

51902



ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM: PARS CHEMICA ET PHYSICA

CURANT: V. BRUCKNER, P. FRÖHLICH, A. KISS, K. SZÉLL
ET Z. SZABÓ

ACTA CHEMICA ET PHYSICA

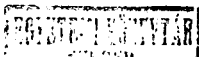
TOMUS II.
FASC. 2.



S Z E G E D , 1 9 4 8 .

EDIDIT

UNIVERSITAS SZEGEDIENSIS



A SZEGEDI
TUDOMÁNYEGYETEM KÖZLEMÉNYEI

A TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY KÉMIAI ÉS FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTIK: BRUCKNER GYÖZÖ, FRÖHLICH PÁL, KISS ÁRPÁD, SZÉLL KÁLMÁN ÉS SZABÓ ZOLTÁN

ACTA
CHEMICA ET PHYSICA

II. KÖTET
2. FÜZET



S Z E G E D , 1 9 4 8 .

KIADJA:

A SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Felelős szerkesztő: Dr. Kiss Árpád

On the rotation — vibration entropy of diatomic gases

By K. SZÉLL

The rotation — vibration entropy results from the rotations of molecules and the vibrations of the atoms. The author has already published some papers on the rotation — vibration entropy of diatomic gases. In the present paper calculations will be made under more general conditions. The assumptions are the following: 1. The nuclei do not generally vibrate along the line joining them. The nuclei perform small harmonic vibrations. The „harmonic“ attribute signifies that nuclei of all molecules vibrate with the same frequency. The influence of the centrifugal force and the force of Coriolis are neglected. 3. The cohesive force of the molecules is very little. 4. The changes of the arrangement of electrons of the molecules and their effects may be neglected. I suppose that the resultant momentum of the in molecules rotating electrons may be neglected in proportion to the momentum of the rotating nuclei. In this case the molecule rotates about an equatorial axis which is perpendicular to the line joining the two nuclei.

1. The entropy is defined by the Planck equation

$$S = k \ln P, \quad (1)$$

where P is the number of all the stationary states which the system can assume.

Let us consider a diatomic gas having the energy E . To calculate the number of all stationary states, let us take, starting from some stationary state, the products of the volumes of the molecule cells belonging to this stationary state and add these products with respect to all the possible stationary states and divide, for each molecule by h^f , the whole sum by h^{fN} where f denotes the number of degrees of freedom of a molecule.

The number of all possible stationary states is defined by

$$P = \frac{1}{h^{fN} N!} \iiint \dots dx_1 dy_1 dz_1 \dots d\vartheta_1 d\varphi_1 \dots \dots dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \dots dp_{\vartheta_1} dp_{\varphi_1} \dots \quad (2)$$

where the indices 1,2... refer to the first, second... molecule; the integration has to be extended over those values of the coordinates which correspond to the given macroscopic state. One must divide by $N!$, for with any state fixed by a system of coordinates, there are $N!$ different state points to be considered.

The rotational and vibrational energy of the gas molecules, as well as the rotational and vibrational coordinates change in first approximation independently of the translation energy and the translations coordinates. To determine the rotation vibration entropy in (1), the part

referring to the rotational and vibrational coordinates must be computed.

2. Let the origin of the coordinates be the center of gravity of the molecule under consideration. Let the polar coordinates of the two nuclei of the molecule be: $r_1 \vartheta_1 \varphi_1$, $r_2 \vartheta_2 \varphi_2$, respectively. r_1 and r_2 are vectors in the direction of increasing r ; m_1 , m_2 are the masses of the nuclei,

$$\vartheta_1 = \pi - \vartheta_2 = \vartheta, \quad \varphi_1 = \varphi_2 + \pi = \varphi.$$

The energy of the molecule is

$$E = \frac{m_1}{2} (\dot{r}_1^2 + r_1^2 \dot{\vartheta}_1^2 + r_1^2 \sin^2 \vartheta_1 \dot{\varphi}_1^2) + \frac{m_2}{2} (\dot{r}_2^2 + r_2^2 \dot{\vartheta}_2^2 + r_2^2 \sin^2 \vartheta_2 \dot{\varphi}_2^2) + E_n, \quad (3)$$

where E is the potential energy of the molecule. It follows from the definition of the center of gravity, that

$$m_1 r_1 = -m_2 r_2. \quad (4)$$

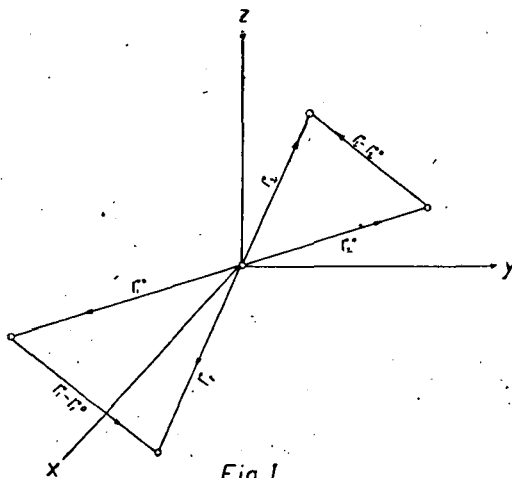


Fig. 1.

According to the laws of mechanics, the interior forces of the molecule have no influence on the center of gravity. Therefore the vibration of the nuclei of the molecule has no effect to the place of the center of gravity. According to (4), the greater the distance of the nucleus m_2 from the center of gravity r_2 is, the greater will be r_1 . The two nuclei and the center of gravity are always in a straight line and the two nuclei move in the same plane. The linear harmonic vibrations of the two nuclei are parallel with each other (Fig. 1).

Let $r = r_1 - r_2$. Equation (4) becomes $m_1 r_1 (m_1 + m_2) = m_1 m_2 r$

$$m_1 r_1 = \mu r, \quad (5)$$

in like manner

$$m_2 r_2 = -\mu r, \quad (6)$$

where $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ is the reduced mass of the two nuclei. The rest-

oring force of the nuclei is proportional to their distance from their origin, i. e.

$$p_1 = -c_1 (r_1 - r_1^0) \quad (7)$$

$$p_2 = -c_2 (r_2 - r_2^0), \quad (8)$$

where r_1^0 and r_2^0 denote the vector distances of the places of equilibrium of the nuclei from the center of gravity (Fig. 1), c_1 and c_2 are constants.

The period of oscillation of the nuclei is

$$t = 2\pi \sqrt{\frac{m_1}{c_1}} = 2\pi \sqrt{\frac{m_2}{c_2}}.$$

Introducing the frequency of oscillation, we get

$$c_1 = m_1 (2\pi\nu)^2, \quad c_2 = m_2 (2\pi\nu)^2. \quad (9)$$

The potential energy of the two nuclei is, from equations (7), (8) and (9),

$$E_{h_1} = \frac{m_1 (2\pi\nu)^2 (r_1 - r_1^0)^2}{2}, \quad E_{h_2} = \frac{m_2 (2\pi\nu)^2 (r_2 - r_2^0)^2}{2}. \quad (10)$$

From the equations (5), (6) and (10), the potential energy of the molecule is

$$E_h = \frac{\mu}{2} (2\pi\nu)^2 (r - r_0)^2, \quad (11)$$

where $r_0 = r_1^0 - r_2^0$ is the vector distance of the places of equilibrium of the nuclei.

Consequently we have for the energy (3) of the molecule by the equations (5), (6) and (11)

$$E = \frac{\mu}{2} \left\{ \dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2 + (2\pi\nu)^2 (r - r_0)^2 \right\} \quad (12)$$

Substitute $r - r_0 = l$, since r_0 is constant, the energy is

$$E = \frac{\mu}{2} \left\{ \dot{l}^2 + (r_0 + l)^2 \dot{\vartheta}^2 + (r_0 + l)^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2 + (2\pi\nu)^2 l^2 \right\}. \quad (13)$$

3. On the basis of (13) the rotation and the harmonic vibration of any molecule may be considered together as a quasi harmonic oscillator of mass μ , the equilibrium place of which is at a constant distance from the origin of the system of coordinates. The mass μ in the distance r_0 vibrates around the equilibrium place parallel to the vibrations of the nuclei; furthermore the mass μ and the distance r_0 are rotating. To calculate the rotation — vibration entropy of the diatomic gas, we have to compute the entropy of such a system which consists of N molecules of the mass μ rotating and vibrating in the given manner.

4. On account of vibrations of nuclei the moments of inertia of the molecules referring to the equatorial axes are different. Let the moment of inertia of the molecule be I , when the mass μ and therefore also the nuclei, are in the equilibrium position. Let the intervals of the different moments of inertia be

$$I \longrightarrow I + \Delta I = I_1, \quad I_1 \longrightarrow I_1 + \Delta I_1 = I_2, \dots \dots \dots$$

$$I \longrightarrow I - \Delta I = I_{m+1}, \quad I_{m+1} \longrightarrow I_{m+1} - \Delta I_{m+1} = I_{m+2}, \dots \dots \dots$$

The partitions of the molecules among the different moments of inertia can be different in consequence of vibrations of nuclei. In the case of the most probable partition of the molecules, let the number of the molecules be N', N_1', \dots , having moments I and $I + \Delta I = I_1, I_1$ and $I_1 + \Delta I_1 = I_2 \dots$ etc. In the case of the most probable partition it can be supposed that there are so many molecules with a moment of inertia between $I \rightarrow I + \Delta I = I_1, I_1 \rightarrow I_1 + \Delta I_1 = I_2 \dots$ as there are molecules with a moment of inertia between $I \rightarrow I - \Delta I = I_{m+1},$

$$I_{m+1} \rightarrow I_{m+1} - \Delta I_{m+1} = I_{m+2} \dots$$

It follows from the equation (13), introducing impulse coordinates and substituting $\bar{p}_\varphi = \frac{p_\varphi}{\sin \vartheta}$, that, in the case of the most probable partition of the molecules, the energy of the gas is

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2I} \sum_{n=1}^{N'} (p_{\vartheta_n}^2 + \bar{p}_{\varphi_n}^2) + \frac{1}{2I_1} \sum_{n=1}^{N'_1} (p_{\vartheta_n}^2 + \bar{p}_{\varphi_n}^2) + \dots \\ &+ \frac{1}{2I} \sum_{n=1}^{N'} (p_{\vartheta_n}^2 + \bar{p}_{\varphi_n}^2) + \frac{1}{2I_{m+1}} \sum_{n=1}^{N'_{m+1}} (p_{\vartheta_n}^2 + \bar{p}_{\varphi_n}^2) + \dots \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \left(\frac{p_{l_n}^2}{\mu} + \mu (2\pi\nu)^2 l_n^2 \right) = E_r + E_v. \end{aligned} \quad (14)$$

5. In our case the number of all the possible stationary states is, from (2),

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{h^{3N}} \iiint \dots dl_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \dots dp_{l_1} dp_{\vartheta_1} dp_{\varphi_1} \dots \\ &= \left(\frac{4\pi}{h^3} \right)^N \iiint \dots dl_1 \dots dp_{l_1} dp_{\vartheta_1} dp_{\varphi_1} \dots, \end{aligned} \quad (15)$$

where the indices 1 2... refer to the first, second... molecule. The integration has to be extended over those values of coordinates that correspond to the given state between E and $E + \Delta E$. The division by $N!$ is already effected by the translation coordinates. Thus

$$\iiint \dots dl_1 \dots dp_{l_1} dp_{\vartheta_1} \dots = \frac{\Delta V_r}{\Delta E_r} \frac{\Delta V_v}{\Delta E_v} \Delta E_r \Delta E_v,$$

where V_r and V_v denote in the phase space the volume surrounded by the surface of energy E_r and E_v , respectively. Considering the volume of the sphere of f dimensions² and equation (14), we get

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V_r}{\Delta E_r} \Delta E_r &= \frac{(2\pi)^N I^{2N'} (I_1 I_{m+1})^{N'_1} (I_2 I_{m+2})^{N'_2} \dots E_r^{N-1} \Delta E_r}{(N-1)!} \\ \frac{\Delta V_v}{\Delta E_v} \Delta E_v &= \frac{E_v^{N-1}}{(N-1)! \nu} \Delta E_v. \end{aligned}$$

We have at high temperatures $E_r = E_v = kNT$; in the last equation $\Delta E_r, \Delta E_v$ may be neglected in comparison with E_r^N, E_v^N . Consequently, it follows from the given equations

$$S = kN \ln \frac{8 \pi^2 e^2 I_0 (kT)^2}{h^3 \nu}$$

$$\text{where } I_0^N = I_1^{2N'} (I_1 I_{m+1})^{N_1'} (I_2 I_{m+2})^{N_2'} \dots \dots \dots \quad (16)$$

is the equation of the average momentum of inertia.

References.

1. K. Széll, *Matem. és Természettud. Értesítő*, 44, 99 (1927) and 45, 210 (1928), *Phys. Zeitschrift*, 28, 546 (1927).
2. The volume of an f dimensional sphere of radius f is

$$V = \frac{\sqrt{\pi} f^f}{\Gamma\left(\frac{f}{2} + 1\right)}$$

Cf. T. H. Schönte, *Mehrdimensionale Geometrie*, Sammlung Schubert 1905. II. 289.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged.
 Direktor: Prof. Dr. Á. Kiss.

Über den Einfluss der Ionisation auf die Extinktionskurven von Benzolderivaten.

Von Á. Kiss und E. Csetneky.

1. Einleitung.

Es wurde wiederholt gezeigt, dass die Extinktionskurven von organischen Verbindungen in ionisierten und nicht ionisierten Zustand oft grosse Unterschiede aufweisen (1). Da die Erklärung der Versuchsdaten nach einer umfassenden Theorie bisher nicht gelungen ist, so wurde die systematische Untersuchung dieser Frage in Begriff genommen.

2. Zur Elektronenverteilung der Benzolderivate.

Die Elektronenverteilung des Benzolmoleküls im Grundzustand geben die zwei Kekulé'schen Formeln (1a) an. Die Dewarsche Grenzformeln (1b) spielen eher in dem Anregungszustand eine Rolle.

Die symmetrische Ladungsverteilung der lockerer gebundenen π -Elektronen beeinflussen die Substituenten stärker, als dies der fester gebundenen σ -Elektronen. Nach der Quantentheorie kann diese Störung der σ -Elektronenverteilung im Grund- und Anregungszustand berechnet werden (2). Bringt auch der Substituent π -Elektronen mit sich, so werden diese mit den π -Elektronen des Ringes zusammen behandelt. Das Mitspielen der π -Elektronen der Substituenten hängt von deren Bindungsfeste ab, indem bei einer festeren Bindung ihre Beteiligung geringer ist. Einfachheit halber behandelt die Quantentheorie die Störung der Elektronen des Benzolringes und der Substituenten gesondert. Die beiden Effekte sind aber voneinander nicht unabhängig, sind auch nicht additiver Art, sondern überlagern sich komplizierter Weise.

Die auf die Ladungsverteilung der π -Elektronen ausgeübte Wirkung der Substituenten wird, als ihre induktive Wirkung bezeichnet (2b). Während die Beteiligung der π -Elektronen der Substituenten in der Mesomerie

des Benzolringes als mesomerer, oder elektromerer Effekt gekennzeichnet wird (3).

Die induktive Wirkung bewirkt, wenn von den Substituenten die π -Elektronen des substituierten Kohlenstoffatoms angezogen, bzw. abgestossen werden eine Verarmung, bzw. Anreicherung an π -Elektronen in der o- und p-Stellung. Die Verarmung, bzw. Anreicherung in o-Stellung ist etwas grösser, als in p-Stellung. In der m-Stellung findet nur eine geringfügige Anreicherung, bzw. Verarmung statt. Die Quantentheoretische Behandlung dieser Frage führt teils zu entgegengesetzten Resultaten, als die Vorländerische Theorie (4), desgleichen stehen auch die Resultaten von Hückel (2a) und Pauling (2b) fallsweise in Gegensatz zueinander. Die Annahme von Molekularbahnen von π -Elektronen gestattet auch die Berücksichtigung der Ladungsverteilung der polaren Grenzformen (5).

Der mesomere Effekt kann, ohne in quantentheoretische Betrachtungen eingehen zu müssen, derweise ermittelt werden, dass man die möglichen Grenzformen der Grund- und Anregungszustandes anschreibt. Wir haben im Folgenden diese Behandlungsweise angewandt. Die Grenzformen mit gleicher Anzahl von Doppelbindungen sind energetisch gleich berechtigt. Von diesen sind die polaren Grenzformen, wegen der freien Ladungen im Molekül weniger wahrscheinlich. Die energiereicheren Grenzformen mit weniger Anzahl von Doppelbindungen werden im Anregungszustand eine Rolle spielen. Mit den mesomeren Formeln kann die Ladungsverteilung der π -Elektronen im Falle von keinen Molekularbahnen angegeben werden, dementsgegen lässt sich die Ladungsstörung der induktiven Wirkung mit den mesomeren Grenzformen nicht beschreiben.

Die Vorbedingung der Mesomerie ist, dass die mesomerisierenden Atome genau in der Ebene des Benzolringes liegen. Ist dies erfüllt, so sind die Bahnen der π -Elektronen zueinander parallel und senkrecht zur Ringebene. In diesem Falle erreicht die Extinktion ihren maximalen Wert.

Bei der Mesomerie kann der Substituent π -Elektronen in den Ring hineinschieben, oder π -Elektronen aus dem Ring aufnehmen. In dem ersten, bzw. zweiten Falle kommen die π -Elektronen den o-, bzw. p-stelligen Kohlenstoffatomen zugute, bzw. werden von dort entzogen. Gemeinsam ist dem mesomeren und induktiven Effekt, dass die Ladungsdichte in der m-Stellung kaum geändert wird. Sonst wirken in beiden Fällen die induktiven und mesomeren Effekte einander entgegen.

3. Zum Mechanismus der Lichtabsorption.

Die Benzolbande bei $250\text{ m}\mu$ (mit Schwingungsstruktur) entspricht der ersten Anregung der π -Elektronen, die zweite in der Gegend von $180\text{ m}\mu$ kann durch die Anregung der σ -Elektronen, oder durch die weitere Anregung der π -Elektronen bedingt sein (Abb. 3, Kurve 1 mit $\log \epsilon = 0,5$ nach oben verschoben). Deformiert und verschoben kommen diese zwei Banden in den Extinktionskurven aller Benzolderivate vor. Eilige Benzolderivate haben in der Gegend von $350\text{ m}\mu$ noch eine Vorbande.

Die Substitution versucht die Verschiebung dieser zwei Banden nach den langen Wellen und eine starke Zunahme der Extinktion (2a, 6). Die Ursache dessen ist die induktive, bzw. elektromere Beeinflussung der Ladungsverteilung der π -Elektronen.

Die Lichtabsorption der Benzolderivate kann man mit einer einzigen Grenzstruktur nicht erklären. Die möglichen elektromeren Grenzformen, mit gleicher, bzw. verschiedener Energie des Grund- und Anregungszustan-

des sind miteinander in Resonanz, bzw. überlagern sich und bedingen ihrer Wahrscheinlichkeit nach die Lichtabsorption (2, 5).

Die mit dem Benzolring direkt verbundenen Chromophore verlieren allgemein ihre Eigenabsorption. Im Falle von konjugierten Doppelbindungen beteiligen sich alle π -Elektronen des Moleküls in der Ausbildung der Grenzstrukturen. Die Lichtabsorption kann als die Anregung irgendeines der π -Elektronen dieses einheitlichen Elektronensystems aufgefasst werden (7). Die Anregungsenergie nimmt mit der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen, bzw. mit der Zunahme der möglichen elektromeren Grenzformen ab, die Banden werden also nach den langen Wellen verschoben (8). Dabei nimmt die Intensität derselben, besonders im Falle der Beteiligung der polaren Grenzformen im Grundzustand stark zu. Bei solchen Benzolderivaten handelt es sich um das modifizierte Benzolspektrum.

Bei der Trennung der Chromophore mit einer Mesomerie unfähigen Gruppe, behalten sie ihre Eigenabsorption und beeinflussen sie sich nur induktiver Art. In solchen Fällen setzt sich die Extinktion aus der Eigenabsorption der Chromophore additiver Art zusammen.

Wegen der Beteiligung der polaren Grenzformen schon im Grundzustand, absorbieren die Ionen in dem langwelligen Spektralgebiet allgemein stärker, als die neutralen Moleküle. Da die Zahl der als Ladungsträger in Frage kommenden Atome grösser ist, als die Zahl der Ladungen, so ist der Sitz der Ladungen im Grund- und Anregungszustand verschieden, wodurch schon bei der ersten Anregung ein grosses Übergangsmoment auftritt. Bei neutralen Molekülen treten die polaren Grenzformen oft bei einer höheren Anregung auf. So ist der Übergangsmoment der ersten Anregung, so auch die Extinktion, bei den neutralen Molekülen wesentlich kleiner, als bei den Ionen. Bei weiterer Anregung gleichen sich diese Unterschiede aus.

4. Wirkungsarten der Ionisation.

Bei den Wirkungen der Ionisation können die folgenden idealisierten Grenzfälle unterschieden werden.

A. Durch die Ionisation wird die Extinktionskurve in merkbarer Weise nicht beeinflusst, da durch die Ionisation die Ladungsverteilung der π -Elektronen induktiver Art kaum geändert wird.

B. Die Ionisation beeinflusst induktiver Art die Ladungsverteilung der π -Elektronen des Grund- und Anregungszustandes. Die Folgen dieser Beeinflussung können sein:

1. Die Energieänderung des Grund- und Anregungszustandes wodurch die ganze Extinktionskurve, besonders ihre erste Bande nach den langen, oder kurzen Wellen verschoben wird.

2. Die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit, wodurch die Extinktion zu-, oder abnimmt.

C. Der elektromere Effekt der Ionisation beeinflusst folgender Weise die Mesomerie des Grund- und Anregungszustandes:

1. Die Ionisation unterbricht die Mesomerie der ionisierten Gruppe, wodurch die Extinktionskurve nach den kurzen Wellen verschoben wird und die Extinktion abnimmt.

2. Sie begünstigt die, schon in dem neutralen Zustand bestehende Mesomerie der ionisierten Gruppe, wodurch die Extinktion zunimmt und die Extinktionskurve, bzw. einzelne Banden derselben nach den langen Wellen verschoben werden.

3. Sie ruft neue Mesomeriefälle hervor, wodurch so der Mechanis-

mus der Lichtabsorption, wie auch die Struktur der Extinktionskurve geändert werden.

D. Die Ionisation verstärkt die Dipolwechselwirkung zwischen Lösungsmittel und ionisiertem Molekül und somit auch den Lösungsmittelinfluss.

Allgemein kommen die erwehnten Effekte der Ionisation nicht rein, sondern gemischt vor. Die Grösse derselben hängt davon ab, in welchem Masse die elektromere und induktive Wirkung der Substituenten geändert wird. Bei einer direkten Verbindung der ionisierten Gruppe und des Benzolringes übt die Ionisation eine viel stärkere Wirkung aus, als dann, wenn die ionisierte Gruppe von dem Benzolring durch eine nicht mesomeriefähige Gruppe getrennt ist. Zur richtigen Deutung der Ionisationswirkungen muss man den Mechanismus der Lichtabsorption im ionisierten und nicht ionisierten Zustand aufklären.

5. Plan der Untersuchung.

Zur Beantwortung der gestellten Fragen wurden solche Benzolderivate ausgewählt, deren physikalische und chemische Eigenschaften gründlich erforscht sind. Um Extinktionskurven im ionisierten und nicht ionisierten Zustand erhalten zu können, wurden die Messungen im Wasser, bzw. in entsprechend konzentrierten Lösungen von Säuren und Basen ausgeführt. Bei sehr schwachen Basen, bzw. Säuren müssten zur Erreichung von Grenzkurven gehörend konzentrierte Säuren-, bzw. Basenlösungen benützt werden. (Bei anderen Säuren-, bzw. Laugenkonzentrationen, als wir benützt haben, erhält man etwas anders verlaufende Extinktionskurven). Durch die Salzwirkung derart konzentrierte Lösungen wird die Möglichkeit einer richtigen Interpretation der Versuchsdaten nicht gefährdet. Zur Deutung des Lösungsmittelinflusses wurden die in Hexan gemessenen Extinktionskurven zu Rate gezogen, es wurden ausserdem alle in der Literatur uns zur Verfügung stehende Daten beachtet.

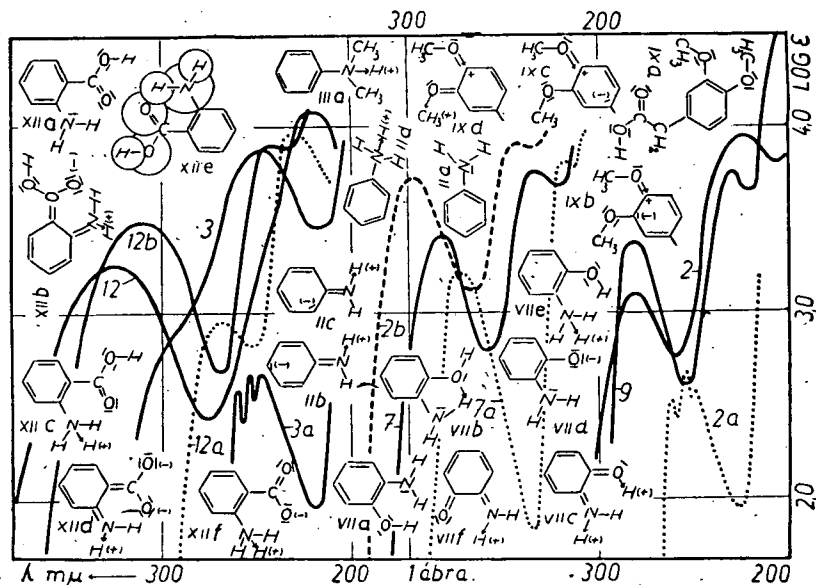
Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf früheren Arbeiten (9). Die durch $\log \epsilon$ und Wellenlängen definierten Extinktionskurven und die wichtigsten mesomeren Grenzformen sind in den Abb. 1—3 wiedergegeben. Die benützten Stoffe waren reinste Präparate, deren Reinheit durch Schmelz- und Siedepunktsbestimmungen kontrolliert wurde.

6. Besprechung der Versuchsdaten.

Bei Anilin (II) mesomerisiert das N-Atom der H_2N -Gruppe durch Hineinschieben von π -Elektronen in den Benzolring. Wegen der Resonanz, bzw. Überlagerung der Grenzformen IIa-c wird die Anregungsenergie herabgesetzt und somit die Kurve in Wasser (Abb. 1, Kurve 2, nachher: 1/2) zu dieser des Benzols (3/1) nach den langen Wellen verschoben. Die Beteiligung der polaren Grenzformen IIb-c, nach Kap. 3 verursacht die Zunahme der Extinktion. Wegen der Mesomerie der H_2N -Gruppe ist II eine viel schwächere Base, als die aliphatischen Amine. Nach quantenmechanischen Berechnungen (10) sollte II wegen der kleineren Ionisationsenergie von H_3N in Vergleich zu H_2O stärker absorbieren als Phenol. Die nur kleinen Extinktionsunterschiede von II (1/2) und Phenol (2/6) sind dadurch zu erklären, dass die H_2N -Gruppe das eisame Elektronenpaar in σ und π -Zustand hat und dass sich das σ -Elektron in der Mesomerie des Benzolringes kaum beteiligen kann. Bei der HO-Gruppe sind dagegen beide Elektronen in π -Zustand.

In saurer Lösung blockiert die Anlagerung eines Protons das eisame Elektronenpaar des N-Atoms (II d), wodurch die Mesomerie der H_2N -Gruppe unterbunden wird. So fallen die Grenzformen IIB-c beim Aniliniumion weg. Die Lichtabsorption besteht in der Anregung der π -Elektronen des Benzolringes, so ist die Kurve (1/2a, mit $\log \epsilon = 0,5$ nach oben verschoben) des Basenkathions in 0,1 m $HClO_4$, so die Lage, wie auch die Höhe, bzw. die Schwingungstraktor der Bande betreffend mit dieser des Benzols (3/1) identisch (6a, 12, 13). Da wegen der Zunahme der Löslichkeit die Wechselwirkung zwischen Aniliniumion und Wasserdipolen stärker, als bei Benzol ist, kann dies Verhalten schwerlich erklärt werden. Weiterhin ist es auffallend, dass die Schwingungsstruktur durch die freie Ladung des Aniliniumions nicht beeinflusst wird. Die grossen Unterschiede der Kurven des Anilins und Aniliniumions verursacht die Elektroniere Wirkung der H_2N -Gruppe.

Bei Anilin und bei allen solchen aromatischen Aminen, die als mesomeriefähige Gruppen nur H_2N -Gruppen enthalten, kann die Ionisationswirkung des Typs C/1 gezählt werden.



Wegen der Ähnlichkeit der Mesomerie (Vgl. IIa-c) der Dimethylanilins (III) und von II erwartet man eine ähnlich strukturierte Kurve. Die Verschiebung der Kurve (1/3, im Wasser) zu dieser von II (1/2 nach den langen Wellen und eine teilweise Verschmelzung der zwei Banden verursacht die induktive Wirkung der H_3C -Gruppen. In saurer Lösung (IIIa), wie bei II wird die Mesomerie der $(H_3C)_2N$ -Gruppe unterbunden. So ist die Kurve (1/3a, mit $\log \epsilon = 0,5$ nach oben verschoben in 0,1 m HCl) des Basenkathions eine, durch induktive Wirkung beeinflusste Benzolkurve (3/1).

Bei Diphenylamin (IV) kann die H_2N -Gruppe auf einmal nur den einen Benzolring mesomerieren (da ein Dezett des N-Atoms höchst unwahrscheinlich ist: IVa), deshalb ist die Mesomerie von IV zu dieser von II ähnlich (Vgl. IIa-c). Die Verschiebung der ganzen Kurve (3/4, im Wasser) zu dieser von II (1/2) nach den langen Wellen verursacht die Ausbreitung des π -Elektronensystems. In saurer Lösung wegen Protonbindung wirkt die

H_2N -Gruppe isolierend zwischen den zwei Phenylkernen (IVb), welche sich gegenseitig, nach Kap. 3, nur induktiver Art beeinflussen. Deshalb sollte das Diphenylammoniumion eine zu dieser des Benzols ähnliche, aber wegen der Absorption der zwei Phenylkerne mit $\log \epsilon = 0,34$ höher liegende Kurve (3/4a, mit $\log \epsilon = 0,5$ nach oben verschoben) aufweisen. Wegen des schwach basischen Charakters von IV ist die 5,0 m H_2SO_4 gemessene Grenzkurve durch Lösungsmiteleinfluss beeinflusst.

Bei Benzylamin (V) trennt die mesomeriefähigen Gruppen H_2N und Benzolkern die isolierend wirkende H_2C -Gruppe voneinander (Va). Nach Kap. 3 besteht nur die Mesomerie des Benzolringes. Im Wasser und in 0,05 m KOH (2/5, mit $\log \epsilon = 0,5$ nach oben verschoben) erhält man das, durch die induktive Wirkung der Methylaminogruppe deformierte Benzol-spektrum. Der gleiche Verlauf der in 0,05 m $HClO_4$ erhaltenen Kurve (2/5a) des Basekathions zeigt, dass die Ionisation nach Kap. 4, wegen der isolierenden Wirkung der H_2C -Gruppe, nur eine sehr schwache induktive Wirkung ausübt.

Die Wirkung der Ionisation gehört zum Type A.

Beim Phenol (VI) hindert die, durch Elektronenabgabe stattfindende Mesomerie des O-Atoms seine starke Elektronaffinität. Die Resonanz und Überlagerung der Grenzformen VIa-d setzt die Anregungsenergie herab und verschiebt die Kurve (2/b in Heptan) zu dieser des Benzols (3/1) nach den langen Wellen. In alkalischer Lösung begünstigt die Ionisation die chinoidalen Grenzstrukturen (VIe-g), bzw. die Ionisation des Benzolringes (VI f-g) und verursacht die weitere Verschiebung der ganzen Kurve (2/6a, in 0,032 m KOH) des Säureanions nach den langen Wellen. Für die Ionisation des Benzolringes sprechen die Substitutions-, bzw. Farb-reaktionen des Phenolations z. B. mit $FeCl_3$. Wie bekannt wird es angenommen, dass organische Verbindungen, die ein ionisiertes Kohlenstoffatom enthalten, färbig sind (17).

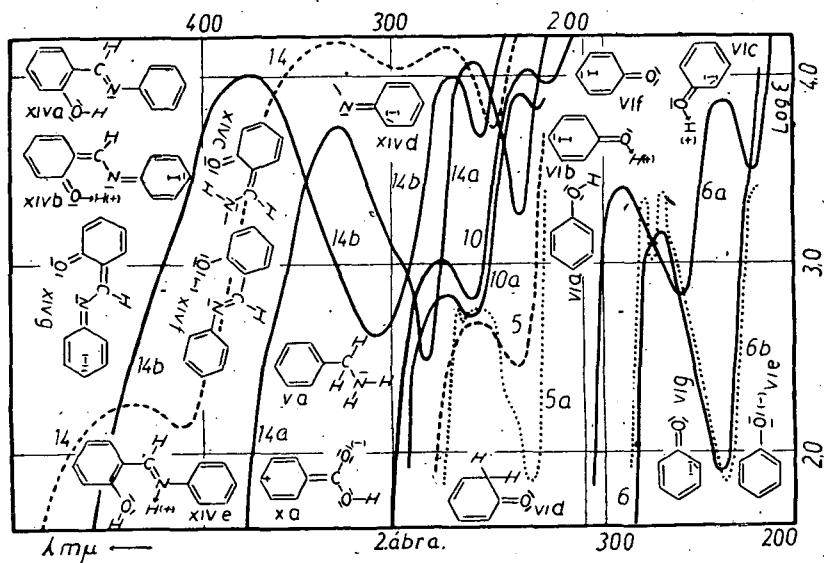
Die bei Phenol beobachtete Ionisationswirkung gehört zu dem Type C/2 an.

Beim o-Aminophenol (VII) ist neben der alleinigen Mesomerie der H_2N -, bzw. HO-Gruppe (Vgl. II und VI) auch die gleichzeitige Mesomerie (VIIc) beider Gruppen möglich. Durch Resonanz und Überlagerung der vermehrten Anzahl von Grenzstrukturen des Grund- und Anregungszustandes wird die Anregungsenergie nach Kap. 3 herabgesetzt, und die Kurve (1/7) zu dieser von VI (2/6) nach den langen Wellen verschoben wird. Der beinahe gleiche Verlauf der Kurven von o- und m-Aminophenol spricht gegen die merkbare Beteiligung der Grenzform (VIIc) im Grundzustand, da dies sich bei m-Aminophenol wegen der m-Stellung nicht ausbilden kann. Im Wasser bekommt man wegen der teilweisen Ionisation der HO-Gruppe eine Mischkurve (1/7) des ions und des neutralen Moleküls. In saurer Lösung, wie bei II wird die Mesomerie der H_2N -Gruppe unterbunden (VIIe), es bleibt also nur die Mesomerie der HO-Gruppe (Vgl. VIa-d) bestehen und man erwartet eine (1/7a, in 0,05 m $HClO_4$) zu dieser des neutralen Phenolmoleküls (2/6) ähnliche Kurve. Der beinahe gleiche Verlauf der Kurven weist auf die sehr schwache Wirkung der freien positiven Ladung des Basekathions hin. Die Unterschiede der Kurven von VI und VII ist somit auf die mesomere Wirkung der H_2N -Gruppe zurück zu führen. In alkalischer Lösung begünstigt die Ionisation (VII d) der HO-Gruppe (so wie bei VI) die polaren Grenzformen des Grundzustandes (Vgl. VIIa-b

und VIII) wodurch die Kurve (1/7b, in 0,05 m KOH) des Säureanions noch weiter nach den langen Wellen verschoben wird. Der Kürze wegen sehen wir von der Besprechung der Kurven von m- und p-Aminophenole ab.

Beim o-Aminophenol Basenkathion, bzw. Säureanion gehört die Ionisationswirkung den Typen C/1,- bzw. C/2 an.

Bei der Phenyllessigsäure (VIII) isoliert die H₂C-Gruppe die Chromophore Benzolring und HOOC-Gruppe voneinander (VIIIa). Nach Kap. 3 übt die Seitenkette nur eine induktive Wirkung auf die π -Elektronen des Benzolkernes aus. Das Beibehalten der Schwingungsstruktur zeigt die Schwäche der induktiven Wirkung (3/8a, in 0,1 m HClO₄). Die Verschiebung des aufsteigenden Astes nach den langen Wellen verdeckt teilweise die Schwingungsstruktur. Im Äthanol wird die Schwingungsstruktur verwischt (3/8a). Der gleiche Verlauf der Kurve (3/8) des Säureanions in alkalischer Lösung zeigt, dass die Ionisation die Kurve kaum beeinflusst.



Bei der Homoveratrumsäure (IX) beeinflussen die zwei Methoxygruppen elektromerer Art (IXa-d) stark die Ladungsverteilung der π -Elektronen des Benzolringes. Nach Kap. 3 nimmt die Extinktion stark zu und die Kurve (1/9, in 0,6 m HClO₄) des neutralen Moleküls wird gegenüber dieser von VIII (3/8) nach den langen Wellen verschoben (14, 15). In 0,6 m KOH erhält man die gleiche Kurve (1/9) für das Säureanion, da nach Kap. 4 die Ionisation die Lichtabsorption induktiver Art nur schwach beeinflusst.

Bei Phenyllessigsäure und Homoveratrumsäure gehört die Ionisationswirkung zum Type A.

Bei der Benzoesäure (X) haben die miteinander direkt verbundenen Gruppen Phenyl und Carboxyl im Grundzustand ihre eigene Mesomerie. Die Grenzform Xa ist wegen der kleineren Anzahl von Doppelbindungen energiereicher, sie wird also eher in dem Anregungszustand eine Rolle spielen. Das heißt zugleich, dass sich im Grundzustand beide Chromophore induktiver Art in dem Anregungszustand jedoch induktiver und elektrome-

rer Art beeinflussen. Nach Kap. 2 ist diese Auffassung nur dann richtig, wenn keine molekularbahnen der π -Elektronen bestehen. Die Verschiebung der Kurve (2/10a, in 0,1 m HClO_4) des neutralen Moleküls nach den langen Wellen und eine Zunahme der Extinktion gegenüber dieser des Benzols (3/1) sprechen für die, mit elektromeren Grenzformen nicht angebbare Mesomerie der HOOC -Gruppe, bzw. für die Ausbildung von Molekularbahnen. Die in 0,01 m KOH beobachtete Verschiebung der Kurve (2/10b) des Säureanions nach kurzen Wellen ist eine schwer erklärbare Wirkung der Ionisation. Wegen der Vermehrung der einsamen Elektronen des O-Atoms möchte man nach Kap. 3 eine Zunahme der Extinktion und eine Verschiebung der Kurve nach den langen Wellen erwarten. Die Verschiebung in der entgegengesetzter Richtung kann man etwa mit der Bindungsfeste der π -Elektronen des O-Atoms erklären.

Bei der Benzoesäure kann die Ionisationswirkung zum Type C/1 zugezählt werden.

Bei der Salicylsäure (XI) ermöglicht die o-stellige HO -Gruppe die Mesomerie der HOOC -Gruppe (XIa, die eigentliche Mesomerie der HO -Gruppe vgl. bei VI). Wegen Mesomerie-Kurzschlusses kann die H-Brücke (XIb) die Ausbildung der übrigen Grenzstrukturen hindern. Die zwei o-stelligen Gruppen können sich auch sterisch in der Mesomerie hindern (XIc). So wird die nur schwache Verschiebung der Kurve (XIa, in 1,0 m HClO_4) des neutralen Moleküls zu dieser von X (2/10) nach den langen Wellen und das Fehlen der Vorbande verständlich (14). Im ionisierten Zustand (XIc) fällt die H-Brücke weg und es wird die Ausbildung der Grenzform (XIId) begünstigt. Die Folge dessen ist die Verschiebung der Kurve (3/11a, in 0,1 m KOH) des Säureanions nach den langen Wellen.

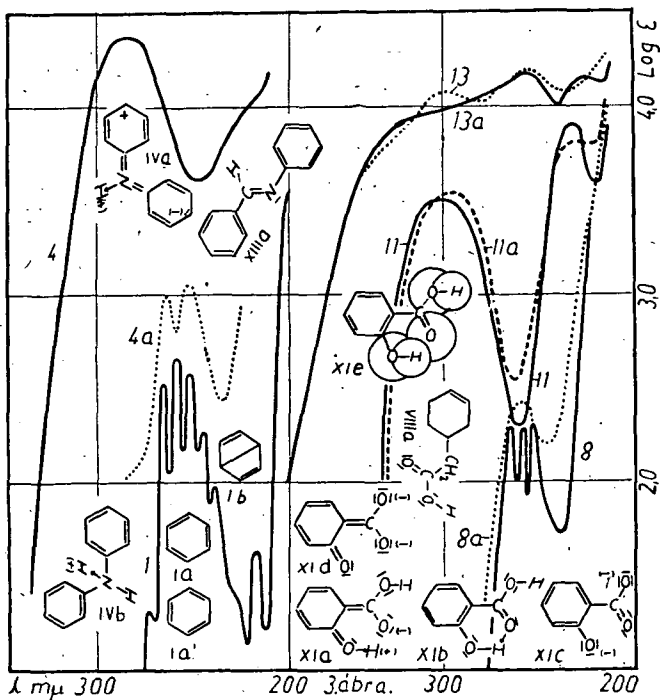
Bei Salicylsäure kann die Ionisationswirkung zum Type C/2 zugezählt werden.

Bei der o-Aminobenzoesäure (XII) ermöglicht die o-Stellige HO -Gruppe die Mesomerie der HOOC -Gruppe (XXIb, die Mesomerie der H_2N -Gruppe vgl. bei II). Nach Kap. 3 wird die Anregungsenergie herabgesetzt und deswegen die Kurve (1/12) zu dieser von X (2/10) nach den langen Wellen verschoben. Die H-Brücke (XIIa) hindert wegen Mesomeriekurzschlusses die Ausbildung der übrigen Grenzstrukturen. Es kann auch die sterische Hinderung der Mesomerie bestehen (XIIc). Nach dem dielektrischen Inkrement der o- und p-Aminobenzoesäure, bzw. nach der Neutralisationswärme (15) sollte die polare Betainstruktur (XIIIf) eine untergeordnete Rolle spielen. Im Wasser erhält man wegen der teilweise Ionisation der HOOC -Gruppe die Mischkurve des Säureanions und des neutralen Moleküls (1/12). Wegen der Unterbindung der Mesomerie der H_2N -Gruppe ist die, in saurer Lösung erhaltene Kurve (1/12a, in 0,1 m HClO_4) des Basenkathions eine durch induktive Wirkung beeinflusste Kurve von X (2/10a). Der beinahe gleiche Verlauf der Extinktionskurven beider Verbindungen zeigt die schwache Wirkung der elektrischen Ladung. So verursacht die starke Abweichung der Kurven von X (2/10a) und von XII (1/12) die starke elektromere Wirkung der H_2N -Gruppe. In alkalischer Lösung begünstigt die Ionisation die Ausbildung der polaren Grenzform (XIIId), wodurch die Kurve (1/12b, in 0,1 m KOH) des Säureanions noch weiter nach den langen Wellen verschoben wird und die Extinktion der langwelligen Bande zunimmt.

Bei dem Basenkation, bzw. Säureanion kann die Ionisationswirkung den Typen C/1 und C/2 zugehört werden.

Die Extinktionskurven der aromatischen Schiff-Basen bauen sich verwickelter weise aus der Eigenabsorption der Phenylkerne, der Azomethingruppe und der Substituenten auf (16).

Beim Benzalanilin (XIII) beherrscht wegen der grössten Anzahl von Doppelbindungen die Grenzform (XIIIa) den Grundzustand. Es kann sich also die Azomethingruppe im Falle von keiner Molekularbahnen nur in dem Anregungszustand in der Mesomerie der Phenylkerne beteiligen. Die Lichtabsorption besteht in der Anregung der in der benzoidalen Grenzstruktur befindlichen π -Elektronen der Phenylkerne und diejenigen der Azomethingruppe. Die Strukturunterschiede der in Aethanol (3/13) und in 0,2 m KOH gemessenen (3/13a) Kurven kann man nicht erklären. Wegen der Zersetzung der Verbindung konnte ihre Kurve in saurer Lösung nicht ausgemessen werden.



Beim o-Oxybenzalanilin (XIV) vermehrt die o-stellige HO-Gruppe die möglichen Grenzstrukturen des Grundzustandes (XIVa-d, die Mesomerie der HO-Gruppe vgl. bei V). Im Grundzustand ist so die benzoidale (XIVa), als die chinoidale Grenzstruktur (XIVb-d), weiteren die H-Brücke (XIVa) vertreten. Letztere hindert wegen Mesomeriekurzschlusses die Ausbildung der übrigen Grenzstrukturen. Nach Kap. 3 setzen die Ausbreitung des π -Elektronensystems und die Resonanz der Vermehrten Anzahl von Grenzformen die Anregungsenergie herab. Dadurch wird die Kurve (2/14, in Aethanol) zu dieser von XIII (3/13) nach den langen Wellen verschoben. Das Auftreten der Vorbanne bei 435μ lässt vermuten, das trotz des ein-

heitlichen π -Elektronensystems von der separaten Anregung der wichtigsten Grenzformen die Rede sein kann (16a).

In saurer Lösung tritt das Basenkation in alkalischer das Säureanion auf. Im Wasser bekommt man wegen der teilweisen Ionisation der HO-Gruppe eine Mischkurve des Säureanions und des neutralen Moleküls. In saurer Lösung hindert die Blockierung des eisamen Elektronenpaares (XIVe) des N-Atoms die mit Doppelbindungsverschiebung vor sich gehende Mesomerie der Azometingruppe nicht. Die H-Bindung wird aber behindert, was die Strukturunterschiede der in Aethanol (2/14), bzw. in 0,4 m. HClO_4 gemessenen Kurven (2/14a) verursachen kann. In alkalischer Lösung begünstigt die Ionisation (XIVf) der HO-Gruppe die chinoidalen Grenzformen (XIVg h). Dies und das Ausbleiben der H-Brücke kann die Strukturunterschiede der in Aethanol (2/14) und in 0,1 m KOH (2/14b) gemessenen Kurven verursachen.

Bei dem Basenkation des o-Oxybenzalanilins kann die Ionisationswirkung zum Type C/1 zugezählt werden. Beim Säureanion kommen die unter C/1 und C/2 erwähnten wirkungen gemischt vor.

Zusammenfassung.

Es hat sich einstimmig gezeigt, das die elektromere Wirkung der Substituenten viel stärker ist, als ihre induktive Wirkung. Beide hängen von dem Lösungsmittel ab.

Auf die Extinktionskurve übt die Ionisation nur in dem Falle eine stärkere Wirkung aus, wenn sie die Elektromerie des Grund- und Anregungszustandes beeinflusst. Die durch Säuren, bzw. Basen herfergerufene, bzw. zurückgedrängte Ionisation durch Begünstigung, bzw. Unterbrechung der Mesomerie gewisser Gruppen ermöglicht die Aufklärung der Mechanismus der Lichtabsorption.

Die kritische Durchmusterung der Grenzformen des Grund- und Anregungszustandes ermöglicht eine einheitliche Erklärung der einander scheinbar widersprechenden Wirkung der Ionisation.

Wird die Ionisierte Gruppe durch eine isolierend wirkend Gruppe von dem Benzolkern getrennt, so übt die Ionisation auf die Extinktionskurve keine merkbare Wirkung aus.

Szeged, Februar 1948.

Schriftum.

1. Der Kürze wegen sehen wir von der ausführlichen Angabe der Literaturdaten ab.

2. a) E. Hückel: Z. Physik 70 (1931) 204, 72 (1931) 310. Z. Elektrochem. 43 (1937) 752, 831. Z. physik. Chem. B. 35 (137) 172. b) G. W. Wehland u. L. Pauling: J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 2086.

3. C. K. Ingold: Chem. Rev. 15 (1934) 225.

4. D. Vorländer: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 52 (1919) 263. 58 (1925) 893.

5. R. S. Mulliken: J. Chem. Phys. 7 (1939) 14, 20, 121, 139, 353, 356, 364.

6. a) K. Wolf u. W. Herold: Z. physik. Chem. B. 13 (1931) 20. b) G. Förster u. J. Wagner: Z. physik. Chem. B. 35 (1937) 343.

7. G. Kortüm: Z. physik. Chem. B. 42 (1939) 39. 43 (1939) 27. Angew. Chem. 52 (1939) 367.

8. K. W. Hauser: Z. techn. Physik. 19 (1934) 1. K. W. Hauser u. R. Kuhn: Z. physik. Chem. B. 29 (1935) 363.

9. Á. Kiss u. M. Gerendás: Acta chem. mineral. physik. Univ. Szeged 4 (1934—35) 124, 172. 5 (1935—36) 153.
10. A. L. Sclar: J. chem. Phys. 7 (1939) 984.
11. G. Scheibe: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59 (1926) 2618.
12. J. Meisenheimer u. O. Dorner: Liebigs Ann. Chem. 502 (1933) 156.
13. M. Pestemer u. Mitarbeiter: Monatsh. Chem. 68 (1936) 926. 70 (1937) 104.
14. P. Csokán: Z. physik. Chem. A. 191 (1942) 164.
15. Á. Kiss, G. Fodor u. L. Lózsá: Acta. chem. physik. Univ. Szeged 2 (1948) 25.
16. a) Á. Kiss, G. Bácskai u. E. Varga: Acta. Chem. physik. Univ. Szeged 1 (1943) 155. b) É. Hertel u. M. Schintzel: Z. physik. Chem. B. 48 (1941) 289.
17. W. Hückel: Theor. Grundl. org. Chem. Leipzig. 1941 Bd. II. S. 97.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged
 Direktor: Prof. Dr. Á. Kiss

Zur Lichtabsorption der Antipyrinkomplexe.

Á. KISS und Gy. BÁCSKAI.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit (1) bei den innerkomplexen Verbindungen des Äthylendiimins wurde die Frage beantwortet, in welchem Masse beeinflussen die Liganden und das Zentralion des Komplexes gegenseitig ihre Extinction. Diesmal wird diese Frage bei den stabilen und gut erforschten Antipyrinkomplexen besprochen. Die Versuche hat während seiner Doktorarbeit Bácskai (2) ausgeführt. Die Komplexe hat er nach den Literaturangaben (3) hergestellt und ihre Reinheit durch Schmelzpunktsbestimmungen bzw. durch Analyse kontrolliert. Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf früheren Arbeiten (4).

Zum Mechanismus der Lichtabsorption.

Da nach Ramanspektrum (5) den Grundzustand des Antipyrens bechericht die Grenzform a (Abl. 6) so setzt sich seine Absorption aus dieser des Phenil- und Pyrasolonkernen zusammen. Bei seinen Komplexen, im Falle einer semipolaren Bindung, baut sich die Extinktionskurve auf aus den Eigenabsorption des Zentralions, des Antipyrimoleküls und der koordinativen Bindungselektronen. Die Extinktionskurve der untersuchten Komplexe beherrscht die Absorption des Antipyrens, worüber uns die mit ϵ und λ definierten, der Kürze wegen, nicht wiedergegebenen Extinktionskurven einen Aufschluss geben können.

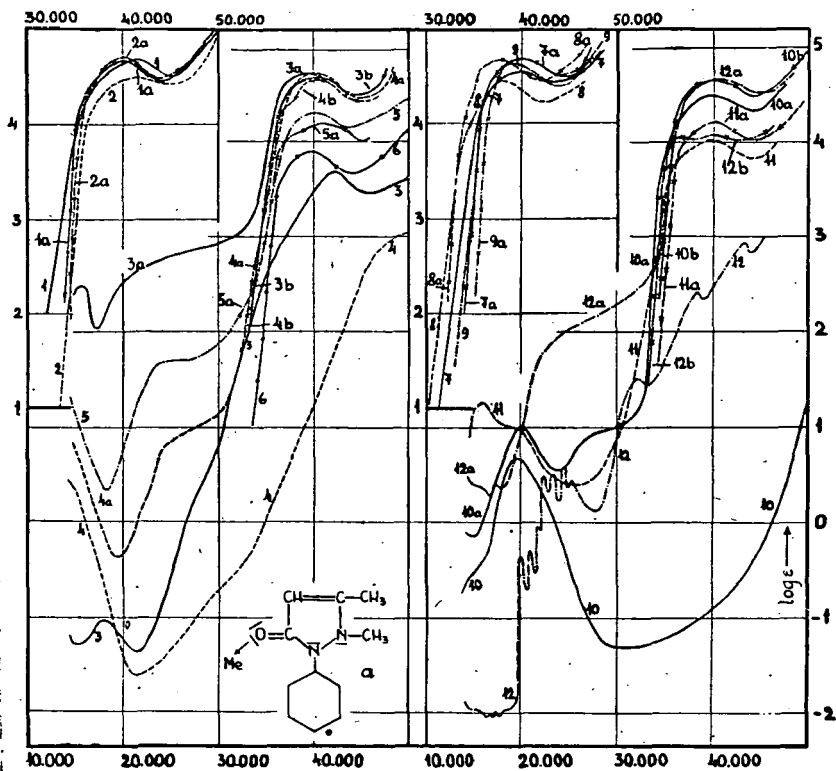
Zur Struktur der Komplexe.

Nach Ramanspektrum des Zinkantipyrens sollte die Bindung zwischen Zentralion und Antipyrimolekül das Sauerstoffatom vermitteln (6). Aus sterischen Gründen ist dies leichter zu verstehen, als wenn die Bindung zwischen Stickstoffatom und Zentralion stattfindet (6). Die letztere Annahme ist nach Analogien mit den sehr stabilen Amminkomplexen sehr lockend. In beiden Fällen ist die Bindung eine Dipol-Ionenbindung,

welche bei den stabileren Komplexen der Metallen mit unaufgefüllten äußeren Elektronenschalen in eine semipolare Bindung übergeht.

Zur gegenseitigen Beeinflussung der Farbträger im Molekül.

Um zu zeigen, in welchem Masse beeinflusst die Komplexbildung die Eigenabsorption des Zentralions und des Antipyrinmoleküls, wurde die Extinktion der Komplexe nach der Formel: $\epsilon = \epsilon_1 + n \epsilon_2$ berechnet. Hier bedeuten ϵ_1 die Extinktionskoeffizienten des Zentralions im Falle ihrer Perchlorate, ϵ_2 diese des Antipyrins und n die Anzahl der gebundenen Antipyrinmoleküle.



Kurve 1: $\text{Al}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_3$, Kurve 1a: Dieselbe berechnet., Kurve 2: $\text{Zn}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$, Kurve 2a: Dies. ber., Kurve 3: $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, Kurve 3a $\text{Fe}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_3$, Kurve 3b: Dies. ber., Kurve 4: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, Kurve 4a $\text{Cu}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$, Kurve 4b: Dies. ber., Kurve 5: $\text{Cu}(\text{Ant.})_2, \text{Cl}_2$, Kurve 5a: Dies. ber., Kurve 6: Antipyrin, Kurve 7: $\text{Pb}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$, Kurve 7a: Dies. ber., Kurve 8: $\text{Cd}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$, Kurve 8a: Dies. ber., Kurve 9: $\text{Mn}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$, Kurve 9a: Dies. ber., Kurve 10: $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, Kurve 10a: $\text{Co}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$, Kurve 10b: Dies. ber., Kurve 11: $\text{Co}(\text{Ant.})_2\text{Cl}_2$, Kurve 11a: Dies. ber., Kurve 12: $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$, Kurve 12a: $\text{UO}_2(\text{Ant.})_5(\text{ClO}_4)_3$, Kurve 12b: Dies. ber.

Die nach der Formel berechneten Extinktionskurven von Al-, Zn-, Cd-, Pb-Komplexen (punktiert gezeichnet) weichen von den experimentell erhaltenen wenig ab. Das starke Abweichen der gemessenen, bzw. experimentell erhaltenen Extinktionskurven der Komplexe der farbigen Metallionen, mit unaufgefüllten äußeren Elektronenschalen, zeigt die starke, durch die

Komplexbildung verursachte Beeinflussung der Extinktion im Lichtbaren und an der Grenze desselben. Dies bedeutet die starke Beteiligung der koordinativen Bindungselektronen in der Lichtabsorption, bzw. die Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit, eventuell eine Aufspaltung der Terme. Die Eigenabsorption des Antipyrins wird bei allen untersuchten Komplexen nur wenig geändert. Die Ursache davon, dass bei Antipyrin verursacht die Komplexbildung keine stärkere Deformation. Die Elektronenverteilung des Zentralions wird dagegen, vor der Stärke der Bindung abhangend geändert. Die Extinktionsänderungen sind aber viel schwächer als bei den polycyklische innerkomplexen Verbindungen (7).

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von Antipyrin von seinen Li-Na-K-Sr-Ba-Cu-Mg-Zn-Cd-Pb-Al-As-Bi-Co-Ni-Fe- und UO_2 -Komplexen, weitgehend die Extinktionskurven der Perchloraten dieser Kationen im Wasser ausgemessen.

Die Extinktionskurven der erwähnten Perchloraten gehören den vollständig hydratisierten Metallen an. Bei Cu-Co-, Ni-Fe-, UO_2 -Mn-Ionen besteht die Lichtabsorption in der Anregung der aussersten Elektronen der Metallionen und der koordinativen Bindungselektronen. Bei den farblosen Metallionen mit vollständig aufgefüllten aussersten Elektronenschalen zeigt ihre starke Durchlässigkeit, dass die Ion-Dipolanziehung der chemischen Hydratation nicht in die koordinative Bindung übergeht.

Die Lichtabsorption der Komplexe setzt sich zusammen aus der Eigenabsorption des Zentralions und des Antipyrins. Die Komplexbildung verursacht eine tiefgreifende Änderung der Extinktion der farbigen Ionen. Die Extinktionen des Antipyrins wird beinahe unverändert gelassen. Die Ursache davon, dass die an einer Koordinationsstelle stattfindende Bindung verursacht nicht so starke Deformation des Antipyrinmoleküls, als die Bildung von polycyklischen innerkomplexen Verbindungen.

Szeged (Ungarn) Februar 1948.

Schrifttum.

1. Á. Kiss, P. Csokán u. G. Nyíri: Z. physik. Chem. A. 190 (1942) 65.
2. Gy. Bácskai: Dissertation, Szeged (1944).
3. E. Wilke-Dörturt u. O. Schlipfke: Z. anorg. allg. chem. 170 (1928) 129. 183 (1929) 301, 184 (1929) 2. A. Kolbe: Z. anorg. allg. Chem. 83 (1913) 193. 60 (1908) 123.
4. Á. Kiss u. M. Gerendás: Acta. Chem. mineral. physica Univ. Szeged. 4 (1935) 272, 5 (1937) 153.
5. X. J. Taboury u. L. Bourcau: Bull. Chem. Soc. 125 (1945) 594.
6. G. I. Ryabchickon u. E. A. Terenkeva: Compt. Rend. Akad. Sci. U.S.S.R. 51 (1946) 29. P. Souchay: Bul. Soc. Chem. 7. (1940) 797, 835.
7. Á. Kiss, G. Bácskai u. P. Csokán: J. Prakt. Chem. 2/160 (1942). Á. Kiss u. G. Nyíri: Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942) 340. Á. Kiss u. R. Szabó: Z. anorg. allg. Chem. 252 (1943) 172.

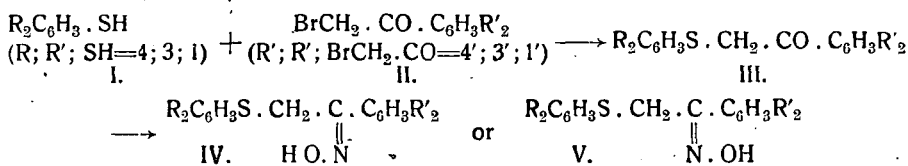


Stereochemistry of some thioether ketoximes (Part II)¹⁾

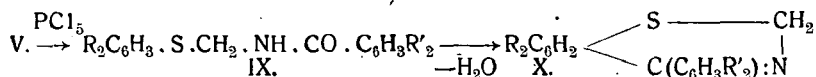
ELEMÉR VINKLER and † KAMILL AUTHERIED.

In a former study (1) one of us (V.) has shown that the phenyl-(phenylthiomethyl)ketoxime (IV, R = R' = H) has the *anti*-phenyl configuration if the *Beckmann* rearrangement of this oxime follows the *Meisenheimer* rule (2).

The object of this work was (i) to study the influence of substituents on the configuration of aryl (arylthiomethyl) ketoximes (IV. or V.), and (ii) to obtain in this way the other stereoisomer oxime (V.).



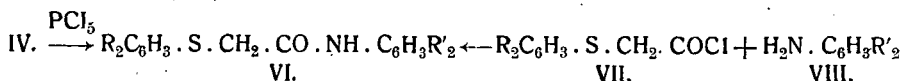
This oxime — the *syn*-phenyl — by a *Beckmann* rearrangement should give an acylamine (IX.), which may be transformed by cyclisation into benzometathiazione derivatives (X.) (3.).



In order to study the first problem we have chosen the methoxy group, because from analogous cases (3) we could suppose, that its presence will facilitate the cyclisation of the acylamines (IX.). We have built up by action of phenacylbromide derivatives (II) on sodium salts of thiophenol derivatives (I.) the corresponding di- resp. tetramethoxy ketones (III.).

The transformation of these ketones (III.) into ketoximes (IV. or V.) was carried out essentially with the method of *K. v. Auwers* (4) i. e. the alcoholic solution or suspension of the ketone and hydroxylamine salt was treated with a solution of sodiumhydroxide. The resulting oximes appear all quite homogenous.

In order to study the stereochemistry of these ketoximes (IV. or V.) we undertook with them a *Beckmann* rearrangement. This was carried out in one case with benzene sulfonyl chloride and in all other cases with phosphorus pentachloride. All three oximes gave substituted phenylthioglycolic acid anilides (VI.).

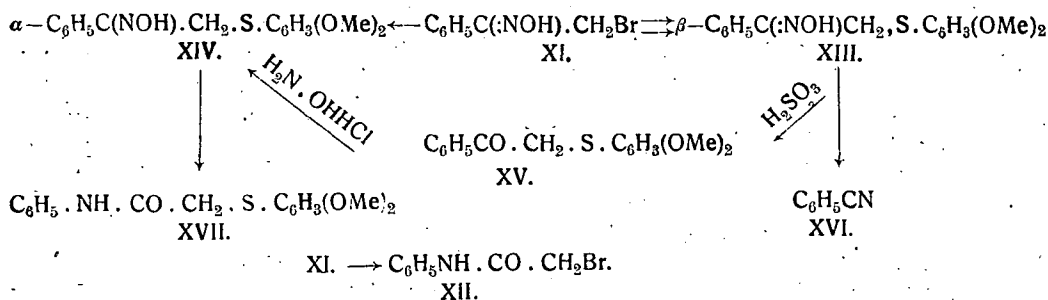


If we suppose, that the *Meisenheimer* rule is valid in all three cases it follows, that they will have the *anti*-phenyl resp. *anti*-3,4-dimethoxyphenyl configuration (IV.).

The constitution of these anilides (VI.) is confirmed by their synthesis. They could be obtained by action of arylthioglycolic acid chlorides (VII.) on substituted aromatic amines (VIII.).

It is obvious that the methoxyl groups have no influence on the configuration of the oximes (IV.). We have established different isomerisation experiments in order to obtain the *syn*-aryl isomers (V.). All oximes (IV.) have shown a great stability. We have found that these oximes can be heated in a sealed tube 15–20° over their melting points, furthermore hydrochloric acid and alkaline solutions were found to be without any effect. Under energetic conditions the reaction led to thiophenols.

At last we could synthesise the other — labile — isomer oxime by the reaction of the lower melting i. e. (β)- ω -bromoacetophenone oxime (XI.) described by *Korten* and *Scholl* (5) with the sodium salt of dimethoxythiophenol (I., R=OMe). In the following we designate the higher melting oxime (α)-oxime, the lower melting isomer (β)-oxime. If we consider that the (β)- ω -bromoacetophenone oxime (XI.) of the named authors is formed in an acid solution in a good yield and by the *Beckmann* rearrangement they obtained from it bromoacetanilide (XII.) the compound would be according to the *Meisenheimer* rule the *anti*-phenyl isomer. *Korten* and *Scholl* (5) describe this oxime on the basis of the earlier *Hantzsch* concept (2) of the *Beckmann* reaction as a *syn*-phenyl isomer. By this reaction we obtained a mixture of the two thioetheroximes (IV. and V.). The labile lower melting, (β)-oxime (XIII.) was present in a much greater amount. This (β)-oxime (XIII.) could be transformed into the stable (α)-isomer (XIV.) thermally and by the action of hydroxylamine hydrochloride.



The two oximes have different crystalline form. We could suppose that they are not different compounds, but polymorph modifications of the same substance. But we could exclude this possibility because the mixture of the two oximes gave a meltingpoint depression. Moreover the oximes give by *Beckmann* rearrangement two different compounds. The (α)-oxime (XIV.) gave with benzene sulfonyl chloride in pyridine solution 3,4-dimethoxyphenylthioglycolic acid anilide (XVII.), the (β)-oxime (XIII.) under the same conditions suffered a *Beckmann* rearrangement of second order (6) and led to benzonitril (XVI.). Finally the same constitution of the both oximes could be supported by sulfurous acid hydrolysis. We obtained from the (β)-oxime (XIII.) phenyl-(3,4-dimethoxyphenylthiomethyl)ketone (XV.).

In the above reaction of (α)-Br-acetophenone oxime (XI.) the *Meisenheimer* rule predicts the formation of the (α)-oxime only. The experi-

mental facts presented above, led us to consider the following two alternatives:

(i.) If we suppose that the *Beckmann* rearrangement happens by *both* oximes (XI. and XIV.) according to the *Meisenheimer* rule, then the two oximes have *identical* configuration. The formation of the (β)-thioetheroxime (XIII.) is possible only by a change of the configuration during the reaction. In this case the stable oxime should partly isomerise in to the labile one. We arrive to the same result if we apply Hahtzsch's concept on the course of the reaction.

(ii.) Let us suppose that the *Beckmann* reaction of either the (β)- ω -Br-acetophenone oximes (XI.) or of the (α)-thioether oximes (XIV.) does not follow the *Meisenheimer* rule. In this case the configuration of the two oximes is *different*. Thus the (β)- ω -Br-acetophenone oxime (XI.) and the (β)-phenyl-(3,4-dimethoxyphenylthiomethyl)ketoxime (XIII.) would have identical configuration. In this case the reaction would lead to the labile oxime (XIII.) and this would partly isomerise to the stable one (XIV.).

From the two alternatives the latter one is more plausible, because here we would obtain from the labile configuration a stable one. There are some cases known (7) in which the stable compound is transformed into the labile one, and these might be cited in favour of the first alternative.

The question of which of the two alternatives is right remains unanswered. Therefore it is not possible to assigne the correct configuration to the two oximes. This will be part of a following work.

Experimental.

3,4-dimethoxyphenyl-(phenylthiomethyl) ketone. (III, $R = H$, $R' = OMe$). A suspension of ω -Br-acetoveratrone (8) (13 g) in alcohol (65 ccm) was mixed gradually — under chilling — with a concd. aqueous solution of thiophenole (6 ccm) and potassium hydroxide (5,6 g). After a few hours the compound was precipitated by aqueous dilution as an oil, which crystallises after standing. Yield 72%. It was recrystallised from aqueous methanol. Colorless radial needles. M. p. 75—76°.

Anal. Calcd. for $C_{16}H_{16}O_3S$: C, 66,62; H, 5,59.

Found: C, 66,39; H, 5,38.

Phenyl-(3,4 dimethoxyphenylthiomethyl)ketone. (III, $R = OMe$, $R' = H$). A solution of 3,4 dimethoxythiophenole (9) (10,2 g) in alcohol (100 ccm) was neutralised with alcoholic potassium hydroxide. (Phenolphthaleine). After gradually mixing this solution with a suspension of phenacylbromide (10 g) in alcohol (50 ccm) it was refluxed for 15 minutes. We precipitated the compound by aqueous dilution. Yield 79%. It was recrystallised from alcohol. Long colorless prisms. Mp. 72°.

Anal. Calcd. for $C_{16}H_{16}O_3S$: C, 66,62; H, 5,59. *Found:* C, 66,42; H, 5,86.

3,4 dimethoxyphenyl-(3,4-dimethoxyphenylthiomethyl)ketone. (III, $R = R' = OMe$). To a solution of sodium methoxyde, — prepared from sodium (0,58 g) and abs. alcohol (30 ccm) — was added dimethoxythiophenole (9) (4,25 g). After 10 minutes we precipitated the mercaptide as a white powder, filtered and washed with ether. It was quickly dried *in vacuo* at room temperature. The mercaptide was gradually added to a solution of ω -Br-acetoveratrone (8) (6,5 g) in abs. alcohol (45 ccm) under chilling with ice. It was refluxed for 10 minutes. The ketone was precipitated by dilution with water. Yield 82%. It was recrystallised from alcohol. Colorless needles M. p. 139°.

Anal. Calcd. for $C_{18}H_{20}O_5S$: C, 62, 05; H, 5, 79. Found: C, 62, 24; H, 5, 98.

Anti-aryl-(aryltiomethyl)ketoximes (IV). The oximes of the three ketones (III.) we have prepared as follows: A suspension of the ketone (0,01 mole) and powdered hydroxylamine hydrochloride (0,02 mole) in alcohol (see table I.) was treated gradually with a concd. aqueous solution of sodium hydroxide (0,02 mole). The mixture was allowed to stand at room temperature and it was mechanically shaken during intervals. (See table I.) The solution was then neutralised with dilute hydrochloric acid. We obtained the oximes by gradual addition of water. The compounds were recrystallised from aqueous alcohol.

Anal. Calcd. for $C_{16}H_{17}O_3NS$ (IV, R=H, R'=OMe): C, 63, 32; H, 5, 65. Found: C, 63, 17; H, 5, 55. Calcd. for $C_{16}H_{17}O_3NS$ (IV, R=OMe, R'=H): C, 63, 32; H, 5, 65. Found: C, 63, 10; H, 5, 41. Calcd. for $C_{18}H_{21}O_3NS$ (IV, R=R'=OMe): C, 59, 49; H, 5, 83. Found: C, 59, 25; H, 5, 66.

Table I.

IV.	Standing. Days.	Shaking. Hours.	Alkohol ccm.	Yield.	M. p.	
R=H, R'=OMe.	1	5	50	72%	98°	Colorles needles.
R=OMe, R'=H.	5	12	50	88%	112°	Colorles prisms.
R=R'=OMe.	4	20	60	68%	114°	Colorles needles.

The *Beckmann rearrangement* of the three oximes (IV.) with PCl_5 was carried out as follows: The oxime (see table II.) was dissolved in ether (table II.) and under chilling with ice was treated in several portions, under shaking, with finely powdered PCl_5 (table II.). After standing at room temperature (table II.), the ethereal solution was decanted from the dark gums into ice. The ethereal layer was washed with water and dried with sodium sulfate. Evaporation of the solvent left the crude amide (VI.) back. These could be purified by recrystallisation (table II.). All three compounds yield colourless needles.

Table II.

VI.	Oxime IV.	PCl_5 g	Ether g	Standing. Hours.	Yield.	Recryst.	M. p.
R=H, R'=OMe.	R=H, R'=OMe.	2	3,5	50	3	60%	Aqu. MeOH 104°
R=OMe, R'=H.	R=OMe, R'=H.	1,7	2,2	50	1/2	70%	Aqu. MeOH 101°
R=R'=OMe.	R=R'=OMe.	1	2	200	1/2	55%	C_6H_6 146°

These amides gave no m. p. depression with those obtained by acylation of amines.

Anal. Calcd. for $C_{16}H_{17}O_3NS$ (VI, R=H, R'=OMe): C, 63,32; H, 5,55, Found: C, 63,39; H, 5,83.

Beckmann rearrangement with benzene sulfonyl chloride. To a solution of the oxime (IV, R=OMe, R'=H) (0,9 g.) in dry pyridine (8 ccm) benzene sulfonyl chloride (0,5 g) was added dropwise. After standing at room temperature for five hours, the solution was poured into dilute sulfuric acid. The mixture was extracted with ether. The ethereal layer was washed with

water and dried with sodium sulfate. Evaporation of the solvent left the crude amide (VI, R = OMe, R' = H) back, which was — after drying over sulfuric acid *in vacuo* — recrystallised from aqueous methanol. Yield 44%. The compound is identical with the with PCl₃ obtained amide.

Phenylthioglycolic acid 3,4-dimethoxyanilide (VI, R = H, R' = OMe). To 4-aminoveratrole (9) (1.6 g) phenylthioglycolic acid chloride (10) (1.9 g) was added dropwise. It developed heat. It was heated slowly during one hour at 120°. After standing at room temperature for twelve hours the mass was dissolved in hot benzene and filtered. From this solution the crude acylamine crystallises on cooling. It was treated with diluted alkali, diluted hydrochloric acid and water. Yield 74%. The compound was recrystallised from benzene. M. p. 104°.

3,4-dimethoxyphenylthioglycolic acid chloride (VII, R = OMe). Dimethoxyphenylthioglycolic acid (11) (7.5 g) was treated with PCl₃ (1.6 g) at 85–90° for one hour. The mixture melts with the formation of hydrochloric acid. After standing a few hours at room temperature the chloride was extracted with abs. ether. After filtration the solvent was evaporated *in vacuo*. The residue is a yellowish viscous oil, which could not be distilled without decomposition. Yield 86%.

3,4-dimethoxyphenylthiomethylglycolic acid anilide (VI, R = OMe, R' = H). A mixture of acidchloride (VII, R = OMe) (2 g) and aniline (4 g) was slowly heated to boiling. It was refluxed for 15 minutes. The cold mixture was treated with dilute alkali and extracted with ether. By treating the ethereal layer with hydrochloric acid crystals appeared, which were dissolved by the addition of chloroform. The clear solution was washed with water, dried with calcium chloride and evaporated *in vacuo*. The resulting crystals were recrystallised from aqueous methanol. Yield 75%. M. p. 101°.

Anal. Calcd. for C₁₈H₁₇O₃NS: C, 63,32; H, 5,65. Found: C, 62,97; H, 5,74.

3,4-dimethoxyphenylthioglycolic acid 3,4-dimethoxyanilide (VI, R = R' = OMe). To a solution of 4-aminoveratrole (9) (0,9 g) in dry pyridine (5 ccm) was gradually added 3,4-dimethoxyphenylthiomethylglycolic acid chloride (10) (VII, R = OMe) (1,5 g). After standing for one day at room temperature the solution was treated with dilute hydrochloric acid and water. It was dried with sodium sulfate and evaporated *in vacuo*. The residue oil was recrystallised with benzene. M. p. 146°.

Anal. Calcd. for C₁₈H₂₁O₅NS: C, 59,49; H, 5,83. Found: 59,37; H, 5,70.

(β)-phenyl-(3,4-dimethoxyphenylthiomethyl)ketoxime (XIII.). a) *Preparation.* A solution of mercaptide prepared from sodium and 3,4-dimethoxythiophenole (9) (0,85 g) in abs. alcohol (10 ccm) was added gradually to a solution of (β)-Br-acetophenone oxime (5) (1,1 g) in abs. alcohol (5 ccm). After standing for three hours at room temperature the mixture was gradually diluted with water. The (β)-oxime appears in long colorless needles. After a few hours they have been filtered. Yield 47%. The crystals were several times dissolved in alcohol, reprecipitated with water; m. p. 111°.

Anal. Calcd. for C₁₆H₁₇O₃NS: C, 63,32; H, 5,65; N, 4,62. Found: C, 62,93; H, 5,59; N, 4,97.

By the further addition of water to the mother liquor of the (β)-oxime we obtained prisms of the (α)-oxime (XIV.). Yield 28%.

It occurs sometimes that crystals of the (β)-oxime appear before the addition of water. In that case we must add slowly about two volumes of water and filter. We could always easily separate the two oximes in this way.

b) *Isomerisation. α* . 0,3 g of (β)-oxime (XIII.) was heated in a sealed tube for one and a half hours at 113–115°. After one day the yellow product was dissolved in alcohol and cautiously precipitated with water. The crystals (0,25 g) show under the microscope the characteristic prisms of the (α)-oxime (XIV.) and the long, thin needles of the unchanged (β)-oxime (XIII.). The product obtained has no sharp melting point when mixed with the (α)-oxime a m. p.-elevation was observed.

B) A mixture of (β)-oxime (XIII.) (0,5 g) and of hydroxylamine hydrochloride (0,1 g) in aqueous alcohol (50%) (10 ccm) was refluxed for four hours. After cooling a colorless oil separates which crystallises on rubbing. The compound is identical with the (α)-oxime and gave no m. p.-depression with an authentic sample of ketoxime (IV, R = OMe, R' = H).

c) *Hydrolysis*. A solution of (β)-oxime (XIII.) (0,5 g) in cold saturated aqueous solution of sulfurous acid (200 ccm) was heated under shaking on steam bath for one hour and a half. A yellowish oil separated, which crystallises when seeded with the ketone (XV.). It was recrystallised from alcohol. Yield 0,36 g. The compound gave no m. p. depression with the ketone (III, R = H, R' = OMe).

d) *Beckmann rearrangement*. To a solution of the (β)-oxime (XIII.) (0,9 g) in dry pyridine (32 ccm) was added dropwise, under chilling with ice, benzene sulfonyl chloride (3,4 g). After standing at room temperature for four hours the solution was poured into an excess of sulfuric acid. A dark oil separated, which was extracted with water, dried with sodium sulfate and evaporated *in vacuo*. The resulting dark brown viscous bitter-almond smelling oil was treated with kerosene. The residue was a dark gum and the solution after evaporation of the solvent left back a pale-yellow oil (0,7 g). It proved to be benzonitril, as it yielded benzoic acid by boiling with an excess of methanolic sodium hydroxidè (10%) for one day.

We came to the same result if the (β)-oxime was treated with phosphorus pentachloride in ether.

References.

1. E. Vinkler: J. Prakt. Chem. (2) 159, (1941) 115.
2. Cf. P. Karrer: Lehrb. org. Chemie (5. Aufl.) 518. Leipzig 1937.
3. Cf. Pictet and Gams: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 42, (1909) 2943.
4. K. v. Auwers: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 22, (1889) 605.
5. H. Korten and R. Scholl: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 34, (1901) 1907.
6. Cf. A. Werner and A. Piguet: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37, (1904) 4298.
7. K. Freudenberg: Stereochemie. Leipzig, Wien (1933) p. 1032.
8. C. Mannich and L. Hahn: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 44, (1911) 1549.
9. K. Fries, H. Koch and H. Stuckenbrock: Liebig's Ann. Chem. 468, (1929) 172.
10. D. R. P. 197.162, chem. Zentralbl. 1908 I. 1811.
11. K. J. Baldick and F. Lions: Chem. Zentralbl. 1938 I. 4180.

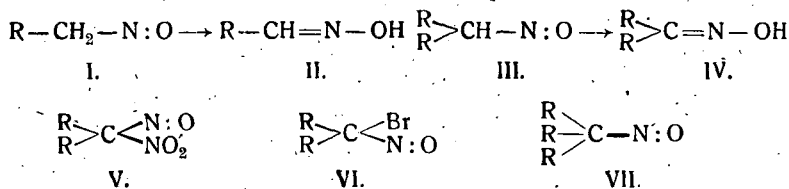
Received, March 1943.

Über die Existenzfähigkeit aliphatischer Nitrosoverbindungen.

Von J. Kovács

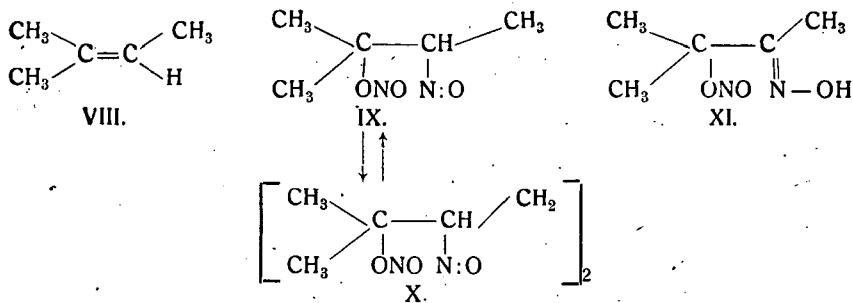
(Eingegangen am 19. II. 1944.)

Es wurde eine Zeit lang angenommen, dass primäre (I) und sekundäre (III) aliphatische Nitrosoverbindungen nicht existenzfähig sind, da sie äusserst leicht in die desmotropen Aldoxime (II), bzw. Ketoxime (IV) übergehen. Nach dieser alten Ansicht sei eine Existenzfähigkeit bei aliphatischen Nitrosoverbindungen nur dann zu erwarten, wenni das zur tautomeren Umlagerung nötige Wasserstoffatom fehlt; dies ist z. B. bei den Pseudonitrolen (V) und bei Brom-nitrosokörpern vom Typ. VI der Fall. Den letztgenannten Fällen schliessen sich selbstredend auch die tertiären Nitrosoverbindungen (VII) an, denen — im weiteren Sinne — auch die aromatischen Nitrosoverbindungen angehören.



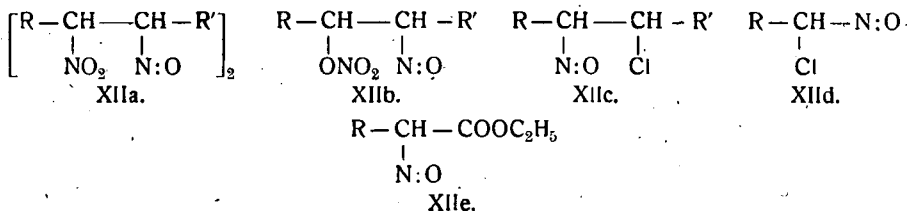
Das Durchdringen dieser früheren Ansicht war auf Untersuchungen von V. Meyer (1) zurückzuführen. Da seine jahrelangen Bemühungen, aliphatische Nitrosokörper vom Typ I und III darzustellen, erfolglos blieben, zog er den Schluss (2), dass in der Natur eine „unüberwindliche Abneigung“ gegen die Bildung von wahren Nitrosokörpern herrsche.

Diese alte Auffassung kann — besonders seit den Untersuchungen von J. Schmidt (3) — nichtmehr aufrechterhalten bleiben. Schmidt konnte nämlich zeigen, dass durch Einwirkung von N_2O_5 auf Trimethyl-äthylen (VIII) eine Additionsverbindung („Nitrosit“) entsteht (IX), die nachweisbar eine aliphatisch gebundene, „wahre“ Nitrosogruppe enthält. Das als tiefblaue Flüssigkeit erhältliche Umwandlungsprodukt (IX) geht allmählich von selbst in die farblose, bimolekulare, krystalline Modifikation (X) über, die in Lösung oder im Schmelzfluss eine ebensolche Dissociation erfährt, wie dies zuerst von O. Piloty (4) bei wahren Nitrosoverbindungen beobachtet worden ist. Dass nun in der monomolekularen und bimolekularen Form des Nitrosits eine wahre Nitrosogruppe vorliegt, wurde von Schmidt nicht nur dadurch bewiesen, dass diese Verbindungen keine einzige charakteristische Reaktion der Oxime zeigten, sondern auch durch die Überführung der monomolekularen Modifikation in das desmotrope Oxim (XI). Durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge ging nämlich das monomolekulare Produkt in Lösung; aus der rötlichgelben Lösung schied sich beim vorsichtigen Ansäuern eine farblose Verbindung ab, die alle Eigenschaften der Oxime aufwies.

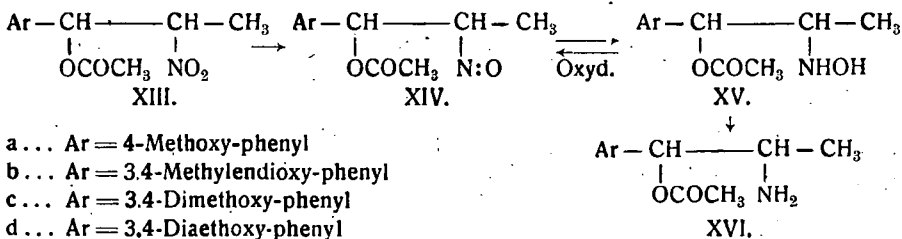


Der Befund von *Schmidt* blieb kein vereinzelter Fall. Es stellte sich heraus, dass z. B. sämtliche kristalline Pseudonitrosite bimolekulare Modifikationen vom Typ XIIa darstellen, also eigentlich eine wahre, sekundäre Nitrosogruppe enthalten. Da spätere Untersuchungen von *H. Wieland* (5) den Beweis erbracht haben, dass sämtliche N_2O_3 -Additionsprodukte der Olefine und Olefin-derivate nicht Nitrosnitrite (d. h. „Nitrosite“; z. B. IX), sondern Nitrosnitro-Körper (d. h. „Pseudonitrosite“; z. B. XIIa) darstellen, so gewinnt man den Eindruck, als ob die Beständigkeit einer wahren, sekundären Nitrosogruppe mit einer Nitrogruppe am benachbarten Kohlenstoffatom im Zusammenhange stünde. Es wurde aber auch gefunden, dass Nitrosate (XIIb; 11) und Nitrosochloride (XIIc; 11) ebenfalls wahre Nitrosogruppen enthalten. Man könnte also den früheren Satz so verallgemeinern, dass bei all diesen Verbindungen die Existenzfähigkeit der sekundären Nitrosogruppe durch eine negative Gruppe am benachbarten Kohlenstoffatom bedingt zu sein scheint.

Ausser den oben angeführten Verbindungen mit einer wahren Nitrosogruppe waren bisher nur noch zwei andere Typen bekannt, die ebenfalls diese Gruppe enthalten. Der eine Typ entspricht den 1-Halogen-1-nitroso-Verbindungen (XII d; 12), während den anderen Typ die interessanten α -Nitroso-ester der Fettsäuren (XII e; 13) darstellen. Die Existenzfähigkeit dieser Nitrosoverbindungen steht zweifellos mit der Anwesenheit derjenigen Gruppen im Zusammenhang, die in Gemeinschaft mit der Nitrosogruppe an das selbe Kohlenstoffatom gebunden sind



Ich machte nun die merkwürdige Beobachtung, dass wahre Nitrosokörper auch von Typ XIV in stabiler, kristalliner, bimolekularer Form fassbar sind. Zu dieser Erkenntnis gelangte ich durch einen Zufall bei der elektrolytischen Reduktion der Nitroverbindung XIIIb.



- a ... Ar = 4-Methoxy-phenyl
 b ... Ar = 3,4-Methylenedioxy-phenyl
 c ... Ar = 3,4-Dimethoxy-phenyl
 d ... Ar = 3,4-Diaethoxy-phenyl

Bei einem Reduktionsversuch, der mit Hilfe einer Quecksilberkathode nach a. a. O. (6) beschriebener Weise durchgeführt worden war, wurde die sonst fast farblose Reaktionsflüssigkeit bald nach Beginn des Versuches schmutziggelb und es begann sich nach Durchströmung der Hälfte der bis zum Erreichen der Aminostufe (XVI) nötigen Strommenge eine farblose, feinkristalline Substanz auszuschcheiden. Sie wurde näher untersucht und überraschenderweise gefunden, dass sie die bimolekulare Form der Nitrosoverbindung XIVb darstellt. Bei der Kontrolle der Versuchsbedingungen konnte ich nun feststellen, dass der einzigartige Verlauf dieses Versuches auf eine starke Verunreinigung der zum Ansäuern des Katholyts angewandten Salzsäure durch Salpetersäure zurückzuführen ist. Um die Richtigkeit dieser Feststellung zu überprüfen, habe ich einen Reduktionsversuch absichtlich so durchgeführt, dass ich die Kathodenflüssigkeit anstatt der sonst üblichen Salzsäure oder Schwefelsäure mit reiner Salpetersäure angesäuert habe; ich konnte nun wiederum die Entstehung der Nitrosoverbindung beobachten, während ohne Anwesenheit von Salpetersäure dies niemals der Fall war. Bei der Bildung der Nitrosoverbindung handelt es sich also um einen sekundären Prozes, d. h. um eine Rückoxydation des einen Reduktionsproduktes, und dies umso mehr, da die elektrolytische Reduktion einer Nitrosoverbindung bekanntlich ein sehr viel geringeres kathodisches Potential beansprucht als die einer Nitroverbindung und somit bei Anwendung eines hohen Kathodenpotentials (Quecksilberkathode!) die letztgenannte Verbindung im Elektrolyt nur in verschwindend kleinen Mengen auftreten kann, also praktisch sofort weiter reduziert wird.

Zur Beantwortung der Frage, welches der beiden Reduktionsprodukte (XV, XVI) durch Rückoxydation in die Nitrosoverbindung (XIV) verwandelt worden ist, habe ich das Hydrochlorid der Hydroxylaminverbindung XVb (7) einer milden Oxydation unterworfen und gefunden, dass in wässriger Lösung dieses Produkt durch Salpetersäure oder Bromwasser schon bei Raumtemperatur sofort zur Nitrosoverbindung XIVb oxydiert wird, die sich dann in bimolekularer Form kristallin ausscheidet.

Die obigen Versuchsbefunde wurden bisher bei jeder untersuchten Verbindung vom Typ XIII, bzw. XV (a, b, c und d) angetroffen, also bei der in Anwesenheit von Salpetersäure durchgeführten elektrolytischen Reduktion des Typs XIII die Entstehung derjenigen Nitrosoverbindung (XIV), beobachtet, die auch durch Oxydation des entsprechenden Hydroxylaminoderivates (XV) erhältlich ist.

Ich habe auch die Frage geprüft, ob eine anodische Rückoxydation der Hydroxylaminverbindung zur Nitrosoverbindung möglich wäre. Ich hielt dies nicht für ausgeschlossen, da einerseits das bimolekulare Nitrosoprodukt in der Kathodenflüssigkeit (Eisessig-Alkohol) eine sehr geringe Löslichkeit besitzt, andererseits eine derartige Darstellung des Nitrosobenzols aus Nitrobenzol schon bekannt ist (8). Diesbezügliche Versuche schlugen jedoch fehl: weder durch Anwendung einer Bleianode, noch einer Goldanode konnte die Nitrosoverbindung gefasst werden und es war bloß eine starke Verharzung der angesetzten Nitroverbindung zu beobachten.

Als Darstellungsmethode der Nitrosoverbindungen vom Typ XIV ist die Oxydation der Hydrochloride der Hydroxylaminverbindungen vom Typ XV hervorzuheben. Diese Verbindungen lassen sich in wässriger Lösung mittels Bromwasser bei Raumtemperatur mit fast theoretischer Ausbeute in die entsprechenden Nitrosoverbindungen überführen.

Zum Schlusse sei noch auf die konstitutionsbeweisenden Eigenschaften der Nitrosoverbindungen XIV a, b, c und d hingewiesen. Die farblosen Verbindungen zeigen in höher siedenden Lösungsmitteln (Toluol, Xylol) bei Siedehitze eine thermische Dissociation (blaue Lösung!), die beim Abkühlen der Lösung rückgängig wird (farblose Lösung, dann Krystallausscheidung). Die Substanzen sind auch bei Siedehitze weder in verdünnten Alkalien, noch in verdünnten Mineralsäuren löslich (Unterschied von den desmotropen Oximen).

Zur Aufklärung der durch meine Befunde nun aufgetauchten Frage, welche strukturelle Verhältnisse die Existenzfähigkeit einer wahren, sekundären Nitrosogruppe eigentlich bedingen, habe ich weitere Untersuchungen in Gang gesetzt.

Beschreibung der Versuche.

α-(4-Methoxy-phenyl)-*β* nitroso-propanolacetat (XIVa)

a.) Elektrolytische Darstellung: Eine aus 19 g Anetholpseudonitrosit nach V. Bruckner und A. Krámlí (9) bereitete Lösung der Nitroverbindung XIIIa, die als Lösungsmittel 100 ccm Alkohol und 50 ccm Eisessig enthielt, wurde nach Zusatz von 15 ccm konz. Salpetersäure ($D = 1.42$) auf der a. a. O. (6) beschriebenen Weise der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Man liess bei einer kathodischen Stromdichte von 0.07 Amp/qcm die zum Erreichen der Hydroxylaminstufe berechnete Strommenge durchstreichen. Die im Katholyt sich indessen ausgeschiedene farblose Substanz wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, danach zur Reinigung in 10 ccm lauwarmen Chloroform gelöst und die Lösung mit 40 ccm Aether versetzt, worauf die Krystallisation rasch einsetzte. Man erhielt farblose Prismen vom Schmp. $145-147^{\circ}$ u. Zers. Ausbeute 2 g. Die Substanz ist in heissem Xylol mit blaugrüner Farbe mässig löslich; die Lösung entfärbt sich beim Erkalten und setzt nach einigem Stehen farblose Krystalle ab, die aus der unveränderten Substanz bestehen. Sie ist in verdünnten Alkalien und Mineralsäuren auch bei Siedehitze praktisch unlöslich.

b.) Aus der Hydroxylaminoverbindung XVa: 1 g des Hydrochlorids der Hydroxylaminoverbindung XVa (9) wurde in 50 ccm Wasser gelöst und bis zur Entfärbung des Bromwassers mit diesem versetzt. Die Nitrosoverbindung schied sich sofort in Form eines weissen Niederschlages ab. Ausbeute fast theoretisch. Schmp. nach einmaligen Umlösen aus Chloroform-Aether (s. oben) $145-147^{\circ}$. Ein Gemisch mit der Substanz nach a.) zeigte keine Schmelzpunktniedrigung.

4.630 mg Sbst.: 10.205 mg CO_2 , 2.680 mg H_2O
 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4$ Ber. C 60.75, H 637. Cef. C 60.11, H 6.48

α-(3,4-Methylenedioxy-phenyl)-*β*-nitroso-propanolacetat (XIVb)

a.) Elektrolytische Darstellung: Eine Lösung von 14 g der Nitroverbindung XIIIb (7) in einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 50 ccm Eisessig wurde nach Hinzufügen von 20 ccm konz. Salpetersäure ($D = 1.42$) der elektrolytischen Reduktion unterworfen, und zwar derart, wie dies bei der Verbindung XIVa angegeben wurde. Die gewonnene, farblose Nitrosoverbindung wog 5 g. Aus Xylol farblose Prismen vom Schmp. $169-171^{\circ}$ u. Zers. Ihre Eigenschaften (Löslichkeit, thermische Dissociation) entsprechen denen der analogen Verbindung XIVa.

b.) Aus der Hydroxylaminoverbindung XVb: Darstellung wie bei XIVa unter b.), aus dem Hydrochlorid der Hydroxylaminoverbindung XV b (7). Identisch mit der nach a.) gewonnenen Substanz.

5.780 mg Subst.: 12.090 mg CO₂, 2.740 mg H₂O
 C₁₂H₁₃O₅N Ber. C 57.37, H 5.22, Gef. C 57.15, H 5.31.

α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-*β*-nitroso-propanolacetat (XIVc)

Aus dem Hydrochlorid der Hydroxylaminoverbindung XVc (7) in üblicher Weise (s. oben), Ausbeute fast theoretisch. Aus Toluol farblose Nadeln vom Schmp. 151—152° u. Zers. — Die Substanz zeigt den analogen Verbindungen XV a und b entsprechende Eigenschaften.

α-(3,4-Diaethoxy-phenyl)-*β*-nitroso-propanolacetat (XIVd)

10 g eines unreinen Produktes der Nitroverbindung XIII d (10) wurde in 100 ccm Alkohol + 50 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 10 ccm konz. Salpetersäure (D = 1.42) üblicher Weise (s. bei XIV a) der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Aus der dunkelbraun gefärbten Reaktionslösung erfolgte eine Krystallausscheidung nur nach Hinzufügen von 100 ccm Wasser und Abkühlung mittels Eis. Ausbeute 2 g. Die Substanz wurde aus Chloroform-Aether (1:2) zweimal umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 140—142° u. Zers. — Die Substanz zeigt den analogen Verbindungen XV a, b und c entsprechende Eigenschaften.

5.245 mg Subst.: 11.705 mg CO₂, 3.545 mg H₂O
 C₁₅H₂₁O₅N Ber. C 61.00, H 7.17, Gef. C 60.86, H 7.56.

Schrifttum.

1. V. Meyer: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15** (1882) 3067; **16** (1883) 610.
2. V. Meyer: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21** (1888) 1293.
3. J. Schmidt: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35** (1902) 2323.
4. O. Piloty: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31** (1898) 220, 456.
5. H. Wieland: Liebigs Ann. Chem. **329** (1903) 225; **424** (1921) 71. Vgl. auch V. Bruckner: Magyar Chem. Folyóirat **40** (1934) 47.
6. V. Bruckner, J. Kovács u. K. Kovács: Acta chem. physica Univ. Szeged **2** (1948) 18.
7. V. Bruckner: Liebigs Ann. Chem. **518** (1935) 226.
8. O. Dieffenbach: D. R. P. 192519 (1908).
9. V. Bruckner u. A. Krámlí: J. prakt. Chem. (2) **145** (1936) 291.
10. J. Kovács: Acta chem. physica univ. Szeged **1** (1943) 109.
11. F. W. Klingstedt: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58** (1925) 2363.
12. H. Rheinboldt u. M. Dewald: Liebigs Ann. Chem. **460** (1928) 305.
13. J. Schmidt u. K. Th. Widmann: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42** (1909) 497, 1886; J. Schmidt u. A. Haid: Liebigs Ann. Chem. **377** (1910) 23; J. Schmidt u. H. Dieterle: Liebigs Ann. Chem. **377** (1910) 30; J. Schmidt u. E. Aeckerle: Liebigs Ann. Chem. **398** (1913) 251.

Über die Absorption der Gelatine-Farbstoffphosphore.

VON P. FRÖHLICH UND P. SZÖR.

1. Einleitung.

Es ist bekannt (1), dass die Absorption der Gelatine-Farbstoffphosphore u. a. auch von ihrer Herstellungsart abhängt.

Bei der Bereitung trockener Gelatin-Farbstoffplatten gehen wir in folgender Weise vor: Die Gelatine wird zuerst in Wasser gelöst und dann diese Lösung mit der wässrigen Lösung des Farbstoffes vermischt. Die Menge des Farbstoffes wird so gewählt, dass nach dem Trocknen die Platte den Farbstoff in der gewünschten Konzentration enthalte. Wird z. B. eine Platte von 3 mg Farbstoff/cm³ Gelatine benötigt, so mischt man die gesondert bereiteten wässrigen Lösungen von 1 cm³ Gelatin und 3 mg Farbstoff, giesst die so gewonnene Lösung auf eine Quecksilber-Fläche und trocknet sie dann ein. Ist nun die Konzentration der wässrigen Farbstoff-Lösung 1 mg/cm³ dann benötigen wir von ihr 3 cm³, ist aber ihre Konzentration 3 mg/cm³, dann brauchen wir nur 1 cm³. Diese Konzentration, nämlich die Konzentration der wässrigen Farbstoff-Lösung, werden wir im Folgendem als Grund-Konzentration bezeichnen.

In dieser Mitteilung beschäftigen wir uns mit der Frage, wie die Grund-Konzentration die Absorption der Gelatine-Farbstoffphosphore beeinflusst.

2. Elektrolytische Lösungen.

Kortüm (2) stellte fest, dass in den verdünnten Lösungen der organischen Salze von grossen Molekülen — wie z. B. bei den von uns untersuchten Farbstoffen — die Moleküle zwar in dissoziiertem Zustande vorliegen, doch — da die van der Waals'sche Kräfte grösser sind als die Coulomb'sche Stossungs-Kräfte — werden mehrere Farbstoff-Ionen zu eine Ionen-Gruppe assoziiert. So erklärte er die Erscheinung, dass die fluoreszierenden Farbstoff-Lösungen bezüglich der Absorption vom Beer'schem Gesetze eine grosse Abweichung zeigen.

Bei den bisherigen Untersuchungen über die Absorption der Gelatine-Farbstofflösungen wurde die bei der Bereitung der Farbstoffplatte benutzte Grund-Konzentration überhaupt nicht in acht genommen. Die Grund-Konzentration spielt natürlich nur dann eine Rolle, wenn der assoziierte Zustand der wässrigen Farbstoff-Lösung sich während der Beimischung der Gelatine nicht ändert.

Man muss in Betracht nehmen, dass sich bei den Farbstoff-Lösungen die molare Extinktion im Falle einer abnehmenden Konzentration vergrössert. Nun wird bei einer solchen Konzentrations-Änderung die Zahl der assoziierten Ionen kleiner, d. h. die freien Ionen vermehren sich. Darum muss man annehmen, dass die Absorption von der Zahl der freien Ionen abhängt. Wenn daher durch Beimischung der Gelatine zur Farbstofflösung die Zahl der freien Ionen sich nicht ändert, dann muss die Absorption in erster Linie mit der Grund-Konzentration und nicht mit der wirklichen Konzentration im Zusammenhang stehen. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir das Problem ausführlich untersucht.

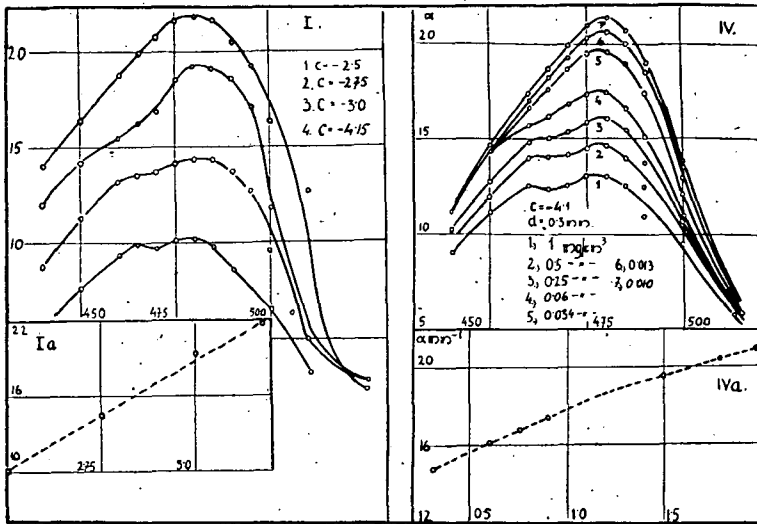
3. Experimentelle Ergebnisse.

Unsere Absorptions-Messungen wurden mit der schon von H. Mischung (1) benützten Methode und Einrichtung durchgeführt.

a) Einfluss der Konzentration.

Unter Konzentration verstehen wir im Folgenden die wirkliche Konzentration der trockenen Gelatin-Farbstoffplatte. Um den Einfluss der Konzentration zu entscheiden, bereiteten wir eine Reihe Gelatine-Natriumfluoresceinplatten von gleicher — 0.1 mm — Dicke. Konzentration c bedeutet 10^{-c} gr. Farbstoff/cm³ Gelatine. Die Absorptions-Kurven sind in Figur I. sichtbar. Die Absorptions-Koeffizienten (α) sind alle auf $c=3$, als Einheits-Konzentration überrechnet. Es ist ersichtlich, dass jede Kurve zwei maximale Werte hat, und zwar bei $\lambda_1 = 480 \text{ m}\mu$ und $\lambda_2 = 465 \text{ m}\mu$. Die Absorption ist im allgemeinen bei kleinen Konzentrationen grösser, aber das zweite Maximum verwischt sich allmählich.

Södeborg (3) fand dieselben Gesetzmässigkeiten bei den wässrigen Lösungen von Fluoresceinatrium.



Wenn man die zu $\lambda_1 = 480 \text{ m}\mu$ gehörigen Werte der Absorptions-Koeffizienten, als Funktion der Konzentration graphisch darstellt, dann enthält man eine Gerade (Figur I. a.). Denselben Zusammenhang fanden auch andere (2, 3), jedoch bei wässrigen Lösungen. Der Zusammenhang zwischen Absorptions-Koeffizient und Konzentration ist einfach ausdrückbar:

$$\alpha = A - cB \quad (1)$$

wo A und B Konstanten bedeuten.

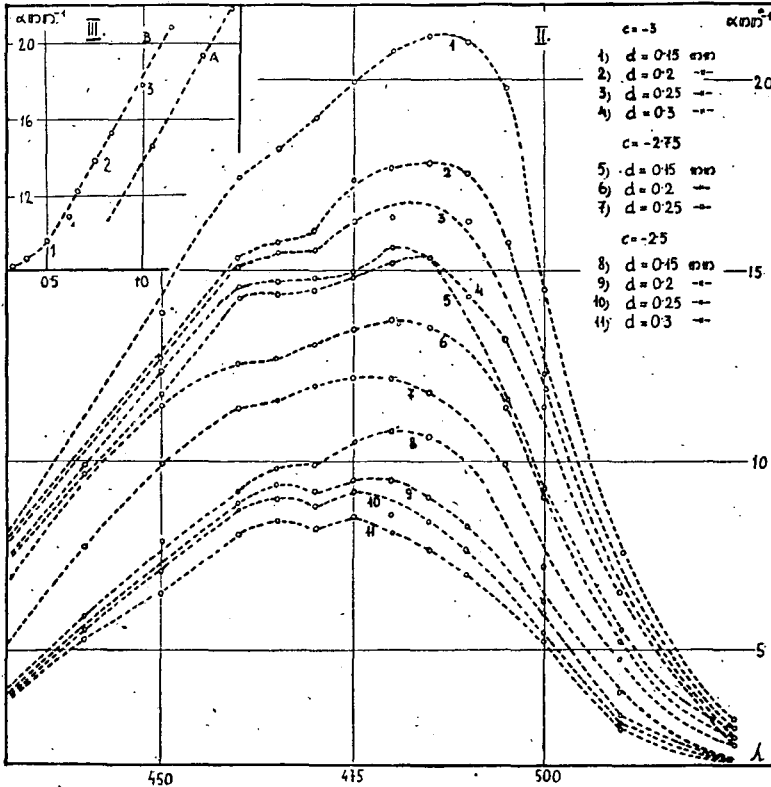
Vergleicht man unsere Resultate, mit den Södeborg-schen, dann kann man sehen, dass sich die Absorption des Farbstoffes nicht ändert, wenn seine wässrige Lösung durch Einführung von Gelatine eingetrocknet wird.

b) Plattendicke und reflexion.

Um den Einfluss der Plattendicke und der Reflexion zu entscheiden, haben wir mehrere Plattenserie gegossen. Innerhalb einer Serie war die Konzentration dieselbe, aber die Dicke variierte von 0.1 mm bis 0.3 mm.

Es sind drei Serien untersucht worden, und zwar von den Konzentrationen $c = 2.5, 2.75, 3.0$. Die Resultate sind in der Figur II graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich die Absorptions-Koeffizienten mit zunehmender Plattendicke verkleinern. Die zunehmende Plattendicke hat demnach denselben Einfluss wie die zunehmende Konzentration. Das ist auch in Bezug auf die Verwischung des im kürzerem Wellenlängegebiet liegenden Maximums gültig.

Frl. H. Mischung hatte bei ihren Absorptions-Untersuchungen den durch die Reflexion verursachten Fehler so ausgeschaltet, dass sie bei jeder Wellenlänge die Absorption von Platten verschiedener Dicke mass. Nach ihrer Auffassung besteht der gemessene Absorptions-Koeffizient (α'), aus



dem eigentlichen Absorptions-Koeffizient der Farbstoffplatte (α) und aus einem Gliede (c/d) welches von der Reflexion abgeleitet wird:

$$\alpha' = \alpha + \frac{c}{d}$$

wo c die Reflexions-Konstante und d die Plattendicke bedeutet. Die Wertpaare α' und $\frac{1}{d}$ geben graphisch dargestellt eine Gerade. Die durch die von der Achse α' abgeschnittene Höhe, gibt den Wert von α . H. Mischung gelang zum Resultat, dass die Reflexions-Konstante von der Wellenlänge abhängt und den Maximal-Wert bei derselben Wellenlänge erreicht wie der Absorptions-Koeffizient.

Unsere Messungen zeigen, dass im Falle verschiedener Plattendicken, bei den Maxima der Absorptions-Kurven auch die Differenz zwischen den Absorptions-Koeffizienten die grösste ist. Das ist mit Hilfe der Resultate von H. Mischung — bezüglich Reflexions-Konstante — erklärbar. Es ist aber nicht nur im Zahlenwert der Absorptions-Koeffizienten ein Unterschied, sondern auch im Verlauf der Absorptions-Kurven und das kann man mit der Reflexion nicht erklären.

Den Einfluss der Reflexion kann man nur dann befriedigend ausschalten, wenn man eine Plattenserie hat, bei der sich im Falle gleicher Dicke aber verschiedener Konzentrationen die Absorptions-Kurven nur im Zahlenwert nicht aber im Verlauf unterscheiden.

4. Grund-Konzentration.

a) Verschiedenen Plattendicken, aber gleiche Konzentration und Grund-Konzentration.

Bei der Bereitung der vorher untersuchten Plattenserien benutzten wir zu jeder Plattendicke dieselbe Menge von wässriger Farbstofflösung. So musste natürlich bei Platten von grösserer Dicke auch die Konzentration der wässrigen Lösung grösser sein, weil man nur so in den trockenen Platten verschiedener Dicke die gleiche Endkonzentration erreichen kann. Es waren aber die Grund-Konzentrationen verschieden.

Jetzt bereiteten wir eine ähnliche Plattenserie aber von gleicher Grund-Konzentration. Nun mussten wir natürlich zu dickeren Platten grössere Mengen von der durch eine bestimmte Grund-Konzentration gekennzeichneten Farbstofflösung benutzen um dieselbe Endkonzentration erreichen zu können. Bei dieser Plattenserie war der Absorptions-Koeffizient von der Plattendicke gänzlich unabhängig. Daraus folgt, dass die Grund-Konzentration eine ganz entschiedene Rolle spielt.

b) Der Einfluss der Reflexion.

Es wurde bereits erwähnt, dass die graphische Darstellung der maximalen Absorptions-Koeffizienten als Funktion der Konzentration eine Gerade ergibt. Sucht man jetzt in ähnlicher Weise den Zusammenhang zwischen den maximalen Absorptions-Koeffizienten und der Grund-Konzentration, so bekommt man ebenfalls eine Gerade.

In der Figur III. A. haben wir die in der Figur I graphisch dargestellten Resultate benutzt. An der Ordinate sind die maximalen Werte von α aufgetragen, an der Abscisse jedoch nicht die Konzentrationen c , sondern die Grundkonzentrationen n . Die Kurve ist eine ganz ähnliche Gerade wie in der Figur Ia. In diesem Falle haben wir eine Plattenserie von derselben Dicke aber von verschiedenen Konzentrationen und Grund-Konzentrationen.

In der Figur III.B. wurden die in der Figur II graphisch dargestellten Resultate in ähnlicher Weise benutzt. Die Kurve besteht aus drei Teilen (1, 2, 3). Teil 1 gehört zur Konzentration $c = -2.5$, Teil 2 zur $c = -2.75$ und Teil 3 zur $c = -3$. An die Abscisse sind auch hier die Grund-Konzentrationen aufgetragen. Der obere Teil (3 und 2) dieser Kurve, von der Grund-Konzentration 0.6 gegen die Grössere ist eben so steil als die Gerade III.A. Jede Teil-Kurve (1, 2, 3) von III.B, entstammt von Plattenserien gleicher Konzentration, aber verschiedener Dicke und Grund-Konzentration.

Die Zahlen-Werte der Kurven III. A und B sind in der Tabelle I. zusammengefasst.

Tabelle I.

A					
n =	0.8	1.05	1.3	1.47	
a =	10.2	14.4	19.8	21.9	
B					
c = - 2.5		c = - 2.75.		c = - 3.0	
n	a	n	a	n	a
0.32	8.1	0.65	12.2	0.83	15.2
0.40	8.6	0.75	14.7	0.90	16.4
0.50	9.5	0.87	15.6	1.00	17.6
0.62	10.8			1.13	20.8

Es ist ersichtlich, dass die Steilheit der Kurven im Falle (A), sowie im Falle (B) die gleiche ist. In beiden Fällen ist bei ben Plattenserien die Grund-Konzentration verschieden. Dies unterstützt daher den Gedanken, dass die Verschiedenheit zwischen den Werten der maximalen Konzentrationen nicht von der Reflexion stammt, sondern von der Ungleichheit der Grund-Konzentrationen.

Der Teil 1. der Kurve III.B hat eine Krümmung. Hier ist n kleiner als 0.6, die Grund-Konzentrationen sind also grösser. Das ist dadurch erklärbar, dass das Beer'sche Gesetz gegen das Gebiet grösserer Konzentrationen seine Gültigkeit verliert.

c) Gleiche Plattendicke und Konzentration, verschiedene Grund-Konzentrationen.

Die grosse Rolle der Grund-Konzentration zeigt sich dann am besten, wenn wir eine Plattenserie untersuchen, bei der die Konzentration und Plattendicke verschieden sind. Durch dies veranlasst gossen wir eine Plattenserie, bei welcher jede Platte dieselbe Konzentration ($c = -4.1$ gr. Farbstoff/cm³ Gellatine) und Dicke ($d = 0.3$ mm) besitzt, aber die Grund-Konzentrationen verschieden waren. Die Resultate sind in Figur IV. graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass trotz gleicher Konzentration und Plattendicke die Absorptions-Kurven einen grossen Unterschied zeigen, und zwar vergrössern sich mit sinkender Grund-Konzentration die Absorptions-Koeffizienten, und das Kurzwellige-Maximum verschwindet allmählich.

Diese Resultate beweisen auch die Wichtigkeit der Grund-Konzentration.

Wenn man auch bei dieser Serie die maximalen Absorptions-Koeffizienten als Funktion der Grund-Konzentration graphisch darstellt, dann bekommt man ebenfalls eine Gerade (Figur IVa), aber diese ist nicht so steil als die in der Figur III. Diese Verschiedenheit stammt wahrscheinlich davon, dass sich während der gleichmässigen Verteilung der Farbstofflösung in der Gelatinelösung der Assoziationsgrad der Farbstoff-Ionen ändert.

d) Verschiedene Plattendicke und Konzentration, gleiche Grund-Konzentration.

Ist unsere Auffassung über die Rolle der Grund-Konzentration richtig, dann muss die Absorption der Platten verschiedener Dicke und Konzentration, aber gleicher Grund-Konzentration, in jedem Falle dieselbe sein. Die Messungen bestätigen unsere Erwartung.

Der Zusammenhang zwischen Absorptions-Koeffizient und Konzentration — Gleichung 1. — ist auch in Bezug die Grund-Konzentration gültig.

man muss nur statt c die Grund-Konzentration n schreiben. In diesem Falle lautet unsere Gleichung

$$\alpha = A + nB \quad (2)$$

Diese Gleichung sagt, dass je kleiner die Grund-Konzentration ist. (n ist dann grösser), um so grösser wird der Absorptionskoeffizient. Im Falle der Grund-Konzentration null, müsste der Absorptions-Koeffizient unendlich gross werden. Das ist aber unmöglich. Unsere Messungen zeigen, dass sich bei sehr kleinen Konzentrationen die Gerade in eine Kurve krümmt, die sich asymptotisch zu einem Grenzwerte nähert.

Nach unseren Resultaten kann man den Zusammenhang zwischen Grund-Konzentration und dem maximalen Wert des Absorptions-Koeffizienten durch folgende Gleichung ausdrücken

$$\alpha = \frac{An}{n+B} + C \quad (3)$$

Ist $n \rightarrow \infty$, daher Grund-Konzentration null, dann bekommen wir den Grenzwert von α

$$\alpha = A + C \quad (4)$$

Bei grossen Konzentrationen kann man n neben B vernachlässigen

$$\alpha = \frac{A}{B} n + C \quad (5)$$

So geht daher die Gleichung (3) in die Gleichung (2) über. Man kann aus unseren Messungsergebnissen die Konstante A , B , C bestimmen. Im Falle trockener Gelatine-Farbstofflösungen von Natriumfluorescein erhalten wir: $A = 30$, $B = 5.3$, $C = 13.1$ und so lautet die Gleichung (3)

$$\alpha = \frac{30n}{n+5.3} + 13.1$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Werte der Absorptions-Koeffizienten stimmen mit den Beobachteten sehr gut ein. Dies ist aus Tabelle II. ersichtlich.

Tabelle II.

n	0	0.3	0.6	0.9	1.5	1.8	2.0
der beobachtete Wert	13.1	14.7	16.1	17.6	19.7	20.7	21.4
der berechnete Wert	13.1	14.7	16.1	17.5	19.7	20.7	21.3

c) Die Absorption anderer Farbstoffe.

Wir untersuchten auch andere Farbstoffe bezüglich der Absorption und Grund-Konzentration. Im Falle Rhodulinorange, Acridingelb, und Eosine w. gelblich bekommt man ähnliche Resultate und den gleichen Zusammenhang.

Es wäre noch wichtig die Untersuchungen in's ultraviolette Gebiet austrecken, und die Frage zu klären ob die Grund-Konzentration auch andere physikalischen Eigenschaften der Gelatine-Farbstoffphosphore beeinflusst. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Zusammenfassung. Wir erhielten folgende Resultate in Bezug auf die Absorption der Gelatine-Farbstoffphosphore:

1. Das Absorptions-Spektrum des Natriumfluoresceins hat zwei maximale Werte, bei $\lambda_1 = 480$ und $\lambda_2 = 465$ m. Die spektrale Verteilung

und der Gang der Absorptions-Kurven ist gleich mit denen von wässrigen Lösungen. Daraus folgt, dass die absorbierende Ionen oder Ionen-Gruppen von der wässrigen Lösung unverändert in die gelatinöse Lösung übergehen.

2. Die Konzentration der zur Bereitung der Gelatine-Farbstoffphosphore benutzten wässrigen Farbstofflösung bezeichnen wir als Grund-Konzentrationen.

3. Die Absorptions-Koeffizienten sämtlicher Gelatine Farbstofflösungen sind Funktionen der Grund-Konzentrationen, sind aber unabhängig von der Plattendicke und von der Konzentration.

4. Der Reflexions-Konstant ist von λ unabhängig.

Deutung der Resultate.

Diese Resultate kann man folgendermassen erklären. Nach Kortüm sind die Farbstoffionen auch in sehr verdünnten Lösungen assoziiert und durch diesen assoziierten Zustand ist der Grad der Absorption bestimmt. Unsere Messungen zeigen unzweifelhaft, dass die Farbstoffionen auch in fester Gelatine-Lösung in assoziiertem Zustände sind und die in der Absorption teilnehmenden Ionen oder Ionen-Gruppen der wässrigen Lösung unverändert in die feste Gelatine-Lösung übergehen. Dieser unveränderte Übergang der Ionen-Gruppen erklärt die wichtige Rolle der Grund-Konzentration.

Szeged, Mai. 1948.

Schrifttum.

1. *H. Mischung*: Math. és Term. tud. Ért. 57 (1938) 209. Acta Chem. Min. Phys. 6 (1938) 251. *H. Mischung*: Math. és Term. tud. Ért. 59 (1940) 860. Kolloid Z. S. 94 (1941) 153.
2. *G. Kortüm*: Z. physik. Chem. 33 B. (1936) 1. *G. Kortüm*: Z. physik. Chem. 40. B. (1938) 431.
3. *Södeborg*: Ann. Physik. (4) 41 (1913) 381.

Une méthode titrimétrique pour le dosage des ortho-diphénols.

Par GÁBOR FODOR.

(Arrivée le 7. VI. 1945.)

Il y a plusieurs méthodes pour doser les diphénols, surtout le pyrocatechol, la plupart d'entre elles sont fondées sur la possibilité qu'ont ces diphénols de donner différentes colorations avec certains réactifs (par exemple avec le réactif de Follin (1), avec le réactif de Whitehorn (2), avec les ions Fe^{+++} en présence de saccharose (3), avec le β -naphtalene-sulfonate de nitro-4-chloro-2-diazo-1-benzene (4). Plusieurs méthodes iodométriques sont employées (5, 6), de même qu'une titrage conductimétrique (7.) La précipitation du pyrocatechol comme sel de plomb (8, 9), de calcium (10) ou de barium (11) est bien connu et peut servir à son dosage gravimétrique (8, 9, 11).

Une des sources principales du pyrocatechol est l'eau de lavage des gaz, contenant 0.5% de ce produit. Il n'y a pas de doute, que la couleur brune-rouge de cette solution empêche à voir les colorations formées au moyen des différents réactifs, c'est pourquoi une méthode colorimétrique ne peut pas être employée ici.

Les différentes méthodes de dosage par gravimétrie ne correspondent pas au résultat recherché, parce qu'elles sont trop lentes et parce que le précipité peut adsorber différentes impuretés de la solution, en faussant ainsi le dosage. Les valeurs obtenues sont par conséquent plus fortes en général, que celles prévues.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'élaboration d'une nouvelle méthode analytique rapide et suffisamment précise, pour pouvoir réaliser le dosage des diphénols pendant toutes les phases de leur préparation, même en solutions colorées et en présence de monophénols, resp. d'autres diphénols, ou des sels minéraux. Nous avons réussi à trouver un procédé simple, qui est décrit comme suit:

Les diphénols dissous sont précipités de leur solution chaud par une solution d'acétate de plomb saturée à froid. Le sel de plomb est filtré, lavé à l'eau. Ensuite le précipité est mis dans un becher, on ajoute un excès de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{-N}$ et la solution est portée à l'ébullition durant cinq minutes, ainsi le sel de plomb des diphénols vient d'être transformé en sulfate de plomb. On ajoute de l'alcool, le précipité est lavé à l'alcool (dilué (50%)) et l'excès de SO_4H_2 est titré par retour avec une solution de NaOH N/5 en présence de phénol-phtaléine. Appelons B le nb de cm^3 NaOH N/5 employé à la neutralisation et A le nb de cm^3 $\text{SO}_4\text{H}_2\text{-N}$ ajouté, la valeur $5A - B$ soit C , indiquera le nb de cm^3 SO_4H_2 N/5 effectivement employé à la transformation du sel de plomb des diphénols en sulfate de plomb. C'est à dire, elle nous donne, combien de cm^3 d'une solution des diphénols N/5 contient la même quantité des diphénols, que la solution originelle. 110.5 g de pyrocatechol sont précipité par un atome gramme de plomb, on a besoin de 5000 cm^3 de SO_4H_2 N/5 pour le transformer

en sulfate de plomb. Par conséquent C multiplié par 11.05 nous donne la quantité des diphénols de l'essai analysé, calculé en mg de pyrocatechol.

Cette méthode donne de bons résultats même en solution à 0.1%, en employant du pyrocatechol pure. Pour l'appliquer à l'analyse des eaux de lavage des gaz, il est nécessaire de séparer d'avance les ions de carbonate, de sulfure, de thiosulfate etc. capables de donner un précipité avec l'acétate de plomb et falsifier par conséquent le résultat du titrage. Cette cause d'erreur est éliminée en traitant la liqueur originelle avec une solution d'acétate (30%) du zinc, ou de chlorure (5M) du zinc. Les ions mentionnés plus haut sont complètement précipités et sont éliminés par filtration, tandis que les diphénols restent dissous. Par suite, le mode d'opération est le même, qu'en absence des ions gênants. Pour déterminer la possibilité d'application de cette méthode à l'analyse des eaux de lavage des gaz, nous avons fait une série de dosages avec des solutions préparées d'avance et contenant la même quantité de pyrocatechol, de carbonate d'ammonium et de phénol, qu'en contiennent les eaux de lavage des gaz.

Partie expérimentale.

1.) Cinq prises d'essai, contenant chacune 50 mg de pyrocatechol, sont dissoutes séparément dans 10 cm³ d'eau et portées à 80°. On ajoute 5 cm³ d'une solution d'acétate de plomb saturé à froid, le précipité est filtré (papier Schwarzbund), lavé quatre fois par 20 cm³ d'eau en tout. Le précipité avec le papier filtre est mis dans un becher de 250 cm³ dans laquelle on ajoute 15 cm³ d'eau et on le fait bouillir, puis 5 cm³ de SO₄H₂ est mis goutte à goutte. Le précipité perd sa couleur verte d'origine et devient blanc. Après avoir bouillie 5 minutes, il est refroidi, on ajoute 15 cm³ d'alcool, le SO₄Pb est filtré et lavé quatre fois avec 20 cm³ d'alcool dilué en tout. La solution est titrée par retour avec NaOH N/5 (phénolphthaléine). Les résultats sont indiqués dans le tableau I.

Tableau I.

cm ³ N/5NaOH employés B	cm ³ pyrocatechol N/5 C	pyrocatechol (en mg)	
		trouvés	donnés
I. 20.05	4.95	52	50
II. 20.50	4.50	49.7	50
III. 20.55	4.45	48.9	50
VI. 20.35	4.65	51.4	50
V. 20.55	4.45	48.9	50

2.) 5 g de pyrocatechine, 4 g de phénol et 0.778 g de CO₂(NH₄)₂ · H₂O sont dissous dans l'eau. La solution est diluée à 1000 cm³. On préleve 100 cm³ dans lesquelles on ajoute 5 cm³ d'acétate de zinc (30%); le précipité formé est filtré sans laver. On prend du filtrat 5 essais, chacun de 10 cm³ et on opère, comme dans l'essai 1.). Dans ce cas le nb C doit être multiplié par (1.05 × 11.05) = 1.16025, parce qu'il faut compter avec la dilution effectuée par la solution d'acétate de zinc. Les résultats sont donnés au tableau II.

Tableau II.

Prise cm ³	cm ³ NaOH N/5 employés B	cm ³ pyrocatechol N/5 C	pyrocatechol (en mg)	
			C × 1.16 trouvés	donnés
I. 10	20.58	4.42	51.3	50
I. 10	20.72	4.28	49.7	50
III. 10	20.67	4.33	50.3	50
IV. 10	20.57	4.43	51.4	50
V. 10	20.76	4.24	48.9	50

3.) Même essai que le 2.), mais on dissout 2.5 g de pyrocatechine au lieu de 5 g à 1000 cm³, en enlève cinq prises, chacune de 20 cm³ au lieu de 10 cm³. Les résultats sont obtenus comme sous 2.); ils sont donnés ci-dessous.

Tableau III.

Prise cm ³	cm ³ NaOH N/5 employés B	cm ³ pyrocate- chol N/5 C	pyrocatechol (en mg)	
			(C×1.16) trouvés	donnés
I. 20	20.89	4.11	47.7	50
II. 20	20.94	4.06	47.2	50
III. 20	20.98	4.02	46.7	50
IV. 20	20.94	4.06	47.2	50
V. 20	20.74	4.26	49.5	50

4.) On ajoute 5 cm³ d'acétate de zinc (30%) à 100 cm³ d'eau de lavage des gaz de Diósgyőr (Hongrie) et on opère comme pour le 2.). Les résultats sont comparés aux déterminations gravimétriques; ils sont donnés dans le tableau IV. Les résultats gravimétriques sont plus fortes.

Tableau IV.

Prise cm ³	cm ³ NaOH N/5 employés B	cm ³ pyrocate- chol N/5 C	mg pyrocatechine	
			trouvés par titrage (C×1.16)	par gravi- métrie
I. 10	20.00	5.00	58.0	63
II. 10	20.05	4.95	57.5	61
III. 10	19.85	5.15	59.8	62
IV. 10	19.90	5.10	59.2	60

Nous remercions à la direction de l'usine Chinoïn (Ujpest, Hongrie) pour leur amabilité d'avoir permis la publication de ces travaux.

Références.

1. O. Folin, W. B. Cannon et W. Denis: J. Biol. Chem. 13. 477 (1912.)
2. J. C. Whitehorn: J. Biol. Chem. 108. 633. (1935.)
3. H. Schmalfuss, K. Spitzer et H. Brandes: Biochem. Ztschr. 189. 226 (1927.)
4. P. Heinrich et W. Schuler: Helv. Chim. Acta 30. 886 (1947), 31. 320. (1948.). Nous avons fait connaissance de ce travail pendant la correction.
5. W. M. Gardner et H. H. Hodgson: Proc. Chem. Soc. 24. 273 11/12 (1908.)
6. K. H. Slotta et K. Neisser: Ber. deutsch. Chem. Ges. 71. 1611 (1938.)
7. I. M. Kolthoff: Z. anorg. allg. Ch. 12. 172 (1920.)
8. P. Degener: J. prakt. Chem. 20. 320 (1879.)
9. F. Böck et G. Lock: Monatsh. Chem. 53/54, 888 (1929.)
10. W. Gluud et P. K. Breuer: Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 2. 236—56. (1919), 3. 66—74 (1919.) C. 1919. IV. 913.
11. B. Elsner: Monatsh. Chem. 40. 361 (1919.)

