispiel* einer hochmolekularen Substanz ähnlichen Baues zu nehmen, ebenso *Wasser* als (besonders gut untersuchtes) *Beispiel* einer gewöhnlichen Flüssigkeit.

nächst ist das hochmolekulare Material Kautschuk deutlich von den gewöhnlichen festen Stoffen verschieden, die Diffusionskonstanten sind in diesen um Größenordnungen kleiner. Kautschuk verhält sich eher ähnlich wie eine Flüssigkeit, vor allem was die Diffusion von Substanzen mit kleinem Molekulargewicht betrifft; er unterscheidet sich aber darin von einer «gewöhnlichen» Flüssigkeit wie z. B. Wasser¹, daß die Diffusionskonstanten mit steigendem Molekulargewicht der diffundierenden Substanzen sehr stark abnehmen. Auf diese Tatsache hat W. KUHN, gestützt auf seine Schätzungen von Diffusionskonstanten (vgl. Note 1, Kol. 1, S. 491), bereits vor einigen Jahren in der eben genannten Arbeit hingewiesen.

Mit Hilfe der EINSTEINSCHEN Theorie der Diffusion kann man weiter aus den gefundenen Werten der Diffusionskonstanten formal Viskositäten der Diffusionsmedien errechnen, ähnlich wie man aus der Größe der Beweglichkeit makroskopischer Körper auf die Viskosität des Mediums schließt, in dem sich diese Körper bewegen. Die in dieser Weise gewonnenen Zahlenwerte (Fig. 2) können zur vorläufigen Charakterisierung der «flüssigen» Diffusionsmedien Kautschuk und Wasser dienen.

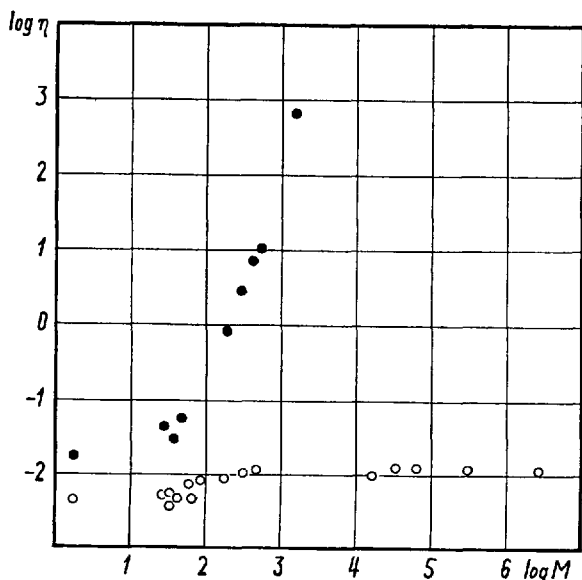


Fig. 2. Aus den Diffusionskonstanten formal errechnete Werte der Viskosität η von Wasser (○) und von Kautschuk (●) in Funktion des Molekulargewichts M der zur Bestimmung verwendeten Substanzen.

Wasser läßt sich dadurch kennzeichnen, daß diese Viskosität konstant ist, sie hängt kaum ab von der Größe² der Moleküle der diffundierenden Substanzen; überdies ist ihr Wert nahezu gleich dem in üblicher Weise aus ganz anderen Versuchen ermittelten Wert für die Viskosität des Wassers.

Die in entsprechender Weise für Kautschuk errechneten «Viskositäten» hängen im Gegensatz dazu stark ab von der Größe der diffundierenden Moleküle; aus den Diffusionskonstanten von Substanzen mit einem kleinen Molekulargewicht errechnet man zwar erstaunlich niedrige Viskositätswerte, die Werte nehmen aber sehr stark zu mit steigender Größe der diffundierenden Teilchen; aus der Diffusionskonstante der Substanz mit einem

Molekulargewicht 1000 ergibt sich bereits eine Viskosität des Kautschuks von 10^3 Poisen.

Diese Veränderlichkeit der Viskosität ist gerade von der Art, wie sie von W. KUHN und Mitarbeitern¹ für Materialien wie Kautschuk in einer kürzlich erschienenen Arbeit gefordert wurde, auf Grund einer Analyse von Experimenten, die sich mit dem äußeren mechanischen Verhalten des Kautschuks befassen.

Auf der anderen Seite ist der erwähnte Wert von 10^3 Poisen für eine Viskosität des Kautschuks noch erheblich kleiner als derjenige von 10^6 Poisen für seine gewöhnliche, äußere, bei langsamer Deformation zu beobachtende Viskosität². Man kann daraus in besonders unmittelbarer Weise, in Verschärfung früherer ähnlicher Aussagen, folgern, daß bei einer Deformation von Kautschuk, bei der ja Kautschukteilchen in Kautschuk selbst diffundieren, die Größe dieser diffundierenden Teilchen beträchtlich sein muß, daß sich somit, genau wie es die statistische Theorie der Kautschukelastizität verlangt, bei einer Deformation große Bereiche der Molekülfäden im Kautschuk frei bewegen können.

Ich danke der Arbeitsgemeinschaft «Pro Helvetia» sowie der «Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie» für die Gewährung von Stipendien, die mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben.

F. GRÜN

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel, den 11. November 1947.

Summary

The constants of diffusion of various substances were measured in rubber as the medium of diffusion. Quantitative determinations of the inner motility of rubber can be made on the basis of the values thus obtained.

¹ W. KUHN, O. KÜNZLE, A. PREISSMANN, *Helv. chim. Acta* 30, 464 (1947).

² A. VAN DER WYK, *Rubber Techn. Conf. London*, 1938, p. 985; von W. KUHN und Mitarbeitern ist in der eben zitierten Arbeit (Fußnote 1) sowie in zwei weiteren Publikationen (*Helv. chim. Acta* 30, 307 [1947]; 30, 839 [1947]) gezeigt worden, daß der Viskositätswert durchaus von der Frequenz der Beanspruchung abhängt. Der angegebene Wert von 10^6 Poisen wird bei einer Frequenz von etwa 0,05 sec⁻¹ gefunden.

Über die Membransubstanzen von *Chlorocytridion tuberculatum* W. Vischer

Herr Kollege W. VISCHER, Basel, hat uns Material eines neuen grünen Einzelllers *Chlorocytridion tuberculatum*¹ zur Verfügung gestellt, um die stoffliche Zusammensetzung der eigenartig höckerigen Zellwände dieses Einzelllers abzuklären. Insbesondere war festzustellen, ob die Membran Zellulose oder Chitin als Gerüstsubstanz enthalte.

Die üblichen mikrochemischen Membranfärbemethoden versagen (keine Färbung mit substantiven Benzidin-farbstoffen zum Nachweis von Zellulose oder Chitin, keine Färbung mit Rutheniumrot zum Nachweis von Pektinstoffen, keine Färbung mit Millons Reagens zum Nachweis von tyrosinhaltigen Eiweißstoffen, Gelbfärbung mit Chlorzinkjod), während im Zellinhalt leicht Stärke, Fett und Eiweiß nachgewiesen werden können. Auch unspezifische Farbstoffe (Gentianaviolett, Fuchsin usw.) vermögen die Zellwand nicht anzufärben; es muß offenbar ein sehr dichtes submikroskopisches Membranerüst vorliegen.

¹ W. VISCHER, *Verh. naturf. Ges. Basel* 56, 41 (1945).

¹ Siehe Note 3, Kol. 2, Seite 491.

² Es wird bei der Berechnung von η vorausgesetzt (ebenso bei der entsprechenden Berechnung im Falle des Kautschuks), daß die Moleküle der diffundierenden Substanzen Kugelgestalt besitzen. Diese Voraussetzung ist einigermaßen erfüllt, auf Details soll in diesem Zusammenhang nicht eingegangen werden.