

D.I.

Biblioteek
U.O.V.S.

Library
U.O.F.S.

BLOEMFONTEIN

Besorg terug op:

Return on:

18 MAR 1960

30 NOV 1960

26. SEP. 1961

29. JAN. 1962

26. NOV. 1962

- 5. DEC. 1964

- 7. DEC. 1965

- 9. DEC. 1966

⊗ Sentrale Pers., Bfn.—124

UOVS-SASOL-BIBLIOTEEK 0049556



11109592340322000019

INHOUDSOPGAWE.

Bladsy.

Inleiding	1
Hoofstuk 1. Katalitiese hidrogenasies van organiese verbindings.	
1.1 Inleiding	3
1.2 Teoretiese aspekte oor die meganisme van 'n katalis	4
1.3 Termodinamiese konsiderasies	6
1.4 Fase verwantskappe	7
1.5 Die meganisme van heterogene katalises ...	8
1.6 Tegnieke in katalises	18
1.7 Algenene hidrogenasies en apparatuur	25
1.8 Selektiwiteit van katalisatore in hidrogenasies	26
1.9 Die snelheid van gekataliseerde hidroge- nasies	27
1.10 Reduksie van sekere funksionele groepe ...	28
Hoofstuk 2. Ekstraksies en skeiding van verbindings	
2.1 Inleiding	32
2.2 Eksperimenteel	32
Hoofstuk 3. Hidrogenasies van stowwe A, E en I	
3.1 Inleiding	36
3.2 Eksperimenteel	37
Hoofstuk 4. Ultraviolet spektra.	
4.1 Inleiding	41
4.2 Eksperimenteel	41
4.3 Bespreking van spektra	42
4.4 Afleidings	43
Hoofstuk 5. Infrarooi spektra.	
5.1 Inleiding	44
5.2 Eksperimenteel	45
5.3 Bespreking van spektra	45

Hoofstuk 6. Toksisiteits eksperimente	
6.1 Inleiding	48
6.2 Eksperimenteel	49
Hoofstuk 7. Oksidasie van stof I	51
^o Bibliografie	52

..

INLEIDING.

Neorautanenia Edulis CA Sm. is 'n bolplant wat voorkom in die Noordelike dele van Transvaal en wat deur die inboorlinge aldaar in gedroogde verpoeierte vorm as visgif aangewend word.

Hierdie verhandeling is 'n voortsetting van die navorsingswerk wat deur Groenewoud en van Duuren (1), Brink (2) en van Vuuren (3) op die bol van die plant gedoen is. Hierdie outeurs het die volgende verbindings uit die bol geïsoleer :

<u>Stof.</u>	<u>Kleur en Struktuur.</u>	<u>Smeltpunt.</u>	<u>Molekuleer-Formule.</u>
A.	Geel naalde	211 °C	C ₁₈ H ₁₂ O ₆
B.	Kleurlose naalde	251 °C	C ₁₈ H ₁₆ O ₆
C.	Liggeel kort prisma's	149 °C	C ₁₇ H ₁₄ O ₅
D.	Liggeel naalde	256 °C	C ₂₆ H ₂₂ O ₇
E.	Wit naalde	230 °C	C ₁₈ H ₁₄ O ₅
F.	Liggeel prisma's	180 °C	C ₁₉ H ₁₄ O ₆
G.	Wit vlokke	156 °C	
H.	Geel naalde	244 °C	C ₂₀ H ₁₅ O ₆

van Duuren (4) het gevind dat slegs stowwe C en F definitiewe visgiwwe is, terwyl stowwe A, B, D en E slegs 'n irriterende effek op goudvissies het.

In hierdie studie is gebruik gemaak van dieselfde ekstraksie- en skeidingsmetodes as dié wat beskryf word deur van Duuren (1). Hoeveelhede van stowwe A en E is geïsoleer asook 'n nuwe verbinding, stof I, met smeltpunt 146.5 °C en molekulêre formule C₁₉H₁₄O₅. Hierdie verbinding, wat in kleurlose naalde uit 'n 30-70% mengsel van etileendikloried-etanol kristalliseer, is heelwaarskynlik na verwant aan stof C en vertoon ook visgifeienskappe, hoewel ietwat swakker as dié van stof C.

'n Studie is gemaak van die meganismes en tegnieke in katalitiese hidrogenasies van organiese verbindings. Al drie heirdie geïsoleerde verbindings is onderwerp aan hidrogenasie-eksperimente met die katalisatore Platien, Palladium en Raney-nikkel, en die veranderings wat ingetree het tydens die hidrogenasies is ondersoek ten opsigte van toksisiteit en infra-rooi en ultraviolet-spektra.

HOOFSTUK 1.

KATALITIESE HIDROGENASIES VAN ORGANIESE VERBINDINGS.

1.1 INLEIDING:

Waterstof kan in 'n groot aantal reaksies toegevoeg word tot 'n onversadigde koolstofbinding. hierdie reaksies word verdeel in tweehoofgroepe (7,8) :

(a) waar waterstof in die sogenaamde nasente toestand - d.i. in die atomiese toestand - toegevoeg word, en

(b) waar molekulêre waterstof in die teenwoordigheid van katalisatore toegevoeg word aan die onversadigde binding. Hierdie tweede hoofgroep heet Hidrogenasie as die waterstof slegs geadder word aan die onversadigde molekule, maar Hidrogenolise as die molekule opgesplits word in twee of meer kleiner koolwaterstowwe.

Reaksies, wat gewoonlik onnaspeurlik stadig, of gladnie, plaasvind, kan soms versnel of aan die gang gesit word deur die toevoeging van stowwe wat self onveranderd bly (d.w.s. nie in die eindproduk voorkom nie). Dit staan bekend as katalise. Katalisatore kan 'n positiewe of negatiewe effek op 'n reaksie hê.

Die beginsel van katalise was reeds in die Middeleeue bekend. Parmentier (1781) het sure gebruik in die hidrolise van stysel. Davy (1816) het platien gebruik vir die kontakoksidasie van metaan, en Dobereiner (1823) het platien gebruik om die verbinding van waterstof en suurstof te kataliseer. Ostwald (1901) het 'n katalis as volg gedefinieer :

'n Katalis is 'n stof wat die snelheid van 'n chemiese reaksie verander, sonder dat dit in die eindprodukte verskyn.

1.2 TEORETIESE ASPEKTE oor die MEKANISME van 'n KATALISE
(5)

Die totale vrye-energie verandering en die ewewig in 'n reaksie is slegs afhanklik van die oorspronklike toestand van die reagense en die finale toestand van die produkte. Volgens definisie bly 'n ideale katalis onveranderd in 'n reaksie sodat dit geen effek op die ewewig het nie. Dikwels word daar egter wel kombinasies tussen die katalisator en reagens of produk gevorm, en as hierdie kombinasie groot is, mag dit lei tot 'n verandering in die ewewig.

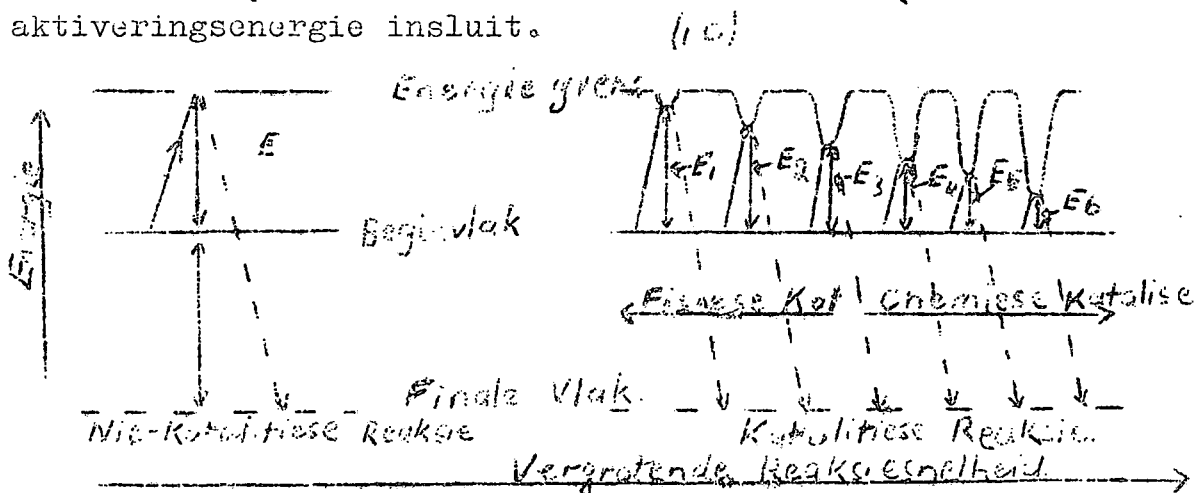
Ipatieff (9) stel 'n katalis voor as 'n vermenigvuldiger, daar slegs 'n klein hoeveelheid katalis nodig is om 'n relatief groot hoeveelheid produk te kataliseer

Arrhenius het die volgende verband voorgestel tussen die aktiveringsenergie E , d.w.s. die hoeveelheid energie wat nodig is om die chemiese onaktiwiteit van die molekule te oorkom, en die reaksiesnelheid, k .

$$k = A e^{-E/RT}$$

R = gaskonstante in kalorië.
 T = absolute temperatuur.
 A = 'n konstante.

Die verloop van 'n reaksie kan vergemaklik word deurdat die katalis in 'n aantal tussenstappe van die reaksie deelneem, om sodoende E te verminder. Dit geskied deur die substitusie van 'n reeks opeenvolgende stappe, elk met 'n lae aktiveringsenergie, vir die enkele stap van 'n ongekataliseerde reaksie, wat 'n hoë aktiveringsenergie insluit.



Verskillende katalisatore het verskillende effekte op die vermindering van aktiveringsenergie. In die figuur word variasie van katalitiese aktiwiteit en die verband daarvan met aktiveringsenergie geïllustreer. In die nie-katalitiese geval moet die reagerende molekule die hoogste energiegrens oorkom. By die katalitiese reaksies, waar verskillende katalisatore verskillende inkrimpings van die aktiveringsenergie veroorsaak, is die moontlikhede grensloos.

Die geaktiveerde molekule word beskou as 'n kompleks, die sogenaamde geaktiveerde kompleks. Die mening word gehuldig dat in 'n katalitiese reaksie eers 'n geaktiveerde kompleks vanaf die reagerende molekule gevorm word, en hierdie kompleks ontbind om die produk te gee. Vanaf statistiese meganika het Eyring (11) 'n teorie uitgewerk waarvolgens die reaksiesnelheidskonstante bereken kan word deur 'n kennis van Chemiese struktuur en energiedistribusie.

$$k = \frac{k_B}{h \nu^\ddagger z_m R'} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (12)$$

ΔH^\ddagger en ΔS^\ddagger = entalpie- en entropieveranderinge by die vorming van die geaktiveerde kompleks vanaf die reagense
 k = reaksiesnelheidskonstante, k_B = Boltzmann se konstante, h = Planck se konstante, R en R' = die gaskonstantes (R in kalorië en R' in liter-atmosfere), T = absolute temperatuur, ν^\ddagger = vlugtigheidskonstante van die geaktiveerde kompleks, en z_m = die gemiddelde saampersbaarheidsfaktor van die mengsel.

Arrhenius se vergelyking word hierdeur gemodifiseer na :

$$k = p \cdot A \cdot e^{-E/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

$p = e^{\Delta S^\ddagger/R}$, en dit is die aktiveringsentropiewat toelaat

vir oriëntasie by botsing. A is die inhirente katalitiese aktiwiteit in 'n katalitiese reaksie. In 'n aantal heterogene katalitiese reaksies (13, 14 en 15) het die gebruik van die gemodifiseerde Arrhenius-vergelyking gelei tot die skynbare verwantskap

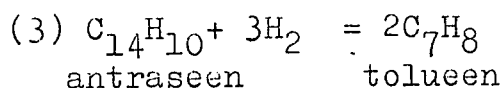
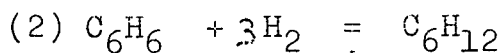
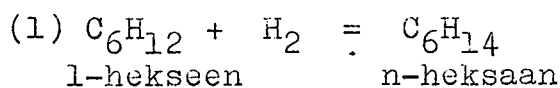
$$A = C_0 \cdot e^{\frac{cE}{RT}}$$

C_0 en c = konstantes
 E^0 = aktiveringsenergie
 A = aktiwiteitskonstante.

Storch (16) het gevind dat in data op die dehidrogenasie van etielalkohol met koper katalisatore (17) daar 'n liniëre verwantskap tussen $\log A$ en E bestaan. Dehidrasie van verskeie alkohole oor bauksiet (18, 19) het getoon dat die aktiwiteitsfaktor, A , onafhanklik is van die alkohol, alhoewel die aktiveringsenergie tussen 20 en 28.5 Kg.-kal. varieer. Balandin (20) het gevind in 'n aantal dehidrasies dat die aktiveringsenergie, E , slegs 'n funksie van die katalisator is en nie van die organiese verbinding self nie, wat egter verkeerd is; E is in die algemeen 'n funksie van beide die reaksiekomponent en die katalis.

1.3 TERMODINAMIESE KONSIDERASIES: (6)

Die meeste hidrogenasies vind maklik by lae temperatuur plaas, maar word termodinamies minder moontlik by hoërtemperatuur. Volgens Le Châtelier se beginsel behoort hierdie reaksies wel by Hoër temperature plaas te vind indien die waterstof-druk hoog genoeg is. Dit word deur die volgende drie reaksies geïllustreer:



Die ooreenstemmende ewewigskonstantes is :

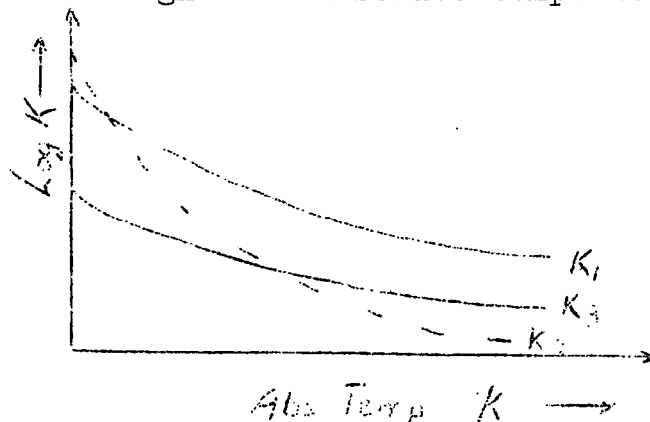
$$K_1 = \frac{(\text{heksaan})}{(\text{hekseen}) \times (\text{H}_2)}$$

$$K_2 = \frac{(\text{sikloheksaan})}{(\text{benseen}) \times (\text{H}_2)^3}$$

$$K_3 = \frac{(\text{tolueen})^2}{(\text{antraseen}) \times (\text{H}_2)^3}, \text{ waar die hoeveelhede}$$

in hakies die partiële drukke (in atmosfere) van die gas se is. Toenemende temperatuur verlaag die ewewigskonstante, d.w.s begunstig die dehidrogenasieproses.

'n Grafiek van $\log K$ teen absolute temperatuur (K) lyk as volg :



Hiervan is afgelei vir bv. die hidrogenasie van benseen (geval 1) :

Temp.	K_2	H_2 -druk in atme.	$(\text{C}_6\text{H}_{12})/(\text{C}_6\text{H}_6)^{-5}$
427°C	5.25×10^{-5}	1	5.25×10
		50	6.90
		100	55.2
		300	1490
527°C	4.84×10^{-7}	50	0.0605
		100	0.484
		300	13.1

Benseen kan dus nie by 427°C by latmosfeer waterstof druk gehidrigineer word nie, maar wel by 50 atmosfere waterstof. By 527°C verloop die hidrogenasie swak by 50 atmosfere druk, maar goed by 100 en meer atmosfere druk. Dieselfde redenasies geld vir reaksies (1) en (2).

1.4 FASE VERWANTSKAPPE:

, Katalitiese reaksies word geklassifiseer volgens die faseverwantskap tusse die katalis en uitgangstowwe:

(a) Homogene katalise, waar die katalis en uitgang-

stof in dieselfde fase is, bv. gas, vloeistof of vaste toestand.

(b) Heterogene katalise.

(c) Mikroheterogene katalise, waar die aktiewe komponent van die katalis in kolloidale toestand is.

In hierdie bespreking word slegs 'n oorsig gegee van die sogenaamde heterogene katalise, met spesiale verwysing na die Platien, Palladium en Nikkelkatalisator Baie van die informasie op heterogene katalises is ook van toepassing op homogene katalises. As die reagerende molekule eers in kontak gebring is met die katalis en in staat is om te reageer, in 'n heterogene katalise, is die opeenvolgende stappe feitlik oorstemmend met die van 'n homogene katalise.

L.5 DIE MECHANISME VAN HETEROGENE KATALISES:

Verskeie kombinasies van katalis (eerste genoem) en reaktant is moontlik, nl. vastestof, vloeistof; vastestof, gas; vloeistof, gas; en vloeistof, vloeistof (onmengbaar). Die eerste twee kombinasies staan bekend as kontak katalises en is van toepassing in hierdie bespreking.

Sekere karakteristieke eienskappe van die heterogene katalises verdien spesiale aandag, nl. adsorpsie, heterogeneïteit van die katalitiese oppervlakte en die geometriese faktor.

A. ADSORPSIE:

Die aard van die kontak tussen die katalis en die uitgangstof by die fasegrens is van groot belang. Eksperimente het bewys dat daar altyd 'n vermeerderde konsentrasie van die uitgangstof op die oppervlakte van die katalis is, bekend as adsorpsie, en hierdie verskynsel kan verduidelik word deur basiese oppervlakte verskynsels.

Die interne atome van 'n vaste katalis se bindinge (in alle rigtings) is versadig. Die oppervlakteatome is slegs versadig met betrekking tot die sy- en interne atome, sodat valensiekragte ontstaan wat versadig word deur die adsorpsie van gasse op die oppervlakte van die katalis (21). Gasse wat met die oppervlakte van die katalis bots, sal dus nie, soos verwag word, elasties terugbeweeg nie, maar kondenseer op die oppervlakte en word daar gehou deur kragte soortgelyk aan interatomiese of intermolekulêre kragte.

Die adsorpsieverskynsel kan ook toegeskryf word aan 'n vermindering in oppervlakte-energie. Oppervlakte-spanning is die gevolg van kragte wat poog om die oppervlakte so klein moontlik te hou.

$$\text{Oppervlakte-energie} = \text{Oppervlakte-spanning} \times \text{Oppervlakte area.}$$

Indien die gasfase die vry kragte van die oppervlakte van die adsorbeerder kan versadig, vind vermindering in oppervlaktenspanning, en daarmee vermindering in oppervlakte-energie, plaas, wat oweredig is aan die adsorpsie van die gasagtige molekule. Vir elke druk van geadsorbeerde gas, wat toegepas word, bestaan 'n definitiewe waarde van oppervlakte-energie. Adsorpsie lei tot vermeerderde konsentrasie van die uitgangstof op die oppervlakte van die katalis en dit mag miskien lei tot die idee dat die versnelde reaksiesnelheid van 'n katalitiese reaksie allen te wyte is aan die konsentrasie-effek. Dit is egter foutief, want daar bestaan dikwels geen verwantskap tussen adsorbeerbaarheid en katalitiese aktiwiteit nie. Adsorpsie alleen kan ook nie die vermoë van 'n katalis verduidelik om 'n reaksie in 'n spesifieke reaksiepad te lei nie.

Eksperimentele gegewens het getoon dat die adsorpsie van 'n gas aan 'n katalitiese oppervlakte tweërlei is. Dit is gevind in eksperimente by gegewe druk en verskillende temperatyre dat daar 'n "minimum" hoeveelheid waterstof is wat deur nikkelkatalisator geadsorbeer word. Adsorpsie gaan gepaard met evolusie van hitte. Gevolglik is die verwagting dat die hoeveelheid geadsorbeerde waterstof kontinueerlik met toenemende temperatuur sal verminder. Die "minimum" hoeveelheid geadsorbeerde waterstof (sien skets) het egter getoon dat daar twee tipes adsorpsiekragte is, nl. fisiese en chemiese of geaktiveerde adsorpsie, wat weerskante van die "minimum" lê.

Vir Fisiese adsorpsie geld die volgende karakteristieke eienskappe:

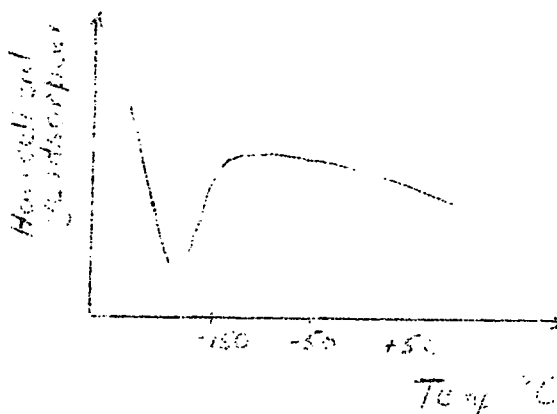
(a) Adsorpsie is omgekeerd eweredig aan temperatuur.

(b) Gasse wat maklik vervleoi, word maklik geadsorbeer. - *Faast se reël*.

(c) Die warmtes van fisiese adsorpsies is van dieselfde groote orde as die warmtes van veyloeiing.

(d) Ewewig word gou bereik en is omkeerbaar.

Die fisiese adsorpsiekragte is heelwaarskynlik analoog aan swak van der Waals - kragte. Daar is geen algemene verwantskap tussen fisiese adsorpsie en katalitiese aktiwiteit nie.



Adsorpsie van waterstof op nikkel (22).

Chemiese of Geaktiveerde adsorpsie speel 'n belangrike rol in heterogene katalises en vertoon die volgende karakteristieke eienskappe:

(a) Die adsorpsie vertoon 'n maksimum ($\pm -100^{\circ}\text{C}$ in skets) en daal dan weer geleidelik met toenemende temperatuur.

(b) Dit volg nie Faust se reël nie.

(c) Die Adsorpsiewarmte is hoog (10-100 kg.-kal.) en vergelykbaar met die warmte van chemiese reaksie.

(d) Bereiking van ewewig en die omkeerbare reaksie snelheid is gewoonlik stadig.

Die studie van die relatiewe effek van inhibeer-middels op adsorpsie en katalitiese aktiwiteit (23) het 'n verdere bewys ten gunste van hierdie twee-ledige adsorpsie-idee gelewer. Die effek van vergifiging van H_2S op platien-swart (24) vir die katalitiese hidrogenasie van krotoonsuur is eweredig aan die afname van die snelheid van waterstof-adsorpsie deur die katalis. 'n Skielike verandering in die helling van die gif-inhoud grafiek van die platien teen die adsorpsiesnelheid stel voor dat daar twee tipes van adsorpsie is.

Langmuir het die adsorpsie van gasse aan die oppervlakte van die katalis toegeskryf aan die onversadigtheid van die oppervlaktmolekule. Hierdie kragte is beperk tot 'n baie kort afstand en lei slegs tot monomolekulêre adsorpsie. Defnitiewe chemiese verbindings verenig die geadsorbeerde molekule met die oppervlakte, sodat ons versadiging van die valensiekragte verwag sodra die monomolekulêre laag gevul is. Daar is ook direkte eksperimentele gegewens wat dui op die korrektheid van Langmuir se adsorpsie-idee. In eksperimente met verskillende katalisatore is gevind dat katalisatore gasse

selektief adsorbeer. Nikkel adsorbeer waterstof baie meer geredelik by kamertemperatuur as wat dit CO₂ adsorbeer. In die geval van fisiese adsorpsie, waar inerte adsorbeeremiddels bv. silikagel gebruik word, geld presies die teenoorgestelde in ooreenstemming met Faust se reël.

Die bestudering van orto-para omsetting (spin isomerisasie) van waterstof en waterstof-deuterium uitruiling verleen 'n beter begrip van die rol van geaktiveerde adsorpsie, veral met betrekking tot waterstof. Die grootte van die aktiveringsenergie het die gedagte laat posvat dat die geadsorbeerde gas (of vloeistof) in die vorm van atome aan die oppervlakte van die katalis gehou word. As dit so is, behoort 'n katalis, wat waterstof in geaktiveerde vorm kan adsorbeer, spin-isomerisasie te veroorsaak. Dit is bewys dat in die hoër temperatuurgebied, waar chemiese adsorpsie oorheers, daar wel 'n verwantskap bestaan tussen die aktiwiteit van die oppervlakte, wat spin-isomerisasie van die waterstof induseer, en sy vermoë om waterstof in geaktiveerde vorm te adsorbeer. 'n Soortgelyke ondersoek van geaktiveerde adsorpsie is ook gemaak met deuterium, en dit is aangeneem dat die reaksie $H_2 + D_2 = 2HD$ nie in die adsorpsievlakke kan plaasvind nie, waar die bindings aan die oppervlakte van der Waals-kragte is. Aan die anderkant weer, dui 'n reaksie in die geadsorbeerde laag aan op die bestaan van geaktiveerde adsorpsie. Atome bestaan dus wel in die intermediëre stap. By die temperatuur van vloeibare lug vind die uitruilingsreaksie oor nikkel en kroomoksiede baie stadig plaas. By $-78^{\circ}C$ is die snelheid soveel groter, dat ewewig binne 'n uur bereik word. Die orto-para isomerisasie by die

temperatuur van vloeibare lug is vinnig in teenstelling met die uitruiling van isotope, wat wys dat die spin-isomérisasie by vloeibare lug-temperatuur eerder aan magnetiese verskynsels as aan geaktiveerde adsorpsie toe te skryf is. In die hoër temperatuurgebied, waar beide die van der Waalskragte en magnetiese faktore onbeduidend is, is daar volledige bewys vir geaktiveerde adsorpsie deur studies van orto-para omsetting en isotopiese uitruiling.

In 'n gassisteem ageer die oppervlakte van die katalis as die basis van die reaksie. Chemiese of geaktiveerde adsorpsie is noodsaaklik vir heterogene katalitiese reaksies. Andernoodsaaklike stappe in 'n heterogene katalitiese reaksie is :

(a) Die massa oordrag van die uitgangstowwe na, en produkte van, die totale buite-oppervlakte van die katalis deeltjie en die hoof vloeistofliggaam.

(b) Die diffusie en vloeï van uitgangstowwe in, en produkte uit, die poreuse struktuur van die katalisdeeltjie.

(c) Geaktiveerde adsorpsie van die uitgangstowwe, en desorpsie van die produkte, op die katalitiese intervlak.

(d) Die oppervlaktereaksie van die geadsorbeerde uitgangstowwe om chemies geadsorbeerde produkte te gee.

B. HETEROGENEITEIT VAN DIE KATALITIESE OPPERVLAKTE:

Verskeie ondersoeke het getoon dat die oppervlakte van die katalis glad nie uniform is nie:

(a) Vergiftiging van die oppervlakte word veroorsaak deur klein hoeveelhede onsuiverhede, wat onvoldoende sou wees om die hele oppervlakte monomolekulêr te bedek

(b) 'n katalitiese oppervlakte kan onaktief vir een reaksie gemaak word deur vergiftiging, terwyl dit nog aktief bly vir 'n ander reaksie.

(c) Twee gasse kan op dieselide oppervlakte geadsorbeer word sonder onderlinge verplasing.

(d) Die katalitiese oppervlakte is gevoelig vir hitte, sodat dit sinter en onaktief word ver onder die werklike smeltpunt van die katalis.

Taylor (25) het dit, verduidelik deur voor te stel dat sekere beperkte dele van die oppervlakte baie meer aktief is in vergelyking met die oppervlakte se gemiddelde aktiwiteit. Hierdie beperkte gebiede van hoëaktiwiteit heet Aktiewe Sentra en is voorgestel as (a) swak gebinde atome, (b) hoek en rand atome, (c) krake en onperfeksies van die kristalliniese oppervlakte of (d) atome wat gunstig volgens sekere hoeke gerangskik is.

Die idee van die non-uniformiteit van die katalitiese oppervlakte is versterk deur eksperimentele resultate waarin katalitiese aktiwiteit in verband gebring is met die oriëntasie van katalitiese metaal films (lagies) (26,27). Dit is gevind dat die aktiwiteit van 'n nikkel-katalis film wat op 'n glasplaat geplaas is, met die (110)-vlak parallel georiënteer aan die plaat, vyfkeer sterker is as die aktiwiteit van films wat willekeurig georiënteerd is. Verdere lig is gewerp op die idee van die heterogeneïteit van die oppervlakte deur die studie van adsorpsie waterstof op oksiedlae oor 'n wye temperatuurgebied (-195 tot 202°C) by konstante druk (28). Ooreenkomstig met die vander Waals adsorpsie verminder die hoeveelheid geadsorbeerde waterstof namate die temperatuur toeneem, maar bo 0°C, waar die vander Waals adsorpsie ignoreerbaar is, word 'n nuwe verskynsel aangetref. Namate die temperatuur stapsgewyse verhoog word, vind

redelike snelle desorpsie van die waterstof plaas, wat na 'n tyd egter opgevolg word deur re-adsorpsie van die gas, wat plaasvind teen dieselfde snelheid as chemiesorpsie. As die temperatuur weer afgebring word, vind snelle desorpsie van die waterstof (± dieselfde hoeveelheid wat snel desorbeer het by die temperatuurverhoging) plaas. Hiervan kan afgelei word dat desorpsie plaasvind van 'n gegewe area van die oppervlakte, waar slegs by 'n lae temperatuur chemiesorpsie plaasvind, by verhoging van temperatuur. Hierdie area bly dan kaal by hoër temperatuur wanneer adsorpsie plaasvind op die orige deel van die oppervlakte.

C. GEOMETRIESE FAKTOR:

Dit is bewys dat daar wel 'n verband bestaan tussen die aktiwiteit van die katalis en die ruimteverwantskappe tussen die uitgangsmolekuul en die katalis kristalvlak. In die selektiewe dehidrogenasie van sikloparafien (29) is bekend dat :

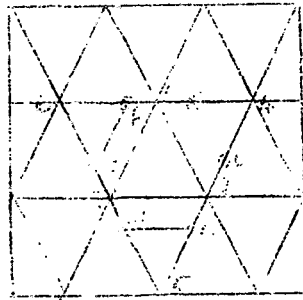
(a) Sesringe wel ^{de}gehidrogineer word, maar nie vyf- en seweringe nie.

(b) Al ses waterstofatome word tegelykertyd verwyder, d.w.s. geen partiële dehidrogenasie vind plaas nie.

(c) Slegs die katalisatore platien, palladium en nikkel kan hierdie dehidrogenasie veroorsaak.

Hierdie resultate word verduidelik deur te aanvaar dat katalitiese dehidrogenasie van heksahidro-aromatiese verbindings slegs plaasvind as 'n groep oppervlakteatome van die katalis, wat reg gerangskik en die vereiste aktiwiteit bevat, die uitgangstof adsorbeer in 'n definitiewe georiënteerde posisie (30). Hierdie hipotese van Balandin staan bekend as die „veelvoudige hipotese“ aangesien verskeie oppervlakte atome tegelyktydig werk.

Sikloheksaan word geadsorbeer op 'n netwerk van atome, wat 'n driehoek op so 'n wyse vorm dat die toppunte presies halfpad tussen twee koolstofatome lê. Dehidrogenasie vind dan plaas as die helfte van die waterstofatome van twee aangrensende koolstofatome nader beweeg na die naaste oppervlakte-atoom van die katalis om 'n molekule waterstof te vorm. Die rangskikking van 'n sesledige ring op die oktahedriese vlak van 'n vlakke-gesentreerde kubiese rooster is soos in skets.

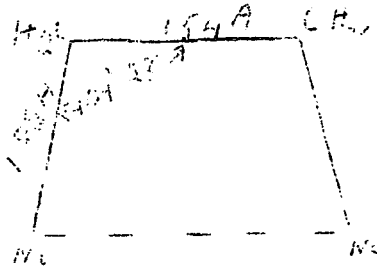


Slegs vlaksentreerde kubiese metale met roosterkonstantes tussen 1.397 (Pd) en 1.237 (Ni) bevredig al die vereistes van ruimterangskikking. Indien die konstante net buite hierdie grense val, (bv. Sn = 1.40Å) sal die metaal nie die hidrogenasie van benseen of die dehidrogenasie van sikloheksaan kan bewerkstellig nie.

Voldoening aan die geometriese vereiste is noodsaaklik maar nie 'n voldoende voorafvereiste vir die katalitiese aktiwiteit van 'n metaal vir die dehidrogenasie van hidro-aromatiese stowwe nie (31,32,33). Metale wat aan hierdie vereistes voldoen laat dehidrogenasies van hidro-aromatiese verbindings glad verloop, sonder dat enige betekenisvolle hoeveelheid ander byprodukte gevorm word. Oksiedkatalisatore, wat gladnie aan die geometriese vereistes voldoen nie, kan ook dehidrogenasies en hidrogenasies van sesledige ringverbindings bewerkstellig, dog hier verwag ons tweepunt adsorpsie en dit word vergesel deur olefine - en koolstofvorming.

Uitruilingsreaksies tussen olefine en deuterium

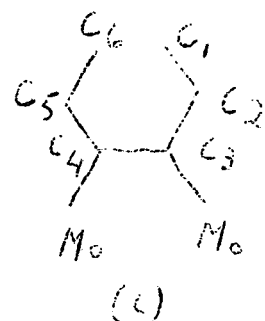
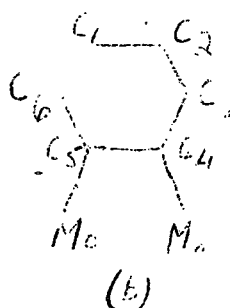
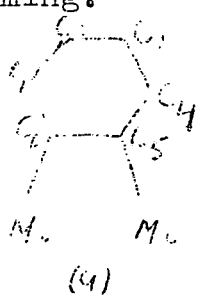
het bewys dat die dubbeldinding geopen word by chemiese adsorpsie, en dan word die twee koolstofatome van die dubbeldinding gekoppel aan twee nikkelatome soos in skets (33)



Die nikkellooster is vlaksentreerde kubusse met $s_y = 3.50A$ en die naaste nikkelnikkel afstand is $2.47A$. Die C-C afstand word aanvaar as $1.82A$, sodat die etileen molekule op die Ni-Ni sal pas met 'n klein vervorming van die Ni-C-C hoek van die normale waarde van $109^{\circ}28'$ vir die tetrahedriese binding. Tweepuntadsorpsie kan voorkom waar die metaalafstande tussen 2.4 en 2.8 is, d.w.s. waar geringe vervorming van die normale bindingshoeke sal plaasvind. Voorbeelde van sulke katalisatore wat effektief is vir die hidrogenasie van etileenbindings is Fe.Ni, Co, Cu Pt en Pd. In die geval van metaal oksiedes, bv. vanadiumtrioksiede, is tweepunt adsorpsie ook toepaslik en dit is ook eksperimenteel bewys (34)

Ringvorming deur dehidrogenasie van parafienkoolwaterstowwe op oksiedkatalisatore gaan oor die vorming van 'n mono-olefien wat deur tweepunt adsorpsie vassit aan die katalis (35). 'n Variasie van aromatiiese koolwaterstowwe word verkry vanaf verskillende parafiene en dit kan verklaar word deur die aanname dat die intermediere mono-olefien deur tweepunt adsorpsie vasgehou word, en dat die dubbeldinding vinnig kan migreer na alle posisies van die ketting. Nadat heksaan twee waterstofatome verloor het, kan dit op enigeen van die volgende drie wyses op molibdeenoksied geadsorbeer word, waarvan slegs die eerste geval, (a), waar die end van die ket-

ting na is aan die katalitiese oppervlakte, kan lei tot ringvorming.



Aromatisasie van parafiene oor metaalkatalisatore is in teenstelling met metaaloksiedes, waar tweepunt adsorpsie aanvaar word, d.w.s. dit gaan nie oor olefienvorming nie, want in hierdie geval is die oriëntasie plat of vlakkig soos beskryf in die Balandin „veelvuldige“ hipotese (30).

Sover is nog geen definitiewe verband tussen magnetisme en katalise gevind nie, en hoewel hierdie eienskappe dikwels saam voorkom, is katalitiese aktiwiteit nie altyd afhanklik van magnetiese moment nie. In sekere gevalle, bv. die orto-para omsetting van waterstof, is daar 'n definitiewe verwantskap tussen magnetiese moment en die katalise en sy aktiwiteit.

Schwab (36) het in sy „elektroniese teorie van katalise“ voorgestel dat elektrone vloei van die geadsorbeerde uitgangstof na die katalise. In die dehidrogenasie van mieresuur word die geadsorbeerde suurmolekuul geaktiveer deur die skenking van elektrone aan die metaalkatalise. gevolglik mag twee protone van twee waterstofatome inglip in posisies tussen die metaalrooster naby die oppervlakte, terwyl hulle twee elektrone opgelos word in die elektronegas van die metaal. Hierdie kineties-afgeleide meganisme stem goed ooreen met ander feite.

1.6 TEGNIEKE IN KATALISES: (36)

katalitiese reaksies is in wese dieselfde as nie-katalitiese reaksie betreffende toerusting en tegniek.

'n Goeie katalis behoort aan die volgende vereistes te voldoen: (37)

(a) Die katalis moet onder reaksietoestande stabiel wees. Promotors dien om die katalis te stabiliseer, liever dan om die reaksie te versnel. Sommige katalisatore, bv. koper en silwer in katalitiese oksidasies, hernu hulle katalitiese oppervlakte gedurig deur alternatiewe oksidasie en reduksie. Veranderinge in eksperimentele omstandighede kan 'n katalis sy aktiwiteit laat verloor, bv. koperkromaat is 'n goeie hidrogenasiekatalis in vloeibare medium, dog in gasfase word die koper gereduseer.

(b) Dit moet waterstof adsorbeer en aktiveer.

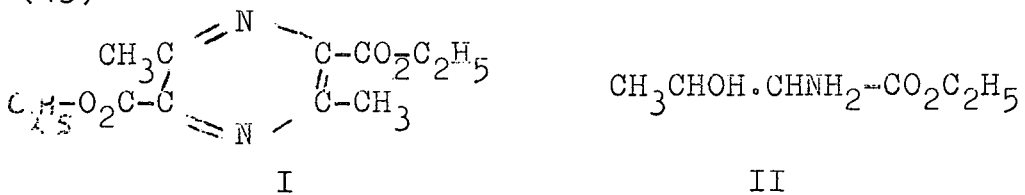
(c) Dit moet die waterstofontvanger adsorbeer en aktiveer.

(d) Dit moet die waterstof en waterstofontvanger in die korrekte verhouding en ruimteverhouding adsorbeer.

(e) Dit moet die gereduseerde verbinding desorbeer.

'n Voorbeeld van die resultaat van die variasie van waterstof en waterstofontvanger op die katalitiese oppervlakte (42) is die Fischer-Tropsch sintese van koolwaterstowwe. Koolstofmonoksiede en waterstof word by 200°C en atmosferiese druk oor Fe, Ni of Co-katalis gestuur. Aanvanklik is daar 'n oormaat van waterstof sodat elke koolstofatoom tussen waterstofatome lê en dus nie kan verbind met ander koolstofatome om lank kettings te gee nie. Die produk is metaan. Na 'n paar uur word meer CO as H_2 geadsorbeer, sodat daar kans is vir koolstof-koolstof interaksie. Variasie in waterstofdruk varieer die proporsie van hidrogenasieprodukte. By 120 atmosfere en 80°C , met nikkelkatalisator, gee α -oksi-

amino-aseto-asynsuur 'n pirasine, terwyl by 320 atmosfere α -amino- β -hidroksibutaanester, II, verkry word (43)



Die pirasine word gevorm deur interaksie van twee oksimino ester molekule ; by hoër druk word meer waterstof geadsorbeer, sodat II eerder as I gevorm word. 'n Lae waterstofdruk begunstig dus prosesse soos die Fischer-Tropsch proses, wat twee of meer molekule waterstof ontvanger insluit. Daarenteen is hoë waterstofdrukke wenslik in hidrogenasies waar geen kondensasie verlang word nie. 'n Korrekte proporsie van die twee uitgangstowwe op die katalitiese oppervlakte is dus nodig. Dit word aanvaar dat platien en palladium, wat by atmosferiese druk aktiewe hidrogenasiekatalisatore is, genoeg waterstof by atmosferiese druk adsorbeer in proporsie tot die hoeveelheid geadsorbeerde waterstofontvanger. Koperkromiet is aktief by 50 tot 300 atmosfere waterstofdruk, en die aanname is dat dit nie genoeg waterstof by atmosferiese druk kan adsorbeer nie.

Met 'n gegewe katalisator sal die effek van toenemende waterstofdruk varieer met verskillende waterstofontvangers. In die geval van vertakte esters, bv. etiel-trimetielaasetaat, is dit van veel groter belang as by 'n reguit-ketting ester met geen vertakking op die koolstof atoom α tot die karbetoksigroep nie, omdat die vertakte esters 'n groter deel van die katalitiese oppervlakte bedek as die onvertakte esters, en hidrogenasie is alleen moontlik as waterstof geadsorbeer is op aktiewe sentra wat na genoeg is aan die karbetoksigroep.

Geen eksperimentele metode kan gevolgtrekkend be-

wys dat die spasiëring van die aktiewe sentra op die katalis die spoed of rigting van die reaksies, veroorsaak deur die katalis, bepaal nie. Die ruimte verwantskap op die katalis is egter van baie groot belang. Steriese faktore bepaal wel die reaksiespoed en proporsie van produkte, soos getoon in verskille van die gedrag van geometriese isomere in katalitiese hidrogenasies. Hiervan word afgelei dat 'n gelyke tipe van variasie in die katalis die proses ook sal affekteer, soos eksperimenteel bewys daarin dat d-kwarts één van die enantiomorfte van 2-butanol verkieslikdehidreër (45).

Soos reeds gesê, moet die katalis die produk op die regte tyd desorbêr. Indien dit nie die produk desorbêr nie, mag dit lei tot vergiftiging van die katalis, of interaksie mag op die katalitiese oppervlakte tussen die produk molekule plaasvind. Daar bestaan adsorpsie-kompetisie tussen die waterstof, waterstofontvanger, oplosmiddel en produk. 'n Hoë waterstofdruk sal die effek van die vergiftiging deur die produkte dikwels elimineer, asook die neiging tot interaksie op die katalitiese oppervlakte, omdat die waterstof die ander geadsorbeerde stowwe verplaas. Hoë waterstofdrukke vermindert ook die gevaar van vergiftiging deur klein hoeveelhede gifstowwe wat teenwoordig mag wees in die reaksiemengsel.

Die rol van die oplosmiddel is om die dispersie van die katalis te vergemaklik, asook die kontak van die waterstof, katalis en organiese verbinding. Dit kan ook die hidrogenasieproses se verloop beïnvloed. In die teenwoordigheid van etanol word slegs twee van die drie fenielgroepe van trifenielmetaan gehidrogeëer, terwyl volledige hidrogenasie plaasvind as metiel-

sikloheksaan as oplosmiddel gebruik word (46)

KATALISATORE EN HULLE BEREIDINGS:

Die bereiding van katalisatore is 'n belangrike essensiële kenmerk. Sommige katalisatore kan berei word deur slegs te laat voldoen aan die vereistes van hoë suiwerheidsgraad. Voorbeelde van sulke katalisatore is HF, H_2SO_4 , fosforsuur, aluminiumhalides, ens.. Die chemiese karakter ensamestelling van 'n vaste (kontak) katalis is egter nie voldoende om die kwaliteit daarvan te bepaal nie. Dit dien egter om te bepaal in watter tipe reaksie dit aangewend kan word. Die fisiese toestande bepaal hoofsaaklik die aktiwiteit.

Die belangrikste katalisatore, d.i. vaste stowwe, vereis die ontwikkeling van spesifieke oppervlakte eienskappe om hoogs geaktiveerde katalisatore te produseer. Vir hoë aktiwiteit en spesifisiteit moet die kontak katalis 'n hoogs ontwikkelde oppervlakte hê. Deur die deeltjie grootte van die katalis self so klein moontlik te hou, word die katalitiese oppervlakte vergroot asook die moontlikheid van gunstige oriëntasie.

Die volgende indeling van katalisatore volgens toenemende aktiwiteit en spesifisiteit kan gemaak word :

(a) Natuurlike katalisatore, bv. klei en bauksiet, wat soms vooraf fisies en/of chemies behandel word.

(b) Verhitte katalisatore. Termies onstabiele verbindings, bv. nitrate, formate, oksalate, chromate, en wolframate, word by hoë temperatuur ontbind.

(c) Versadigde en verhitte katalisatore. 'n Draer bv. alumina word deurdrenk met 'n gekonsentreerde oplossing van 'n katalitiese sout, waarna dit in 'n stroom gas verhit word om die sout te ontbind.

(d) Gepresipiteerde katalisatore. Die aktiewe katalis word gepresipiteer as 'n onoplosbare stof, wat,

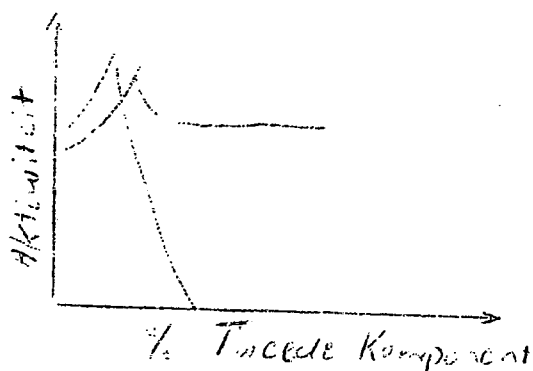
nadat dit van alle vreemde ione gesuiwer is, omgesit word in die finale katalis. Die kristalgruotte enaktiwiteit is afhanklik van die toestande waaronder presipitasie gedoen is, bv. die konsentrasies van die oplossings, snelheid waarmee die reagense gemeng is, temperatuur van presipitasie, wasproses, droging, ens.. Vir multikomponente katalisatore is hierdie metode die beste bereidingsproses vir die meesaktiewe vorm van die katalis. Indien die katalis tegelykertyd met 'n draer neergeslaan word, lei dit tot disperse fase met hoë aktiwiteit.

(e) Skelet katalisatore. Hierdie metode, van Raney, bestaan daaruit dat een van die komponente van 'n 50-50 allooï uitgelooë word en dan bly net 'n skelet struktuur van die begeerde metaal oor. In die geval van Raney-nikkel word 'n nikkel-aluminium allooï gebruik en die aluminium word met NaOH uitgelooë.

Die laaste stap in die bereiding van 'n katalis is die omsetting na die aktiewe vorm. So bv. word PtO_2 met behulp van waterstof na platien gereduseer in die geval van hidrogenasie.

Promoters:

'n Tweede komponent word soms by 'n katalis gevoeg, sodat die aktiwiteit daarvan baie meer verhoog word as wat ons sou kon voorspel van die eenvoudige additiewe effek. Die komponente werk dus nie onafhanklik van mekaar nie. Die aktiwiteit kan, soos in die skets getoon, na die optimum daal na nul of konstant bly na 'n effense daling (38).



'n voorbeeld van 'n promoter is die toevoeging van 0.5% thorium tot nikkel-op-puimsteen wat die snelheid van die reaksie $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{metaan}$ met tienkeer vergroot (39).

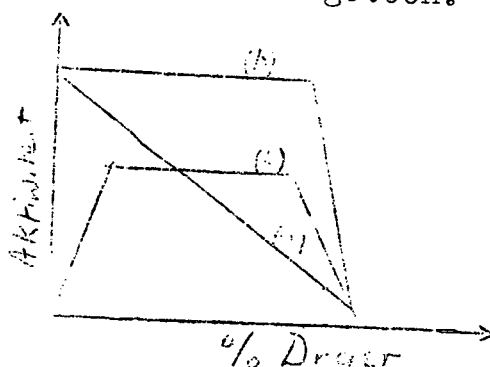
Draers :

Dit is stowwe wat as ondersteuners van katalisatore dien, sonder om die reaksiesnelheid enigsens te beïnvloed. Die effek van 'n draer kan drieërlei wees (38) :

(a) Dit mag 'n verdunningseffek hê

(b) Die aktiwiteit mag onveranderd bly met toevoeging van redelik groot hoeveelhede van die draer, totdat die aktiwiteit uiteindelik afneem, en dit staan bekend as vertraagde verdunning.

(c) Toevoeging van die draer mag eers lei tot 'n verhoging van die aktiwiteit, waarna dit met verdere toevoeging van die draer konstante aktiwiteit behou en ten slotte afneem, soos in die skets getoon.



Draers voorsien 'n groter kontakoppervlakte en terselfdertyd 'n beter verspreiding van die katalis. Silikagel, bauksiet en alumina is voorbeelde van geskikte draers.

Vergiftiging van katalisatore:

Dit is kenmerkend dat 'n baie lae konsentrasie van die inmengende stof vergiftiging kan veroorsaak. Hierdie effek kan óf die aktiwiteit van die katalis verminder, óf dit vernietig, en verder kan die vergiftiging tydelik óf permanent van aard wees. H_2S vernietig die ysterkatalis (vir NH_3 -bereiding) permanent, terwyl waterdamp tydelike vergiftiging veroorsaak. Die vergif-

tigingseffek mag algemeen of selektief wees (40). Thorium is 'n dehidrasie sowel as dehidrogenasie katalis vir alkohole. Indien klein hoeveelhede kloroform bygevoeg word, word die dehidrogenasieproses vergiftig en die dehidrasie word versnel. 'n Verdere byvoeging van kloroform vergittig albei prosesse.

L.7 ALGEMENE HIDROGENASIE EN APPARATUUR:(7)

Vier algemene metodes is van toepassing :

(a) Die oudste metode , nl. die van Sabatier (1897) het maar 'n beperkte toepassing. Slegs vlugtige organiese verbindings kan volgens hierdie metode gehidrogineer word. 'n Mengsel van die gas ~~van~~ die organiese verbinding en waterstof word by temperature wat wissel tussen 20 en 400°C deur 'n buis, wat die katalis bevat, geblaas.

(b) Waterstof word geborrel deur 'n oplossing van die organiese verbinding wat die katalis in suspensie bevat. Die temperatuur wissel tussen 20°C en die kookpunt van die oplosmiddel of die opgeloste stof. Die druk is atmosferies. Hierdie metode vind toepassing in die Rosemund bereiding van aldehydes (41).

(c) Die verbinding of 'n oplossing daarvan word heftig geskud met die katalis en waterstof by drukke van 1 tot 4 atmosfere en 'n temperatuur van 20 tot 60°C. Hierdie metode is van toepassing op die katalisatore Pt, Pd en Raney-Ni.

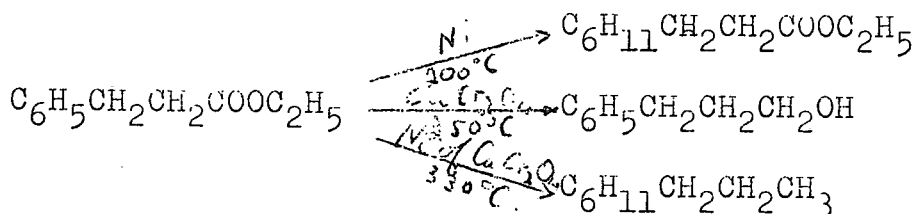
(d) Die verbinding of 'n oplossing daarvan word in 'n staalbom by 20 tot 400°C en 50 tot 300 atmosfere druk heftig geskud. Hierdie laaste twee metodes is die mees bruikbare metodes.

'n Vereiste vir 'n gladde en vinnige verloop van die reduksie is dat die verbinding en die oplosmiddel suiwer moet wees (om vergiftiginf te voorkom) en ver-

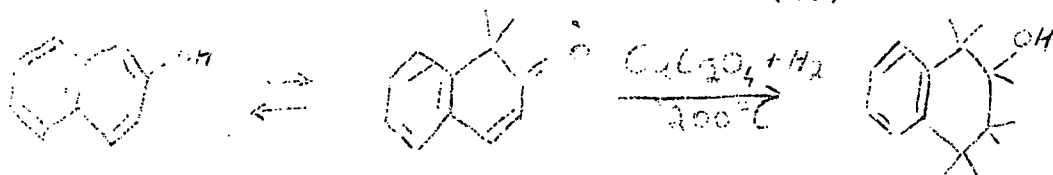
der moet die katalis volgens die metode, wat lei tot die mees aktiewe vorm, berei word.

1.8 SELEKTIEWITEIT VAN DIE KATALISATORE IN HIDROGENASIES:

Die selektiwiteit van die katalis vir die waterstof-ontvanger is kenmerkend. Nikkel katalisator is meer aktief tot C=C as tot C=O, terwyl koperkromiet meer aktief is tot C=O as tot C=C. Hierdie verskille in selektiwiteit word geïllustreer in die reduksie van etiel-β-fenielpropionaat:



Die selektiwiteit is heelwaarskynlik afhanklik van preferensiële kombinasie met die katalis. Nikkel bind die waterstofontvanger met homself by alkeen of bensenoïde bindings, terwyl CuCr_2O_4 'n groter affiniteit toon tot C=O groepe. Hoe hoër die temperatuur is, waarby gehidrogeneer word, hoe minder selektief is die katalis, sodat volledige hidrogenasie plaasvind. CuCr_2O_4 is bo verwagting 'n geskikte katalis vir die hidrogenasie van β-naftol. Dit word verklaar deur te aanvaar dat tautomerie aanleiding gee tot 'n ketoon (47)



CuCr_2O_4 is egter gladnie 'n katalis vir die hidrogenasie van die etieleter van β-naftol nie, terwyl Nikkel wel die reaksie kataliseer (48).

Die selektiewe eienskappe van Pt en Pd in die hidrogenasie van binêre mengsels van onversadigde verbindings is bestudeer (49.50). Met variërende hoeveelhede van Pt katalisator, wat volgens Willstätter se metode berei is, en met etanol as oplosmiddel, by atmosferiese druk en

10 tot 20°C , is die volgende mengsels gehidrogineer:

- (a) Allielalkohol + oliesuur (oleic acid)
- (b) Alliekalkohol + kaneelsuur
- (c) Oliesuur + kaneelsuur.

Die olie- en kaneelsuur word tegelyktydig gehidrogineer, maar in die ander mengsels is gevind dat die allielalkohol volledig gehidrogineer word voordat die olie- of kaneelsuur gehidrogineer word. Dit is gevind dat die orde van hidrogenasie binne die bestudeerde grense, met variërende hoeveelhede Pt-katalisator en variasie van temperatuur, nie verander nie. Hierdie selektiewe werking van Pt op 'n mengsel van etileenverbindings is so kenmerkend, dat die toevoeging van allielalkohol 'n hidrogenasie van enige van die ander twee verbindings onmiddellik sal terughou.

Pd op Ni-draer is aan 'n soortgelyke studie onderwerp en onder dieselfde eksperimentele toestande en vir dieselfde binêre mengsels is gevind dat die selektiewe eienskappe van Pd met betrekking tot die mengsels verskil van dié van Pt. In die eerste mengsel word die allielalkohol volledig voor die oliesuur gehidrogineer, onafhanklik van die hoeveelheid katalis. In die tweede mengsel oorrheers die hidrogenasie van allielalkohol, maar die hidrogenasie van kaneelsuur begin sodra 70 tot 80% van die allielalkohol gehidrogineer is. In die derde mengsel tref ons die onverwagte verskynsel aan dat die kaneelsuur volledig, of amper volledig, gehidrogineer word voordat die oliesuur aangetas word.

1.9 DIE SNELHEID VAN GEKATALISEERDE HIDROGENASIES: (51, 52)

Die snelheid van hidrogenasie, met 'n Ni-katalis is by 180°C op die volgende verbindings bepaal: olie- en kaneelsuur en hulle metiel-, etiel-, propiel-, butiel- en amielesters, feniel-, bensiel-, fenielelietiel-, orto-,

meta- en parakresiel-, en orto-, meta- en para-kloro-fenielkaneelsuur en noneen- en nervoonsuur. Die unimolekulêre snelheidskonstantes is bereken en dit is gevind dat verbindings met 'n liniêre rangskikking van koolstof-atome 'n hoër hidrogenasietempo besitas dié met vertakte kettings. By verbindings met dieselfde aantal C-atome hidrogineer 'n aromatiese verbinding met sykettings stadiger as 'n alifatiese verbinding. Met feniel- of toluofolesters van kaneelsuur is gevind dat 'n Cl- of OH-groep in metaposisie die hidrogenasie teëhou, terwyl 'n substitusie in orto- of paraposisie die hidrogenasie versnel.

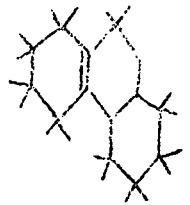
1.10 REDUKSIE VAN SEKERE FUNKSIONELE GROEPE: (7)

In katalitiese hidrogenasies van mengsels van onversadigde verbindings is eksperimenteel gevind dat olefiniese en nitrogroepe tegelykertyd en voor enige ander groep aangeval word. Daarna volg karbonielgroepe, sianogroepe, karboksielsisteme, hidroksielgroep, karboksielsisteme, heterosikliese sisteme en ten slotte die karboksielgroep wat baie weerstand bied (69). Geïsoleerde dubbelbindings word, in teenstelling met hidrogenasie met nasente waterstof, baie makliker katalities gehidrogineer as gekonjugeerde dubbelbindings.

A. ALKENE:

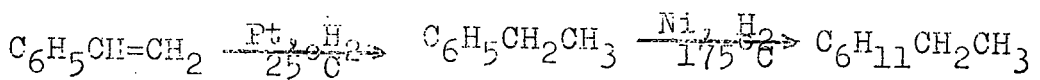
Feitlik al die verbindings wat >C=C< bevat, sal waterstof tussen 0 en 275°C absorbeer in teenwoordigheid van katalisatore. Die snelheid van die hidrogenasie en die vereiste toestande is afhanklik van die substituenten by die alkeen C-atome. Eenvoudige alkene, bv. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, word maklik gehidrogineer by kamertemperatuur en lae drukke. Selfs tri-gesubstitueerde etileen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ word met Raney-Ni by 25°C en 100 atmosfeer druk gehidro-

gineer (53). Volledig gesubstitueerde etileen, waar die dubbelbinding tussen twee ringe lê, bv. gee baie weerstand, sodat dit eers by 250°C volledig gehidrogineer word (54).



Verbindings met 'n gekonjugeerde sisteem vereis drastieser toestande vir hidrogenasie as verbindings van dieselfde ingewikkeldheid, maar met geïsoleerde dubbelbindings. Dit word geïllustreer deur die gemak van hidrogenasie in die volgende volgorde: sikloheksen (25°C), furaan (75°C), benseen (125°C), piridine (175°C) en pirrool (225°C). Konjugering hoef egter nie konjugasies te bemoeilik nie. Wojcik en Adkins (55) het gevind dat verbindings van die tipe $RCH=C(CO_2C_2H_5)_2$ maklik by kamertemperatuur in teenwoordigheid van Raney-Ni hidrogineerbaar is.

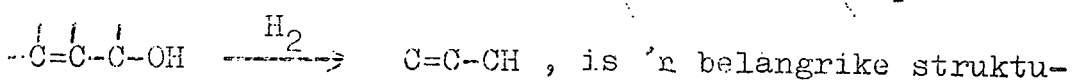
Deur geskikte kontrole van die toestande is dit dikwels moontlik om die $>C=C<$ preferensieel tehidrogineer. Stirene kan na etielbensoaat met Pt katalis by 25°C gereduseer word. Indien die reduksie by 100 atmosfere druk en 175°C met Raney-Ni of Ni op kieselgoer uitgevoer word, vind volledige hidrogenasie plaas.



Onversadigde esters (56), sure en amiedes en afgeleides van furaan, benseen, pirrool en piridine kan gewoonlik preferensieel by die $>C=C<$ binding gehidrogineer word. Behalwe in die geval van onversadigde ketone soos $(CH_3)_2C=CHCOCH_3$ en $CH_3COO(=C_7H_{14})CO_2C_2H_5$, waar die

$C=C$ alleen gehidrogineer kan word, word die ketoongroep tegelykertyd en onder dieselfde toestande as die alkeenbindings gehidrogineer. (55)

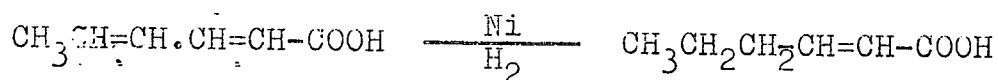
Die gemak waarmee die volgende reaksie plaasvind



rele beperking op katalitiese hidrogenasies. Hierdie tipe reaksie kom voor waar die alkeengroep weerstand bied teen hidrogenasie, bv. in die bensonofede kern, sodat die koolstof-suurstof binding verswak word en lei tot hidrogenolise.

In die algemeen word cis-vorms van etileenbindings baie vinniger gehidrogineer as die trans-vorms, bv. maleïnsuur word gouer as fumaarsuur gehidrogineer (57).

Olofiniese dubbelbindings, wat gekonjugeer is aan 'n keto- of karboksielgroep, word moeiliker gehidrogineer as geïsoleerde dubbelbindings. Dit is heelwaarskynlik ook die rede waarom die γ - δ dubbelbinding in sorbinsuur makliker gereduseer word as die - gekonjugeerde dubbelbinding (59):



B. AROMATIESE KERNE:

Pt-swart, kolloïdale Pt en PtO₂ word by lae temperatuur en drukke gebruik vir die hidrogenasie van benseen en sy derivate. Willstätter en sy medewerkers (60, 61) het benseen entolueen met Pt-swart gehidrogineer. Hierdie metode is egter nie baie geskik nie, want 'n groot hoeveelheid katalis is nodig. Skita et al. (62, 63) het tolueen en xaleen gehidrogineer met kolloïdale Pt by 3 atmosferedruk en 80°C. PtO₂-Pt swart is egter nog 'n beter katalis. Kuhn (64) het ontdek dat in verbindings soos difeniel-butadien volledige hidrogenasie plaasvind met PtO₂-Pt swart. In al hierdie gevalle is gevind dat ysasyn die geskikste oplosmiddel is, en nie alkohol of etielasetaat nie. Verder is dit noodsaaklik dat die verbindings wat gehidrogineer moet word 'n hoë suiwerheidsgraad moet hê.

Dit is gevind dat Raney-Ni en Ni op kieselgoer

die beste kataliste is vir reduksie van die benseen-kern (65), maar dit vereis 'n hoë temperatuur (100 tot 200°C) en hoë drukke (100 tot 300 atmosfere).

CuCr_2O_4 kan ook as katalis gebruik word, maar vereis drastiese toestande en verder is dit nie aktief vir die hidrogenasie van eenvoudige kerne nie. Dit is egter 'n waardevolle katalis vir die gedeeltelike hidrogenasie, bv. naftaleen na tatraleen (66) en fenantreen na dihidrofenantreen (67).

C. KARBONIELVERBINDINGS:

Onversadigde aldehyede word volledig gereduseer na versadigde alkohole. Indien 'n spoor ferrosout bygevoeg word, versnel dit die reduksie van die aldehydegroep, terwyl 'n spoor sinkasetaat die reduksie van die olefiniese groep terughou. Indien die aldehydegroep gekoppel is aan 'n aromatiese kern, mag verdere reduksie van die gevormde alkohol lei na 'n koolwaterstof.

Die karbonielgroep van ketone word heelwat stadiger as dié van aldehyede gehidrogeneer by kamertemperatuur met Pt of Pd as katalis. Met Ni-katalis is 'n temperatuur van 100 tot 150°C en drukke van 100 tot 150 atmosfere gewoonlik nodig. Netsoos in die geval van aldehyede mag verdere reduksie van die gevormde alkohole, waar die karbonielgroep gekoppel is aan 'n benseenkern, lei tot koolwaterstowwe. CuCr_2O_4 is ook 'n geskikte katalis maar vereis 'n hoë temperatuur en druk.

Die olefiengroep word baie vinniger gereduseer as die ketogroep, sodat onversadigde ketone eers na versadigde ketone en daarna na versadigde alkohole gereduseer word.

HOOFSTUK 11.

EKSTRAKSIES, SKEIDING EN ISOLERING

VAN STOWWE.

2.1 INLEIDING:

vanDuuren (70) het vasgestel dat koue perkolasie, met behulp van eter, die mees bevredigende metode is vir die ekstraksie van die organiese verbindings in die bol van Neorautanenie Edulis CA. Sm.. Verder is daar ook 'n variasie in geaardheid van die produkte wat afhanklik is van seisoensveranderings en/of verskille in die ouderdom van die bolle. Die metodes van skeiding en isolering is dieselfde as die wat deur van Duuren gevolg is. 'n Nuwe verbinding, stof I, watredelik sterk visgifeienskappe bevat, is geïsoleer.

2.2 EKSPERIMENTEEL:

A. (1).EKSTRAKSIE:

Die bolle van Neorautanania Edulis CA.Sm. word gewas, in stukke gekap, gedroog en tot 'n poeier gemaal. Hierdie poeier word dan in 'n perkulator gepak en genoeg eter word bygevoeg om die poeier te bedek. Die eter wat aanvanklik deurperkoleer is donkerbruin, dog na 'n week is dit helder.

Die eter word dan afgedistilleer totdat die totale volume van die ekstrak 1000 ml. is vir 7 Kg. gepoeierde bolle, en dit word dan vir 'n paar dae laat staan. 'n Onsuiwer wit-bruin kristalliniese massa sak uit en dit word dan afgefiltreer en gewas met die minimum hoeveelheid eter. Die donkerbruin filtraat word dan in 'n verdampingsbak gevoeg en dit gee 'n donkerbruin teeragtige residu, Monster D.

(1.1) KRISTALISASIE:

Die kristaliniese massa word opgelos in die minimum;

hoeveelheid warm kloroform , gefiltreer en warm 95% etanol word by die kokende oplossing gevoeg totdat 'n kristaliniese presipitaat begin vorm. Genoeg kloroform word by die kokende oplossing gevoeg om die presipitaat net op telos. By afkoeling skei geelkleurige (of soms witterige) kristalle uit, wat dan afgefiltreerword, met alkohol gewas en gedroog word - Monster A. Die witterige en geel kristalle word apart gehou vir verdere vergemakliking van skeidings deur middel van rekristallasie. 'n Verdere hoeveelheid vuilgeel kristalle word verkry van die moederloë - Monster B. By afdamping van die moederloë word 'n bruin harsagtige produk, wat kristalle bevat, gevorm - Monster C.

(111) HARS (Monster D):

Die donkerbruin teeragtige residu uit die eter-ekstrak, word drooggedamp in 'n trekkas en opgelos in koue aseton. 'n Aseton-onoplosbare wasagtige stof word afgefiltreer en die filtraat word gesuig deur 'n kolom van geaktiveerde Al_2O_3 . Die geaktiveerde alumina word as volg berei: Vooraf verhitte , watervrye gepoeierde alumina , wat gesif kan word deur 'n 90-gaas sif , maar nie deur 'n 200-gaas sif nie, word met water gewas, gedroog en vervolgens vir 3 uur by $300^{\circ}C$ gedroog. Die bruin asetonoplossing laat 'n bruin residu op die alumina na, en sodra geen neerslag op die alumina meer gevorm word nie, word die asetonoplossing drooggedamp en die donkerbruin teeragtige residu, wat soms kristalle bevat, word opgelos in 'n kokende mengsel van etanol (70%) en etileendikloried. By afkoeling skei ligbruin-geel kristalle uit.

B. (1) FRAKSIONELE KRISTALISASIE:

van Duuren en Groenewoud (70) het vasgestel dat

die die mengsels etanol-kloroform en etanol-etileen-dikloried geskikte kristalisasiemedie is.

As die witterige kristalle van monster A opgelos word in 30-70% oplossing van etileendikloried en etanol, skei eers 'n hoeveelheid wit kristalle uit, met smeltpunt 230°C , en 'n gemengde smeltpunt toon dat hierdie kristalle identies is met stof E, wat deur Groenewoud geïsoleer is uit dieselfde bol. Verder word ook 'n mengsel van gelerige kristalle verkry, met smeltpunt $180-200^{\circ}\text{C}$ (ongekor.), wat hoofsaaklik bestaan uit stof A, en later kromatografies geskei word.

Vanaf die gelerige kristalle van monster A word 'n hoeveelheid kristalle verkry met smeltpunt $\approx 200^{\circ}\text{C}$ (ongekor.), wat hoofsaaklik stof A bevat

Uit monster B word met behulp van fraksionele kristallisatie 'n klein hoeveelheid van stof E verkry.

Die geel-bruin kristalle wat verkry is vanaf monster D, bevat hoofsaaklik diknaaldagtige liggeel kristallem met smeltpunt 146.5°C , asook 'n hoeveelheid van stof E. Dit is aanvanklik vermoed dat die liggeel kristalle identies is met stof C, wat deur van Duuren geïsoleer is. Omdat geen stof C beskikbaar was vir 'n gemengde smeltpunt toets nie, is die liggeel kristalle herhaal- uit etileendikloried-etanol gerekristalliseer, waarop helder kleurlose dik naalde verkry is, met smeltpunt 146.5°C , met die volgende C-H samestelling (dr. Weiler):

C = 68.63% H = 4.257% en Mol. gewig = 317.

Die molekulêre gewig is bepaal volgens die Mikro-Rast metode. Vir $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$ is die berekende waardes :

C = 70.79% H = 4.347% en Mol. gewig = 322.

Hierdie naaldagtige kleurlose kristalle is dus nie identies aan stof C, d.i. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$, nie. Proewe ten

opsigte van die toksisiteit van hierdie nuwe stof tot goudvissies het getoon dat hierdie stof 'n swakker visgif as stof C is. Die kristalstruktuur en kleur van stof C word deur van Duuren as kort prismaties en strooi-kleurig aangegee, terwyl hierdie verbinding kleurloos en lang naalde is. Hierdie stof sal voortaan na gerefereer word as stof I.

(11) KROMATOGRAFIESE SKEIDINGS:

0.5 gm. van monster B word opgelos in ongeveer 25 ml. kokende asetyleendikloried en vervolgens gesuig deur 'n kolom geaktiveerde alumina, wat 50 cm. lank en 1 cm. in deursnee is. 'n Bruin ring word boaan die kolom gevorm. Die oplossing skei homself dan in twee bande, 'n watte onder en gele bo, wat dan met behulp van etielasetaat uitgewas word. Die twee fraksies word geskei. Die wit fraksie bevat stof E, terwyl die tweede fraksie stof A bevat.

HOOFSTUK 111.

HIDROGENASIES VAN STOWWE A, E en I.

3.1 INLEIDING:

vanDuuren (70) het vermoed dat stof B die tetrahydro afgeleide van stof A is. Hy het gevind dat stof A nie met Pt of Pd katalis by gewone druk gehidrogineer kan word nie. Met Pt, onder druk, het hy daarin geslaag om stof A te hidrogineer tot strooikleurige sy-agtige naalde met smeltpunt $215-216^{\circ}\text{C}$, wat heelwat laer is as die smeltpunt van stof B.

Die doel van hierdie studie is om (a) vas te stel watter veranderinge die stowwe A, E en I by reduksie in teenwoordigheid van die verskillende katalisatore ondergaan, en (b) vas te stel hoe hierdie veranderinge die toksisiteit, infra-rooi en ultra-violetspektra van die oorspronklike stowwe affekteer. Die katalisatore Pt, Pd en Raney-Ni is gebruik.

Dit is gevind dat stof A by atmosferiese met Pd en Raney-Ni katalisator gehidrogineer kan word tot strooikleurige syagtige naalde met smeltpunt 216.5°C . Hierdie produk is heelwaarskynlik identies met die produk wat van Duuren met Pt-katalisator, onder druk, verkry het.

Stof E word by atmosferiese druk met Pt-katalisator gereduseer tot wit blink naalde met smeltpunt 210°C . Pd kataliseer hierdie hidrogenasie by atmosferiese sowel as by 3 atmosfere druk, terwyl Ni slegs by 3 atmosfere aktief is.

Aangesien daar slegs 'n beperkte voorraad van stof I beskikbaar was, kon die hidrogenasie nie met al drie die katalisatore uitgevoer word nie. Met Pt-katalisator, by atmosferiese druk, is wit fyn naalde met smelt-

hidrogineer daar ysasyn as oplosmiddel en Pt-katalisator onder 3 atmosfere waterstof druk te gebruik. Die resultaat was egter negatief.

3.2 EKSPERIMENTEEL:

A. BEREIDING VAN ADAMS SE PLATIEN-KATALISATOR: (71,72)

0.5 gm. platienkloried word opgelos in 1.5 ml. water en gemeng met 5 gm. NaNO_3 en dan drooggedamp. die mengsel word dan verhit tot $350-370^\circ\text{C}$, waar dit saamsmelt en bruin stikstofoksiede dampe afkom. Na 15 minute verloop het, is die temperatuur ongeveer 400°C en die gasontwikkeling hou feitlik op. Die temperatuur word verder verhoog tot $500-550^\circ\text{C}$ en hierdie temperatuur word vir 30 minute gehandhaaf. Die massa word afgekoel en gewas totdat dit prakties nitraatvry is, en gedroog in 'n desikator.

(a) REDUKSIE VAN STOF E:

(1) By atmosferiese druk:

0.1 gm. stof E word opgelos in 50 ml. vars gedistilleerde etielasetaat en vir 4 uur in 'n atmosferiese druk hidrogenasie apparaat geskud met 0.03 gm. Pt-katalisator. Die produk is twee keer uit etileendikloried-etanol mengsel gerekristalliseer en smelt by 210°C . Die produk is wit blink naalde en gee 'n gemengde smeltpunt van $188-198^\circ\text{C}$ met stof E.

(11) By drie atmosfere druk:

0.3 gm. stof E is opgelos in 75 ml. ysasyn en vir 4 uur geskud in 'n druk-hidrogenasie apparaat. Na filtrasie en afdamping van die oplosmiddel, word die produk behandel met 'n mengsel van 10 ml. gekons. HNO_3 en 25 ml. gekons. H_2SO_4 by $0-5^\circ\text{C}$ vir 5-10 minute (74). Die produk word totaal verkool en ontbind, m.a.w. geen volledige reduksiehet plaasgevind nie.

(b) REDUKSIE VAN STOF I :

0.131 gm. stof I , opgelos in 50 ml. varsge-distilleerde etielasetaat, en in teenwoordigheid van 0.023 gm. Pt-katalis , absorbeer $38\frac{1}{2}$ ml. waterstof by 27°C en 64.3 mmd.. Daar is dus skynbaar minstens 2 dubbelbindings gehidrogineer. In 'n herhaling van die eksperiment het 0.1067 gm. stof I 30 ml. waterstof by 26°C en 64.3 mmd. geabsorbeer. Minstens twee, of drie, dubbelbindings is dus versadig. 'n C-H analise en molekulêre gewigs bepaling het getoon dat die molekulêre formule van hierdie gereduseerde produk $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$ is, wat 'n verdere bewys is dat stof I se molekulêre formule $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$ is, en dus nie identies met stof C is nie :

Eksperimenteel : C = 69.84% H = 5.582% mol.gewig=117

Teoreties: C =69.83% H = 5.522% mol.gewig=326

B. BEREIDING VAN PALLADIUM KATALISATOR: (73)

1.0 gm. watervrye palladiumkloried word opgelos in 1 ml. gekons. HCl en 6 ml. gedistilleerde water. By 'n vinnig geroerde , warm (80°C) suspensie van 11.5 gm gepresipiteerde bariumkanbonaat in 125 ml. water word die bariumkanbonaatoplossing plus 1 ml. 37% formaldehid gevoeg. Die suspensie word effens alkalies gemaak met 30% NaOH en nog 5 minute geroer. Die katalis word toegelaat om af te sak en tienkeer deur dekantering gewas, afgefiltreer, gewas en gedroog by 80°C .

(c) REDUKSIE VAN STOF E :

(1) By atmosferiese druk:

Die produk is identies met dié verkry deur hidrogenasie met Pt-katalisator.

(11) By 3 atmosfere druk:

0.5 gm. stof E word opgelos in 100 ml. varsge-distilleerde etielasetaat en met 0.3 gm. Pd katalis geskud in die drukhidrogenasie apparaat. Die produk is identies

met die vorige hidrogenasieproduk.

(b) REDUKSIE VAN STOF A:

0.1143 gm. stof A , opfelos in 50 ml. etielasetaat absorbeer , in teenwoordigheid van 0.2 gm. Pd-katalisator , 28 ml. waterstof by 21°C en 64.7 mmd.. Die produk is lig strooikleurige lang, dun naalde met smeltpunt 216.5°C. Minstens twee dubbelbindings is dus versadig.

C. BEREIDING VAN RANEY NIKKEL KATALISATOR: (85)

'n oplossing van 95 gm. NaOH in 375 ml. water word afgekoel tot 10°C , en 75 gm. 50-50 nikkal-aluminium allooi word in klein porsies oor 'n tydperk van drie uur toegevoeg , terwyl gedurig geroer word en die temperatuur van die oplossing onder 25°C gehou word. 1 ml. n-oktielalkohol word bygevoeg om skuiming te voorkom. Hierna word die reaksiemengsel vir agt uur versigtig op 'n waterbad verwarm totdat feitlik geen gas meer ontwikkel nie. Die oordekkende vloeistof word afgedekanteer en die Ni word met behulp van water in 'n sillinder verkry en die water weer afgedekanteer. Die katalis word eers goed opgeskud met 'n oplossing van 12.5 gm. NaOH in 125 ml. water en daarna ongeveer 40 keer gewas met gedistilleerde water, dan 3 keer met 95% alkohol en ten 3-keer gewas met absolute alkohol. Die piroforiese produk word gestoor onder 'n bedekkende laag van absolute alkohol.

(a) REDUKSIE VAN STOF E:

0.1462 gm. stof E word opgelos in etielasetaat en in 'n hidrogenasie (atmosferies) geskud met Ni-katalis. Die wit produk het 'n smeltpunt van 229°C, en 'n gemengde smeltpunt met stof E toon dat dit onveranderd in die proses gebly het. 0.15 gm. stof E is vervolgens opgelos in 75 ml. varsge-distilleerde etielasetaat en met onge-

geveer 2 gm. Ni-katalis geskud in 3 atmosfere waterstof. Die produk is in hierdie geval wel gehidrogineer en is identies met die vorige hidrogenasie-produkte van stof E

(b) REDUKSIE VAN STOF I :

0.1409 gm. stof I word in 'n atmosferiese druk hidrogenasie -apparaat geskud met 50 ml. etielasetaat en ongeveer 1 gm. Ni-katalis. Die wit naaldagtige produk smelt by 146°C , en 'n gemengde smeltpunt met die oorspronklike stof I toon dat die produk onveranderde stof I is.

(c) REDUKSIE VAN STOF A :

0.1562 gm. stof A , opgelos in 50 ml. etielasetaat en in teenwoordigheid van 1 gm. Ni-katalis, absorbeer 46 ml. waterstof by 65.1 mmd. en 17.5°C . Minstens 2 of 3 dubbelbindings is dus versadig. Die produk is fyn strooikleurige naalde met smeltpunt 217°C en is identies met die produk wat verkry is met Pd-katalis.

HOOFSTUK IV.

ULTRAVIOLET SPEKTRA VAN STOWWE A, E en I EN HULLE
GEREDUSEERDE PRODUKTE.

4.1 INLEIDING:

Arndt (76) het die ultraviolet spektra van stowwe A en C bepaal, terwyl van Vuuren (77) die spektrum van stof E bepaal het. In al hierdie gevalle is die absorpsie intensiteit van die ooreenkomstige bande hoog, wat daarop dui dat die stowwe sterk gekonjugeerde dubbelbinding sisteme bevat. 'n Tweede primêre band in al drie gevalle dui daarop dat stowwe A, C en E almal dubbelbindings bevat wat gekonjugeer is aan 'n benseenkern.

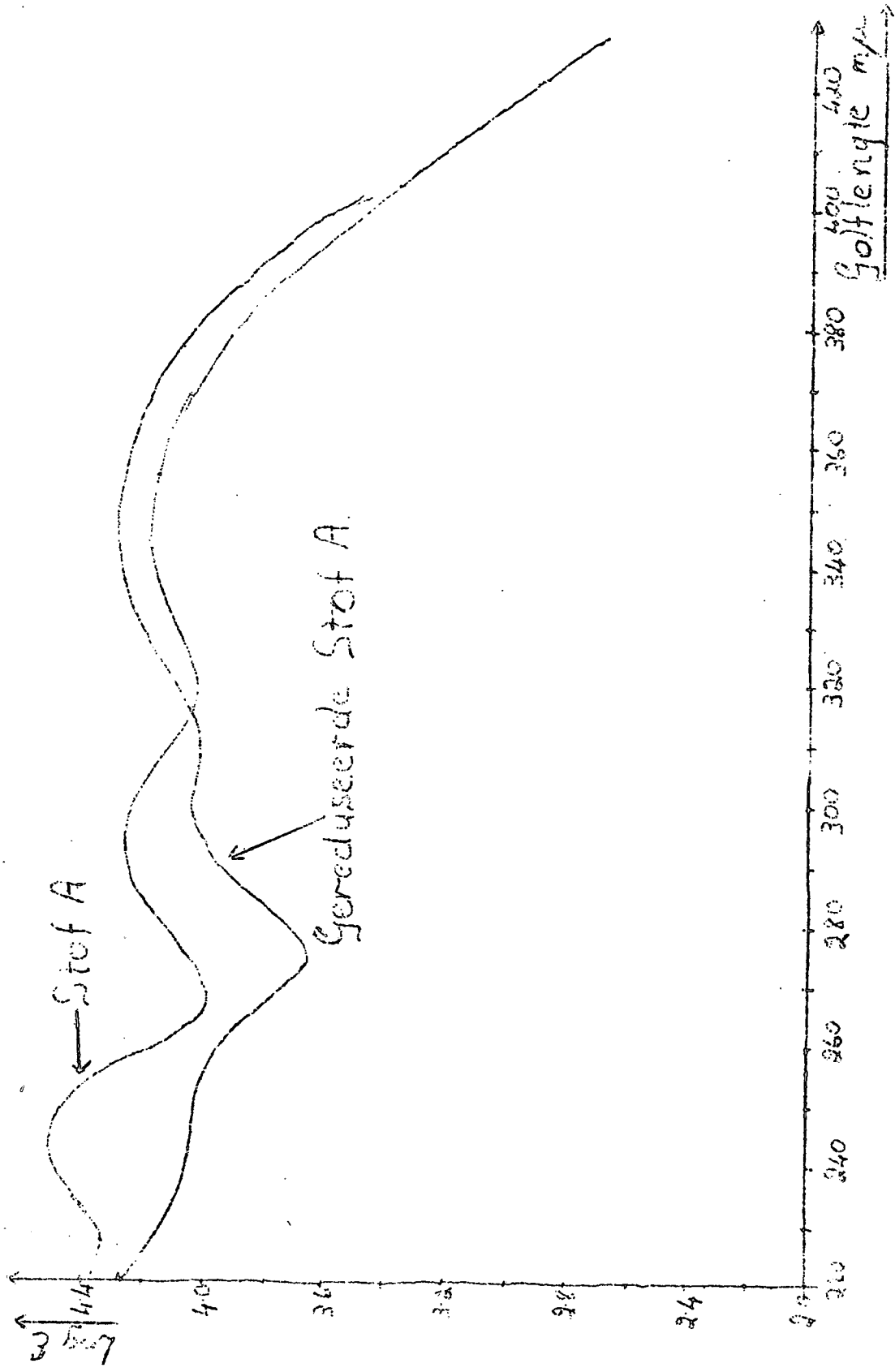
Die spektra van stowwe A, E en I en hulle gereduseerde produkte is bepaal om te sien watter verband tussen die oorspronklike stowwe bestaan en hoe die hidrogenasies die spektra van die oorspronklike stowwe beïnvloed.

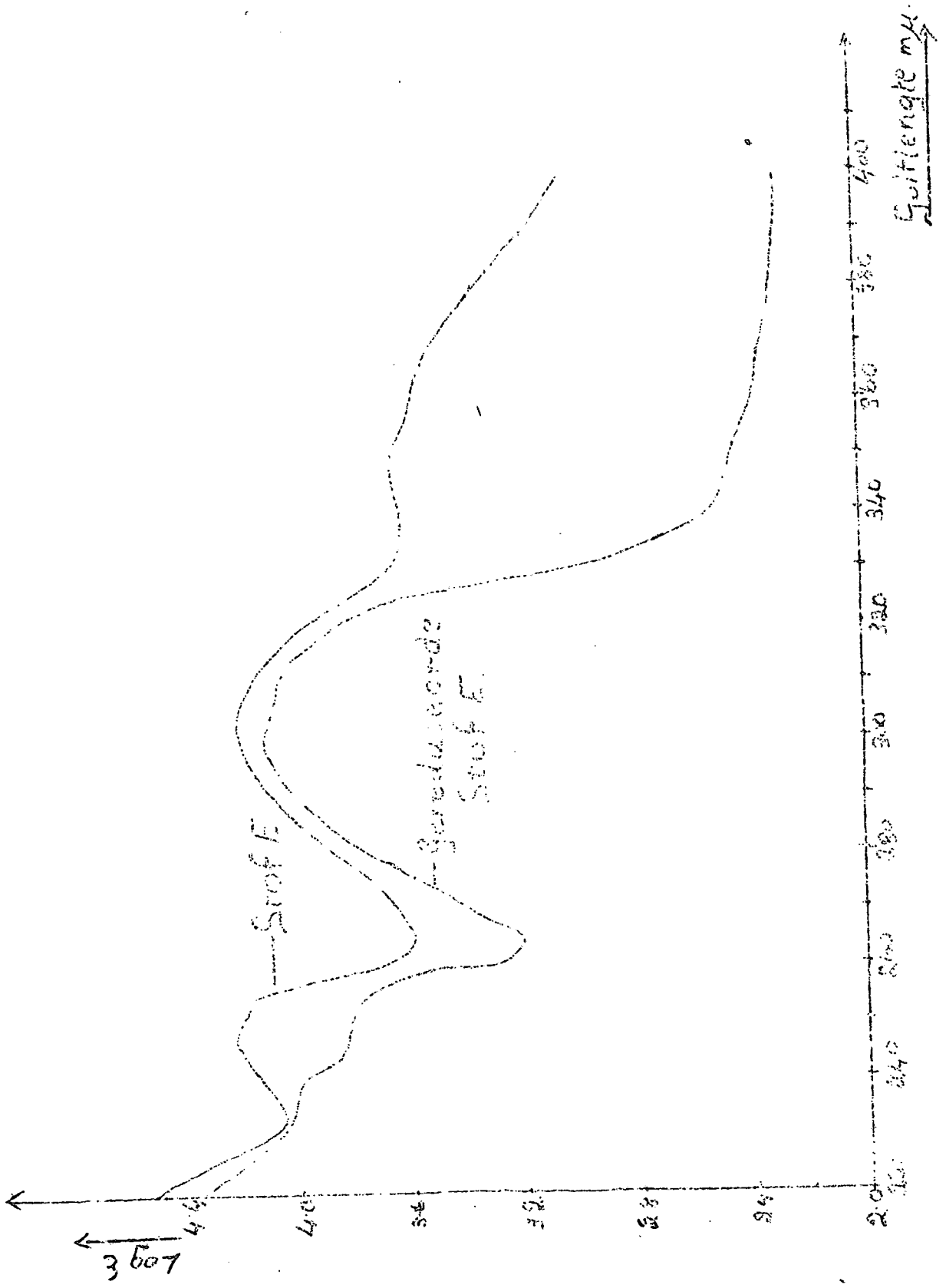
4.2 EKSPERIMENTEEL:

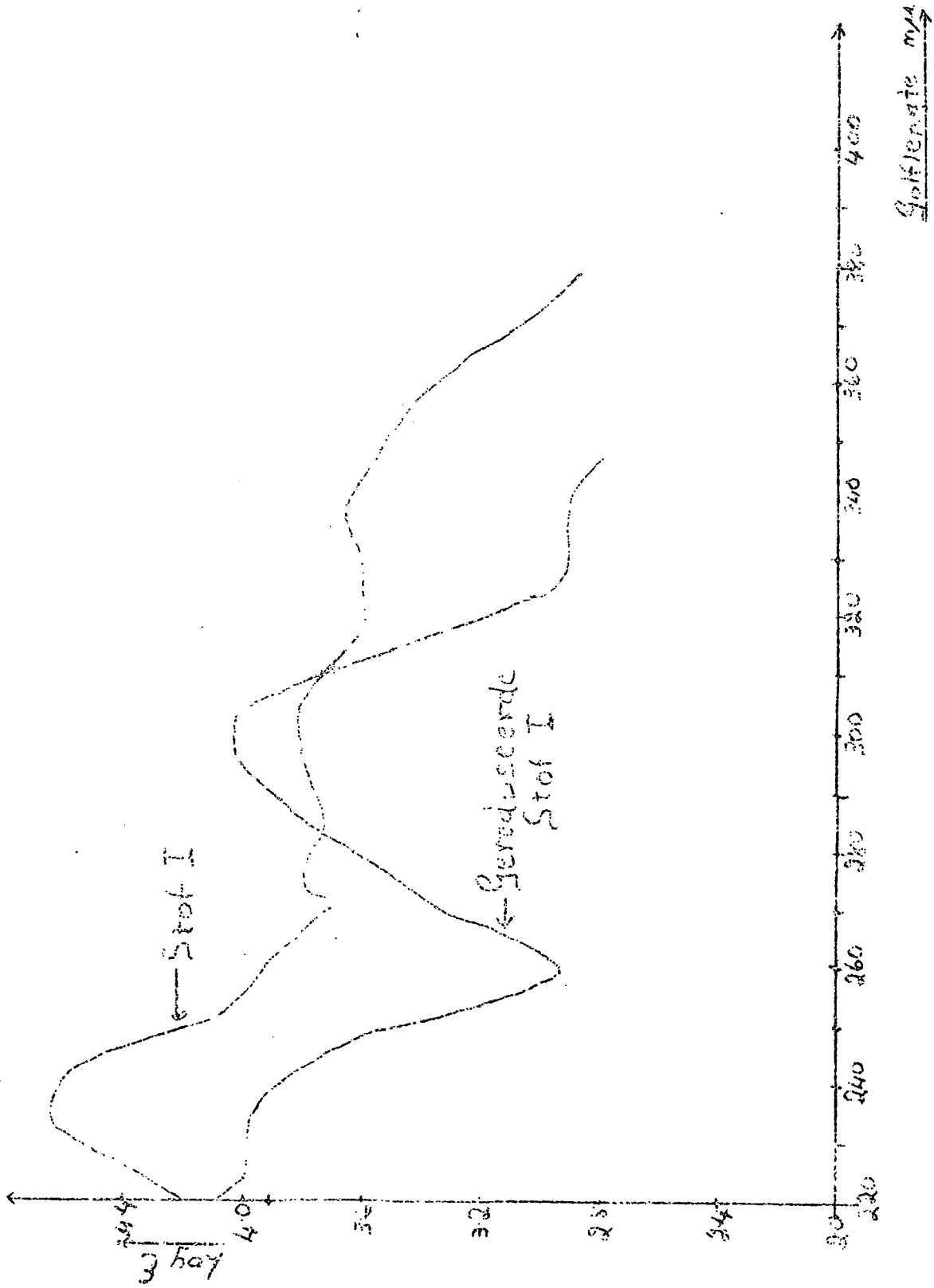
Die eksperimente is uitgevoer met 'n Beckman Model kwarts DU Spektrofotometer met 'n waterstof ontbindingslamp as ligbron.

Die oplosmiddel is 95% etanol, wat spektrografies gesuiwer is deur dit 8 uur met KOH en Al-poeier onder 'n terugvloei kondensator te kook en daarna oor te distilleer. Omdat die temperatuur waarby die eksperimente uitgevoer word, 'n effek op die spektra het, ⁽⁷⁸⁾ is die eksperimente by dieselfde temperatuur (ongeveer 25°C) as in die eksperimente van Arndt en van Vuuren uitgevoer.

Die verdunde oplossings van die verbindings in 95% etanol is opgemaak en in die 1 cm. selle gevoeg. Die absorpsie is gemeet tussen 220 en 420 m μ met die oplos-







middels as blanko.

4.3 BESPREKING VAN SPEKTRA:

Die absorpsie van lig in die nabye ultraviolet gebied (200-400 μ) , of in die sigbare gebied (400-750 μ) , is te wyte aan elektrone van onversadigde bindinge, bv. in benseen, naftaleen , ens. (79). Groepe soos >C=O en soortgelyke kromfoorgroepe absorbeer by die golflengtes langer as 200 μ . Groepe soos >C=C absorbeer alleen in die vakuum gebied, dog, as hulle gekonjugeer is met 'n ander onversadigde groep, kry ons intense absorpsie in die gebied van golflengtes langer as 200 μ .

Al drie die oorspronklike stowwe gee karakteristieke absorpsiebande van hoë intensiteit , wat sterk gekonjugeerde dubbelbinding sisteme aandui. In al drie spektra van die stowwe A, E en I is daar 'n sekondêre band in die 230-250 gebied. Menschik et al. (80) het afgelei dat 'n intense selektiewe absorpsie in die 230-250 μ gebied toe te skryf is aan 'n α,β -onversadigde karbonielsisteem.

In al die spektra word verder 'n tweede primêre band aan-getref , wat 'n algemene eienskap van bensoonidê absorpsie is (78). Indien die dubbelbinding nie gekonjugeer was aan die benseenring nie, sou dit nie die absorpsie spektrum enigsens verander nie. As dit egter wel gekonjugeer is aan die ring, neem die absorpsie 'n heeltemal ander karakter aan, fynstruktuur word verloor, die aantal maksima word verminder en die absorpsie intensiteite word 50-100 keer vergroot tot die ooreenstemmende ongekonjugeerde bande by 200 μ en 254.3 μ , waar $\log \frac{f_{\text{maks}}}{f} = 2.48$ in die laaste band is.

Namate die aantal dubbelbindings in 'n gekonjugeerde stelsel vermeerder, vermeerder die intensiteite

van die absorpsiebande. Die teenoorgestelde in 'n hidrogenasieproses moet dan ook geld, en word geïllustreer in al drie gevalle waar die log molare uitsluitingskoëffisiënt, $\log \epsilon$, van die gereduseerde stowwe minder is as dié van die oorspronklike stowwe vir die sekondêre en tweede primêre bande. Die vorm van die spektra van die gereduseerde stowwe bly in wese dieselfde as dié van die oorspronklike stowwe.

Die spektrum van stof I, wat, soos later getoon, 'n visgif is, gee presies dieselfde absorpsiekurwe as stof C (81), wat ook ooreenstem met die ultraviolet spektra van die visgifstof (V), wat Savage (82) uit die bolle van *Neorautanenia Ficifolia* CA.Sm. geïsoleer het. Die vermoede is dus dat hierdie drie visgiwwe dieselfde kromofore, ouksokrome en gekonjugeerde sisteme bevat.

4.4 AFLEIDING:

Dit is moeilik om enige strukturele afleidings van die ultraviolet spektra van totaal onbekende stowwe te maak. Die volgende afleidings kan egter met 'n mate van sekerheid as korrek aanvaar word:

(a) Al drie die oorspronklike stowwe A, E en I bevat 'n α - β -onversadigde karboniel sisteem.

(b) Al drie die stowwe bevat dubbelbindings wat gekonjugeer is aan 'n benseenring.

HOOFSTUK V.

INFRAROOI SPEKTRA VAN STOWWE A, E EN I EN HULLE
GEREDUSEERDE PRODUKTE.

5.1 INLEIDING:

Arndt (83) het die infrarooi spektra van stowwe A en C bepaal. Hy het gevind dat hierdie stowwe 'n groot aantal bande in die dubbelbinding gebied, 5-7 μ , bevat, asook in die langgolflengte gebied. Sy vermoede was dat hierdie stowwe gekonjugeerde fenielringe bevat.

Die doel van hierdie ondersoek is :

(a) om die spektra van die oorspronklike stowwe, wat in die bol van Neorautanenia Edulis C.A Sm. voorkom, verder te bepaal en te analiseer vir die vasstelling van sekere karakteristieke groepe, en

(b) om die spektra van hierdie stowwe se gereduseerde produkte te bepaal en dit te vergelyk met die spektra van die oorspronklike stowwe, om sodoende te sien watter veranderinge in die hidrogenasie ingetree het.

Die infrarooi spektra van stowwe A, E en I en hulle gereduseerde produkte is volgens die KBr-metode tussen 2 en 14 mikrons bepaal. Al hierdie stowwe bevat 'n groot aantal bande in die dubbelbinding gebied en in die lang golflengte gebied, terwyl bande afwesig is in die kort golflengte gebied. Stowwe A en I en hulle gereduseerde produkte gee 'n sterk band by 5.9 μ , wat baie swak by stof E en sy gereduseerde produk voorkom, en wat toe te skryf is aan 'n karbonielgroep. Al drie stowwe en hulle gereduseerde produkte toon ook karakteristieke absorpsies van gekonjugeerde fenielgroepe.

5.2 EKSPERIMENTEEL:

Die spektra van stowwe A, E en I en hulle gereduseerde produkte is tussen 2 en 14 mikrons bepaal met 'n enkelstraal Beckman Model IR2 met 'n NaCl prisma.

Al die spektra is volgens die KBr-metode bepaal. Die KBr is as volg voorberei:

Chemie: suiwere KBr word gerekristalliseer uit HBr. Die KBr kristalle word vir 24 uur by 100°C gedroog en daarna vir 6 uur by 500°C.

Die KBr pille vir die spektra word as volg voorberei:

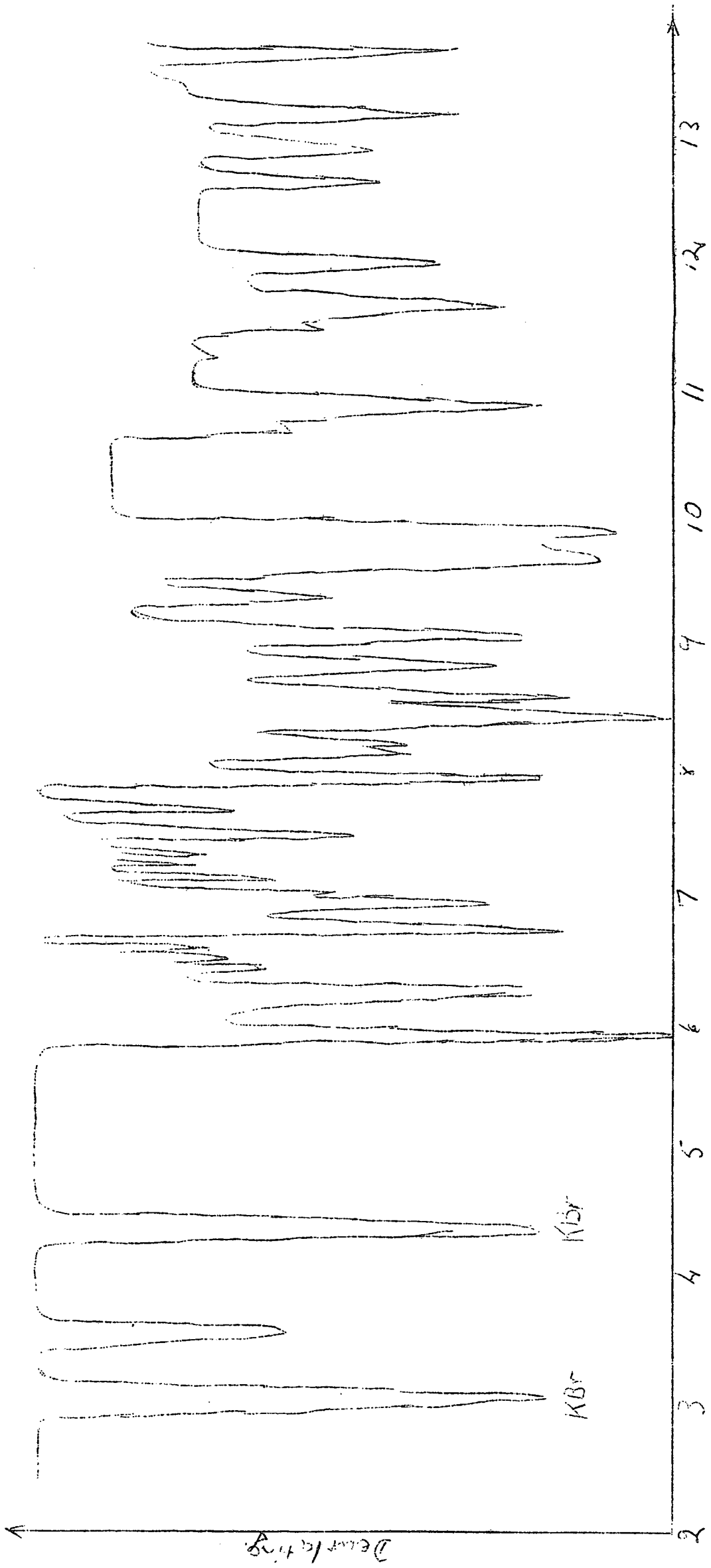
1 gm. van die spektroskopies suiwer KBr word vir 5-10 minute tot 'n fyn poeier gemaal. 3-6 mgm. van die stof wat ondersoek word, word by hierdie poeier gevoeg en die mengsel word weereens vir 5-10 minute tot 'n fyn homogene poeier gemaal. Hierdie mengsel word in die pilhouer gevoeg en druk word baie versigtig en geleidelik toegepas tot dat 'n maksimum druk van 10,000 pond per vierkante duim bereik is, wat vir 2 minute toegepas word. Die spektrum word onmiddellik hierna geneem. Elke pil word getoets, om te verseker dat dit homogeen is, deur die pil deur 90° in die straal te draai en te ondersoek of daar geen verandering in intensiteit van die deurgelate lig is nie.

Die konsentrasie van die stowwe in die ondersoekte gevalle was altyd 0.6%. Die spektrum van KBr alleen is ook bepaal om as agtergrond te dien.

5.3 BESPREKING VAN SPEKTRA:

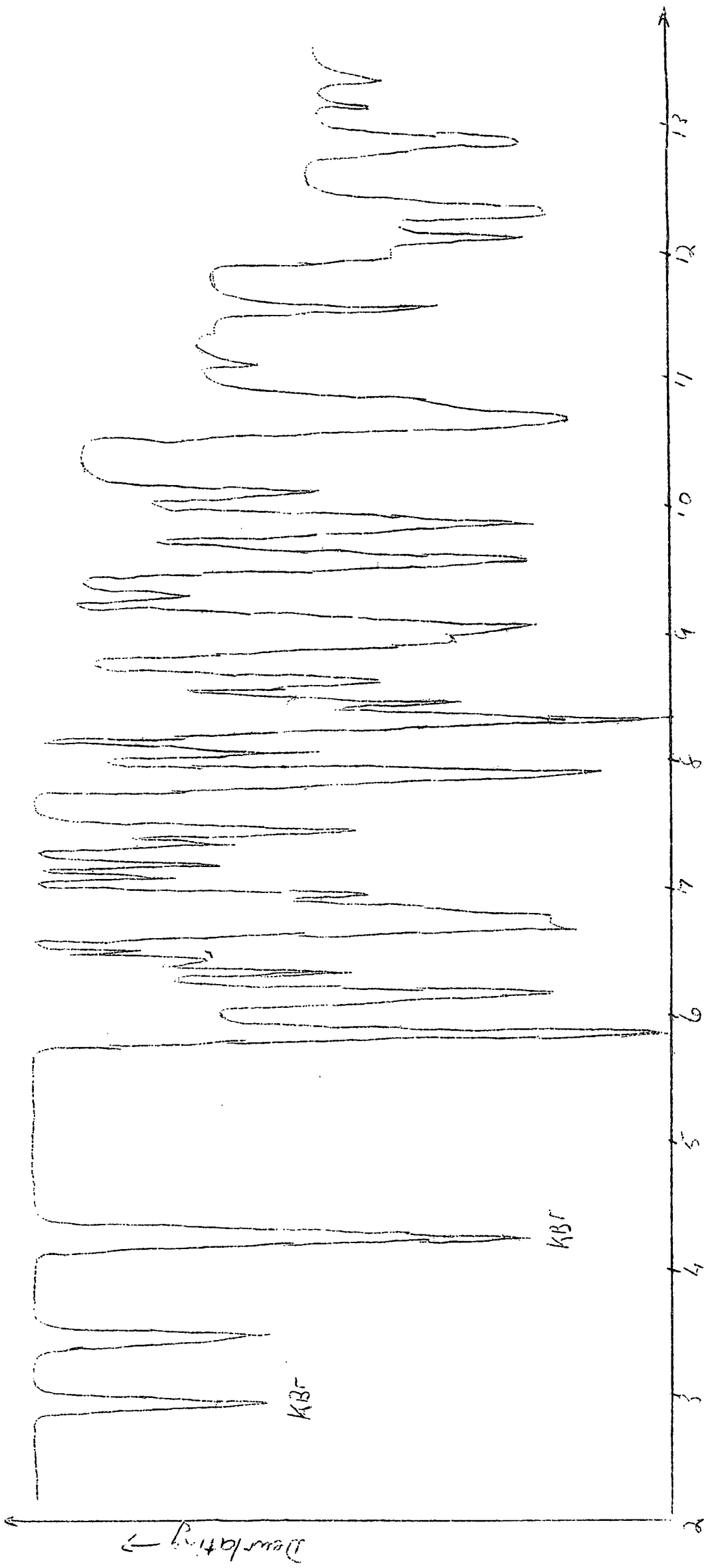
A. STOF A EN SY GEREDUSEERDE PRODUK:

In albei spektra is daar 'n aantal bande in die dubbelbinding-gebied, d.i. 5-7 μ . Albei spektra beskik ook oor 'n groot aantal bande in die lang golflengte-gebied, wat karakteristiek is van die molekule as 'n



Stof A in KBr.

Golfengte μ . \rightarrow



Golfklyngte. $\mu \rightarrow$

gered. Staf A in KBr

geheel (84) , terwyl geen bande voorkom in die kort golflengte-gebied nie.

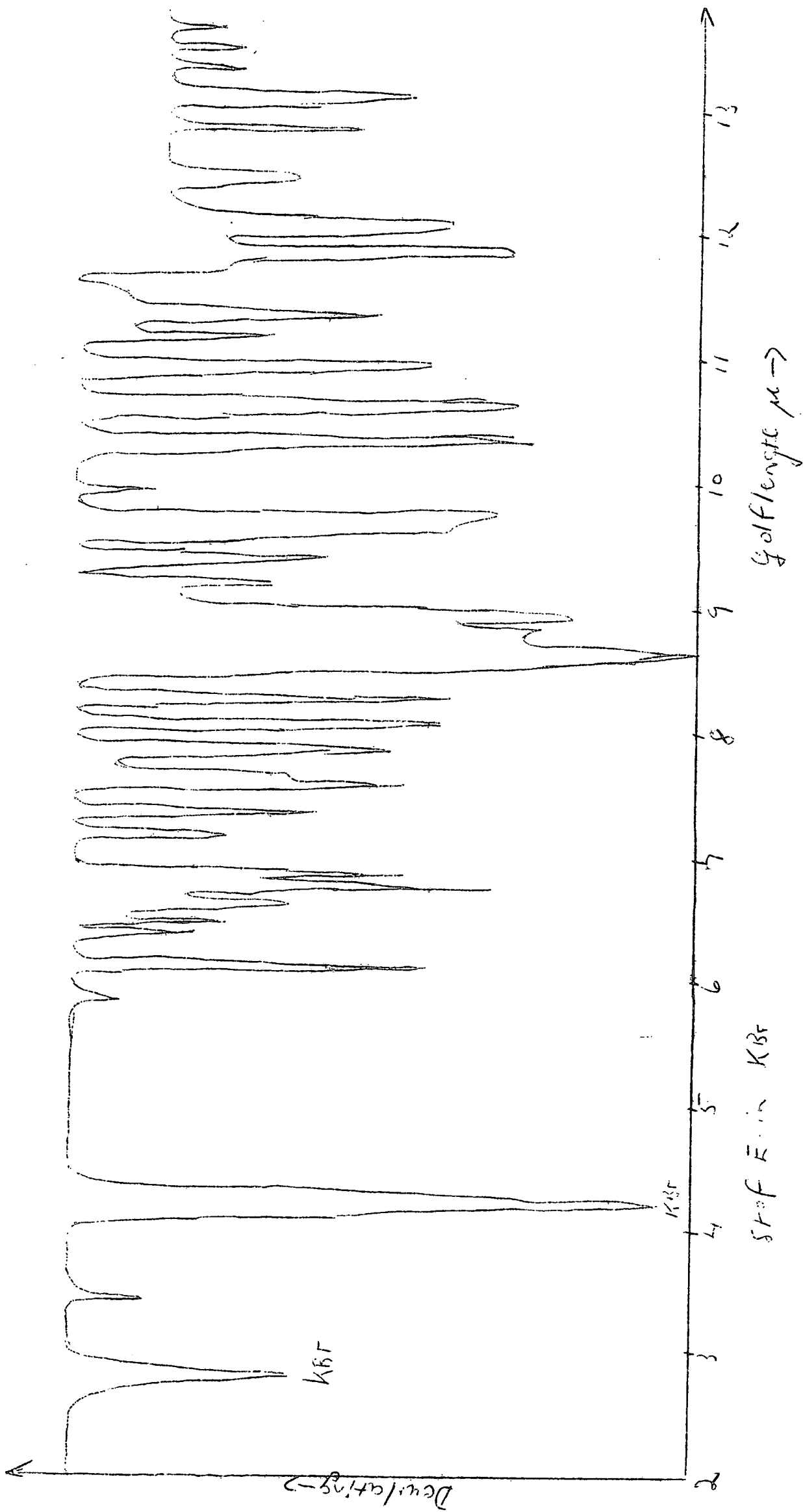
Wat posisie betref is karbonielgroepe die mees stabiele klas (85), en verder is hulle gewoonlik ook die sterkste oor die hele gebied. In die 5.89μ gebied van beide spektra kom 'n baie sterk band voor, wat toegeskryf word aan 'n α - β -onversadigde ketoon. Stof A het wel reduserende eienskappe (86), maar geen positiwe bewys kon vir die bestaan van 'n ketoongroep gevind word nie. Sekere koemarine , wat wel 'n karbonielgroep bevat, se gedrag is soortgelyk(87). Stof A kan dus wel 'n onversadigde karbonielgroep bevat. 'n Studie van die ultraviolet absorpsie spektrum van stof A het 'n sterk bewys ten gunste van 'n gekonjugeerde karbonielgroep gelewer.

Die enigste enkelbiding vibrasie tussen masiewe atome wat met enige sekerheid gebruik kan word , is die C-O-C vibrasie (88), wat by eters voorkom in die $8-9 \mu$ gebied. Albei stowwe gee by 8.4μ 'n baie sterk band, wat toegeskryf kan word aan die C-O-C vibrasie van die metileendioksigrp. vanVuuren (98) het vasgestel dat stof A 'n metileendioksigrp bevat.

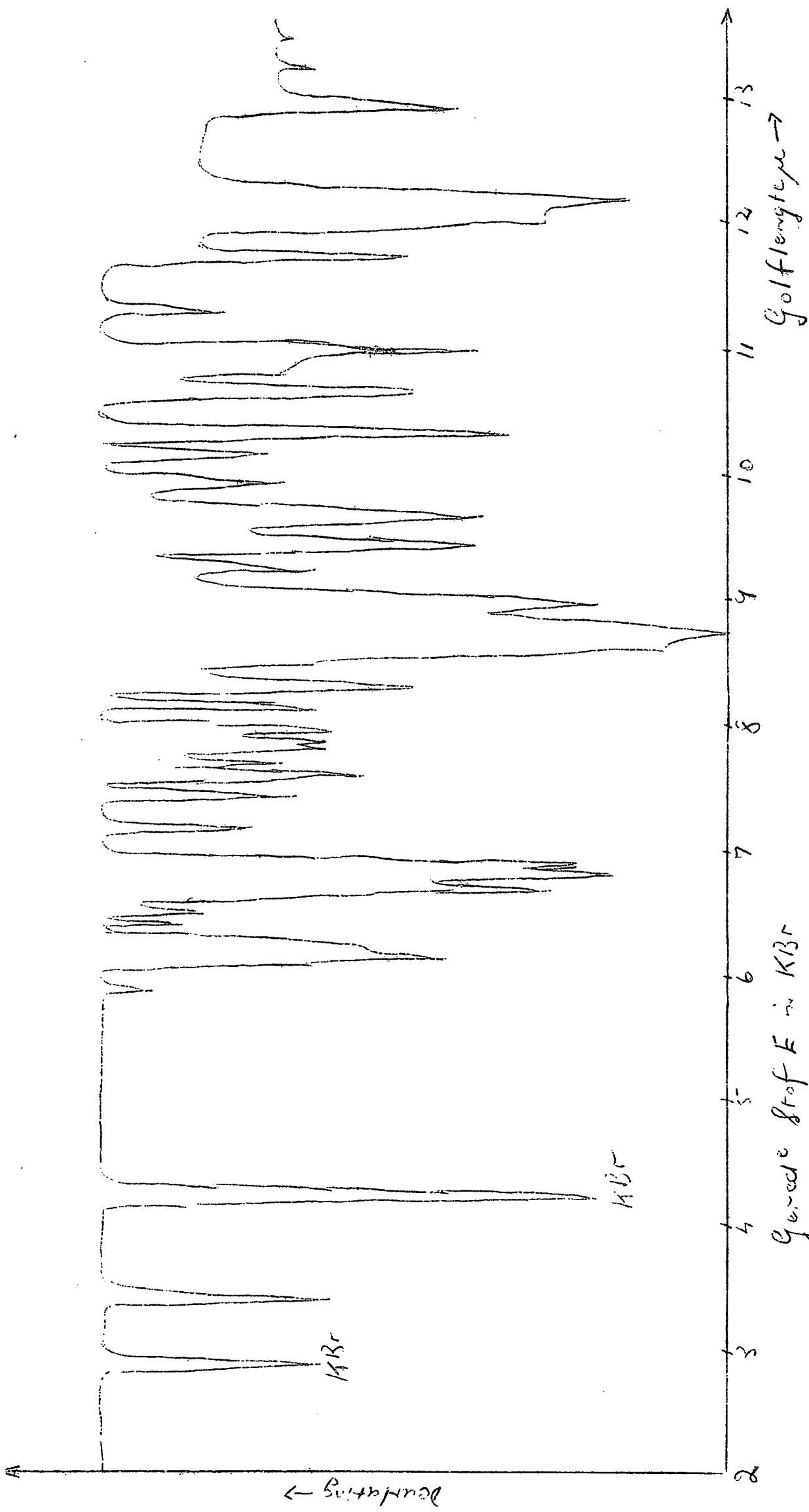
Albei verbindings het absorpsiebande in die gebiede $6.16-6.25 \mu$, $6.33-6.40 \mu$ en $6.67-6.72 \mu$, wat karakteristiek is vir gekonjugeerde fenielringe.

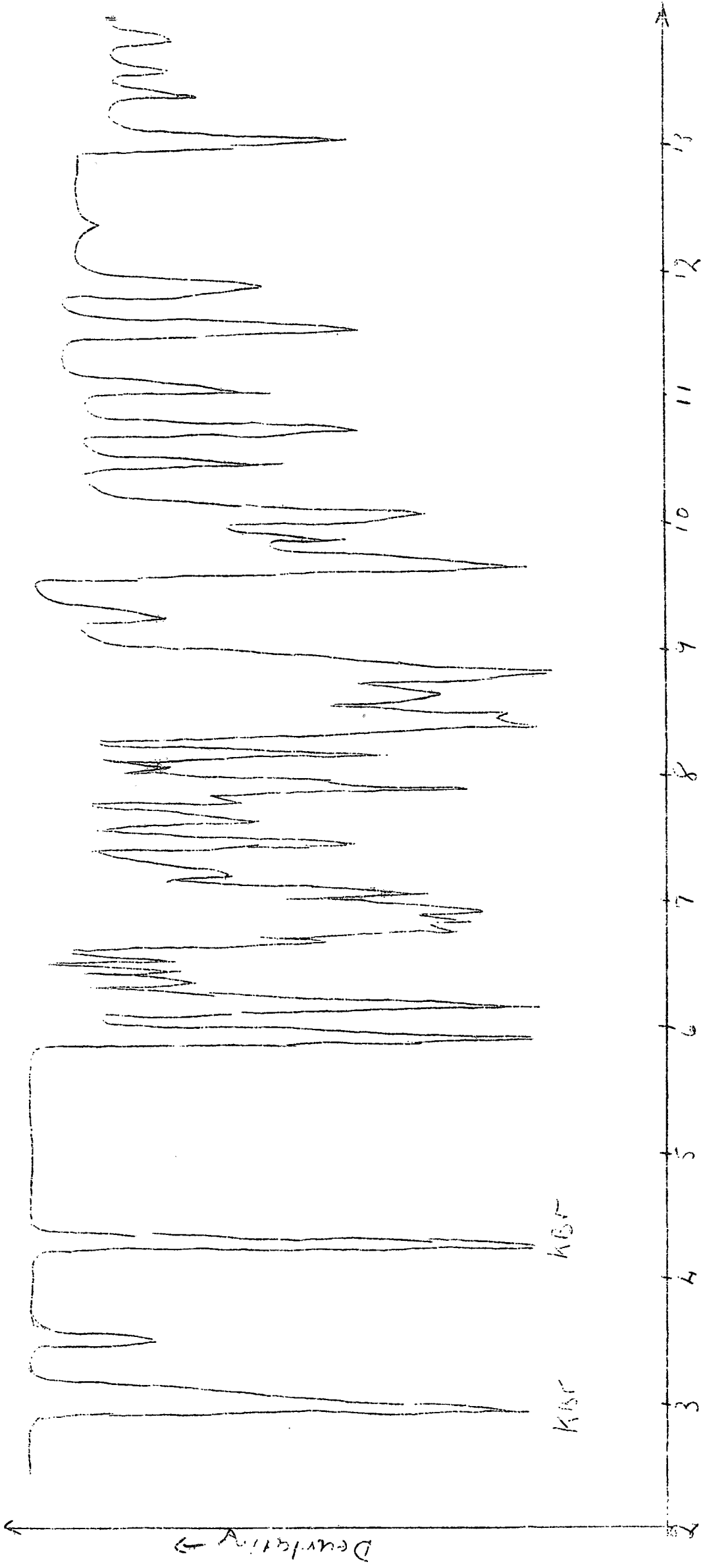
Stof A bevat ook by die volgende golflengtes absorpsiebande wat nêe verskyn in die spektrum van die gereduseerde verbinding nie : 7.67μ ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 8.2μ , 8.82μ , 10.87μ ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 12.625μ en 13.66μ .

Brink (90) het vasgestel dat stof A 'n metoksigroep bevat. Albei spektra toon 'n sterk absorpsie band by 7.9μ , wat toegeskryf kan word aan 'n metoksigroep, $=\text{C}-\text{O}$.



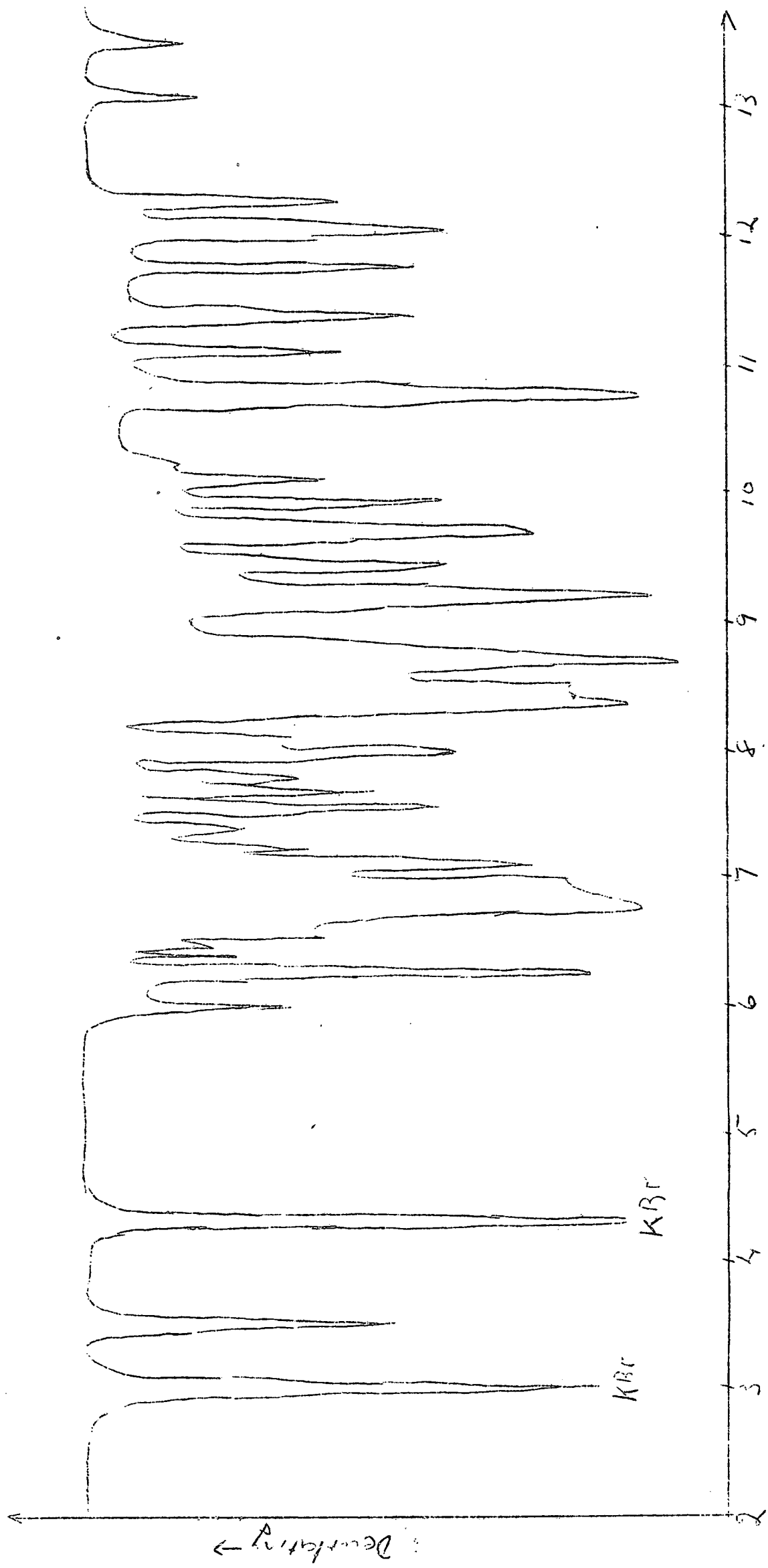
Stoff E. in KBR





Stof I in KBr.

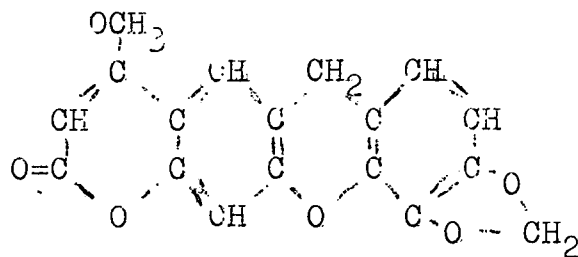
gotflügte $\mu \rightarrow$



Geruchs. Stoff I in KBr.

Golflengte $\mu \rightarrow$

Die informasie wat verkry is uit die ultraviolet en infrarooi absorpsie spektra van stof A en sy gereduseerde produk is 'n verdere bewys ten gunste van die tentatiewe struktuur vir stof A (92), wat van Vuuren voorgestel het :



B. STOF E EN SY GEREDUSEERDE PRODUK:

Netsoos in die vorige twee spektra toon hierdie twee spektra ook sterk bewyse ten gunste van Metileendioksigrøepe (8.65-8.7 μ) en gekonjugeerde fenielgrøepe (6.1-6.12 μ , 6.36-6.42 μ , en 6.69-6.73 μ)

vanVuuren (91) kon nie die teenwoordigheid van 'n karbonielgroep in stof E vasstel nie. Ultraviolet absorpsie het getoon dat stof E wel 'n gekonjugeerde karbonielgroep bevat. Die infrarooi absorpsie spektra van stof E en sy gereduseerde produk toon baie swak absorpsie by 5.83-5.88 μ ,=

C. STOF I EN SY GEREDUSEERDE PRODUK:

Geen chemiese analise vir enige grøepe in stof I is gedoen nie. 'n Oksidasie met 50% HNO₃ het gelei tot oksaalsuur en stifniensuur, en aangesien beide stowwe A en E (93) dieselfde oksidasieprodukte gee, kan afgelei word dat hierdie drie stowwe se strukture baie ooreenstem.

Die spektrum van stof I toon 'n sterk absorpsieband by 6.90 μ , wat dui op 'n gekonjugeerde karbonielgroep. Albei spektra vertoon ook karakteristieke absorpsies vir gekonjugeerde fenielgrøepe by 6.19-6.23 μ , 6.36-6.4 μ , en 6.75-6.76 μ . 'n Sterk band in die gebied 8.35-8.39 μ dui aan op metileendioksigrøepe.

HOOFSTUK VI.

TOKSISITEIT VAN STOWWE A, E EN I EN HULLE
GEREDUSEERDE PRODUKTE TOT VISSE.

6.1 INLEIDING:

vanDuuren (94) het die visbedwelmende eienskappe van die stowwe A, B, C, D, E en F bepaal om (a) die bedwelmende eienskappe van hierdie verbindings te vergelyk met rotenoon en sy afgeleides en ander verbindings waarvan die visbedwelmende eienskappe bekend is, en (b) data te verkry waardeur moontlike verwantskappe tussen toksisiteit en chemiese struktuur verkry kan word. Hy het vasgestel dat stowwe C en F sterk bedwelmend teenoor visse is, terwyl stowwe A, B, D en E die visse slegs aanvanklik irriteer. Vanweë die onoplosbaarheid van hierdie stowwe in water, het dit eksperimenteel geblyk dat dit die beste metode is om die stowwe eers op te los in 'n klein hoeveelheid aseton en dit dan te voeg by gedistilleerde water wat 'n beskermende kolloïd bevat.

Die doel van hierdie toksisiteits eksperimente is om (a) vas te stel of stof I 'n visgif is, en (b) te sien hoe die hidrogenasies die toksisiteits eienskappe van die stowwe beïnvloed het.

Netsoos in van Duuren se eksperimente is ook van goudvissies, *Carrasius Auratus*, gebruik gemaak. Gersdorff (95) het vasgestel dat die maksimum hoeveelheid aseton, wat die vissies nie sal affekteer nie, 1 deel aseton per 1000 dele water is. As beskermende kolloïd is 1% gelatine gebruik. Dit is gevind dat vissies in die toetsoplossing, van 1% gelatine met 1/1000 dele aseton in gedistilleerde water, vir 4 uur springlewendig bly. Gedistilleerde water wat vir 6 uur

met lug versadig is , word gebruik.

6.2 EKSPERIMENTEEL:

Om die toksisiteit van die drie stowwe en hulle gereduseerde produkte te toets is oplossings gemaak van 20 mgm. in 0.5 ml. aseton, wat dan gevoeg is by 500 ml. 1% gelatine oplossings. Een vissie word in elke oplossing geplaas.

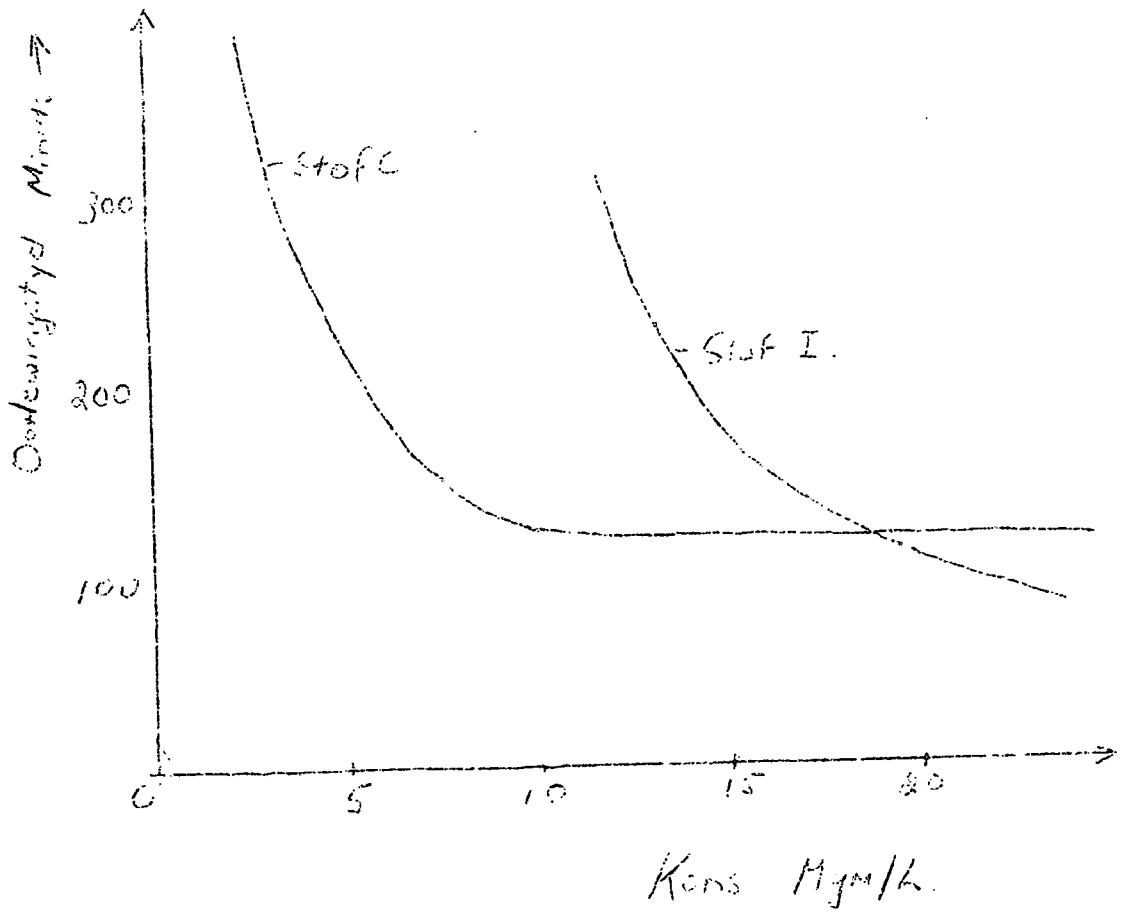
Dit is gevind dat stof E en sy derivaat ongeveer ewe irriterend op die vissies inwerk.

In die geval van stof I , wat wel 'n visgif blyk te wees , en stof A , wat slegs irriterend op die vissies inwerk , is gevind dat die gehidrogineerde produkte geensins 'n effek op die vissies het nie.

van Vuuren het in sy eksperimente gebruik gemaak van goudvissies met gewig 2.5-3 gm. In hierdie eksperimente is vissies met gewig 1.2-1.6 gm. gebruik . Toksisiteitsbepalings van stof I is slegs by 3 verskillende konsentrasies gedoen, maar as hierdie resultate vergelyk word met die toksisiteits kurwe van stof C , deur van Duuren bepaal, is dit duidelik dat stof I 'n swakker visgif as stof C is :

<u>Kons. in mgm./L.</u>	<u>Oorlewings tyd.</u>	
	<u>Stof C</u>	<u>Stof I</u>
20	117 min.	90 min.
15	121 min.	175 min.
10	124 min	∞

TOKSISITEITSKURWES VIR STOWWE C EN I.



HOOFSTUK VII.

OKSIDASIE VAN STOF I MET HNO_3 .

Van vuuren(93) het vasgestel dat oksidasie van stowwe A en E met 50% HNO_3 oksaalsuur en stifniensuur gee. 'n Oksidasie van stof I met 50% salpetersuur het ook gelei tot oksaalsuur en stifniensuur, wat daarop dui dat stowwe A, E en I struktureel baie ooreenstem. 0.2 gm. stof I word behandel met 50% koue HNO_3 . Aanvanklik word 'n rooi teeragtige massa gevorm, wat met verhoging van temperatuur oplos in die suur om 'n geel oplossing te gee, waaruit by afkoeling twee tipes kristalle uitkristalliseer, nl. klein geel-bruin kristalle wat identies is met stifniensuur, en groot plat helder kleurlose kristalle wat identies is aan oksaalsuur.

49556



BIBLIOGRAFIE.

1. B.L van Duuren, South African Fish Poisonous Plants I, Preliminary Chemical Investigations of the Tuber of *Neorautanenia Edulis* C.A. Sm., M.Sc. tesis.
2. A. Brink, South African Fish Poisonous Plants II, Investigation of Resins and Crystalline Materials from *Neorautanenia Edulis* C.A. Sm., M.Sc. tesis.
3. E. J. J. van Vuuren, South African Fish Poisonous Plants V, Structural Studies on Substances Isolated from *Neorautanenia Edulis*, C.A. Sm., M.Sc. tesis.
4. van Duuren en Groenewoud, J. S Afr. Chem Inst., 1950, 3, no. 2, 29.
5. Enc. of Chem. Tech. , 3, 245.
6. Ibid. , 7 , 692.
7. Gilman, An Advanced Treatise of Org. Chem., 1, 779.
8. C. Weygand, Organic Preparations, p.4.
9. V.N. Ipatieff, Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures, MacMillan, N.Y., 1937.
10. A.V. Grosse, Ind. Eng. Chem., 35, 762 (1943).
11. Glasstone, Laidler en Eyring, Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, N.Y. , 1941.
12. Hougen en Watson, Kinetics and Catalysis (Part III of Chemical Process Principles), Wiley, N.Y., 1947.
13. A.A Balandin, Z. Physik. Chem., B 19, 457(1932).
14. E. Cremer, Ibid. , A 144, 231(1929).
15. J. Eckell, Z. Electrochem., 39, 807, 805(1933).
16. H.H. Storch, J. A. C. S., 57, 1395(1935).
17. F.H. Constable, Proc. Roy. Soc. (London), A 108, 355(1925)
18. H. Dohse, Z. Physik. Chem., B6, 343 (1930).
19. H. Dohse en Kalberer, Ibid., B5, 131(1929).
20. A.A. Balandin, Ibid. , B19, 451 (1932).
21. I. Langmuir, J.A.C.S., 40, 136(1918).

22. R.H. Griffiths, The Mechanism of Contact Catalysis, Oxford Univ. Press, London, 1946.
23. Chem. Abstr., 34, 1237 (1940).
24. E. Marxted en H. Evans, J.C.S., 1939, 1750-4.
25. H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. (London), A108, 105 (1925); J. Phys. Chem., 30, 145 (1926).
26. O. Beeck, Revs. Modern Physics, 17, 61 (1945).
27. Beeck, Smith en Wheeler, Proc. Roy. Soc. (London) A177, 62 (1940).
28. H.S. Taylor en S.C Liang, J.A.C.S., 69, 1306 (1947).
29. N.D. Zelinsky, Ber., 60, 1723 (1927).
30. Balandin, Z. Physik Chem., B2, 289 (1929).
31. P.H. emmett en N. Skau, J.A.C.S., 65 1029 (1943).
32. G.B. Kistiakowsky et el., Ibid., 58, 137, 146 (1936)
33. G.H Twigg en E.K. Rideal, Trans. Farad. Soc., 36, 533 (1940).
34. V.I. Komarewsky en J.R. Coley, J.A.C.S., 70, 4163 (1948).
35. E. Herington, en E . K. rideal, Proc. Roy. Soc (London), A184, 434, (1944).
36. Komarewsky en C.H. Riesz, Catalytic Reactions , in Weisberger, Technique of Organic Chemistry, Interscience, N.Y.? 1948, vol 11.
37. Adkins, Ind. and Eng. Chem., 32, 1189(1940).
38. R. Griffith, The Mechanism of Contact Catalysis, Oxford Univ. Press (London), 1946.
39. W.W. Russel en H.S. Taylor, J. Phys. Chem., 29 1325 (1925).
40. G.I. Hoover en E.K. Rideal, J.A.C.S.? 49, 104 (1927)
41. Rosemund en Zetzche, Ber., 54, 425 (1921).
42. Craxford, Trans. Faraday soc., 35, 946 (1939).
43. Adkins en Reeve, J.A.C.S., 60, 1328 (1938).
44. Farkas en Farkas, Ibid., 61, 3396 (1939).

45. Schwab en Rudolph, *Naturwissenschaften*, 20, 363 (1932)
46. Adkins Zartman en Cramer, *J.A.C.S.*, 53, 1425 (1931).
47. Musser en Adkins, *Ibid.*, 60, 664 (1938).
48. Alfred Wilds, Ongepubliceerde werk bij die Universiteit van Wisconsin.
49. *Chem Abstr.*, 31, 1688 (1937).
50. Bogdanov en Bashkirova, *Bull. Acad. sci. U.R.S.S., Classe sci math. nat., Sér chim.* 1936, 91-107 en 109-120.
51. *Chem Abstr.*, 33, 2401 (1939).
52. A. Kailan en O. Albert, *Monatsh.*, 72, 169-178 (1938).
53. Zartman en Adkins, *J.A.C.S.*, 54, 1668 (1932).
54. Durland en Adkins, *Ibid.*, 60, 1501 (1938).
55. Wojcik en Adkins, *J.A.C.S.*, 56, 2424 (1934).
56. Cope en Hancock, *Ibid.*, 60, 2644 (1938); 61, 776 (1939).
57. Paal en Schiedewitz, *Ber.*, 60, 1221 (1927), 63, 766 (1930).
58. Ott, Schröter en Behr, *Ber.*, 61, 2124 (1928).
59. Farmer en Galley, *J. Chem Soc.* 687 (1933); *Ann. Rep. Chem. Soc., (Londen)*, 30, 143 (1933).
60. Willstätter en Waldschmidt-Leitz, *Ber.*, 54, 113 (1912).
61. Willstätter en Hatt, *Ibid.*, 45, 1471 (1912).
62. Skita en Meyer, *Ibid.*, 45, 3589 (1912).
63. Skita en Schneck, *Ibid.*, 55, 144 (1922).
64. Kuhn en Winterstern, *Helv. Chim. Acta*, 11, 123 (1928)
65. Adkins, *Reactions of Hydrogen, etc.*, pp. 56-62, Universiteit van Wisconsin Pers, Madison. (1937).
66. Adkins en Reid, *J.A.C.S.*, 63, 741 (1941).
67. Durland en Adkins, *Ibid.*, 59, 135 (1937); 60, 1501 (1938).
69. Diwojky en Adkins, *Ibid.*, 53, 1868 (1931).
70. B.L. van Duuren, *South African Fish Poisonous Plants I*,

- Preliminary Chemical Investigation of the Tuber of *Neorautanenia Edulis* C.A. Sm., M. Sc. tesis.
71. A. Vogel, Practical Organic Chem., p. 457.
 72. Gilman en Blatt, Organic Synthesis, 1, 463.
 73. A. Vogel, Prac. Org. Chem., 996.
 74. R. Adams en J. Marshall, J.A.C.S., 50, 1970 (1928).
 75. A. Vogel, Prac. Org. Chem, 807.
 76. R. Arndt, Soyth African Fish poisonous Plants IV, Preliminary Chemical Investigation of the Aerial Portions of *Neorautanenia Edulis* C.a. Sm. , 65.
 77. E.J.J. van Vuuren, South African Fish Poisonous Plants V, Structural Studies on Substances Isolated from *Neorautanenia Edulis* C.a. Sm..
 78. Doub en Vanderbelt, J.A.C.S., 69, 2714 (1947).
 79. Friedel en Orchin, Ultraviolet spektra of aromatic Compounds, 14.
 80. Woodward, J.A.C.S., 63, 1123 (1941).
 81. R. Arndt, Soth African Fish etc., 69.
 82. N. Savage, South African Fish Poisonous Plants III, Preliminary Investigation of the Tuber of *Neorautanenia Ficifolia* C.A. Sm..
 83. R. Arndt, South African Fish Poisonous Plants IV, etc.
 84. Randall, Fowler, Fuson en Dangel, Infrared Determination of Organic Structures, p.6.
 85. Ibid., p.4.
 86. E.J.J. van Vuuren, Soth African Fish Poisonous Plants V, etc., p.8.
 87. Beilstein,17, 330.
 88. Randall, Fowler , Fuson en Dangel, Infrared Determination of Organic Structures, p. 7.
 89. E.J.J. van Vuuren, South African Fish Poisonous Plants V, etc., p. 10.
 90. A. Brink, South African Fish Poisonous Plants II, etc., p. 28.

91. E.J.J. van Vuuren, South African Fish Poisonous Plants, etc., p. 34.
92. Ibid., 44.
- 93., Ibid., 25, 36.
94. B.L. van Duuren, South African Fish Poisonous Plants 1, etc., p. 45.
95. W.A. Gersdorff, J.A.C.S., 52, 3440-3445 (1930).

