

50280

# ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM, PARS CHEMICA ET PHYSICA

CURANT: Á. BUDÓ, G. FODOR, Á. KISS, K. SZÉLL  
ET Z. G. SZABÓ

## A. C T A CHEMICA ET PHYSICA

TOMUS III.  
FASC. 1.

S Z E G E D, 1 9 5 0.

---

EDIDIT  
UNIVERSITAS SZEGEDIENSIS

A SZEGEDI  
TUDOMÁNYEGYETEM KÖZLEMÉNYEI

---

A TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY KÉMIAI ÉS FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI  
SZERKESZTIK: BUDÓ ÁGOSTON, FODOR GÁBOR, KISS ÁRPÁD, SZÉLL KÁLMÁN ÉS SZABÓ G. ZOLTÁN

ACTA  
CHEMICA ET PHYSICA

III. KÖTET  
1. FÜZET



S Z E G E D , 1 9 5 0 .

---

KIADJA:

A SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Felolós szerkesztő: Dr. Kiss Árpád

# Festband zum 25-jährigen Professorat von Dr. Árpád Kiss

30. VIII. 1924 — 30. VIII. 1949  
gewidmet von seinen Freunden und Schülern

## *Lebenslauf.*

Wurde im Jahre 1889 in Sárospatak geboren. Sein Mittelschulstudium absolvierte er in seinem Heimatorte. An der Universität in Budapest studierte er die Chemie bei den Professoren C. Than, B. Lengyel und G. Buchböck. Seit 1911 steht er im Dienste der Universität. Als Assistent des Prof. G. Buchböck war er beim Einrichten des physikalisch-chemischen Laboratoriums des neugebauten Institutes tätig, weiterhin beschäftigte er sich mit der Kinetik von Gasreaktionen.

Während des ersten Weltkrieges gerät er verwundet in russische Kriegsgefangenschaft. Während dieser Zeit war er als Phytopatolog, bzw. als Botaniker bei der landwirtschaftlichen Versuchstation, bzw. bei dem russischen geographischen Institut in Nikolsk-Ussurisk tätig. Im Jahre 1921 wurde er wieder Assistent an der Universität in Budapest tätig. In den Jahren 1922—1924 war er als Adjunkt des Institutes für allgemeine und anorganische Chemie der Universität in Lyden tätig. Seine Hauptaufgabe war die Einrichtung der physikalisch-chemischen Laboratorien des neugebauten Institutes und die Leitung der physikalisch-chemischen Ausbildung der Chemie-Studenten. Seit 30. VIII. 1924 ist er Professor an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität in Szeged.

## *Wissenschaftliche Tätigkeit.*

Von Anfang an hat er selbstständig gearbeitet. Er hat viele Mitarbeiter gehabt, er selbst war Niemandem Mitarbeiter gewesen. Während der 38 Jahre, welche nach dem Erscheinen seiner ersten Arbeit vergangen sind, war er an verschiedenen Gebieten der physikalischen und anorganischen Chemie tätig.

Seine Arbeitsweise kennzeichnet, dass er die angegriffene Frage erst theoretisch gründlichst klarlegt. Dadurch wird ihm, besonders seinen Mitarbeitern viele unnütze experimentelle Arbeit erspart. Er ist ein guter Kenner der experimentellen und theoretischen Fähigkeiten seiner Dissertanten und Mitarbeiter. Jeden beauftragt er mit der Bearbeitung von passenden Themen, wodurch in seltenen Fällen die experimentelle Arbeit fehlschlägt. Seine wissenschaftliche Tätigkeit wird durch Elastizität und Vielseitigkeit charakterisiert. Seine Arbeitsweise ist stets im Einklange mit

der Ausrüstung des Institutes. Trotz der Vielseitigkeit hat er an den bearbeiteten Gebieten überall etwas Bleibendes, bzw. Wertvolles, von den ausländischen Fachgenossen Anerkanntes geleistet. Wegen den vorwiegenden Publikationen in den ausländischen Fachblättern ist seine wissenschaftliche Tätigkeit im Auslande besser bekannt als in der Heimat.

Zuerst beschäftigte er sich mit der Kinetik von homogenen Gasreaktionen. Diese Untersuchungen wurden in Budapest begonnen und in Leyden abgeschlossen. In seiner Doktorarbeit (2) hat er den Mechanismus der ersten homogenen Gasreaktion dritter Ordnung aufgeklärt. Von den Resultaten dieser Arbeit hat der Heidelberger Prof. M. Trautz an der Sitzung der Bunsengesellschaft einen Vortrag gehalten. Mit seinen Untersuchungen über die Katalyse der Nitrosylchloridbildung durch Brom, bzw. durch Nitrogen-dioxyd (3,7) hat er Schulbeispiele der Zwischenreaktionskatalyse zu der Zeit gegeben, als die Theorien der Gaskinetik in den Anfangsstadien ihrer Entwicklung harrten. Unter seiner Leitung hat sein erster Dissertant in Leyden mit der Untersuchung der Bromphosgenzersetzung experimentelle Beweise dafür erbracht, dass eine monomolekulare Gasreaktion bei kleinen Drucken bimolekular abläuft. Mit seinen letzten gaskinetischen Arbeiten hat er den sehr komplizierten Mechanismus der Essigsäurebildung aus Acetaldehyd und Sauerstoff klarzulegen versucht (8), bzw. die Photolyse des Nitrosylchlorids mit einer einfachen Versuchseinrichtung studiert (4). Ausserdem hat er über die Perrinsche Strahlungshypothese der chemischen Reaktionen kritik entfaltet (5, 6), und über den damaligen Stand der Katalyse bei homogenen Gasreaktionen einen zusammenfassenden Bericht gegeben (10). Mangels an Versuchseinrichtung musste er als Professor der Universität in Szeged seine gaskinetische Untersuchungen einstellen.

In Szeged hat er vom Jahre 1924 angefangen ein Arbeitsgebiet gewählt, welche mit den primitivsten Versuchseinrichtungen (Pipetten, Büretten, Thermostaten) erfolgreich bearbeitet werden konnte. Dies war die experimentelle Kontrolle der damals ganz modernen Brönstedtschen Theorie der Ionenreaktionen. Während 14 Jahren (1924—1938) haben die in dem Institut ausgeführten Untersuchungen fast an allen Gebieten die ersten experimentellen Kontrolle dieser Theorie gegeben (9, 11, 14—25, 27—35, 37, 39, 40, 45, 47, 49, 50, 54, 60, 64). Bei mehreren Ionenreaktionen wurde ihr Mechanismus klargelegt (21, 29, 34, 40, 50, 54, 55). Als neue Effekte wurden die spezifische Ionenwirkung (11, 17, 22, 31, 40, 50, 54, 55), die anomale kinetische Salzwirkung (55) erkannt. Er hat gleichzeitig mit den amerikanischen Forschern darauf hingewiesen, dass die nach der Debye-Hückeschen Gleichung berechneten Aktivitätskoeffizienten bei Ionenreaktionen nicht immer benützt werden können. Er hat gezeigt, wie die primäre und sekundäre kinetische Salzwirkung, die chemische und die physikalische Katalyse (9, 11, 14, 16, 17—19, 21—25, 27—29, 31—34, 37—39, 40, 50, 54, 55), weiterhin die Mediumwirkung (12, 13, 36, 38, 44, 72) so bei Ionen, als auch bei nicht Ionenreaktionen definiert und erfasst werden sollen.

Im Verhände mit den Untersuchungen über die Katalyse von

Ionenreaktionen hat er eine neue plausible Theorie der katalytischen Wirkung von Komplexverbindungen gegeben (64).

In mehreren Arbeiten wurde die Temperaturabhängigkeit der Neutralsalzwirkung (15, 45, 47, 49), bzw. der Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen (20, 30, 35) bahnbrechend behandelt.

In dieser Zeit haben seine Dissertaten die Mischkrystalbildung, bzw. die Färbung von Krystallen mit organischen Verbindungen untersucht. In einer anderen Doktorarbeit wurde die damals noch ganz neue Fajanssche Titrationsmethode behandelt. Das reiche Versuchsmaterial dieser Arbeit haben Kotsis und Zombory weiterbearbeitet. In dieser Zeit wurden auch Untersuchungen auf anorganisch-chemischen Gebiete zur Herstellung von neuen Nickelammin- und Kobaltphosphat-Komplexen ausgeführt.

Die Aufklärung der Mediumwirkung von Ionen- und nicht Ionenreaktionen hat die Bestimmung von Jod- und Chlor-Löslichkeiten (26, 63), der Konstanten des Trijodionengleichgewichtes (26), der Ameisen- und Essigsäure-Dissoziation (43), weiterhin von Aktivitätskoeffizienten und des Salzfehlers der Chinhydronelektrode (42) in konzentrierten Salzlösungen nötig gemacht. Als Folge dieser Untersuchungen war die Feststellung dessen, dass der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten von Ionenreaktionen (9, 11, 16, 23—25, 28, 31, 32) und von nicht Ionenreaktionen (17, 36, 38, 72), der Gaslöslichkeiten (26, 36, 39, 63),  $K$  der Essig- und Ameisensäure-dissoziation (43) in konzentrierten Salzlösungen mit der Salzkonzentration sich linear ändern. Demgegenüber besteht in Wasser- und Nichtelektrolyten-Gemischen keine solche einfache Gesetzmäßigkeit (58).

Nach Einrichtung des neuen Institutes, von Jahre 1930 an, wurde die Untersuchung der Lichtabsorption von Elektrolytlösungen in Gang gesetzt. Er hat in mehreren Artikeln die Ursachen der, durch die Salzlösungen verursachten Extinktionsänderungen von gelösten Ionen und Komplexen eingehend behandelt (41, 46, 53), und Wege für neuere Untersuchungen gezeigt. Die Untersuchung der optischen Salzeffekte wurde, später eingestellt, da mit den Versuchseinrichtungen des Institutes entsprechend genaue Extinktionsmessungen nicht ausgeführt werden konnten. Als neues Arbeitsgebiet hat sich die Untersuchung der Lichtabsorption der in Salz- und Säurelösungen entstehenden Komplexe ergeben. Die benützte Messmethode hat er in drei Arbeiten (48, 56, 59) kritisch besprochen. Die Ziele dieser Untersuchungen sind die Feststellung der Zusammensetzung der in den erwähnten Lösungen entstehenden Komplexe und der Bindungsart zwischen Zentral-ion und Liganden des Komplexes. Zur Beantwortung der letzterwähnten Frage wurden neulich Messungen des magnetischen Momentes in Gang gesetzt.

Sehr eingehend wurde die Lichtabsorption der Ferri-, Cobalto-, Cupri- und Uranyl-salze in Lösungen von Säuren und Salzen, bzw. von Nichtelektrolyten untersucht. Es wurde die Zusammensetzung der entstehenden Komplexe ermittelt und deren Extinktionskurven berechnet. Mit Zuhilfenahme der Paulingschen Elektronenverteilungsmodellen wurde der Mechanismus der Lichtabsorption bespro-

chen. Erst später ist diese Arbeitsmethode bei anderen Fachgenossen üblich geworden. Zu diesem Zwecke wird auch die Analyse der Extinktionskurven systematisch benützt und eine Kritik der Leistungsfähigkeit dieser Methode gegeben (59, 96).

Zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Konstitution haben seine Mitarbeiter viele Cobalti- und Chromi-Komplexe hergestellt und ihre Extinktionskurven gemessen, bzw. analysiert. Er hat den Mechanismus der Lichtabsorption, die Entstehungsweise und die Struktur der Banden nach den Resultaten der Kurvenanalyse besprochen (61, 75). Ausdrücklich hat er darauf hingewiesen, dass zur Beantwortung dieser Fragen zuverlässigere, als die jetzigen Elektronenverteilungsmodelle nötig sind.

In mehreren Arbeiten hat er den unbekanntem Mechanismus der Lichtabsorption von polycyclischen innerkomplexen Verbindungen behandelt. Es wurde festgestellt, dass ihre Lichtabsorption aus der Eigenabsorption des Zentralions, der koordinativen Bindungselektronen und dieser der aromatischen Liganden sich zusammensetzt. Als die Lichtabsorption beeinflussenden Faktoren wurden, die Stärke der Bindung, die durch die Komplexbildung verursachte Deformation der Valenzwinkeln der Liganden und die Polarisation des Zentralions erkannt (80—83). Mit Hilfe der Kurvenanalyse wurde festgestellt, dass die Lichtabsorption der aromatischen Liganden in ihren Komplexen allgemein beibehalten bleibt. Sogar ihre Mesomerie bleibt in grossen Zügen unverändert. Da die Banden der aromatischen Liganden nach den kurzen Wellen verschoben werden, bedeutet die Komplexbildung einen Kurzschluss der Mesomerie der Liganden. Nach der Synthese der Extinktionskurven aus der Extinktion der Liganden und dieser des Zentralions wurde bewiesen, dass die Lichtabsorption des Zentralions und der koordinativen Bindungselektronen durch die Komplexbildung stark verändert werden. In dem Institute wurde auch zum ersten Male der Einfluss des Lösungsmittels auf die Extinktionskurven dieser Verbindungen untersucht (100) und eine Theorie der beobachteten Effekte gegeben.

Im Verbande mit diesen Untersuchungen haben mehrere Dissertanten eine ganze Reihe von neuen innerkomplexen Verbindungen hergestellt. Dabei wurden auch Komplexe von solchen Metallionen bereitet, deren Existenz Pfeiffer und seine Mitarbeiter bezweifelt haben. Durch Extinktionsmessungen hat er die Auffassung von Pfeiffer über die betainartige Struktur der Orthalilsäurekomplexe korrigiert und diese als richtige innerkomplexe Verbindungen erkannt (98).

Mehrere Dissertanten hat er mit der Untersuchung der Lichtabsorption von Krystallen beauftragt, um dadurch dem Mechanismus der Lichtabsorption von gelösten Stoffen näher zu kommen. Weiterhin wurde die Lichtabsorption von gefärbten Cellophanmembranen untersucht. Beide Untersuchungen wurden zeitweise eingestellt, da die Versuchseinrichtung während des Krieges beschädigt wurde.

Im Verbande mit den spektroskopischen Untersuchungen wurde die Viskosität von Salzlösungen und die Ionengewichte der

in Salz- und Säurelösungen gelösten Salzen nach der Dialysenmethode bestimmt. Mehrere Dissertanten haben die Folgerungen der modernen Viskositätstheorie von Falkenhagen—Jones—Doble bei Elektrolytlösungen geprüft. Es wurde so erkannt, dass die Gleichgewichte in Cobalto- und Nickel-Salzlösungen sich ziemlich langsam einstellen. In zwei Arbeiten (70, 73) hat er die Fehlerquellen der Ionengewichtsbestimmungen beim Benützen der Dialysenmethode besprochen. Es wurde eine neue einfache Methode zur Bestimmung von Dialysenkoeffizienten gegeben (70). Als erster hat er die Existenz der von Brintzinger und seinen Mitarbeitern in einer grossen Reihe von Arbeiten beschriebenen zweischaligen Komplexe bezweifelt (73). Gleichzeitig mit Jander hat er darauf hingewiesen, dass die nach den Dialysenkoeffizienten berechneten Ionengewichte von der Porenweite und der Zusammensetzung der benützten Membranen in nicht ermittelbarer Weise gefälscht werden können. So kann nach der Dialysenmethode auch das Hydratationsgrad der Ionen befriedigender Weise nicht bestimmt werden.

Das Nichtbestehen der zweischaligen Cobaltkomplexe wurde nach der mit Cellafiltern und Cuprophanmembranen ausgeführten Dialysenmessungen, bzw. durch Aufnahme ihrer Extinktionskurven in konzentrierten Salzlösungen bewiesen. Auch die Konstitution der Brintzingerschen Sulfatkomplexe wurde durch Extinktionsmessungen geklärt (52). In dieser Arbeit bespricht er die Anwendbarkeit der Dialysenmethode und der Extinktionsmessungen zur Aufklärung der Konstitution von Komplexionen. Durch Messung der Extinktionen von  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , und  $CrO_3$  in verschiedenen Säurelösungen wurde gezeigt, dass mehrere Komplexe anwesend sind, als welche Jander und seine Mitarbeiter nach Diffusionsmessungen nachweisen konnten. Die Struktur, die Bindungsart und der Mechanismus der Lichtabsorption von Polychromaten wurde erklärt.

Im Verbande mit den Dialysenmessungen wurde der Mechanismus von Reaktionen untersucht, bei welchen die Reaktionskomponenten durch eine Membran diffundieren (51). In einer Doktorarbeit wurde der Mechanismus von Reaktionen aufgeklärt bei welchen die zwei Reaktionskomponenten in zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten gelöst werden.

Die Aufklärung der Lichtabsorption von aromatischen Liganden der innerkomplexen Verbindungen benötigte die Aufnahme der Extinktionskurven von einfachen organischen Verbindungen. In den letzten Jahren haben diese Untersuchungen sein Forschungsgebiet beherrscht.

Bei der Interpretation der Extinktionskurven von organischen Verbindungen werden die quantenmechanischen Untersuchungen der Fachgenossen in stärkerem Masse, als allgemein von den Spektroskopikern gemacht wird in Anspruch genommen. Die durch das Institut veröffentlichte Arbeiten charakterisiert, dass die Extinktionskurven nicht bloss beschrieben werden, sondern dass auch nach den Ursachen ihrer Struktur gesucht wird. Nach den Resultaten der Kurvenanalyse und Synthese wird der Mechanismus der Lichtabsorption besprochen. Nach einer umfassenden Theorie wird

die verwickelte Wirkungsweise der Ionisation der organischen Molekeln auf ihre Extinktionskurven (90, 97), des Lösungsmittelleinflusses (109), die Störungen der Mesomerie (110), weiterhin die Komponenten des  $\sigma$ -,  $m$ - und  $p$ -Effektes (86) befriedigender Weise besprochen. Die Struktur der Extinktionskurven wurde durch kritische Durchmusterung der möglichen mesomeren Grenzformen des Grund- und Anregungszustandes besprochen (74, 80, 89—97, 99, 101, 102). Dabei dienten als Basis die quantenmechanischen Untersuchungen der Fachgenossen. So wurden die Kurven der aromatischen Amine, der Schiff-Basen, der Hydroxyl-, Nitro-Derivate des Benzols, der Isochinolin und Chinoxalinderivate behandelt. Zum Nachweis der induktiven und mesomeren Wirkungen der Substituenten, bzw. der Feststellung der Störungen der Mesomerie wurden die Flächeninhalte der Extinktionskurven, bzw. der Teilbanden derselben systematisch benützt. Im Folge dessen wurde der Nachweis erbracht, dass die mesomere Wirkung der Aminogruppe mit der Anzahl der aromatischen Ringe abnimmt. Weiterhin dass bei den aromatischen Aldehyden und Ketonen gegenüber der Behauptung von Wolf und Herold die Halbazetal- und Hydrat-Bildung eine untergeordnete Rolle spielen. Es wurde die von mehreren Forschern besprochene Mesomerie der Sulfo-Gruppe beantwortet. Gleichzeitig mit den amerikanischen Forschern wurde die systematische Untersuchung der Thioderivate in Gang gesetzt. Ganz neulich hat er die Struktur der Extinktionskurven von Naphtalinderivaten mit Hilfe der Lewis—Calvinschen Theorie geklärt (103).

#### Publizierte Arbeiten.

1. A radioaktivitás jelenségeinek tárgyalása. kémiai szempontból. Szarospatak 1911 146 o.
2. A nitrogenoxyd és chlor egymásra hatásának sebességéről. Magy. Chem. Lapja (1913) 1.
3. Katalyse der Nitrosylchloridbildung durch Brom. Trav. Chim. Pays-Bas 42 (1923) 112.
4. Über den Lichtzerfall des Nitrosylchlorids. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 42 (1923) 655. In Schreinemakers Festschrift.
5. De stralingshypothese van de chemische reactiesnelheid. Chem. Weekblad 20 (1923) 586.
6. Kritik der Strahlungshypothese der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Chem. Weekblad, 21 (1924) 26.
7. Katalyse der Nitrosylchloridbildung durch Nitrogen-dioxyd. Rec Trav. Chim. Pays-Bas. 43 (1924) 68.
8. Über den Mechanismus der Essigsäurebildung aus Aldehyd und Sauerstoff. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 43 (1924) 156. Zusammen mit L. Demény.
9. Neutrális sóhatás iónreakciók esetén. Mat. Term. Tud. Ért. (1927) 1.
10. Über die Katalyse bei homogenen Gasreaktionen. Chem. Weekblad. 24 (1927) 466.
11. Über die Neutralsalzwirkung bei Ionenreaktionen. Z. physik. Chem. 128 (1927) 71. Zusammen mit V. Bruckner.
12. Über die Neutralsalzwirkung der durch Eisenionen katalysierten Zersetzung der Hydrogenhyperoxyd-Lösungen. Z. physik. Chem. 129 (1927) Zusammen mit E. Lederer.



13. Über den Mechanismus der durch Metallionen katalysierten Zersetzung der Hydrogenhyperoxyd-Lösungen. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 46 (1927) 453. Zusammen mit E. Lederer.

†14. Über die Katalyse der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 46 (1927) 225. Zusammen mit L. Zombory.

15. Über den Temperaturkoeffizienten der Neutralsalzwirkung. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 47 (1928) 619. Zusammen mit I. Bossányi.

16. Über die Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen. Z. physik. Chem. 134 (1928) 26. Zusammen mit I. Bossányi.

17. Über die spezifische Ionenwirkung. Acta Chem. mineral. physica Univ. Szeged. 1. (1928) 59. Zusammen mit I. Bossányi.

18. Ionreakciók kémia kinetikája. 1. A Brönsted féle reakciósebességi elmélet. Magy. Chem. Folyóirat 35 (1929) 139.

19. Über die Katalyse der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 48 (1929) 508.

20. Über den Einfluss der Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48 (1929) 7. Zusammen mit E. Hatz.

21. Ferri-jódió reakciójának a mechanizmusáról. Magy. Chem. Folyóirat 36 (1930) 49.

22. Über die Neutralsalzwirkung der Ferr-Jodionen-Reaktion. Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 289. Zusammen mit I. Bossányi.

23. Neutrális sóhatás a ferri-jódió reakciójánál. Magy. Chem. Folyóirat 37 (1931) 17.

24. Neutrális sóhatás a ferri-jódió reakciójánál tömény sóoldatokban. Magy. Chem. Folyóirat 37 (1931) 121.

\* 25. Über die Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionen<sup>2</sup> Reaktion in konzentrierten Salzlösungen. Z. anorg. allg. Chem. 198 (1931) 102. Zusammen mit I. Bossányi.

26. Über die Löslichkeit des Jodes in wässrigen Salzlösungen. Z. anorg. allg. Chem. 202 (1931) 172. Zusammen mit A. Urmánczy.

27. Über die Katalyse der Persulfat-Jodionenreaktion durch Kobaltkomplexe. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged. 2 (1932) 210.

28. Über die Neutralsalzwirkung bei Ionenreaktionen in konzentrierten Salzlösungen. Z. physik. Chem. A. 160 (1932) 290.

29. Über den Mechanismus der Persulfat-Jodionen-Reaktion. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 51 (1932) 434. Zusammen mit I. Bossányi.

30. Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit der Ferri-Jodionen-Reaktion 206 (1932) 196. Zusammen mit P. Vass.

31. Über die Neutralsalzwirkung der Thiosulfat-Monobromazetat-Ionenreaktion. Z. anorg. allg. Chem. 209 (1932) 236. Zusammen mit P. Vass.

† 32. Neutrális sóhatás törvényszerűségei tömény sóoldatokban. Magy. Chem. Folyóirat 39 (1933) 162.

33. Über die Neutralsalzwirkung bei Ionenreaktionen in konzentrierten Salzlösungen. Z. physik. Chem. A. 167 (1933) 354.

34. Über den Mechanismus der Ferricyan-Jodionen-Reaktion. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 52 (1933) 289.

35. Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged. 3 (1933) 20.

36. Über die Neutralsalzwirkung bei der Hydrolyse des Essigsäureanhydrides. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged. 3 (1933) 50. Zusammen E. A. Kotsis.

37. Über die Neutralsalzwirkung von Ionen-Reaktionen in konzentrierten Salzlösungen, Z. physik. Chem. A. 167 (1933) 354. Zusammen mit R. Kukai.

38. Über die Neutralsalzwirkung bei der Reaktion zwischen Ameisensäure und Jod. Z. anorg. allg. Chem. 213 (1933) 353.

39. Über die Neutralsalzwirkung der Monobromazetat- und Xanthogenationen Reaktion in konzentrierten Salzlösungen Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 53 (1934) 903. Zusammen mit I. Bossányi.

40. Über den Mechanismus der Monobromazetat- und Xanthogenationen Reaktion. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged 3 (1934) 99. Zusammen mit I. Bossányi.

41. Über die Ursachen der Farbenänderung der Kobaltosalze in Neutralsalzlösungen. Acta Chem. Mineral. Physica Univ. Szeged. 4. (1934) 124. Zusammen mit M. Geszner.

42. Messungen mit Wasserstoff- und Chinhydronelektrode in konzentrierten Salzlösungen. Z. physik. Chem. A. 169 (1934) 31. Zusammen mit A. Urmánczy.

43. Über die Dissoziationskonstanten von Ameisen- und Essigsäure in konzentrierten Salzlösungen. Z. physik. Chem. A. 171 (1934) 257.

44. Die Dunkelreaktion zwischen Natriumformiat und Jod. Z. anorg. allg. Chem. 219 (1934) 348. Zusammen mit A. Urmánczy.

45. Über den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. Z. anorg. allg. Chem. 217 (1934) 305. Zusammen mit P. Vass.

46. Über die Ursachen der Farbenänderungen der Nickelsalze in Neutralsalzlösungen. Acta chem. mineral. physica. Univ. Szeged. 4 (1935) 259.

47. Über den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen in wässrigen Nichteletrolytlösungen, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935) 33. Zusammen mit I. Bossányi.

48. Über die Feststellung der Extinktionskurven von gelösten Stoffen nach der photographischen Methode. Acta chem. mineral. physica Univ. Szeged. 4 (1935) 272. Zusammen mit M. Gerendás.

49. Über den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 149. Zusammen mit R. Kukai.

50. Über die Neutralsalzwirkung der Acetylglykolat- und Hydroxylionen-Reaktion in verdünnten Salzlösungen. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 54 (1935) 337. Zusammen mit R. Kukai.

51. Über den Mechanismus von Reaktionen bei welchen die Reaktionskomponenten durch eine Membran diffundieren. Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935) 40. Zusammen mit A. Urmánczy.

52. Zur Konstitution der Sulfatokomplexe. Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) 185.

54. Über den Mechanismus der Monobromazetat- und Hydroxylionen-Reaktion. Acta. chem. mineral. physica Univ. Szeged 5 (1936) 10. Zusammen mit I. Bossányi.

55. Über den Mechanismus der Acetylpropionat- und Hydroxylionenreaktion. Acta chem. mineral. physica Univ. Szeged. 5 (1936) 17. Zusammen mit R. Kukai.

56. Zur photographischen Aufnahme der Absorptionsspektren im Ultraviolett. Acta chem. mineral. physica Univ. Szeged. 5 (1937) 153. Zusammen mit M. Gerendás.

57. Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen. Z. physik. Chem. A. 180 (1937) 117. Zusammen mit M. Gerendás.

58. Über die Löslichkeit von Gasen in Wasser-Nichteletrolyt-Gemischen. Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937) 346. Zusammen mit J. Lajtai und G. Thury.

59. Zur Analyse der Extinktionskurven von Lösungen. Acta chem. mineral. physica Univ. Szeged. 6 (1938) 101.
60. Ionreakciók kémiai kientikája. 6. Hőmérséklet hatása ionreakciók sebességére. Magyar. Chem. Folyóirat 46 (1938) 13.
61. Zur Lichtabsorption der Kobaltkomplexe. Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938) 407. Zusammen mit D. Czeglédy.
62. Zur Konstitution von zweischaligen Komplexverbindungen. Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938) 27. Zusammen mit D. Czeglédy.
63. Über die Löslichkeit des Chlors in wässrigen Salzlösungen. Acta chem. mineral. physica Univ. Szeged 6 (1938) 305. Zusammen mit A. Urmánczy.
64. Zur Katalyse der Komplexverbindungen. Acta chem. mineral. physica Univ. Szeged 7 (1939) 26.
65. Über den Wechsel der Koordinationszahl als Ursache der Farbenänderung bei den Kobaltosalzlösungen. Acta chem. mineral. physica Univ. Szeged 7 (1939) 119.
66. Zur Lichtabsorption der Ferrikomplexe. Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940) 98. Zusammen mit J. Ábrahám und J. Hegedűs.
67. Zur Lichtabsorption von Kobaltrhodanid-Lösungen. Z. physik. Chem. A. 186 (1940) 230. Zusammen mit P. Csokán.
68. Zur Lichtabsorption von Kobaltrhodanidlösungen. 2. Nichtwässrige Lösungen. Z. physik. Chem. A. 187 (1940) 211. Zusammen mit P. Csokán.
69. Zur Lichtabsorption von Nickelrhodanid-Lösungen. Z. anorg. allg. Chem. 245 (1940) 355. Zusammen mit P. Csokán.
70. Zur Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysenmethode. Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940) 57. Zusammen mit M. Gegő.
71. Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen. 2. Nichtwässrige Lösungen. Z. physik. Chem. A. 187 (1940) 211. Zusammen mit M. Richter.
72. Über die Neutralsalzwirkung zwischen Acetaldehyd und Chlor. Acta chem. mineral. physica Univ. Szeged. 7 (1940) 204. Zusammen mit A. Urmánczy.
73. Zur Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysenmethode. Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941) 190. Zusammen mit V. Ács.
74. Zur Analyse der Extinktionskurven von aromatischen Schiff-Basen. Z. physik. Chem. A. 189 (1941) 344. Zusammen mit G. Auer.
75. Zur Lichtabsorption der Kobaltkomplexe. 2. Cyano- und Thiosulfat-Komplexe. Z. anorg. allg. Chem. 246 (1941) 28. Zusammen mit G. Auer und E. Major.
76. Zur Lichtabsorption von Nickelrhodanidlösungen. Z. anorg. allg. Chem. 245 (1941) 355. Zusammen mit P. Csokán.
77. Zur Lichtabsorption von Kobaltrhodanidlösungen. 2. Wasser-Nichtelektroliten als Lösungsmittel. Z. physik. Chem. A. 188 (1941) 27. Zusammen mit P. Csokán.
79. Zur Lichtabsorption von Kobalthiosulfat-Lösungen. Z. physik. Chem. A. 819 (1941) 369. Zusammen mit E. Major.
80. Zur Lichtabsorption der polycyclischen Komplexverbindungen. 1. Kupferkomplexe. J. prakt. Chem. N. F. 160 (1942) 1. Zusammen mit G. Bácskai und P. Csokán.
81. Zur Lichtabsorption der polycyclischen innerkomplexen Verbindungen. 2. Salicylaldehyd-äthylendiimin-Komplexe. Z. physik. Chem. A. 190 (1942) 65. Zusammen mit P. Csokán und G. Nyiri.
82. Zur Lichtabsorption der polycyclischen innerkomplexen Verbindungen. 3. Uranylkomplexe. Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942) 340. Zusammen mit G. Nyiri.

+ 83. Zur Lichtabsorption von innerkomplexen Verbindungen. 4. Nickelkomplexe. Z. anorg. allg. Chem. 252 (1943) 172. Zusammen mit R. Szabó.

84. A szegedi egyetem általános és szervetlen vegytani intézetének munkássága Magy. Kém. Lapja 3 (1948) 141.

85. Szerves vegyületek fényelnyelése. Magy. Kém. Lapja 3 (1948) 393.

86. Zur Lichtabsorption der o-, m- und p-disubstituierten Benzolderivate. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 129.

87. On the light absorption of polychromates. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 47. Zusammen mit K. Biró.

88. Zur Lichtabsorption der Antipyrin-Komplexe. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 47. Zusammen mit G. Bácskai.

89. Über die mesomere und induktive Wirkung der Aminogruppe. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 132. Zusammen mit E. Csetneky.

90. Über den Einfluss der Ionisation auf die Extinktionskurven von Benzolderivaten. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 37.

91. Über die Mesomerie der Sulfogruppe. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 30. Zusammen mit E. Csetneky.

92. Investigations on the interaction of several chromophores in the same molecule. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 25. Zusammen mit G. Fodor und A. Lózsa.

93. Zur Lichtabsorption der Nitroderivate des Benzols. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1938) 76. Zusammen mit J. Hiress.

94. Les spectres d'absorption des derives phenolique et leur interpretation theorétique. Compt. Rend. 227 (1948) 742. Zusammen mit J. Molnár und K. Sándorffy.

95. On the absorption of light of isomeric derivatives of benzaliline. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 83. Zusammen mit R. Pauncz.

96. Sur les methodes d'analyse des courbes d'absorption. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 71. Zusammen mit K. Sándorffy.

97. L'influence de l'ionisation sur les courbes d'absorption des derives benzeniques. Compt. Rend. 228 (1929) 1423. Zusammen mit E. Csetneky.

98. Zur Lichtabsorption der Komplexe von Aminobenzolsulfosäuren. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1949) 212. Zusammen mit J. Faredin.

99. The mesomerism of propenylbenzene and of allylbenzene derivatives. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1949) 189. Zusammen mit G. Fodor und J. Molnár.

100. Zur Lösungsmittelabhängigkeit der Extinktionskurven von polycyclischen Komplexen. Acta chem. physica Univ. Szeged. 2 (1948) 155. Zusammen mit S. Szóke.

101. Zur Lichtabsorption der N|Aryl-thio-alkyl|-phthalimid-Derivate. Acta Chem. physica Univ. Szeged. 2 (1949) 192. Zusammen mit E. Vinkler und E. Csetneky.

102. Les spectres d'absorption des derives phenolique. Bull. Soc. Chim. France. 16 (1949) 275. Zusammen mit J. Molnár und K. Sándorffy.

103. Über den Einfluss des Lösungsmittels an die Extinktionskurven von organischen Verbindungen. Acta chem. physica Univ. Szeged. 3 (1949).

## Le professeur Árpád Kiss vu par un de ses élèves

Voici vingt-cinq ans que le professeur Árpád Kiss déploie une activité infatigable au service de la science et de l'enseignement — arrêtons-nous un instant nous aussi, qui avons été ses élèves, qui avons bénéficié comme étudiants ou comme collaborateurs de cette longue activité.

C'est sur deux plans que la carrière scientifique du professeur Árpád Kiss s'est traduite de la façon la plus tangible. Elle a laissé des traces durables dans la littérature scientifique et se retrouve à l'origine de la carrière scientifique d'un grand nombre de chercheurs de valeur.

Le nom du professeur Kiss est connu partout dans le monde scientifique où l'on s'occupe de l'étude des spectres d'absorption de molécules, de la chimie des composés complexes, des mesures de la vitesse des réactions, des phénomènes de corrosion, de mesures de poids ioniques.

L'ensemble des recherches qu'il a poursuivies de façon incessante pendant quinze années sur les spectres d'absorption des composés organiques et inorganiques, ainsi que sur les rapports entre le mécanisme de l'absorption de la lumière et la structure des composés, représente un intérêt particulier.

Il n'y a peut-être pas encore un Institut où une matière expérimentale aussi riche ait été réunie et où des progrès aussi importants aient été réalisés en ce qui concerne l'interprétation de celle-ci que dans le laboratoire dirigé par le professeur Kiss.

Regardons maintenant ce que sont devenus les collaborateurs du professeur Kiss, les hommes auxquels il inculqua l'amour des sciences naturelles et qui apprirent à ses côtés la joie de la recherche. Pour ne citer que quelques noms György Auer, Vilma Ács, Pál Csokán, Domonkos Czeglédy, Mihály Gerendás, István Hegedüs, ont débuté dans la carrière scientifique sous sa direction.

Où que l'on jette son regard en Hongrie, on rencontre partout d'anciens collaborateurs du professeur Kiss, dans les instituts universitaires aussi bien que dans les entreprises et dans les laboratoires industriels. Et nombreux sont ceux qui, pendant un temps plus ou moins long, ont porté à l'étranger et y ont représenté l'esprit de l'Institut de Chimie Générale et Inorganique de Szeged.

Constamment, au cours des 25 années de sa carrière scientifique, il s'est tenu au courant des dernières tendances de la recherche, très souvent même, il les a devancées.

Une alliance heureuse entre la théorie et l'expérience et une atmosphère pénétrée d'humanité caractérisaient l'Institut du professeur Kiss.

Bien des années se sont écoulées et pourtant je repense souvent aux cours de chimie-physique de l'Université de Szeged, très souvent aussi je reprends entre mes mains les notes préparées alors.

Nous souhaitons au professeur Kiss qu'il continue d'élever de nombreuses générations de chimistes.

Encore une fois, Monsieur le Professeur Kiss, merci!

## Le rôle de l'onde électronique Broglienne dans la chimie moderne

Par R DAUDEL

(Secrétaire Général du Centre de Chimie Théorique de France)

### *Introduction.*

En 1923 L. de Broglie utilisait (1), pour la première fois, une onde pour décrire le comportement des corpuscules tels l'électron.

En 25 ans, cette notion est devenue l'auxiliaire indispensable du chimiste théoricien. Nous voudrions ici par quelques exemples choisis dans la multitude de ceux qui se présentent immédiatement à l'esprit, souligner le rôle prépondérant que joue l'onde Broglienne dans la chimie moderne.

### *Les niveaux énergétiques des molécules.*

Permettant d'évaluer chaque niveau énergétique d'une molécule, la notion d'onde électronique donne la possibilité, de calculer à l'avance les longueurs d'onde du spectre d'absorption de cette molécule. On peut ainsi expliquer des phénomènes extrêmement subtiles.

A. Kiss, J. Molnár et C. Sándorfy (2) ont récemment utilisé cette voie pour interpréter des faits particulièrement surprenant. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption chez le benzène est 2550 Å. Celle du phénol est de 2750 Å. La substitution du groupement OH a l'hydrogène entraîne donc une augmentation d'environ 200 Å. de la longueur d'onde.

On pourrait s'attendre à ce qu'une seconde substitution du même type augmente encore la longueur d'onde de 200 Å., ce qui la porterait à 2950 Å.

C'est bien ce que l'on observe (à peu de chose près) chez l'hydroquinone: l'expérience donne en effet, 2990 Å. Mais le déplacement spectral observé lors de la seconde substitution n'est que de 40 Å., lorsqu'elle est faite en ortho par rapport à la première, et de 30 Å. quand on l'effectue en méta.

Il y avait là un fait fort curieux que seule la mécanique ondulatoire semblait devoir expliquer. Le calcul en effet montre qu tandis qu'une deuxième substitution effectuée en para de la première doit entraîner un déplacement spectral de l'ordre de 200 Å., celui-ci doit s'abaisser à moins de 100 Å. pour la position ortho et à environ 50 Å. pour la position méta. Il reste quelques écarts numériques mais qualitativement l'effet est bien contenu dans la théorie: en particulier l'ordre décroissant des effets selon que l'on opère en para, en ortho ou en méta.

*Les indices de liaison et les distances interatomiques.*

On sait que dans les nombreuses molécules il existe des électrons assez bien localisés et des électrons beaucoup mobiles. C'est notamment le cas des molécules aromatiques. La fonction d'onde Broglienne est particulièrement commode dans l'étude de ces électrons mobiles. Dans le naphthalène, par exemple, l'énergie de couplage que les électrons introduisent dans chaque liaison entre carbon, n'est pas la même pour toutes les liaisons. Il en résulte l'existence de liaisons plus ou moins longues. On montre sans peine, théoriquement, que, par exemple, les liaisons  $\alpha\beta$  doivent être plus courtes que les liaisons  $\beta\beta$  (3). Des expériences récentes ont confirmé ces prévisions (4).

On peut dire que les liaisons aromatiques se rapprochent plus ou moins soit d'une liaison simple soit d'une liaison double et on définit un indice de liaison (5) qui représente quantitativement cette idée. Il est nul pour une liaison simple, unité pour une liaison double et fractionnaire pour une liaison aromatique.

Utilisant les fonctions d'onde qui décrivent les états de spin des molécules C. Vroulant et R. Daudel (6) ont proposé un procédé extrêmement simple pour le calcul de ces indices.

Rappelons que le type d'une liaison C—C aromatique est tout simplement égale au nombre de liaisons C—C aromatique qui aboutissent aux extrémités de la première. Pour éclairer cette définition, nous donnons ci-dessous le schéma de la molécule de naphthalène avec, le long de chaque liaison, l'indication de son type (Fig. 1).

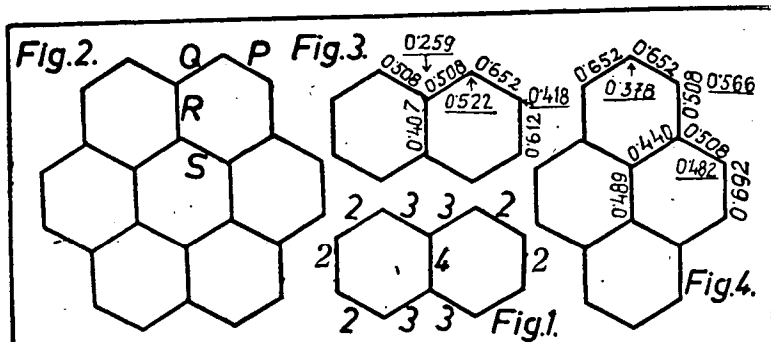
C. Vroulant et R. Daudel (6) ont démontré en s'appuyant sur la notion d'onde Broglienne que l'indice d'une liaison ne dépend en première approximation que des types des liaisons *adjacentes*. Il devient alors naturel de noter chaque liaison à l'aide des types des liaisons adjacentes. Ainsi la liaison  $\alpha\beta$  du naphthalène se notera (2, 3), la liaison  $\beta\beta$  se notera (2, 2) ... etc...

Tableau I.

1.	2.	3.	1.	2	3.
(2)	0,827	1,362	(2,3,3)	0,493	1,423
(3)	0,873	1,353	(2,3,4)	0,508	1,420
(1,1)	0,437	1,438	(2,4,4)	0,537	1,414
(1,2)	0,524	1,410	(3,3,3)	0,537	1,414
(1,3)	0,500	1,408	(3,3,4)	0,556	1,410
(2,2)	0,612	1,398	(3,4,4)	0,578	1,465
(2,3)	0,652	1,388	(2,2,3,3)	0,324	1,465
(2,4)	0,676	1,385	(2,2,3,4)	0,346	1,460
(3,3)	0,692	1,380	(2,2,4,4)	0,367	1,455
(3,4)	0,714	1,377	(2,3,3,3)	0,367	1,455
(4,4)	0,735	1,373	(2,3,3,4)	0,387	1,450
(1,2,3)	0,367	1,455	(2,3,4,4)	0,407	1,445
(1,2,4)	0,387	1,450	(2,4,4,4)	0,420	1,440
(1,3,3)	0,407	1,455	(3,3,3,3)	0,407	1,445
(1,3,4)	0,428	1,440	(3,3,3,4)	0,428	1,450
(1,4,4)	0,440	1,436	(3,3,4,4)	0,440	1,436
(2,2,2)	0,412	1,443	(3,4,4,4)	0,469	1,430
(2,2,3)	0,452	1,433	(4,4,4,4)	0,489	1,425
(2,2,4)	0,472	1,428			

1. Designation des liaisons par les ordres des liaisons adjacentes. 2. Indices de liaison (Penney). 3. Distances interatomiques.

Voici le tableau I (7) des indices calculés, une fois pour toute, en fonction de cette notation. Comme il existe une relation entre indice de liaison et distances interatomiques, le tableau I renferme également les distances interatomiques.



A l'aide du tableau I. on calcule immédiatement les distances interatomiques de toutes molécules aromatiques sur simple vue de sa formule.

Voici les résultats que l'on obtient dans le cas du coronène, comparés aux résultats de l'expérience. L'accord est excellent (tableau II).

Nom de la liaison sur la figure 2.	Notation à l'aide des types	Distance calculée	Distance observée (8)
P	(3, 3)	1,380	1,385
Q	(2, 3, 4)	1,420	1,415
R	(3, 3, 4, 4)	1,436	1,430
S	(4, 4, 4, 4)	1,425	1,430

#### L'indice de valence libre et la réactivité chimique.

La première définition mathématique précise de l'indice de valence libre est due à R. Daudel et A. Pullmann (9). De nombreux travaux ont été réalisés en vue de parfaire cette notion (10). On a pu montrer qu'elle quantitative l'idée de valence libre de Thiele (15) Elle fournit pour chaque atome d'une molécule aromatique un nombre qui est d'autant plus élevé que la réactivité de celui-ci est grande.

Plus précisément la valence libre d'un atome d'une telle molécule varie dans le même sens que la vitesse du processus d'attaque de cet atome par un ion positif ou négatif (tel l'ion  $\text{NO}_2^+$  de la nitration ou l'ion  $\text{NH}_2^-$  de l'amination) ou par un radical libre (comme dans la réaction de Gomberg (16)).

Le calcul de la valence libre peut se faire à partir des indices de liaison à l'aide de la formule (7):

$$J_i = 1,682 - \sum_m l_{im}$$

ou  $J_i$  est l'indice de valence libre de l'atome  $i$ ,  $l_{im}$  l'indice de liaison de toute liaison  $l_m$  partant de l'atome  $i$ , la somme  $\sum_m$  étant étendue à toutes ces liaisons.

Le diagramme suivant (Fig. 3) donne le cas du naphthalène la valeur des indices de liaison (déduite du tableau I) et celle



des indices (soulignes) de valence libre (par application de la précédente formule). Ce diagramme souligne la grande réactivité du sommet.

Le cas du pyrène est intéressant (11). (Fig. 4. Les indices de valence libre sont soulignés.) On voit que le sommet possédant le plus grand indice de valence libre est le sommet 3. C'est bien effectivement le sommet le plus réactif à l'action des ions et des radicaux libres. Par nitration on obtient le 3-nitropyrène. La sulfonation donne l'acide pyrène-3-sulfonique. C'est d'ailleurs aussi le sommet 3, qui est attaqué préférentiellement lors de l'action de molécules polarisables telles: le brome ou la N-bromosuccinimide, la chlorure de sulfuryle... etc.

Signalons enfin que l'on peut montrer théoriquement que les liaisons les plus aptes à l'addition sont souvent celles qui possèdent le plus grand indice de liaison. Cette loi se vérifie bien ici car l'attaque du pyrène par le tétroxyde d'osmium (12), a lieu sur la liaison 1-2 et conduit au 1-2 dihydroxyd 1-2 dihydropyrène.

#### *Conclusion.*

Ces exemples ont-ils réussi à souligner l'immense rôle que joue en chimie moderne la notion d'onde électronique Broglie? Nous serions heureux s'il en était ainsi. Si non, il faudrait accuser le manque de place dont nous disposons ou l'inopportunité de notre choix parmi les exemples innombrables que l'on pourrait citer pour montrer comment la mécanique ondulatoire a révolutionné la chimie: réintroduisant la continuité là où de longs travaux s'étaient efforcés de l'exclure, faisant apparaître de nouvelles discontinuités dans des domaines où n'en soupçonnait pas l'existence.

Par cette synthèse du continu et du discontinu, de l'onde et du corpuscule, la mécanique de Luis de Broglie a su créer pour la chimie un langage à la hauteur de ses vues, un langage qui lui permet non seulement de décrire mais aussi de prévoir, et ce nouveau mode de pensée riche en nuances et en souplesses s'est récemment attaqué à une tâche particulièrement délicate. Apte à interpréter les propriétés chimiques des molécules, il s'efforce actuellement d'expliquer leurs propriétés physiologiques... et des problèmes aussi importants que le mécanisme de l'action des corps cancérogènes (12), ou des corps antibiotiques (14), ont pu être abordés grâce à la mécanique ondulatoire.

#### *Bibliographie.*

L. Pauling: The nature of the chemical bond, Cornell University press, Ithaca (New York) 1941.

G. W. Wheland: The theory of resonance.

F. Gallais et R. Daudel: Mécanique ondulatoire et chimie, Gauthier Villars éditeur, Paris.

P. Daudel et R. Daudel: Les apports de la mécanique ondulatoire à l'étude des propriétés chimiques des molécules. La revue d'optique éditeur, Paris.

#### *Références.*

1. L. de Broglie: Thèse sciences, Paris.
2. A. Kiss, J. Molnár et C. Sándorfy: Bull. Soc. Chim. France. 16 (1949) 275.

3. Voir par ex. P. et R. Daudel: *J. Chem. Soc. London*. 1948.
4. J. M. Robertson et Collab.: Conf. du centre de chim. théor. de France. 1949, Paris.
5. L. Pauling: a été le premier à définir clairement cette notion. Voir: The nature of the chemical bond.
6. C. Vroelant et R. Daudel: *Bull. Soc. Chim. France*. 16. (1949) 36, 217.
7. C. Vroelant et R. Daudel: *Compt. Rend.* 228. (1949) 399.
8. J. M. Robertson et White:
9. R. Daudel et A. Pullman: *Compt. Rend.* 225 (1945) 888.
10. Par exemple: P. Daudel, R. Daudel, R. Jaques et M. Jean: *Revue Scient.* 84 (1949) 489. C. A. Coulson: *Trans Faraday Soc. Discussion on the labile molecule*
11. N. P. Bub-Hoi, P. et R. Daudel et C. Vroelant: *Bull. Soc. Chim. France* 16 (1949) 211.
12. Cook et Schoental: *J. Chem. Soc. London* 1948, 171.
13. Voir par exemple: R. Daudel: *Bull. du cancer*.
14. R. Daudel et O. Charlet: *J. de Chimie Physique* (sous presse).
15. J. Thile: *Liebigs Ann. Chem.* 311 (1900) 248.
16. M. Gomberg: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 3914. M. Gomberg et Sullivan: *J. Amer. Chem. Soc.* 44 (1922) 1833.

Experimental Physical Institute of the University of Szeged

---

## On the Self-Absorption of Fluorescent Dyestuff Solutions

P. FRÖHLICH AND P. SZÖR

On comparing the absorption and emission bands of fluorescent dyestuff solutions it can be observed that they have a common area, (1) which means that the emitting solution itself partly absorbs the emitted energy, this phenomenon is called self absorption. In such a case the measured emission band is not identical with the real one. The existence of self absorption and its influence on the emission is reported by Lewis, Magel, Lipkin (2).

If we examine the fluorescence emission of a rigid boric acid solution of fluorescein observing it from the direction agreeing with that of the opposite side it is yellow. P Ször has also observed (3) that it is not possible to analyse the emission band at the wave lengths at which self-absorption occurs.

A method of calculation has been elaborated by means of which the emission band which does not contain the self absorption effect can under certain conditions be calculated on the base of the measured emission.

### *The Method of Calculation.*

If on measuring the fluorescence emission the direction of the exciting light and that of the observation are perpendicular then the emission, taking the self absorption effect into account, can be calculated on the base of the following considerations.

The solution which is going to be investigated is placed into a parallel epipedon-shaped vessel, the width of which is  $t$  mm. The intensity of the exciting light is denoted  $I^e$ . The exciting light is adjusted in a manner enabling the light to illuminate the whole breadth of the vessel. In this case each layer of identical thickness absorbs the same amount of light consequently each layer emits light of similar intensity. Let us consider a layer of  $dt_x$  thickness the distance of which is  $t_x$ . The light emitted by layer  $dt_x$  must pass through the layer possessing  $t_x$  thickness. Let us select the  $\lambda$  wavelength from the emission spectrum the absorption coefficient of which is  $\alpha$  and denote with  $I'$  the intensity of the light emitted by layer  $dt_x$ . The intensity of the light of the  $\lambda$  wavelength emitted from layer  $dt_x$  is taking the absorption into consideration:

$$J'e^{-\alpha t_x} \quad (1)$$

Let us divide the vessel of  $t_x$  width into  $n_x$  layers of similar thickness. Denoting the total emission with  $J$  the value of the emission emitted by layer  $dt_x$  is:

$$J' = \frac{J_e}{n_x} = \frac{J_e}{t_x} dt_x \quad (2)$$

Or more briefly

$$J' = J_e dt_x \quad (3)$$

where  $J_e$  denotes the intensity of the light emitted by a layer of a unit thickness.

Putting 3 into 1 we obtain

$$J'e^{-\alpha t_x} dt_x \quad (4)$$

the total intensity

$$J = \int_0^t J'e^{-\alpha t_x} dt_x = J'e \frac{1 - e^{-\alpha t}}{\alpha} \quad (5)$$

Let us examine the obtained equation in the following cases:

a) If the emitted light is not absorbed by the solution  $\alpha = 0$ , then:  $J = J_e t = J_e t$  (6)

In this case the measured intensity is equal to the total emission. Furthermore it can also be observed that the recorded emission is proportional to the thickness.

b) If  $\alpha \rightarrow \infty$   $J \rightarrow 0$  (7)

we cannot perceive the emitted light i.e. the emission cannot be measured at this wave length as in such a case only the emission of the outermost layer can be measured, which is as compared with the total emission extremely slight.

c) If  $t = 0$ , then  $J = 0$  (8)

d) If  $t = \infty$ , then  $J = \frac{J_e}{\alpha}$  (9)

This equation expresses that if  $\alpha > 0$ , then on increasing the width of the vessel the measurable emission tends to the limit given in equation. 9. Expression 9 is also obtained if  $\alpha$  is not high, but  $\alpha t$  is so high that  $e^{-\alpha t}$  will tend to 0, which means that at a definite  $\alpha$  value from a certain vessel width on, the measured emission

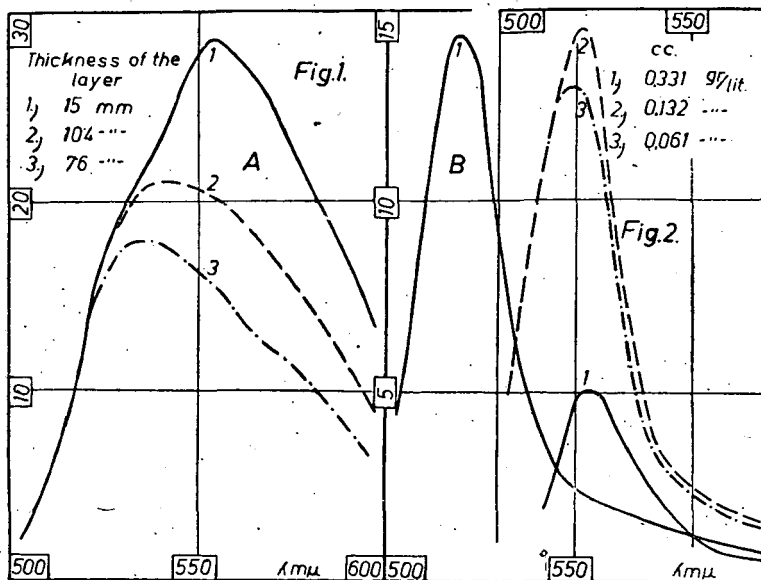
is given by 9 and thus does not change on further increase of the width.

### Results.

Emissions of the same solutions were measured in vessels of different width. An alcoholic solution of acridine orange of 0.132 gr/l. concentration was used. The absorption spectrum was recorded by a photocell and the emission by the König—Martens-spectral-photometer. The results are shown on table I. and Fig. 1. (The values are given in arbitrary units).

Table I.

$\lambda$	a) absorption				b) emission				mean value
	$\alpha$ mm <sup>-1</sup>	$I_e$	$I_e$	$I_e$	$I_e$	$I_e$	$I_e$	$I_e$	
		$t = 15$ mm.	$t = 10.4$ mm.	$t = 10.4$ mm.	$t = 7.6$ mm.	$t = 7.6$ mm.	$t = 7.6$ mm.		
612	— —	9.5	0.63	6.3	0.61	4.5	0.59	0.61	
604	— —	10.5	0.6					0.7	
596	— —	13.5	0.7	9.5	0.9	6.7	0.88	0.97	
588	— —	17.6	0.97					1.16	
581	— —	20.2	1.15	14.0	1.35	10.4	1.37	1.33	
574	— —	23.0	1.33	15.8	1.52	11.6	1.53	1.59	
567	— —	26.0	1.71	17.7	1.70	12.5	1.65	1.61	
561	0.0075	27.2	1.91	19.1	1.91	14.2	1.92	1.90	
555	0.020	28.5	2.24	20.0	2.13	15.6	2.22	2.25	
549	0.048	27.2	2.53	21.0	2.51	16.4	2.57	2.56	
543	0.109	24.6	3.33	21.1	3.39	17.4	3.37	3.3	
537	0.23	22.0	5.30	21.0	5.32	18.1	5.04	5.2	
532	0.39	20.4	5.95	20.7	8.23	17.8	7.45	7.8	
527	0.63	17.8	11.2	17.2	10.8	17.0	10.7	10.9	
522	0.96	15.5	14.9	15.6	15.0	14.7	14.1	14.7	
517	1.33	10.0	13.3	10.7	14.2	10.5	14.0	13.8	
512	1.71	5.0	9.9	6.0	10.2	6.4	10.9	10.3	
507	2.04	2.7	7.5	3.7	7.5	3.7	7.5	7.5	



The curves denoted A demonstrate the emissions measured in vessels of different width. It can be seen that the intensity of the

emission ranging between  $567 m\mu$  and  $612 m\mu$  (where there is no absorption) changes proportionally to the width of the layer.

On the other hand, on the section where the absorption is very intense the measured intensities hardly diverge. This proves qualitatively that the emission is influenced by selfabsorption. On computing  $I_0$  on the base of emission values measured using vessels of different width it can be seen that the computed values agree taking a certain limit of error into account well. (Table I.) This proves quantitatively the correctness of the equation. The computed emission curve is shown on Fig. 1 B. The shape of the computed curve differs from that of the measured one. The former one has a distinct maximum at  $520 m\mu$ , whereas the latter's maximum is not so distinct and its position depends upon the width of the vessel.

The measurements were also carried out at the following concentrations 0.351 gr/l., 0.0066 gr/l. and similar results were obtained. These have distinct maxima, however, their position shifts according to the concentration towards red.

#### Summary.

If on measuring the fluorescence emission the direction of the exciting light and that of the observation are perpendicular then the intensity of the emission, taking the selfabsorption effect into account, can be calculated according to:

$$I_0 = I \frac{\alpha}{1 - e^{-\alpha t}}$$

where  $I_0$  denotes the intensity of the emission on subtraction of selfabsorption,  $I$  the measured intensity of the emission,  $\alpha$  the absorption coefficient and  $t$  the width of the vessel.

The correctness of this equation was proved in the case of three solutions of different concentration.

The computed emission band shows that the maximum shifts according to the concentration towards red.

#### References.

1. P. Ször: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged. P. Fröhlich, H. Mischung: Acta Chem. Min. Phys. 7 (1939) 93. P. Fröhlich, H. Mischung: Mat. Term. Tud. Ért. 58 (1939) 927. H. Mischung: Acta Chem. Min Phys. 6 (1938) 251, Mat. Term. Tud. Ért. 57 (1938) 209.
2. G. N. Lewis, T. T. Magel, D. Lipkin: J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 3005.
3. P. Ször: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged.

(Contribution from the Institute for Inorganic and Analytical Chemistry of the  
University Szeged, (Hungary)  
Direktor : Prof. DR Z. G. SZABÓ

## Some Remarks on the Decomposition of Ozone Catalyzed by Chlorine

By ZOLTÁN G. SZABÓ

Bodenstein, Padelt and Schumacher (1.) have studied the decomposition of ozone catalyzed by chlorine. The reaction is a practically homogeneous process, the dimensions and conditions of surfaces and the addition of inert gases exert no influence on the velocity. The reaction starts with an induction period and its intermediate can be frozen in. A very careful spectroscopic search for the absorption of the intermediate failed. Its fractional distillation did not succeed. After a detailed discussion of experimental data Bodenstein, Padelt and Schumacher suggested the following mechanism:

1.  $\text{Cl}_2 + \text{O}_3 = \text{ClO} + \text{ClO}_2$ ,
2.  $\text{ClO}_2 + \text{O}_3 = \text{ClO}_3 + \text{O}_2$ ,
3.  $\text{ClO}_3 + \text{O}_3 = \text{ClO}_2 + 2\text{O}_2$ ,
4.  $\text{ClO}_3 + \text{ClO}_3 = \text{Cl}_2 + 3\text{O}_2$ ,
5.  $\text{ClO} + \text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ .

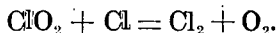
From this scheme the experimentally found velocity equation

$$-\frac{d}{dt}[\text{O}_3] = k[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{O}_3]^{3/2} \quad (1)$$

is available, with the restriction that the primary (1) and the last (4) reactions, breaking the chain, do not contribute in considerable extent to the velocity. Bodenstein and Schumacher have calculated the single reaction rates from the data of one experiment transitively frozen in after the induction period.

These statements are also accepted by Hamann and Schumacher (2) in the discussion of their experimental data, although their results differ in many important points from those of Bodenstein, Padelt and Schumacher. The experiments of Hamann and Schumacher yielded essentially greater velocity constants than those of Padelt. The velocity constants depend on chlorine pressure and especially in the case of great chlorine concentration they drop down, even within one experiment. Hamann and Schumacher attribute these deviations to the reactions of ClO. They suggest that in the experiments of Bodenstein, Padelt and Schumacher ClO also reacts with impurities, while in their all-glass apparatus and in their very clean gas ClO can only react in the process  $\text{ClO} + \text{ClO}$  leading to very complicated and irregular reactions, not yet investigated particularly. Furthermore they also assume a reaction between ClO and ozone. The direct consequence of these statements is that the quantum yield in the photochemical decomposition of ozone,

sensitized by chlorine cannot be exactly equal to two as found by Schumacher and Wagner (3). Indeed, Allmand and Spinks, (4, 5) further Heidt, Kistiakowsky and Forbes (6) have found differences in quantum yield amounting to 100—200 per cent. Of course, this annuls the validity of the suggestions of Schumacher and Wagner. To make the reactions of ClO responsible for these deviations, did, however, not succeed. As on the one hand, ClO interacts in all the reactions of chlorine and oxygen compounds and a similar phenomenon could not be noticed. On the other hand, and this is the main deficiency, of the conclusion of Hamann and Schumacher, no reaction of ClO can explain the dependence of the velocity upon the chlorine pressure. Chlorine undoubtedly inhibits the reaction. The chlorine molecules themselves are not capable of exerting this influence, as no inhibitory reaction can be conceived between Cl<sub>2</sub> and the other reaction partners. However, the chlorine atoms which can only occur under extremely clean experimental conditions may inhibit the process in reaction:



Assuming the presence of chlorine atoms the constants become secondarily independent of the chlorine concentrations. In clean mixtures the ruptures of the chains get also rarer, this explains the increase of the velocity.

In another communication I have dealt (7) with the relation between chloric oxide (ClO) and chlorine trioxide and discussed the replacing of ClO<sub>3</sub> by ClO in reaction schemes. Thus the decomposition of ozone under the same limiting conditions as by Bodenstein, Padelt and Schumacher, can be described by the following mechanism:

1.  $\text{Cl}_2 + \text{O}_3 = \text{ClO} + \text{ClO}_2,$
2.  $\text{ClO}_2 + \text{O}_3 = \text{ClO} + 2\text{O}_2,$
3.  $\text{ClO} + \text{O}_3 = \text{ClO}_2 + \text{O}_2,$
4.  $\text{ClO} + \text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{O}_2.$

Supplementally we must still postulate the presence of Cl atoms. These can form in different ways. From the hitherto available data one cannot determine which of the many possible sources deliver them. Considering the circumstances of the reaction, the existence of a thermodynamical equilibrium seems very improbable. Let us assume, however, to simplify the calculations, that the chlorine atom concentration is proportional to the square root of the chlorine concentration:

$$\text{Cl} = \sqrt{K\text{Cl}_2}$$

K being only a proportionality factor. This assumption proved to be valid in a wide range of experimental conditions.

Thus the supplementary reactions will be:

5.  $\text{Cl} + \text{O}_3 = \text{ClO} + \text{O}_2,$
6.  $\text{Cl} + \text{ClO}_2 = 2\text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{O}_2.$

According to experiences reaction (5) proved to have only a small part in the conversion. Thus at the deduction of the velocity equation the terms of higher order can be neglected. After a great extent of simplification we obtain for the reaction rate the following equation:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2}}{1 + \frac{k_6}{k_2} \sqrt{K} \frac{[\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{O}_3]}} \quad (\text{II.})$$

Recalculating the experiments of Hamann and Schumacher on the base of this equation, we obtain constants without dependence on chlorine concentration and without dropping within one experiment. The effect of this new correction on the velocity equation is especially revealed at experiments with small chlorine concentration, where neither according to (I.), nor to (II.) a drop in constants occurs. A correction of this kind can only be given by a velocity equation of this structure.

Table. 1.

Exp. 44.      T = 50° C.   Cl<sub>2</sub> = 20.4 mm  
 O<sub>3</sub> = 104.2 mm   O<sub>2</sub> = 6.7 mm

t	O <sub>3</sub>	k · 10 <sup>3</sup> from (I.)	k <sub>corr</sub> 10 <sup>4</sup> from (II.)
0	104.2	—	—
14.0	96.4	12.3	1.35
28.5	88.6	13.1	1.44
44.7	80.4	14.5	1.61
59.2	73.8	15.0	1.68
79.4	66.0	14.7	1.67
107.8	57.4	13.9	1.61
138.8	50.0	13.4	1.58
192.0	39.8	14.2	1.72
	0.0	—	—
		Mean value	1.58

Exp. 21.      T = 50°   Cl<sub>2</sub> = 424.2 mm  
 O<sub>3</sub> = 65.6 mm   O<sub>2</sub> = 5.5 mm

t	O <sub>3</sub>	k · 10 <sup>3</sup> from (I.)	k <sub>corr</sub> 10 <sup>4</sup> from (II.)
0	65.6	—	—
11.5	58.6	5.83	(0.99)
22.8	51.6	7.56	1.36
35.7	44.4	8.21	1.58
53.7	37.4	7.23	1.52
83.1	28.6	7.76	1.89
155.8	19.4	5.34	1.66
378	14.6	1.52	(0.58)
	0.0	—	—
		Mean value	1.60



For the value  $k_0/k_2 \cdot \sqrt{K} = a$  we obtain 2 to 5, independently of temperature. In consequence of the great experimental errors the ratio of the constants cannot be determined more accurately. These seem to be the greatest at 35° C. Most probably the errors are due to the fact of Hamann and Schumacher not working always uniformly (l. c. 296. p). Sometimes they exhausted the reaction vessel with a water jet pump, and in other cases with a mercury diffusion pump. The degree of exhaustion has a great influence on the reaction rate, as was manifested in experiments of Beaver and Stieger, and Bodenstein and Szabó respectively (8, 9).

The ratio of the constants of the inhibitory and competing reactions is independent of the temperature in agreement with other experimental data. Value  $a$  contains also  $K$ . We have mentioned above that in respect to chlorine atoms no thermodynamical equilibrium set in. This can be seen from value  $a$ . It is too large and  $K$  can by no means signify the equilibrium constant of the chlorine atom. The essential meaning of this  $K$  must still be interpreted.

#### References.

1. Bodenstein, M., Padelt, E., und Schumacher, H. J.: Z. physik. Chem. B 5, (1929) 209.
2. Hamann, A., und Schumacher, H. J.: Z. physik. Chem. B 17, (1932) 293.
3. Schumacher, H. J., und Wagner, C.: Z. physik. Chem. B 5, (1929) 199.
4. Allmand, A. J., and Spinks, J. W. T.: J. Chem. Soc. London 1931, 1652
5. Allmand, A. J. and Spinks, J. W. T.: J. Chem. Soc. London 1932, 599.
6. Heidt, L. J., Kistiakowsky, G. B., and Forbes, G. B. J. Am. Chem. Soc 55 (1933). 223.
7. Szabó, Z., Sent for publication to J. Chem. Soc. London.
8. Beaver, J. J., and Stieger, G.: Z. physik. Chem. B. 12 (1931) 93.
9. Bodenstein, M., and Szabó, Z.: Z. physik. Chem. B. 39, (1938) 44.

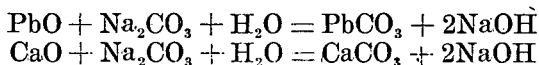
## Über die neue Verbindung: $\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Von: A. ROMWALTER.

Während der Cyanierung der gerösteten goldhaltigen Bleierze wollte J. Széki den Cyangehalt des alkalischen Filtrates nach der Methode von Liebig-Deniges titrieren. Bei der Zugabe von  $\text{H}_2\text{NOH}$  und KJ zum Filtrat entstand ein gelblich-weisser anfangs mikrokristalliger Niederschlag. Bei weiterer KJ-Zugabe konnte dessen Menge nicht vermehrt werden. Beim Filtrieren erhielt man einen gelben krystallinen Niederschlag.

Im Glührrohr erhitzt bekam der Niederschlag eine dunkle Farbe. Anfangs destilliert neutral reagierendes Wasser ab, dann entsteht ein dunkles Sublimat. Nach dem Abkühlen bekam so der Rest, wie auch das Sublimat eine orangerote Farbe. An Pt-Draht erhitzt bekommt man für eine kurze Zeit eine blassblaue Flammenfärbung, die nach der spektroskopischen Untersuchung auf Kalium hinweist. Mit reduzierender Flamme des Lötrohres erhitzt, bekommt man Bleiregulus und die Kohle zeigt das charakteristische Bleisublimat. Mit cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt wird  $\text{J}_2$  freigesetzt. Diese Beobachtungen scheinen an  $\text{PbJ}_2$  hinzuweisen, was mit der Farbe des Filtrates nicht in Einklang gebracht werden kann. So wurde das Filtrat analytisch untersucht.

Da der Niederschlag in heissem Wasser kaum löslich ist, so habe ich diesen durch Erwärmen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_4\text{NNO}_3$ -Lösung über Wasserbad aufzuschliessen versucht. Ohne  $\text{H}_4\text{NNO}_3$ -Zugabe können die Reaktionen:

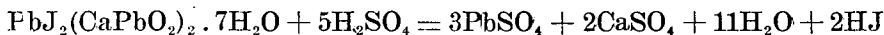


stören. Nach dem Aufschliessen habe ich das Gemisch an den Filter gebracht und gründlich ausgewaschen. Dabei wurde das Filtrat im Messkolben aufgefangen und bis zur Marke aufgefüllt. Das alkalische Filtrat war Blei- und Calciumfrei. In dem mit  $\text{HNO}_3$  sauer gemachten Filtrat wurde die Jodionen-Menge als  $\text{AgJ}$  bestimmt. An dem Filter bleibt Blei und Calcium als Carbonat zurück. Dies wurde mit heisser Salzsäure gelöst, in Messkolben aufgefangen und der Calcium- und Blei-Gehalt der Lösung bestimmt.

Bei der Bestimmung des Krystallwassergehaltes der Verbindung zeigten sich die folgenden Schwierigkeiten: Beim Erhitzen der Verbindung in einem, in Kaliglasrohr gesetzten, Porzellanschiffchen auf  $530^\circ \text{C}$  geht nicht nur das Krystallwasser weg, sondern man bekommt an den kalten Teilen des Glasrohres ein gelbes Sublimat, so im oxydierenden, als im reduzierenden, bzw. im inerten Gasstrom. Da mit dem Gasstrom ein Teil der Verbindung weggeht, so konnte der Wassergehalt der Verbindung derweise nicht bestimmt werden.

Nach den Analysendaten hat die Verbindung die Zusammensetzung:  $\text{PbJ}_2 = 41\%$ ,  $\text{PbO} = 37,1\%$ ,  $\text{CaO} = 9,7\%$ . So kann die Verbindung die Formel:  $\text{PbJ}_2(\text{CaPbO}_2)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  haben. D. h. sie kann als hydratisiertes Doppelsalz aufgefasst werden. Seine Zusammensetzung bedarf aber noch eine Kontrolle, da der Wassergehalt nur indirekter Weise bestimmt wurde.

Beim Fehlschlagen der Wassergehalts-Bestimmung, bei  $530^\circ \text{C}$  konnte eine konstante Gewichtsabnahme erreicht werden. Diese entspricht der Bleimenge, die als  $\text{PbJ}_2$  angegeben wurde. Dem  $\text{PbO}$  und  $\text{CaO}$  entsprechende  $\text{Pb}$ - und  $\text{Ca}$ -Mengen wurden als  $\text{PbO}$  und  $\text{CaO}$  in dem Porzellanschiffchen wiedergefunden. Nach Abrauchen von  $0,1310 \text{ g}$  der Verbindung mit  $\text{cc H}_2\text{SO}_4$  bleibt  $0,1351 \text{ g PbSO}_4$  zurück. Nach der Reaktionsgleichung:

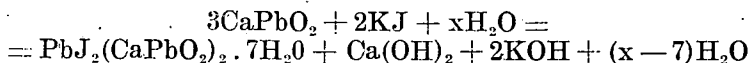


gerechnet sollte man  $0,1352 \text{ g}$  bekommen. Durch die ausgezeichnete Übereinstimmung wird die Richtigkeit der angegebenen Formel bestätigt. Für die angegebene Formel sprechen noch die folgenden Beobachtungen:

Bekannt ist die gute Löslichkeit von  $\text{PbSO}_4$  in Alkalilangen. Die gute Löslichkeit des Gemisches von  $\text{PbSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$  konnte durch Löslichkeitsversuche bestätigt werden. Die Ursache davon ist die nach der Reaktion:

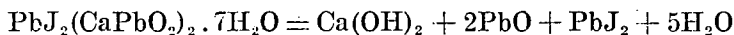


vor sich gehende Plumbitbildung. Ohne eingehenden Untersuchung dieses heterogenen Gleichgewichtes wurden die folgenden Versuche ausgeführt. Beim  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Überschuss habe ich das erwähnte Gemisch beim Luftabschluss längere Zeit hindurch mit Wasser gekocht. Aus dem klaren Filtrat, mit  $\text{KJ}$  konnte die Verbindung erhalten werden. Wurde ein Gemisch von  $\text{PbSO}_4 + \text{KOH}$  in erwähnter Weise gekocht, so konnte mit  $\text{KJ}$  die Verbindung nicht erhalten werden. Wahrscheinlich ist die  $\text{Pb}$ -Ionenkonzentration in dieser Lösung zur Abscheidung von  $\text{PbJ}_2$  nicht genügend. Demgegenüber ist die Löslichkeit der beschriebenen Verbindung zu deren Abscheidung nach der Reaktion:

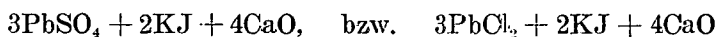


genug klein.

Im Sinne des Gesagten ist die erwähnte Beobachtung von J. Széki verständlich. Beim Rösten von  $\text{PbSO}_4$  im Gegenwart von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (das zur Cynierung nötig ist) wird  $\text{PbSO}_4$  teils in Lösung gebracht. Bei der Zugabe von  $\text{KJ}$  (beim Titrieren nach der Methode von Liebig-Deniges) entsteht die besprochene Verbindung. Es sind auch die, bei der Bestimmung des Krystallwassergehaltes sich zeigenden Schwierigkeiten verständlich. Beim Erhitzen verursacht der Krystallwassergehalt die Hydrolyse, bzw. die Zersetzung von  $\text{CaPbO}_2$  unter Bildung von  $\text{PbJ}_2$ . Das als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gebundene Wasser geht über  $530^\circ \text{C}$ , das übrige unter  $530^\circ \text{C}$  weg:

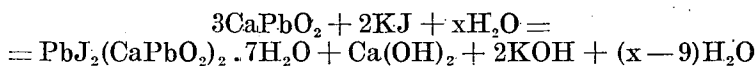


Wenig Erfolg hatten die, die direkte Herstellung der Verbindung bezweckenden Versuche. Im Wasser erwärmt reagierte ein stöchiometrisches Gemisch von  $\text{PbJ}_2 + 2\text{CaO} + \text{PbO}$  nur sehr träge. Nach gewisser Zeit erstarrt das Gemisch. Ebenso führte zu keinen Resultaten das Kochen von den folgenden Gemischen:



*Zusammenfassung.*

Zur Bestimmung des Cyangehaltes der  $\text{PbSO}_4$  haltigen gerösteten Erzen wurde die Liebig-Deniges Methode gewählt. Bei der Zugabe von  $\text{H}_2\text{NOH}$  zu den  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  haltigen Filtrat entsteht mit KJ ein hellgelber kristalliger Niederschlag mit der Zusammensetzung:  $\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Dieser entsteht wahrscheinlich aus dem in der Lösung befindlichen  $\text{CaPbO}_2$  nach der Gleichung:



In Alkaliplumbit Lösung entsteht mit KJ kein Niederschlag.

Institute of Organic Chemistry of the University of Szeged. Director: Prof. G. FODOR.

## The Synthesis of dl-erythro-3,4-dihydroxyphenylserin (nor-adrenaline carboxylic acid)

G. FODOR and J. KISS

Received Aug. 1949

Rosenmund and Dornsaft (1) prepared dl-3,4-dihydroxyphenylserin-ethylester by addition of protocatechualdehyde and glycoyll-ethylester and subsequently hydrolysed it to 3,4-dihydroxyphenylserin. Later Dalglish and Mann (2) improving this route facilitated the preparation of the compound.

Lately the biological interest centering on 3,4-dihydroxyphenyl-2-amino-ethanol has increased through Blaschko's recent investigations (3) proving that in the human organism the adrenaline synthesis proceeds through nor-adrenaline. In pathologic cases as observed by Tullar (4) — whose observations were also supported by Holton (5) and Goldenberg (6) — e.g. in the case of adrenal tumors, the equilibrium of nor-adrenaline and adrenaline has practically completely shifted in the direction of the formation of nor-adrenaline. Consequently the next chain-link to investigate is the elucidation of the formation of nor-adrenaline.

Blaschko assumed that nor-adrenaline forms through decarboxylation of dl-3,4-dihydroxyphenylserin. To control this suggestion Blaschko, Holton and Stanley (7) performed different enzymatic decarboxylation experiments with kidney and adrenal gland extracts of guinea-pigs, they could, however, not observe carbon

dioxide formation. Although it is true that they succeeded in the presence of *Streptococcus faecalis* R, in decarboxylating 3,4-dihydroxyphenyl-serin into dl-nor-adrenaline, however, the occurrence of this conversion can of course not be directly applied to the human organism. On the base of these experiments the formation of nor-adrenaline from the so called nor-adrenaline-carboxylic-acid was discarded.

On the base of our most recent investigations (8) concerning diastereoisomeric amino alcohol chemistry we were of the opinion that the synthesis of Dalgliesh and Rosenmund (1) had to lead to the respective diastereoisomeric amino-hydroxycarboxylic-acid agreeing in spatial structure to that of the pseudo-ephedrine one. Thus knowing the extremely specific functioning of ferments the supposition arose as to whether it would be possible that the enzymes of the adrenal gland and the kidneys are only capable of decomposing one of the racemates of 3,4-dihydroxy-phenyl-serin and exert no effect on the other one. To decide this question we had first to prepare the as yet not synthesized diastereoisomer of 3,4-dihydroxyphenyl-serin possessing an identical configuration to ephedrine. The fact of their also being a great difference between the physiological effect of ephedrine and pseudo-ephedrine in favour of the former seemed to support our suggestion.

Our synthesis proceeded in the manner usually leading to amino alcohols the configuration of which agree with that of ephedrine. Just for this reason we chose as key intermediate (III)  $\alpha$ -isonitroso-3,4-dihydroxy-benzoyl-acetate.

We synthesised ethyl 3,4-dihydroxybenzoylacetate from pyrocatechol (I) and ethyl hydrogen malonate using boron trifluoride (S). We succeeded in obtaining with isobutylnitrite (II) in absolute ether the suitable oximino ketone (III) which separated as an amorphous powder. As the purifying of the substance caused difficulties we had to employ direct catalytical hydrogenation e. g. in the presence of Pd-charcoal in alcoholic hydrogenchloride, after taking up 3 moles of hydrogen we obtained the 3,4-dihydroxyphenyl-serin-ethylester hydrochloride; the m. p. of which differs from that of the nor-adrenaline-carboxylic acid-ethylester hydrochloride prepared by Rosenmund and Dalgliesh, its analytical data, however, agree with the calculated values. The obtained ethylester (IV) was hydrolysed according to Rosenmund and Dalgliesh using dilute sodium hydroxide in a hydrogen atmosphere.

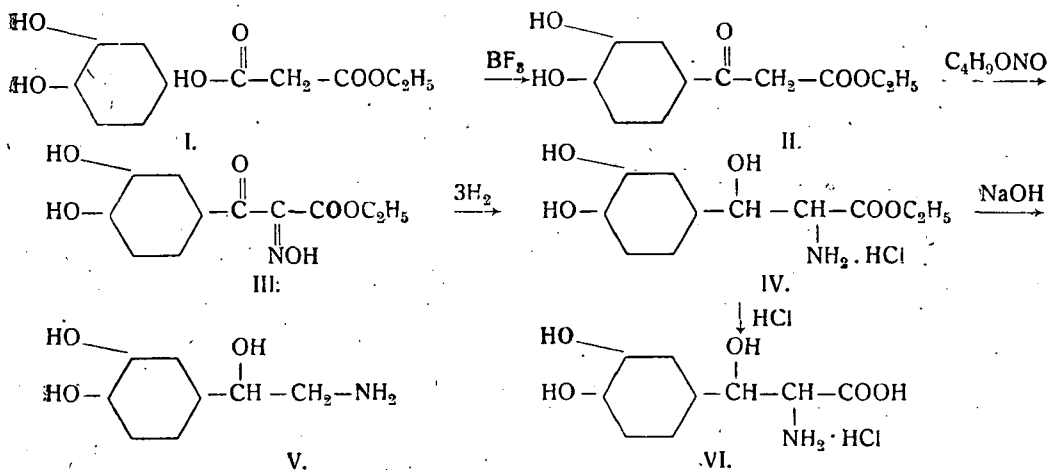
The m. p. of the obtained product and its nitrogen content indicated that during the alkaline saponification the serin derivative was decarboxylated and nor-adrenaline (V) formed. The strong blood pressure increasing effect of the product supports this view. Subsequently we carried out the hydrolysis in dilute hydrochloric acid at 50° in a  $H_2$  current. The analytical data of the nor-adrenaline-carboxylic-acid-hydrochloride (VI) obtained in this way agreed with the calculated values. At our request decarboxylation experiments were carried out with the diastereoisomers of both nor-adrenaline-carboxylic-acids at the Pharmacological Institute and the Neurological Clinic of the University of Szeged. According to the experiments, on the action of decarboxylase ferment prepared from

the kidney of the guinea-pig, the isomer of pseudo-ephedrine configuration does not decarboxylate at all, the recently prepared isomer nor-adrenaline carboxylic-acid on the other hand, partly undergoes decarboxylation. The further investigation of the biochemical side of the question extends over the frame of this paper and necessitates very thorough studies on ferments. The results of these further examinations will be reported elsewhere.

Authors are indebted to Jenő Domonkos and Tibor Stürzer assistants at the University of Szeged, who aided us in performing the biological tests.

### Summary.

We synthesised according to the principle of Hartung's amino-alcohol synthesis the hitherto unknown racemate of nor-adrenaline-carboxylic-acid (its configuration agrees with that of ephedrine). We experienced that on treating it with alkali it decarboxylated easily. Fermentatively — e. g. in the presence of guinea pig kidney extract — it also decarboxylates partly thus strongly diverging from the behaviour of the racemate of the isomeric pseudo-ephedrine series. Further enzymatic decarboxylation experiments are in progress.



### Experimental.

#### Ethyl-3, 4-dihydroxy-benzoylacetate.

22 g (0.2 mole) pyrocatechol is dissolved in 53 g (0.4 mole) ethyl-hydrogen-malonate subsequently boron fluoride gas is introduced into the system.

The temperature of the reaction mixture is kept between 35—40°. The pyrocatechol dissolves in 12—15 minutes. Under cooling with iced water the boron fluoride is introduced until the increase in weight reaches 28 g. Subsequently it is heated on a hot steam bath for 40 minutes and then poured under stirring into 56 g of sodium acetate which has been diluted with 200 ml water. A fine red oily suspension is obtained. It is extracted with 2 x 80 ml of n-butanol and the butanol solution is washed with a 5% NaHCO<sub>3</sub> solution till the formation of CO<sub>2</sub> can be observed. Instead of butanol 250 ml ether can be used for the

extraction. The butanol or ether solution is dried on fused  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . After distillation in vacuo of the solvent the residue was submitted to molecular distillation. At 0.01 mm a viscous pale yellow oil distilling between  $110-120^\circ$  is obtained.

Analysis. Calculated for  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ :  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , 20.1. Found:  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , 22.8%.

*Ethyl- $\alpha$ -oximino-3,4-dihydroxy-benzoylacetate.*

25 g of the preceding ester is dissolved in 100 ml. dry-ether and then 18 g 20% abs. ethereal hydrogen-chloride is added. Subsequently we add under stirring dropwise during an hour at a temperature of about  $0^\circ$ , 11 g of freshly distilled n-butyl nitrite in 35 ml of abs. ether. The dark red reaction mixture is kept overnight in the refrigerator and the solvent removed at  $30^\circ$ . It yields a dark red viscous oil, which was submitted to catalytical hydrogenation.

*Nor-Adrenaline-carboxylic-acid-ethylester.*

The oil, 29.3 g, obtained by the evaporation of the above mentioned ethereal solution is dissolved in 120 ml abs. ethanol, and subsequently hydrogenated over Pd-charcoal in the usual manner in the presence of 40 ml of 4 N abs. ethanolic hydrogen chloride. During 12 hours it absorbed 7.7 l of hydrogen. The alcoholic solution is filtered off from the catalyst it has a pale yellow colour and is evaporated at  $50^\circ$  in vacuo. It yields a viscous oil which is still twice dissolved in abs. ethanol (80 ml) and then evaporated again. The residue, a thick oil was rubbed with 120 ml of abs. ether. It solidifies into a pale drab crystalline powder.

The ether is decanted a few times and then quickly filtered and dried in a desiccator over phosphorus-pentoxide. It yields a pale drab powder resembling "corbasil" hydrochloride (10) M. p.  $112-120$  (decomposition).

Analysis. Calculated for  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NCI}$ : Cl, 12.77%. Found Cl, 11.2%  
 N, 5.00 " N, 4.5 "  
 $\text{OC}_2\text{H}_5$ , 16.21 "  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , 20.7 "

*Alkaline hydrolysis of ethyl nor-adrenaline-carboxylate.*

2.8 g of the nor-adrenaline carboxylic acid ethylester described above is introduced into a flask (150 ml) for hydrolysis and shaken for an hour in a current of hydrogen with 60 ml NaOH. The yellowish-red coloured aqueous solution is neutralised with 51 ml N-HCl and again shaken in a current of hydrogen. The solution does not decolorise. It is then decolorised with 0.1 g 14% Pd, charcoal in a hydrogen atmosphere. It had still taken up 105 ml hydrogen gas. It was filtered. The solution is as clear as water. At  $20^\circ$  the water is removed and a pale drab amorphous powder is obtained, which is again evaporated with 60 ml abs. ethanol. Subsequently it is still twice dissolved in abs. ethanol the undissolved NaCl is filtered off it is evaporated and finally dried over  $\text{P}_2\text{O}_5$  in vacuum desiccator. Yield pale drab hygroscopic powder. Analysis, calculated for  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ : N, 8.3 Foud: N, 8.7%. The result of the analysis indicates that the substance has undergone decarboxylation under saponification with sodium hydroxide and nor-adrenaline has formed. The same fact is supported by the strong blood pressure accelerating effect it exerts on the experimentally decapitated cat. The other diastereoisomeric ethylester (threo) obtained by similar saponification with alkali causes hardly any rise in blood pressure.

*Acid hydrolysis of nor-adrenaline carboxylic acid ethylester.*

3 g of the preceding ester hydrochloride is dissolved in 50 ml N. HCL, and heated at  $50^\circ$  for an hour in a current of hydrogen. Subsequently the solu-

tion is purified with charcoal it has a red colour, then it is hydrogenated in the usual manner with 0.1 g Pd-charcoal. It absorbed 65 ml hydrogen. The catalyst is filtered off and the colourless solution is freed from the solvent at 30°, a graish-drab solid foam is obtained, which is dried over phosphorus-pentoxide and solid sodium hydroxide in a vacuum desiccator.

Analysis. Calculated for  $C_9H_{11}O_5N.HCl$ : N, 5.6%. Found: N, 5.00%.

For the investigation relating to the blood pressure enhancing effect a 1/1000 solution was used. The decarboxylation experiments were accomplished in a 1/100 molar solution under the conditions laid down by Blaschko and co-workers. The aqueous nor-adrenaline-carboxylic-acid solution was fixed with a phosphate buffer at pH 7.5. The decarboxylase ferment was extracted with water from the kidney of a guinea-pig. In the case of the threo-derivatives obtained by saponification we did not experience  $CO_2$  formation, whereas the substance obtained by saponification of acidified erythro series evolved on the average (0.4 m) 12.5 min  $CO_2$ .

#### References.

1. Rosenmund, K. W. and Dornsaft, H. Ber. dtsh. chem. Ges. 52. (1919) 1734.
2. Dalgliesh, C. E., and Mann, F. G. J. Chem. Soc. (1947) 658.
3. Blashko, H., J. Physiol., 101. (1942) 337.
4. Tullar, Science 109, 536 (1949).
5. Holton, P. Nature, London, 163. (1949) 534.
6. Goldenberg, M., et al. Science 109, (1949) 534.
7. Blashko, H., Holton, R., Stanley, S., British Journ. Pharm. and Chemother. (1948) 3.
8. Fodor, Bruckner, Kiss and Óhegyi, Journ. Org. Chem. 14: (1949) 337; Fodor and Kiss, Nature, London, 163. (1949) 287.
9. One of us (J. Kiss) carried out the preparation of many polyhydroxyary, alkyl ketones with boronfluoride as catalyst; these results are still unpublished.
10. Bruckner and Fodor, Ber. dtsh. Chem. Ges. 76. (1943) 466.

Institute of General and Physical Chemistry of the University of Szeged (Hungary)  
Director: Prof Á. Kiss

## Examination of layer inhibiting the corrosion of Aluminium on the base of the differential-effect

### Preliminary Report

BY GY. BÁCSKAI AND K. KOVÁCS

The interpretation of the protecting power of natural and artificial coating layers covering the metal surface may be attempted on the base of the general theory of corrosion.

On corrosion of metal anode places are formed, which are in conducting correlation on the surface, on the action of the local current inducted by the polyelektrode-systeme evolved in this manner, the ground metal goes into solution. The local current is determined by the general equation of the polyelektrode-corrosion theory:

$$i_L = \sum i_1 \frac{E - E_p}{\sum f(w_1 + w_2 + \dots + w_n)} \quad (1)$$



where  $E$  is the calculated  $EMF$  of the procedure running down,  $E_p$  the polarisation brought about by the irreversible anodic and cathodic processes which depends upon the current density, thus upon the intensity of the current passing through the other local-elements,  $w$  the resistance of the single local elements,  $f/w_1 + w_2 + \dots + w_n$ ) not only the function of the conducting power of the electrolyte and of the geometrical measures of the element, but also the complex function of the current passing through the other elements of the circuit. In the sense of the equation mentioned above the polarisation and the resistance of the local element exert a decreasing effect on the corrosion. Both depend upon the properties of the coating layer. Every coating film is porous and thus the resistance of the local element consists of the resistances of the pores ( $w_p$ ) and of the material of the layer. ( $w_s$ ).  $w_1 = w_p + w_s$ . The differential-effect found by Thiel and Eckell enables their determination (1).

The connection of the dissolving metal with platinum increases to a great extent the evolution of hydrogen and consequently the velocity of the dissolution. The total current potential is not equivalent with the total sum of the original local current and the additional external current.  $i_L$  is the pure local current in Am. (calculated from the amount of evolved  $H_2$ )  $i_g$  is the total current on external charging (calculated from the amount of evolved  $H_2$ )  $i_e$  the external current on charging (recorded by ampéremeter).

$$i_L + i_e - i_g = \Delta \quad (3)$$

$\Delta$  is the differential-effect.

Determining simultaneously the potential too:

$e'$  is the measured metal-potential using  $i_L$  local-current

$e''$  the measured metal-potential using  $i_g$  total current.

The coating layer polarisation is according to Müller (2), taking into consideration the local anodepotential  $\varepsilon_{me}$

$$e' = \varepsilon_{me} + i_L \cdot w_p \quad (4)$$

$$e'' = \varepsilon_{me} + i_g \cdot w_p \text{ thus} \quad (5)$$

$$w_p = \frac{e'' - e'}{i_g - i_L} \quad (6)$$

Thiel and Eckell found that the differential-effect is the linear function of the external current potential.

$$\Delta = K \cdot i_e \quad (7)$$

Applying the law of Kirchoff:

$$K = \frac{w_p}{w_p + w_s} \quad (8)$$

From which the resistance of the layer can be expressed:

$$w_s = w_p \frac{1 - K}{K} \quad (9)$$

The pure anode and cathode potentials can be calculated too:

$$\varepsilon_{me} = e' + i_L \cdot w_p \quad (10)$$

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{me} = i_L \cdot (w_s + w_p) \quad (11)$$

On the base of the theory mentioned above it can be expected that the increasing of the anodic current-density has an analog effect to the rising of the natural corrosion currents and thus the mechanism of dissolution can be deduced.

Our apparatus will be suitable for the measuring of the dissolution-potential, of the current-potential passing through, and of the volume of the evolving hydrogen. Reported in detail (3). In the periods  $i_L$  only the local-current is operating, in the periods  $i_g$  the additive external current-potential too.

On comparing natural oxid-films and chemically reinforced ones the following corrosion mechanism seems probable in the case of aluminium.

a) Within the incubation periods where there is no dissolution the attacking electrolyte diffuses through the pores towards the ground-metal. Dissolution commences if the EMF of the developing local elements is sufficient to overcome the layer- and pore-resistance.

b) The layer-resistance decreases within the incubation period and the coatinglayer partly peels off. This may be considered to occur, because the measured mixture-potential will become more negative, consequently the potential of the ground-metal prevails more and more. On having an active surface the current-potential and the dissolution-velocity increase.

c) The induction of the local current causes the peeling off of the coatinglayer which till then adhered steadily, and on the other hand, through the corrosion products, the evolution of a secondary loose coatingfilm.

### I. Table.

The effect of the connection of an external current of 20 mA.

t	I. 0.5 n HCl		II. 0.5 n CH <sub>3</sub> COOH		III. 0.5 n CH <sub>3</sub> COOH MBV		IV. as in III. after 1200 min.	
	mV	mA	mV	mA	mV	mA	mV	mA
0	717	20	324	20	144	20	270	20
3	818	16			157	21	292	19.8
4	818	14				22		
5		13	368	19.8	191	22.5	288	19.7
10		11	392	19.5	233	22.8	308	19.5
15		11	408	19.2	262	23.2	320	19.3
20			414	19.2	171	23.3	233	19.2
25			416	19.1	297	23.3	340	19.0
30	819	9	423	14.1	300	23.2	340	19.0
	$\Delta = -0.0003$		$\Delta = +0.9210$		$\Delta = +0.0245$		$\Delta = +0.0240$	
	$w_p = 7.2273$		$w_p = 89.4$				$w_p = 162.2$	
	$w_s = 1.0353$		$w_s = 10.4$				$w_s = 17.4$	

I. Here the natural oxidfilm already peels off and the increase of the current-density causes the increase of the polarisation. The differential effect is negative, indicating the increase of the local hydrogen evolution effected by the current.  $w_p > w_s$  from which can be concluded that the coatingfilm includes conducting parts.

## II. Table.

*The examination of the MBV film. (on base of the average results).*

Min.	$e', e''$ Volt	$i_E$ /Amper	$H_2/cm^3$	$i_E$ /Amper	$i_g$ /Amper	$\Delta$	K	$w^D$	$w_s$	$E_{me}$	$E_s$
30	-0.5952		0.125	0.00060		+0.0175	0.8750	113.46	16.209	-0.5320	-0.45420
60	-0.3291	0.02000	0.642		0.0031	+0.0206	1.030				
90	-0.6032		0.961	0.00370		+0.0236	1.0412				
120	-0.2305	0.02260	0.567		0.0027	+0.0245	1.0480				
150	-0.6002		0.967	0.00460		+0.0123	0.0200	117.11	25.450	-1.14016	-0.47013
180	-0.2840	0.15000	1.531		0.0073	+0.0106	0.7067	71.14	11.405	-0.80330	-0.51931
210	-0.5970		0.622	0.00230		+0.0185	0.9068	153.60	15.785	-1.04220	-0.55100
740	-0.3183	0.02040	0.719		0.0048	+0.0171	0.8896	107.20	13.291	-0.83290	-0.55580
770	-0.5863		0.480	0.00230		+0.0135	0.8503	117.87	19.940	-0.85740	-0.54050
800	-0.3034	0.01587	0.990		0.0047	+0.0123	0.7750	79.19	22.986	-0.67560	-0.56320
830	-0.5883		0.235	0.00110		+0.0245	0.9629	331.50	12.755	-0.95290	-0.57420
860	-0.2570	0.02550	0.484		0.0021	+0.0235	0.9216	169.15	14.395	-0.65220	-0.50210
890	-0.6021		0.012	0.00006							
1280	-0.5515		0.080		0.0004	+0.0300	1.5309				
1310	-0.3126	0.01940	2.311	0.01100		+0.0240	1.2071				
1340	-0.5482		1.337		0.0064						

II. In acetic acid the increase of the current-density promotes too peeling off of the film, but the differential-effect is positive, consequently the evolution of the local hydrogen is diminished. Thus the deposition of a voluminous precipitate of the corrosion products is possible in the pores, which is proved by the greatly increased pore-resistance. Bringing in this manner the local-current in association with the polarisation, to below their original value. After switching off of  $i_e$ , the local-current recovers its original value and can even increase, as through the progress of the peeling off of the oxidfilm the active surface increases too.

III. In the case of a chemically reinforced oxidefilm, on connection of the external circuit, the peeling off of this layer sets in to such an extent, that in contrast to the two preceding cases, the intensity of the current passing through increases. The mixture-potential becomes far more negative, also evidencing the liberation of the ground-metal. Simultaneously the evolution of the local hydrogen decreases, which is explained by the greatly increased resistance in the small pores of the MBV layer. Namely the  $H^+$  ions abandon the pores rapidly, owing to their great migration-velocity, effected by the local current, whereas the diffusion-velocity of the acid does not differ essentially from that of the salt, thus an  $H^+$  ion impoverishment develops in the pores. Above 4.1 pH the aluminium-acetate hydrolyses considerably, hydroxyde and basic-compounds separate out, enhancing to a great extent the resistance of the pores.

IV. After the elapse of 1200 minutes the complete peeling off of the MBV film can be assumed and the conditions resemble those of the unprotected aluminium.

The differential-effect is throughout positive, signifying practically circumstances favourable to the coating layer producing processes. „K“ the value of the correction coefficient may range between 0—1. (4). If it is „0“ the potential of the ground-metal can be measured, if it is „1“ than that of the coating layer and in intermediary cases a mixture potential. In our experiments it approaches „1“, also proving a coherent coating film. Its value shows in general a decreasing tendency during the corrosion. The fluctuations of the calculated resistance and of the local electrode potentials are due to the difficulties of measuring of the  $H_2$  volume.

The detailed solution of the corrosion mechanism and protecting power will enable the examination of coating layers possessing different character under divergent circumstances.

#### References.

1. Thiele-Eckell: Z. Elektroch. 33. (1927) 370.
2. W. J. Müller: Z. Elektroch. 42. (1936) 830.
3. Kovács K.: Diss. Szeged. 1949.
4. W. J. Müller: Korrosion u. Met. sch. 14. (1938) 63.

## Preparation of some new quinoxaline derivatives

By ÖDÖN KOVÁCS and ERZSÉBET TOMBÁCZ

On synthesizing 1-aryl-2-alkylamino ethanols several quinoxaline derivatives were prepared. Namely the phenyl glyoxal derivatives obtained by this procedure as could be identified with *o*-phenylene diamine as quinoxaline derivatives because they crystallise readily. This was necessary because it did not succeed to isolate on the ring variously substituted phenyl glyoxals in crystalline form. On the other hand, the existence and structure of the employed glyoxal was proved by the crystalline quinoxaline derivatives obtained in this way (1).

It was observed that the *o*-hydroxy derivative of phenyl glyoxals did not yield quinoxalines but bis-*o*-hydroxy-phenyl-glyoxaliliden-*o*-oxy-phenylene diamine. Several quinoxaline derivatives were prepared for detailed spectroscopical examinations.

*Quinoxaline.* 5,8 g *p*-glyoxal and 46,8 ml acetic anhydride were boiled and refluxed for 22 hours. Subsequently to a yellowish-green transitory colour a dark brown solution resulted. On cooling brownish-white crystals formed, yield, 10,2 g. M. p. 106° C. The crystalline substance obtained in this way (0,05 mol), was dissolved in ethanol and mixed with the alcoholic solution of 5,4 g (0,05 mol) *o*-phenylene diamine. From the hot solution oily quinoxaline separates. The oily product was separated, thereafter in vacuo, distilled B. p. 222° C. 1,54 g quinoxaline in form of yellowish, whitish oil was recovered getting gellike on standing. Yield 24%. M. p. 27° C (2).

*2-3-dichloro-quinoxaline.* 16,2 g (0,1 mol) dried 2-3-dihydroxy-quinoxalin and 41,2 g (0,2 mol)  $\text{PCl}_5$  were mixed and the mixture was dissolved in as much phosphorous oxychloride as was needed for it to dissolve. The solution was refluxed for 2 hours in a  $\text{CaCl}_2$ -ish tube. The excess solvent is distilled off in vacuo. On pouring the remainder into iced water 5,4 g (yield 27%) crystalline di-chloro-quinoxaline was obtained. It was crystallized in ethanol and purified with charcoal. White, silky crystals were recovered. M. p. 150° C (3).

*2-(*m*-methoxy-phenyl)-quinoxaline.* 22,2 g (0,1 mol) 2-(*m*-hydroxy-phenyl)-quinoxaline was dissolved in aqueous solution of NaOH, to this solution 13,8 g (0,11 mol) dimethyl sulphate was added. After shaking we obtained 13,8 g 2-(*m*-methoxy-phenyl)-quinoxaline. The crude product was recrystallized several times from ethanol. M. p. 85° C.

Analysis. Calcd. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ : C, 74,76; H, 5,12; N, 11,86.  
 Found: C, 75,64; H, 4,98; N, 11,54.

*2-(*m*-acetoxy-phenyl)-quinoxaline.* 22,2 g (0,01 mol) 2-(*m*-hydroxy-phenyl)-quinoxaline was dissolved in 61,2 g acetic anhydride

(0,6 mol) and boiled on a waterbath for 4—5 hours. The excess acetic acid and acetic anhydride were distilled off in vacuo. On cooling, 24 g crystalline 2-(*m*-acetoxy-phenyl)-quinoxaline (yield 88%) was obtained. The raw product was purified with charcoal and recrystallized several times from ethanol. M. p. 207° C.

Analysis. Calcd. for  $C_{16}H_{12}O_2N_2$ : C, 72,69; H, 4,58; N, 10,61.  
Found: C, 72,35; H, 4,26; N, 10,86.

2-(*m*-benzyl-oxy-phenyl)-quinoxaline. 22,2 g (0,1 mol) 2-*m*-hydroxy-phenyl-quinoxaline was dissolved in absolute alcohol and added to an alcoholic solution of metallic sodium of 2,3 g (0,1 mol) benzyl chloride was added. After boiling for 5 hours on the water-bath on cooling silky 2-(*m*-benzyl-oxy-phenyl)-quinoxaline crystals appeared. It was recrystallized from ethanol and purified with charcoal. After recrystallization 23,7 g product was obtained. Yield: 76%. M. p. 118° C.

Analysis. Calcd. for  $C_{21}H_{16}N_2O$ : C, 80,73; H, 5,7; N, 8,98.  
Found: C, 80,43; H, 4,96; N, 8,74.

2-(*m*-benzoyl-oxy-phenyl)-quinoxaline. 22,2 g (0,1 mol) 2-*m*-hydroxy-phenyl-quinoxaline was dissolved in an aqueous solution of 4,0 g NaOH (0,1 mol) and 15,4 g benzoylchloride was added. On shaking 2-(*m*-benzoyl-oxy-phenyl)-quinoxaline separated. The crude product was 20,6 g, yield 63%. It was crystallized from ethanol. M. p. 163° C.

Analysis. Calcd. for  $C_{21}H_{14}O_2N_2$ : C, 77,27; H, 4,33; N, 8,59.  
Found: C, 77,10; H, 4,54; N, 8,80.

2-(*p*-methoxy-phenyl)-quinoxaline. 22,2 g (0,1 mol) 2-*p*-hydroxy-phenyl-quinoxaline was dissolved in an aqueous solution of 4,4 g sodium hydroxide and 13,8 g (0,11 mol) dimethyl sulphate was added. The methylated product separated on shaking. The crude product was recrystallized several times from ethanol and yielded 18,3 g 2-(*p*-methoxy-phenyl)-quinoxaline in long needles. Yield: 81%. M. p. 102° C. (1).

2-(*p*-acetoxy-phenyl)-quinoxaline. 22,2 g (0,1 mol) *p*-hydroxy-phenyl-quinoxaline was dissolved in 6,12 (0,6 mol) acetic anhydride and boiled for 4—5 hours on the water-bath. The excess acetic acid and acetic anhydride were both distilled off in vacuo. The acetylated product separated on cooling in crystals. The raw product was recrystallised a few times from ethanol. 23,4 g *p*-acetoxy-phenyl-quinoxaline was obtained. Yield: 86%. M. p. 125° C.

Analysis. Calcd. for  $C_{16}H_{12}O_2N_2$ : C, 72,69; H, 4,58; N, 10,61.  
Found: C, 72,34; H, 4,28; N, 10,85.

2-(*p*-benzyloxy-phenyl)-quinoxaline. 22,2 g (0,1 mol) 2-*p*-hydroxy-phenyl-quinoxaline was dissolved in an aqueous solution of 4,0 g sodium hydroxide (0,1 mol), 13,8 g benzylchloride was added

and the mixture boiled for 6 hours. On cooling yellow, silky crystals separated. To remove the sodium chloride the filtered product was washed with water several times. Weight 23,6 g, 76% yield. Then the crystals were purified and recrystallised a few times from ethanol. M. p. 130° C.

Analysis. Calcd. for  $C_{21}H_{16}N_2O$ : C, 80,73; H, 5,7; N, 8,98.  
Found: C, 80,42; H, 4,95; N, 8,76.

2-(*p*-benzoyloxy-phenyl)-quinoxaline. 22,2 g (0,1 mol) *p*-hydroxy-phenyl-quinoxaline was dissolved in an aqueous solution of 4,0 g sodium hydroxide and 15,4 g (0,11 mol) benzoylchloride added. On shaking 21,3 g 2-(*p*-benzoyloxy-phenyl)-quinoxaline was separated, yield 65%. The crude product was recrystallised from ethanol. M. p. 152° C.

Analysis. Calcd. for  $C_{21}H_{14}O_2N_2$ : C, 77,27; H, 4,33; N, 8,59.  
Found: C, 77,15; H, 4,47; N, 8,89.

3-4-(dimethoxy-phenyl)-quinoxaline. 23,8 g (0,1 mol) 3-4-(dihydroxy-phenyl)-quinoxaline was dissolved in an aqueous solution of 8,4 g sodium hydroxide (0,21 mol) and 26,5 g (0,21 mol) dimethyl sulphate was added. On shaking 12,5 g 3-4-(dimethoxy-phenyl)-quinoxaline was separated. Yield: 47%. The crude product was filtered and crystallised several times from ethanol. M. p. 120° C.

Analysis. Calcd. for  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ : C, 72,14; H, 5,30; N, 10,53.  
Found: C, 71,88; H, 5,14; N, 10,25.

3-4-(dibenzoyloxy-phenyl)-quinoxaline. 23,8 g (0,1 mol) 3-4-dihydroxy-phenyl-quinoxaline was dissolved in an aqueous solution of 8,0 g (0,2 mol) sodium hydroxide and 29,4 g (0,21 mol) benzoylchloride added. On shaking 27,7 g 3-4-(dibenzoyloxy-phenyl)-quinoxaline was separated. Yield: 62%. The crude product was crystallised from ethanol with charcoal. M. p. 172° C.

Analysis. Calcd. for  $C_{28}H_{18}O_4N_2$ : C, 75,31; H, 4,07; N, 6,28.  
Found: C, 75,05; H, 3,74; N, 5,92.

3-4-(dibenzoyloxy-phenyl)-quinoxaline. 23,8 g (0,1 mol) 3-4-dihydroxy-phenyl-quinoxaline was dissolved in absolute alcohol and an alcoholic solution of sodium ethoxide from 4,6 g sodium (0,2 mol) added. Finally 27,8 g benzoylchloride was added. The solution was boiled for 5 hours on the water-bath, on cooling yellow, silky crystals of 3-4-(dibenzoyloxy-phenyl)-quinoxaline formed. On recrystallising several times from ethanol 33,7 g of a pure product was obtained. Yield: 71%. M. p. 118° C. (1).

#### References.

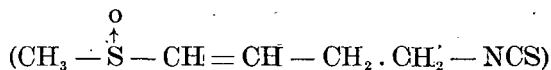
1. G. Fodor, Ö Kovács; J. Amer. Chem. Soc. 71. (1949) 1045.
2. Organic Syntheses; 24. p. 61.
3. Hinsberg, Pollack: Ber. 29, 784; Ber. 41. 20 31.

## Über die Umsetzung des Raphanins mittels Barytlauge

Von ST. KOCZKA

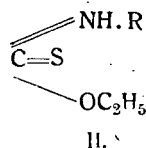
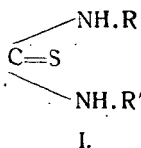
Eingegangen an 10. Juni 1949

*Ivánovics und Horváth* (1) konnten zeigen, dass Raphanin durch Einwirkung von O. in Barytlauge bei Raumtemperatur in eine kristalline Substanz umgewandelt werden kann, die die charakteristische antibakterielle Wirkung der öligen Ausgangsubstanzen nicht mehr aufweist. Spätere Untersuchungen (2) brachten den Beweis, das Raphanin mit dem durch *Schmid* und *Karrer* (2a) in seiner Konstitution aufgeklärten Sulforaphen



identisch ist; gleichzeitig wurde gezeigt, dass für die biologische Wirkung des Raphanins seine Senfölguppe verantwortlich ist. Somit drängte sich die Frage auf, welche Veränderung diese Gruppe durch den milden Eingriff von O. in Barytlauge bei Raumtemperatur erleidet?

Über die alkalische Umsetzung der Senföle liegen bereits Literaturangaben vor (3). Es wurde beobachtet, dass durch Einwirkung von Alkalien bei 100°, oder bei noch höherer Temperatur im Schiessrohr die Senföle in Thioharnstoffderivate (I) übergehen. Vorausgesetzt, dass eine derartige Umsetzung in wässrigem Medium auch schon bei Raumtemperatur erfolgen kann, so muss mit einer sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit gerechnet werden, umso mehr, da die Senföle im Wasser nur sehr wenig löslich sind. Ein besseres Lösungsvermögen ist durch Anwendung von wässrigem Alkohol als Lösungsmittel zu erreichen. Nun wurde schon vor geräumer Zeit auch über die Umsetzung der Senföle mittels alkoholischer Kalilauge berichtet (4a), doch wurden diese Versuche wiederum nicht bei Raumtemperatur, sondern im Schiessrohr bei 100—110° durchgeführt. Auf diese Weise entstanden aus den Senfölen N-Alkylthiocarbaminsäureester (II).



Um die erwähnte Umsetzung des Raphanins aufzuklären, schien es uns am einfachsten zuerst zu untersuchen, welche Veränderungen einfache Senföle (z. B. Methyl-, Allyl-, bzw. Phenylsenföle) erfahren, wenn sie bei Raumtemperatur der Einwirkung einer alkoholisch-wässrigen (4:6) 0.1n Bariumhydroxydlösung ausgesetzt werden. Es wurde gefunden, dass sich auch in diesem Falle N-substi-



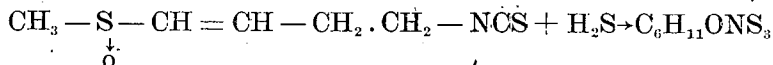
tuierte Thiocarbaminsäureester bilden, nur ist die Ausbeute viel geringer, als im Falle einer Einwirkung bei höherer Temperatur, doch konnte beim Ansatz von Phenylsenföle der bereits bekannte Aethylester der N-Phenylthiocarbaminsäure von Schmp. 67° sicher gefasst werden.

Löst man nun Raphanin in einem grossen Überschuss von 0.1n wässriger Bariumhydroxydlösung auf und lässt die Lösung in einem durch Natronkalkrohr verschlossenen Kolben 12—20 Stunden bei Raumtemperatur stehen, so lässt sich folgendes beobachten: es beginnt schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung von Bariumcarbonat und entnommene Proben der Lösung zeigen eine positive Sulfhydryl-Reaktion. Nach 12—20 Stunden ist die Ausscheidung des Bariumcarbonats beendet. Wird jetzt das Filtrat mit 0.1n Schwefelsäure neutralisiert (Phenolphthalein), nacher das ausgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert und die Lösung bei höchstens 60° bei Unterdruck eingengt, so scheiden sich aus dem öligwässrigen Rückstand farblose Kristalle aus, die aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert werden können. Die analysenreine Substanz schmilzt bei 192—193°. Sie ist biologisch unwirksam. Analyse und Molekulargewichtbestimmung weisen auf die Formel  $C_6H_{11}ONS_3$ .

Ein Vergleich dieser Zusammensetzung mit der des Raphanins ( $C_6H_9ONS_2$ ,  $CH_3-S-CH=CH-CH_2 \cdot CH_2-NCS$ ) lässt deutlich

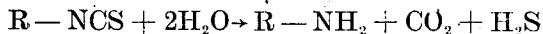


erkennen, dass die Entstehung des inaktiven Umsetzungsproduktes nach der Gleichung:

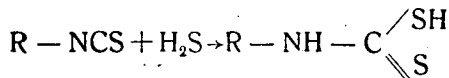


erfolgt ist, d. h. Raphanin 1 Mol Schwefelwasserstoff additiert hat. Dass dies in der Tat der Fall ist, lässt sich dadurch beweisen, das Raphanin in wässriger Lösung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff dasselbe Produkt liefert, wobei bemerkt sei, dass die Additionsfähigkeit von Schwefelwasserstoff an Senföle bereits bekannt ist (4).

Die Frage, woher der Schwefelwasserstoff seine Herkunft nimmt, lässt sich durch die Annahme beantworten, dass im alkalischen Medium vor allem die Senfölguppe des Raphanins im Sinne der Gleichung



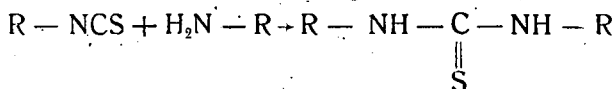
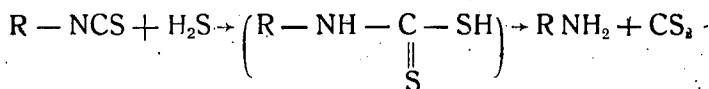
unter Bildung eines primären Amms, Kohlendioxyds und Schwefelwasserstoffs hydrolytisch gespalten wird. Während Kohlendioxyd im Bariumcarbonat übergeht, wird der Schwefelwasserstoff von der Senfölguppe des noch unveränderten Raphanins unter Bildung einer N-substituierten Dithiocarbaminsäure sofort additiert:



Der angenommene erste Teilprozess ist nicht nur mit den Versuchsbefunden im Einklang, sondern findet seine Stütze auch in älteren Beobachtungen, die sich auf die alkalische Hydrolyse der Senföle

beziehen. So konnte z. B. *Kemp* (5) durch Abscheidung der Pikrate der durch alkalische Hydrolyse gewonnenen primären Amine auf die Menge der Senföle schliessen. Die angenommene zweite Phase, d. h. die Bildung einer N-substituierten Dithiocarbaminsäure, gewinnt ihre Stütze in der Beobachtung, dass das krystalline inaktive Umsetzungsprodukt des Raphanins in wässriger Lösung schwach sauren Charakter aufweist  $p_H = 4.8$  und demgemäss sich mit Diazomethan leicht zu einem Methylderivat vom Schmp.  $93^\circ$  ( $C_7H_{11}ONS_2$ ) umsetzen lässt. Auch lässt sich das inaktive Umsetzungsprodukt in wässriger Lösung mittels 9.1n Jodlösung oxydieren, eine Eigenschaft die den Dithiocarbaminsäuren und ganz allgemein auch den Dithiosäuren zukommt (6).

Nun hat jedoch *Anschütz* (7) gefunden, dass Senföle durch Schwefelwasserstoff nebst Bildung von Schwefelkohlenstoff zu Thioharnstoff Derivaten umgesetzt werden. Es ist aber zu bemerken, dass selbst nach der Annahme von *Anschütz* diese Umsetzung in zwei Teilprozessen vor sich geht, deren erster eben durch die Bildung einer N-substituierten Dithiocarbaminsäure gekennzeichnet ist, die dann sofort in das entsprechende primäre Amin und Schwefelkohlenstoff zerfällt. Für die Bildung des Thioharnstoffderivates ist eigentlich der zweite Teilprozess verantwortlich, der aus der Vereinigung des noch unveränderten Senföles mit dem primären Amin besteht. Die Auffassung von *Anschütz* lässt sich folgend formulieren:



Da das alkalische Umwandlungsprodukt des Raphanins nicht die Zusammensetzung und Eigenschaften eines Thioharnstoffderivates zeigt, sondern auf Grunde der Analysenbefunde seines sauren Charakters und Oxydierbarkeit mittels Jodlösung als eine N-substituierte Dithiocarbaminsäure anzusprechen ist, so liegt hier der besonderer Fall einer stabilen Dithiocarbaminsäure vor. Ihre Bildung und Isolierungsmöglichkeit kann ausser konstitutionellen Gründen wahrscheinlich auch dadurch erklärt werden, dass wegen der äusserst guten Wasserlöslichkeit des Raphanins der ganze Umsetzungs- und Isolierungsprozess unter den mildesten Versuchsbedingungen durchgeführt werden konnte.

#### *Beschreibung der Versuche.*

##### *Einwirkung von 0.1n Barytlauge auf Raphanin.*

Eine Lösung von 5.21 g Raphanin in 212 ccm 0.1n Barytlauge wurde in einem mittels Natronkalkrohr verschlossenen Kolben 48 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen, danach der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert ( $BaCO_3$ , 1.3989 g) und das Filtrat mit 0.1n Schwefelsäure in Gegenwart von Methylorange rasch neutralisiert. Dabei wurden 116 ccm der Säure verbraucht. Man filtrierte den Niederschlag ab ( $BaSO_4$ ; 1.023 g) und verarbeitete das Filtrat in der

a.a.o.(1) angegebenen Weise. Es wurden so 1.29 g (43% d.Th) des inaktiven Krystallproduktes gewonnen, das aus Wasser umgelöst farblose Nadeln bildete. Schmp. 193°.

$C_6H_{11}ONS_3$  Ber.: C 34.45, H 5.30, N 6.69, S 45.95%  
Gef.: C 34.64, H 5.48, N 6.89, S 45.420,0

*Umsetzung des Phenylsenföls mit alkoholisch-wässriger Barytlauge.  
N-Phenyl-thiocarbaminsäure-aethylester.*

Eine Lösung von 455 mg Phenylsenföl in 100 ccm, 40% Alkoöl enthaltender 0.1n Barytlauge ( $f=0.8983$ ) wurde unter Luftabschluss 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, hierauf mit 0.1n Schwefelsäure neutralisiert. (Säureverbrauch 50.8 ccm.) und schliesslich das Filtrat bei Unterdruck auf 50 ccm eingeeengt. Die aus dem Rückstand ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 67—68°. Schmp. des N-Phenyl-thiocarbaminsäure-aetylestere 68—72°. (8).

*Umsetzung des Raphanins mit Schwefelwasserstoff*

Durch eine Lösung von 647 mg Raphanin in 100 ccm Wasser wurde bei Raumtemperatur 30 Minuten Schwefelwasserstoff geleitet. Nach 24 stündigem Stehen wurde bei Unterdruck auf 50 ccm eingeeengt, der Rückstand filtriert und danach abermals bei Unterdruck auf 20 ccm eingeeengt. Aus dem Rückstand schieden sich reichlich Krystalle aus die aus Wasser zweimal unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert wurden. Farblose Nadeln vom Schmp. 193°. Die Substanz ist mit der aus Raphanin mittels Barytlauge gewonnenen Substanz identisch (Mischschmelzpunkt).

$C_6H_{11}ONS_3$  Ber.: C 34.45, H 5.30, N 6.69%  
Gef.: C 34.60, N 5.35, S 6.600/0

*Umsetzung des inaktiven Produktes mit Diazomethan.*

31 mg des inaktiven Umsetzungsproduktes werden in 25 ccm wasserfreien Methanol gelöst und die Lösung in der üblichen Weise mit einer Aetherlösung von Diazomethan benandelt. Man vertrieb das Lösungsmittel bei Unterdruck, trocknete den kristallinen Rückstand 12 Stunden bei 37° und löste ihn danach aus 60 ccm Benzin Kp. 70—100° um. Farblose Kristalle vom Schmp. 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol.

$C_7H_{13}ONS_3$  Ber.: C 37.67, H 5.83%  
Gef.: C 37.51, H 6.40%

*Oxydierung des inaktiven Umsetzungsproduktes mit 0.1n Jodlösung.*

Eine Lösung von 7.3 mg des analysenreinen inaktiven Umsetzungsproduktes in 5 ccm Wasser verbrauchte bei Raumtemperatur 0.58 ccm wässrige KJ 0.1n Jodlösung ( $F=0.7185$ ), wobei ein feiner, weisser Niederschlag ausschied. Jodverbrauch: Ber.: 0.4167 ccm.

Gef.: 0.378 ccm.

Ich danke Herrn Prof. V. Bruckner auch an dieser Stelle für seine wervollen Ratschläge.

*Zusammenfassung.*

Es wurde die auf Einwirkung von 0.1n Barytlauge erfolgende Umsetzung des Raphanins untersucht und gefunden, dass die Reaktion folgend zu deuten ist: zuerst wird die Senfölggruppe unter Bildung von  $CO_2$ ,  $H_2S$  und des entsprechenden primären Amins

angegriffen, wobei sich jedoch der gebildete Schwefelwasserstoff sofort an die Senfölggruppe des noch unveränderten Raphanins anlagert. Der zweite Vorgang führt zur Bildung eines Krystallinen Dithiocarbaminsäure-Derivates, dessen Konstitution durch seine Umsetzungsprodukte gestützt werden konnte. Dieser bewiesene Reaktionsmechanismus dient zugleich als Beweis für die Richtigkeit der Annahmen, die in Bezug auf den Mechanismus der alkalischen Umsetzung der Senföle bisher gemacht worden sind.

*Schrifttum:*

1. G. Ivanovics, S. Horváth: Nature 160. (1947) 273.
2. S. Koczka, G. Ivanovics: Acta Chem. Physica Univ. Szeged, 2. (1949) 205.
- 2a. H. Schmid, P. Karrer: Helv. Chem. Acta 31. (1948) 1017.
3. E. Bamberger: Beilstein 4. 212. (B. 14. 2642.)  
Rundquist: Beilstein 12. 394. Ar. 236. 472.
- 4a. H. Meyer: Organisch-Chemischen Methodik 1095. (1922).
4. H. Meyer: Organisch-Chemischen Methodik 1095. (1922).  
J. H. Hildebrand: J. Amer. Chem. Soc. 29. (1907). 447.
5. W. E. Kemp: Chem. Zblatt 1083. 1940. I. Analyst 64. (1944) 648.
6. J. v. Braun: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 35. 817. und J. v. Braun: Ber. Deutsch Chem. Ges. 36. 2259.
7. R. Anschütz: Chem. Z. blatt 1234. 1910. I. A. 371. (1909) 216.  
Beilstein 12. 386.

## Etude sur le rôle des substituants et des heteroatomes dans le noyau benzénique

Par C. SÁNDORFY

### *Introduction.*

Nous allons traiter dans cette étude le problème de l'action qu'exercent les substituants et les hétéroatomes sur le noyau benzénique à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires (1). C'est cette méthode qui semble actuellement la plus propre à évaluer les diagrammes moléculaires des corps hétéroatomiques.

La méthode des orbitales moléculaires qui, dans l'approximation usuelle, consiste à construire les fonctions d'onde moléculaire à partir des fonctions d'onde atomiques, conserve l'individualité des atomes qui forment la molécule, contrairement à la méthode de la mésomérie où l'emploi des formules mésomères, c'est-à-dire des systèmes de couplages électroniques pour toute une molécule, rend très difficile l'introduction des paramètres caractérisant les divers atomes.

Ce sont PAULING et WHELAND (2) qui, les premiers, ont appliqué la méthode des orbitales moléculaires à l'étude des substituants extracycliques et intracycliques du noyau benzénique. Ils ont montré, dans le cas des corps du type aniline, furan, benzaldéhyde, nitrobenzène et pyridine, que les charges électroniques aux différents

atomes d'une molécule variaient selon les paramètres assignés aux hétéroatomes.

Bien que le manque de critères rigoureux ait rendu impossible un choix définitif des ces paramètres, les calculs de PAULING et de WHELAND ont pu interpréter les effets orientateurs des substituants dans le cas d'une deuxième substitution au noyau.

Tout récemment, COULSON et LONGUET-HIGGINS ont étudié ce problème sous un jour plus rigoureux (3).

Nous appellerons corps du type „aniline“ les composés où le noyau benzénique se trouve substitué par un seul substituant extra-

-3	-2	-1	0	1	2	3
-0,3	-0,2	-0,1	0	0,1	0,2	0,3
			$\alpha$ 4 			
			1 			
			1/2 			
			1/2 			
			1/6 			

Tableau I.

\*  $\alpha$  est le paramètre assigné aux carbones qui sont directement liés au substituant.  
Ou égale  $\alpha$  à zéro autres carbones.

cyclique disposant de deux électrons  $\pi$  par lesquels il peut contribuer à l'édifice moléculaire des électrons mobiles, dont six sont fournis par le noyau benzénique. Ce sont l'aniline, le phénol, le fluoro-, chloro-, bromo- et iodobenzène, le thiophénol et les corps  $C_6H_5PH_2$  et  $C_6H_5AsH_2$  qui ressortent de cette catégorie.

Nous nous proposons dans cette étude de reprendre les travaux de PAULING et de WHELAND en ce qui concerne les corps du type „aniline“ et „pyridine“ afin de contribuer à l'interprétation de cer-

tains faits chimiques observés sur ces corps, et pour voir en même temps quels sont les changements qui se produisent dans les diagrammes moléculaires si l'on fait varier les paramètres caractérisant l'électronégativité des substituants ( $d$ ) et leur interaction avec le noyau ( $\beta$ ).

$$\alpha = \int \psi_r H \psi_r d\tau \text{ et } \beta = \int \psi_r H \psi_s d\tau$$

sont respectivement les intégrales coulombiennes et les intégrales de résonance, les  $\psi$  étant les fonctions d'ondes atomiques des atomes  $r$  et  $s$ .

Nous appellerons corps du type pyridine des corps dans lesquels comme dans la pyridine un carbone du noyau benzénique est remplacé par un hétéroatome qui fournit un électron  $\pi$ .

#### *Les diagrammes des corps du type aniline.*

Nous avons calculé les diagrammes (charges et ordres de liaisons) des corps généralement hypothétiques en posant successivement  $\alpha = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$  et  $\beta = 4, 1, 1/2, 1/4, 1/16$ . Les résultats sont recueillis dans le tableau I.\*

D'après les définitions de COULSON (1), la charge de l'atome  $r$

$$q_r = \sum_j n_j C_{rj}^2$$

et l'ordre de liaison

$$p_{rs} = \sum_j n_j C_{rj} C_{sj}$$

où les  $C_i$  sont les coefficients qui conviennent aux diverses orbitales atomiques dans la représentation linéaire des orbitales moléculaires.  $n_j = 0, 1, 2$ , d'après que l'orbitale en question contient 0, 1 ou 2 électrons et la sommation s'étend sur les orbitales  $r$  remplies d'électrons.

#### *Séparation des effets inductifs et mésomères.*

Les substituants influencent le noyau benzénique de deux façons différentes (2, 4, 5, 6). Par leurs électronégativités différentes de celle des atomes de carbone, ils provoquent un déplacement des électrons vers les atomes plus électronégatifs. C'est ce que nous appelons l'effet inductif. D'autre part, les électrons des substituants peuvent donner naissance à de nouvelles orbitales moléculaires et influencer les orbitales déjà existantes. Ils peuvent ainsi modifier la répartition des électrons. On appelle ce dernier effet l'effet mésomère.

Pour les corps du type aniline, on a admis que les deux effets agissaient en sens opposés et se contrebalançaient partiellement. Notre tableau permettra d'envisager la question sous un jour plus général.

Mais voyons d'abord s'il est possible d'isoler l'effet mésomère pur.

Imaginons un substituant ayant exactement le même électronégativité que le carbone, ayant en outre un rayon atomique égal

à celui du carbone, mais possédant tout de même deux électrons  $\pi$  qu'il peut offrir à la molécule. Dans ce cas-là, il ne saurait être question d'effet inductif, et les charges qui apparaissent en position ortho et para représenteront l'effet mésomère pur.

C'est le diagramme  $\alpha = 0$ ,  $\beta' = 1$  ( $\beta'$  est toujours le  $\beta$  entre le substituant et le carbone qui le porte.). Ainsi l'effet mésomère pur est mesuré par la charge 0,143 apportée en ortho et 0,142 en para.

Est-il possible de contrebalancer on de dépasser l'effet mésomère par l'introduction d'un substituant très électronégatif? Le tableau montre nettement que non (7).

Ce n'est pas une impossibilité de principe qui s'y oppose. C'est simplement le fait que parmi les 92 éléments, il n'y a pas d'élément dont l'électronégativité soit assez élevée et le rayon atomique assez court pour que la charge apportée en ortho ou en para soit nulle ou positive.

Quand le substituant est plus éloigné du noyau, même dans l'absence de l'effet inductif, l'effet mésomère diminue rapidement. (Diagrammes  $\beta' = 1/2, 1/4, 1/16$  de la colonne  $\alpha = 0$ .) Un élément moins électronégatif suffirait alors pour neutraliser l'effet mésomère. L'examen détaillé montre cependant que les éléments ayant un long rayon atomique n'ont pas même cette électronégativité moins élevée, et par conséquent l'effet mésomère l'emporte toujours.

#### *La superposition des effets inductif et mésomère.*

Notre tableau permet des observations sur la façon selon laquelle les deux effets se superposent. La partie positive ( $\alpha > 0$ ) du tableau confirme la conception d'après laquelle — chez les corps du type aniline — les deux effets agissent en sens inverse et tendent à s'équilibrer. Plus le substituant est rapproché du noyau, plus la résistance de la mésomérie est efficace contre la tentative du substituant de s'attirer des électrons. Pour  $\beta' = 4, 1$  ou  $1/2$ ,  $\alpha = 3$  ne suffit pas pour ramener deux électrons au substituant. Cela suffit pour  $\beta' = 1/4$  et même  $\alpha = 1$  suffit pour  $\beta' = 1/16$ .

La partie négative ( $\alpha < 0$ ) du tableau nous prépare quelques-uns à dire qu'ils devraient envoyer très aisément au noyau les deux électrons du substituant. La colonne pour  $\alpha = -1$  accuse effectivement la collaboration entre les deux effets, la charge positive du substituant diminue quand la distance augmente parce que le substituant étant très éloigné, la mésomérie ne peut plus contribuer à la livraison des charges négatives pour le noyau.

Déjà la colonne  $\alpha = -2$  (et encore mieux la colonne  $\alpha = -3$ ) montrent un phénomène contraire. Tandis que pour  $\alpha = -1$  les charges positives du substituant diminuent avec la diminution de  $\beta'$  (ce qui équivaut à l'augmentation de la distance), pour  $\alpha = -2$  (ou  $\alpha = -3$ ), elles augmentent rapidement avec la diminution de  $\beta'$ . Pour  $\beta' = 1/16$ , il y a pratiquement deux charges positives sur le substituant, autrement dit, tous ses électrons étaient arrachés par le noyau. Etant donné que dans cette partie du tableau, l'effet inductif tente d'envoyer des électrons du substituant au noyau, il faut admettre que de  $\alpha = -1$ , à  $\alpha = -2$ , l'effet mésomère change de sens, tourne à l'inverse.

Si une flèche  $\uparrow$  représente un effet qui tend à déplacer les électrons vers le substituant et une flèche  $\downarrow$  un effet qui envoie des électrons vers le noyau, on a :

	$\alpha < -1,06$	$-1,06 < \alpha < 0$	$\alpha < 0$
effet inductif	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
effet mésomère	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

La valeur-limite  $\alpha = -1,06$  où l'inversion de la mésomérie à lieu, peut être trouvée si nous traçons les courbes qui représentent en fonction des  $\alpha$  et pour des  $\beta'$  employés ici, la variation de la charge sur le substituant. Toutes les courbes passent à peu près par le point  $\alpha = -1,06$ . Les charges qui augmentent pour  $\alpha > -1,06$  avec la diminution de  $\beta'$  (augmentation de la distance) diminuent pour  $\alpha < -1,06$ . La charge du substituant est alors à peu près égale à 0,90 et elle est indépendante de la distance ( $\beta'$ ).

Ces faits jettent un nouveau jour sur la nature de l'effet mésomère. Son trait essentiel n'est pas de contrebalancer l'effet inductif; il agit d'accord avec lui ou contre lui *pour empêcher de trop grands écarts dans l'équipartition des charges* dans la molécule. Il serait plus juste, comme l'a suggéré R. DAUDEL, d'appeler l'effet inductif, l'effet électrophile, et l'effet mésomère, l'effet délocalisateur. Au fur et à mesure qu'on éloigne le substituant du noyau, l'effet mésomère remplit sa fonction de plus en plus difficilement, et finalement l'effet disparaît totalement.

Dans la partie positive du tableau I. pour les éléments réellement existants, l'effet mésomère l'emporte toujours, mais pour un choix quelconque des paramètres  $\alpha$  et  $\beta'$  et surtout pour la partie négative du tableau, c'est souvent le contraire qui se produit.

Il y a une remarque importante à ajouter à ces considérations.

On peut tirer du tableau I. que la charge (négative) sur le substituant ne dépasse jamais 2,00 et ne descend jamais au-dessous de zéro. COULSON et LONGUET-HIGGINS ont montré (1) que ce phénomène devait être général. Ceci implique l'on ne peut avoir une charge négative effective au substituant.

Cette circonstance limite d'une façon intéressante le champ d'action de l'effet inductif. Dans la ligne  $\beta' = 1,16$  par exemple  $\alpha = 1$  suffit pour atteindre la charge 2,00 au substituant. (à trois décimales près). Celle-ci reste 2,00 pour  $\alpha = 2$  et 3. Toutefois, l'effet inductif augmente lentement la charge au carbone lié au substituant. A l'autre bout de la ligne, quand la charge au substituant a atteint zéro, la charge au carbone lié à lui commence à baisser à son tour.

#### *Les diagrammes des corps du type pyridine.*

Nous voilà arrivés maintenant à l'étude des corps du type pyridine. Ici, dans les noyaux benzéniques, un carbone est remplacé par un hétéroatome intracyclique ayant, comme les carbonés, un seul électron  $\pi$ .



Le tableau II. renferme les diagrammes des charges et des ordres de liaison pour  $\alpha = -2, -1, 0, 1, 2$  et  $\beta' = 2, 1, 1/4, 1/16$ .

On s'aperçoit bientôt que ce tableau a beaucoup plus de régularité que le tableau I. Il y a de la symétrie par rapport à la colonne  $\alpha = 0$ , les ordres de liaison sont identiques pour  $\alpha = 1$ , ou  $-1$ ,

-2	-1	$\frac{\alpha}{\beta'}$	0	1	2
-02	-01	$\frac{\alpha}{\beta'}$	0	01	02
		$\frac{\alpha}{\beta'}$ 2			
		1			
		1/4			
		1/16			

Tableau II.

et pour  $\alpha = 2$ , ou  $-2$ , et les charges différent de l'unité de la même quantité de signe opposé.

Dans le cas des substituants extracycliques, nous avons imaginé un corps hypothétique pour séparer l'effet mésomère pur de l'effet inductif. Pour les corps du type pyridine, il nous faudrait un hétéroatome ayant la même électronégativité et le même rayon atomique que le carbone et un électron. Or, cet hétéroatome est le carbone lui-même et notre corps „hypothétique“ est le benzène (Diagramme  $\alpha = 0$ ,  $\beta' = 1$ ). C'est bien l'effet mésomère pur qui réalise l'équipartition des électrons mobiles dans le benzène. Si on observe les autres diagrammes de la colonne  $\alpha = 0$ , on constate le fait curieux: les charges ne changent pas, seulement les ordres de liaison. Cela veut dire que dans l'intérieur d'un seul noyau, la variation de la distance de l'hétéroatome des carbones adjacents ne suffit pas pour modifier les valeurs des charges aux atomes; il est nécessaire pour cela de changer son électronégativité. La variation de la seule distance ( $\beta'$ ) ne provoque qu'une déformation du noyau traduite par les ordres de liaison. Même cette déformation a lieu d'une façon très symétrique, comme on le voit sur nos diagrammes; c'est seulement la longueur de la liaison médiane qui diffère de celle des autres.

La partie positive du tableau II. montre que la charge négative à l'hétéroatome augmente quand on augmente  $\alpha$  ou quand on diminue  $\beta'$ . L'effet mésomère agit alors à l'encontre de l'effet in-

ductif d'autant plus que l'hétéroatome est approché des carbones avoisinants.

Dans la partie négative du tableau II. le substituant envoie des électrons au reste du noyau à cause de son effet inductif. Il en envoie d'autant plus que  $\beta'$  est petit, c'est-à-dire que l'effet mésomère devient inefficace. On voit alors que dans la partie négative du tableau, la mésomérie tend à ramener les électrons à l'hétéroatome. On peut schématiser les deux effets de la même façon que dans le cas des substituants extracycliques:

	$\alpha < 0$	$\alpha > 0$
Effet inductif	↓	↑
Effet mésomère	↑	↓

Ces faits confirment nos remarques faites sur la nature de ces effets à propos des substituants extracycliques.

La molécule étant plus symétrique, le renversement des deux effets a lieu à  $\alpha = 0$  et on ne trouve pas le point critique pour l'effet mésomère autour de  $\alpha = -1,06$  comme chez les substituants extérieurs.

Mais on constate une fois de plus que l'effet mésomère tend toujours à diminuer les écarts entre les charges des atomes de la molécule.

Ici aussi, l'effet inductif est limité par le fait que les charges doivent rester entre zéro et deux.

#### Résumé.

Les diagrammes moléculaires orbitaux de certains dérivés hypothétiques monosubstitués et monohétéroatomiques du benzène sont évalués. Ces diagrammes forment deux tableaux de diagrammes où l'électronégativité du substituant et sa distance du reste de la molécule varient. Les diagrammes contenus dans ces deux tableaux sont indépendants du choix des paramètres qui caractérisent les hétéroatomes réels et permettront la construction rapide des diagrammes des corps en question, même quand on se verra obligé de modifier les paramètres actuellement admis.

Les dits tableaux permettent la séparation de l'effet inductif et l'étude de la supposition de ces deux effets pour les diverses valeurs des électronégativités et des distances. On en tire de nouvelles connaissances concernant la nature de ces effets. On constate notamment que l'effet mésomère est de nature à empêcher que de trop grands écarts se produisent entre les atomes d'une même molécule.

#### References.

1. Voir par exemple: C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A. 191 (1947) 39.
2. L. Pauling et G. W. Wheland, J. Amer. Chem. Soc. 57. (1935) 2086.
3. C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A. 193. (1948) 447.
4. R. Daudel et M. Martin, Bull. Soc. Chem. France, 15. (1948) 559.
5. E. Hückel, Z. f. Physik, 70. (1931) 204; 72. (1931) 310.
6. C. K. Ingold, Chem. Rev. 15. (1934) 225.
7. C. Sándorfy, Bull. Soc. Chem. France. 16. (1949).

## The effect of Ionization on the Absorption Spectra of Hydroxy-benzene Derivatives

By G. L. SZEPESY

*Introduction.* In an earlier paper the effect of ionization on the absorption spectra of the organic compounds was interpreted by Kiss and Csetneky (1) on the basis of a fundamental theory. The object of the present investigation is to decide whether this theory is suitable for the interpretation of the influence exerted by acids and bases on phenolic compounds. The investigation in question was facilitated by the results of the quantum mechanical calculations carried out by Sándorffy (2).

*Experimental part.* The commercial phenolic compounds were purified by repeated recrystallization and distillation. Acid and basic solutions were made from Merck p. a.  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  and  $\text{KOH}$ , respectively, in the following concentration: 0,01, 1,00 and 5,00 mol/liter. In the cases of resorcinol, orcinol, hydroquinone, pyrogallol and phloroglucinol owing to the fact that these compounds are readily oxidised in an alkaline medium, to avoid or to restrict this process, a  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  solution of 0,8% and 1,0%, respectively (3) was added to these solutions. At this concentration the absorption spectrum of this compound does not disturb the absorption spectrum of the examined compounds not causing errors until 230, 220  $\text{m}\mu$  (4). The measurements of the absorption spectra were carried out as previously described with the same apparatus (5, 6).

In each case, on interpreting the experimental results the obtained spectra were compared with the spectra of phenol (1) (curve 7, 8) and benzene obtained in acidic, alkaline and alcoholic mediums, respectively.

*Experimental results.* To abbreviate matters, instead of describing each curve in detail the data of table I. are referred to. The following changes are mentioned as being the more important ones.

In cases of pyrocatechol, hydroquinone and resorcinol the measurements were accomplished in more concentrated acids. In the case of resorcinol greater changes could be established at  $\text{H}_2\text{SO}_4$  of 5 mol/liter, namely the spectra exhibits two smaller bands (276 and 263  $\text{m}\mu$ ) (curve 2). Owing to the oxidation of resorcinol and hydroquinone the spectra of these compounds obtained in alkaline medium were not taken into consideration.

At  $\text{HClO}_4$  of 0,01 mol/liter the shape of the curve of pyrogallol is approximately equal to that of phenol (curve 7) while that of phenol shifts with 5  $\text{m}\mu$  towards the shorter wave lengths. At  $\text{HClO}_4$  of 5 mol/liter the spectrum of pyrogallol (curve 1) exhibits three smaller bands at 276, 269 and 259  $\text{m}\mu$ , respectively. Two bands were obtained for phloroglucinol (curve 6) at 272 and 266  $\text{m}\mu$  at  $\text{HClO}_4$  of 1,0 mol/liter. Owing to the oxidation of pyrogallol only the

spectrum of phloroglucinol obtained in alkaline medium was taken into consideration.

*Discussion of results.* On the basis of quantum mechanical calculations (2) the conjugation between the hydroxyl group and the benzene ring is much greater than between the ring and the methoxyl group, on the other hand the conjugation between the methoxyl group and the ring is greater than that between the ring and the methyl group, therefore the bathochromic effect decreases in the m-, o-, and p-derivatives and that of the dihydroxy-benzene and cresols shift gradually towards longer wave lengths. The position of the bands obtained on the basis of quantum mechanical calculations is in good agreement with the experimental findings.

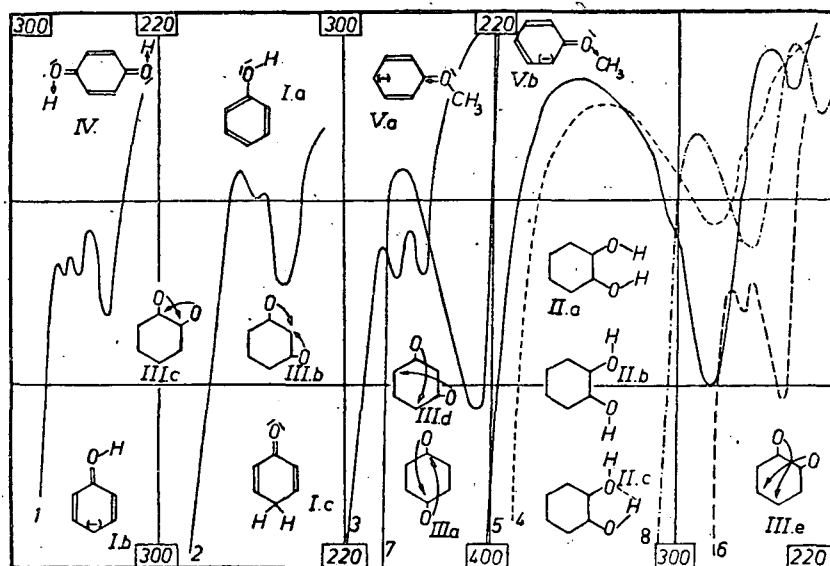
Table I.

Name of the compounds.	Medium	$\lambda$ maximum		$\lambda$ minimum	
		m $\mu$ log. E	m $\mu$ log. E	m $\mu$ log. E	m $\mu$ log. E
o-cresol	0,01 M HClO <sub>4</sub>	270	3,40	242	2,00
	0,01 M KOH	288	3,42	261	2,94
m-cresol		256	3,90	224	3,56
	0,01 M HClO <sub>4</sub>	273	3,00	243	1,68
	0,01 M KOH	290	3,42	261	2,66
		237	3,80	222	3,50
p-cresol	0,01 M HClO <sub>4</sub>	278	3,34	243	1,98
	1,00 M HClO <sub>4</sub>	279	3,10	247	1,74
	0,01 M KOH	308	3,34	265	2,68
		238	3,80	217	3,40
thymol	1,50 M HClO <sub>4</sub>	279	3,15	243	1,96
	0,01 M NaOH	283	3,25	259	2,99
		240	3,42	232	3,38
o-cresol-methyl-ether	0,01 M HClO <sub>4</sub>	273	3,22	238	2,03
pyrocatechin	2,00 M HClO <sub>4</sub>	273	3,13	241	2,12
	0,01 M KOH	291	3,43	267	2,96
		233	3,82	220	3,54
orcin	0,01 M HClO <sub>4</sub>	271	3,00	246	1,94
hydroquinone	5,00 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	285	3,14	244	1,94

In the ground state the resonance forms of phenol may be Ia-Ic. Through proton transition the resonance form Ib turns into resonance form Ic on the ceasing of the polarization of the molecule in the ground state. The possibility of proton transition ceases as the ionization is restricted on the action of acid, and the Ia. form becomes the prominent resonance form. Therefore it is obvious that the vibrational structure of the spectrum occurs especially in cases when effects hindering mesomerism (e. g. at polyphenols) take place. The vibrational structures of the spectrum of phenol obtained in a solution of hexane, in which case ionization cannot occur, also support this observation. In the case of concentrated acids the experiments did not account for the role of the H<sup>+</sup> ions in the formation of the vibrational structure of the spectrum. The vibrational spectrum is probably caused by the predominance of the resonance form Ia.

In principle the spectrum of a neutral molecule ought to be obtained which would be similar to that obtained in a solution of hexane. This has neither been found in the case of phenol at  $\text{HClO}_4$  of 0.01 mol/liter (1), nor in that of p-cresol in a solution of 1.0 mol/liter. As the concentration of acid used is sufficient to restrict the ionization, the lack of vibrational structure must be caused by complex, difficultly revealable disturbing influences (7). The conditions do not change in acidic medium through methylation (Va-Vb), e.g. in the case of o-cresol-methyl-ether. An attempt was made to establish whether thymol belongs to the group of hindered phenols, or to that of crypto-phenols (8). However, the hindering effect of the isopropyl group in ortho position is small owing to the slight shift.

In the case of two, or more, identical substituents the resonance effects are limited owing to their sending an electron to cer-



tain positions only (2) (cf. IIIa-IIIe.) Therefore, in these cases a mesomerism hindering effect of the identical radicals can also occur. Thus in the case of resorcinol, pyrogallol and phloroglucinol, respectively, the vibrational bands of benzene are obtained, pointing to the fact that the elimination of the mesomerism is due to the complete restriction of the dissociation of the hydroxyl group. The hindering effect exerted by the hydroxyl groups in meta positions on each other contributes to this too. In the case of pyrogallol the mesomerism of the middle hydroxyl group is sterically hindered by the two hydroxyl groups in o-position. The elimination of the mesomerization by means of etherization of the hydroxyl groups is proved by the absorption spectra of phloroglucinol-trimethyl-ether obtained in a solvent of dipole character (curve 3).

Both groups are able of mesomerism in the case of pyrocatechol as a quinoidal mesomeric structure may form. In more con-

centrated acid the spectrum shifted to shorter wave lengths, namely the energy of excitation increased in the neutral state. On the basis of the infra red spectrum (9, 10), three kinds of structures are possible (IIa-IIc), of which IIc is the most stable. Because of the oxygen-hydrogen interaction (11) this structure can be considered as having the smallest energy, but the greatest energy is needed for its excitation.

The alkaline medium facilitates the formation of the quinoidal mesomeric structure. In an alkaline medium the dissociation of the benzene nucleus takes place (cf. Ib) causing the rise of the extinction in the area of the long wave lengths. The results prove the principles described above. Not only the first, but the second band of the spectrum was also shifted to longer wave lengths. The latter band also exists for the neutral molecule in the region of the far ultraviolet (12). It was pointed out by Klingsted (13) that the shift to longer wave lengths takes place, if the carbonyl groups have double bonds in a conjugal position. The assignment of the diketonic formula (14, 15, 16) e.g. to p-quinone has been favored by evidence obtained by Garner and Sugden (17) from parachor measurements, by Pascal (18) from magnetic susceptibility measurements, this might also explain the appearance of the second band due to the presence of a greater percentage of the quinoidal mesomeric formula (cf. 5b) in the case of ionization this structure can occur more easily because of the lack of the energy of proton transition.

However, the cause of resorcinol, orcinol and phloroglucinol is interesting, because the occurrence of quinoidal structure is less probable owing to the position of substituents, yet the greatest shift was found towards the longer wave lengths. The interpretation of this phenomenon has not yet succeeded.

In the case of dihydro-resorcinol the taking place of a keto-enol tautomerism was proved by the alkylation reaction (19) and by bromine titrational examinations accomplished by Sonn and Winsor (20). It is known that an alkaline medium shifts the balance towards enol, though methylation of phloroglucinol by methyl iodide in a sodium methylate medium, namely in an alkaline medium, leads to a keto form (21).

On the basis of the most recent investigations ionization is a process in which the ions are attached to the phenolic hydroxyl group or closely approach it, although the possibility of intermolecular forces is smaller than in solvents of dipole character (22), as the spectrum has not been diminished by the increase in temperature (23).

*Analysis of curves.* The curves obtained at  $\text{HClO}_4$  of 0.01 mol/liter were analysed for resorcinol, orcinol and pyrogallol, respectively. The analysis of the curves was carried out as previously described (24). The results are shown in table II.

On the basis of the analysis (2) of the spectra of the various phenolic derivatives obtained in alcoholic solutions the phenolic band is dissolved into three bands. The spectra of resorcinol and pyrogallol on the contrary may only be dissolved into two bands.

in acidic medium. Theoretically the number of transitions would be accounted for by the number of bands. According to classic electrodynamics and experience the number of the transitions and resonators is in proportion to the region of the bands. Therefore, the region of the bands of the spectra was determined and the diminution of the former in the order described above could be established. This fact again supports the hindering effect exerted on each other of the mesomerisable radicals in meta position.

*Acknowledgment.* The author wishes to acknowledge his indebtedness to prof. Dr. Árpád Kiss for having suggested this problem and for his helpful advice, and to thank Miss Elisabeth Horváth for analysis of the curves.

*Summary.* In several attempts the effect exerted by acid and base on mono-, di-, tri-hydroxy-benzene derivatives was examined. It is assumed that the spectrum of the neutral molecule is obtained in a suitable acid concentration, however, complex ion effects may also occur. In the case of pyrogallol it could be shown that the hydroxyl groups may also have a sterically hindering effect in a suitable position. The accomplished analysis of the curves again proved the mesomerism hindering effect of identical radicals.

It is obvious on the basis of the enumerated data that the hydroxyl groups are more strongly mesomerised in a dissociated condition because of the greater probability of the mesomeric limit cases. Quinoidal mesomeric structures form particularly readily, especially for o- and p-derivatives, respectively.

Table II.

Name of the compounds	log. $E_{\max}$	$\gamma$ $\text{cm}^{-1}$	log. E of obt. bands	$\vartheta$	area of obt. bands	summarised area
resorcin	3,20	3620	3,20	1000	5616800	8713400
		3800	2,90	1100	3096600	
orcin	3,00	3660	3,00	1400	4961600	6167740
		3840	2,65	600	949820	
		3960	2,16	500	256320	
pyrogallol	2,87	3710	2,87	1500	3940600	5018500
		3920	2,58	800	1077900	
		3770	2,48	1000	1070260	
phloroglucinol	2,48	3340	2,24	600	369520	2034540
		3940	2,10	1000	594760	

## REFERENCES.

1. A. Kiss a E. Csetneky, Acta chem. physic. Univ. Szeged, (1948) 42. (1948) 42.
2. A. Kiss, J. Molnár a. C. Sándorffy, Compt. Rend. 15 (1948) 742. Bull. soc. chim. [5] 16 (1949) 275.
3. M. Pestemer a. H. Flaschka, Monatsh. f. Chem. 71 (1938) 325.
4. L. Lorenz a. R. Samuel, Z. physik. Chem. B. 14 (1931) 219.

5. A. Kiss a. M. Gerendás, Acta chem. mineral. phys. Univ. Szeged, 4 (1934—35) 272.
6. A. Kiss a. M. Gerendás, Acta chem. mineral. phys. Univ. Szeged, 5 (1936—37) 153.
7. A. Kiss, Private communication to author.
8. H. Stillson, D. Y. Sawyer a. C. K. Hunt, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 303.
9. R. M. Badger a. S. H. Bauer, J. Chem. Phys. 4, 711 (1936).
- 9/a. R. M. Badger a. S. H. Bauer, J. Chem. Phys. 7, 87 (1939).
10. M. M. Davies, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 1427.
11. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press Ithaca (1939) 305 p.
12. V. Henri, Journ. de Phys. et de Rad. VI. 3, (1922) 20z.
13. Klingsted, Absorptionsspektren einfacher Bensolderivate, Abo (1924).
14. L. Light, Z. phys. Chem. 122 (1926) 414.
15. L. C. Anderson a. M. B. Geiger, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3064.
16. L. C. Anderson a. M. J. Roedel, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 955.
17. Garner a. Sugden, J. Chem. Soc. 2877 (1927).
18. Pascal, Bull. Soc. Chim. [4] 9, 339, 812 (1911).
19. R. D. Deasi, J. Chem. Soc. 1079 (1932).
20. A. Sonn, a. K. Winser, Ber. 61 (1928) 2303.
21. Spitzer, Monatsh. f. Chem. 11, 104 (1890).
22. Errera a. Sack, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 728.
- 22/a. N. D. Coggeshall a. E. M. Lang, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 3283.
23. N. D. Coggeshall a. A. S. Glessner, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 3150.
24. A. Kiss a. C. Sándorffy, Acta Chem. phys. Univ. Szeged, 2 (1948) 71. (1948) 71.

Institute of Organic Chemistry of the University of Szeged

Director: Prof. G. Fodor

## The preparation of p-acetamino benzaldehyde thiosemicarbazone

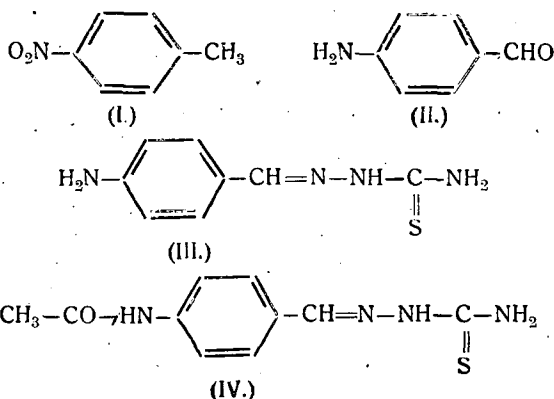
By GEORGE WILHEIM

(Received 15. szept. 1949)

In a previous communication Fodor (1) mentions Domagk's observation (2), that benzaldehyde thiosemicarbazone and p-acetamino benzaldehyde thiosemicarbazone have a tuberculostatic effect. But Domagk did not describe the compound, only its effect. I was entrusted by Prof. Fodor to prepare under his direction the compound mentioned above, as for medical purposes larger amounts of this drug were needed. The experiments were successful. From easily available starting materials I was able to realise the preparation of the compound with good yields. P-nitrotoluene (I) reacted on the effect of sodium sulphide according to Hodgson (3) furnishing p-aminobenzaldehyde (II). On removing, however, from the reaction mixture containing sodium sulphide the p-toluidine, which



formed in small amounts, it was difficult to isolate compound II, as because of polycondensation-reaction by heating, e. g. by distilla-



tion, a compound supposedly of polyazomethine type formed; therefore after steam-distillation was completed. It was not possible to isolate the p-amino benzaldehyde from the residue. In the form of its thiosemicarbazone, however, it could readily be separated. The thiosemicarbazone was acylated with one mole of acetic anhydride in the presence of pyridine. The analytical data of the acylated product were in agreement with the calculated values of the thiosemicarbazone of p-acetamino benzaldehyde (IV). Yield 30% (calculated upon p-nitrotoluene used), resp.: 60% (calculated upon thiosemicarbazone used).

#### Experimental.

##### *p*-Amino benzaldehyde thiosemicarbazone (III).

We refluxed 60 g p-nitrotoluene, 36 g sodium sulphide, 15 g sulphur powder, 360 ccm ethyl alcohol, 27 g sodium hydroxide and 720 ccm of water. A homogenous liquid of dark red colour formed. Water-steam distillation was performed, the aim of which was to expell p-toluidine, as p-amino benzaldehyde is not volatile. Then 30 g thiosemicarbazide (calculated on the base of the maximal, 74.6%, yield for p-amino benzaldehyde recorded by Hodgson) was poured into the red liquid. Thiosemicarbazide dissolves and subsequently yellow crystals form. After 24 hours it was frozen, filtered and dried on the steam-bath. Weight: 25 g. Yield: 30%, calculated upon p-nitrotoluene used, resp. 60% calculated upon thiosemicarbazide used, m. p. 192—193° (not corrected)

Anal. Calcd. for  $C_8H_{10}N_4S$  : S, 16.50

Found : S, 16.89.

##### *P*-acetamino benzaldehyde thiosemicarbazone (IV).

1.78 g (0.01 g mole) p-aminobenzaldehyde thiosemicarbazone, 1.02 g (1.1 ccm) of acetic anhydride and 3 ccm of anhydrous pyridine were mixed. After a brief heating on steam-bath yellow crystals appeared in the liquid. It was frozen, filtered and dried on steam-bath. Yield: 1.73 g (78%), m. p.: 225° (decomp., not corrected.)

Anal. Calcd. for  $C_{10}H_{12}ON_4S$  : S, 14.5

Found : S, 14.52.

*Acknowledgement.* I am indebted to the Analytical Laboratory of the Wander-Manufactory Ltd. (Budapest-Rákossalva) for the analyses.

*References.*

1. Fodor: Acta Chem. phys. Univ. Szeged. 2; (1949), 170.
2. Domagh: Naturwiss. 46, (1946), 315.
3. Beard and Hodgson: J. Chem. Soc. London. 1944, 5.

Institut für allgemeine und physikalische Chemie der Universität in Szeged  
Direktor: Prof. DR. Á. KISS

## Zur Lichtabsorption der Aza-Verbindungen

VON E. TOMBÁCZ

### *Einleitung.*

Solche planare aromatische Verbindungen, bei denen eine längs- ( $x$ ), bzw. quer- ( $y$ ) Axe zu unterscheiden ist, können im Grund noch eher in dem Anregungszustand nach ihren längs- ( $x$ ), bzw. quer-Axen ( $y$ ) polarisiert werden. Dementsprechend werden sie in dem lang- ( $x$ ), bzw. kurzwelligen ( $y$ ) Spektralgebiet (1) absorbieren. Im Falle einer Polarisation nach den beiden Axen kommt eine Absorption in den beiden Spektralgebieten ( $x$ -, bzw.  $y$ -Banden) vor. Bei der Absorption stellt sich das absorbierende Molekül senkrecht an die Richtung des Lichtstrahles ein und absorbiert in der Richtung ihrer Polarisationsachsen (2). Somit ist die Anregung von Elektronen ein vektorisierter Vorgang. Im Sinne des Gesagten versuche ich die Lichtabsorption der heterocyclischen aromatischen Verbindungen mit  $N$ -Atomen nach einer früheren Arbeit von Kiss (3) zu erklären.

### *Erklärung der Struktur der Extinktionskurven.*

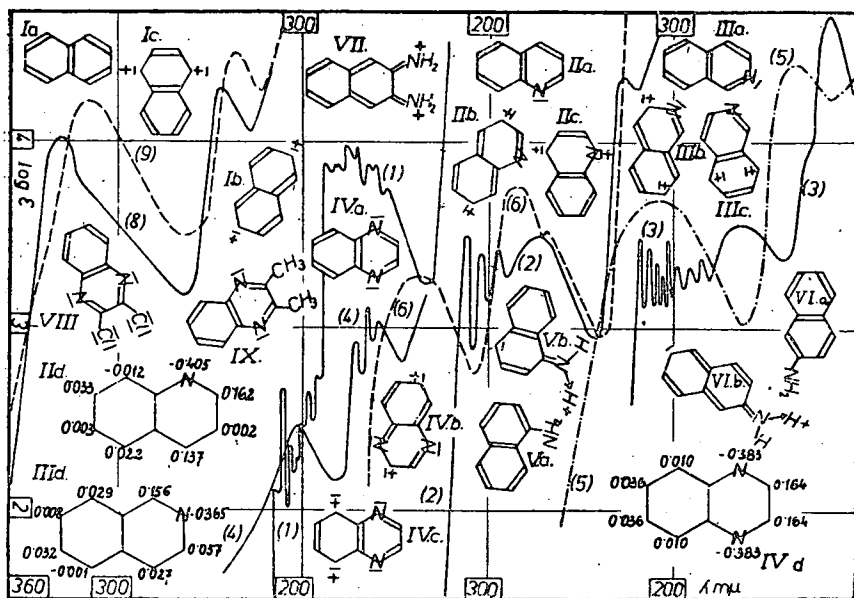
Bei der ersten Anregung kann das Naphthalin-Molekül (I) längs seiner  $x$ -, bzw.  $y$ -Axe polarisiert werden (Ib bzw. Ic). Somit kann die Haupt-, bzw. Vorbande (276 bzw. 310  $m\mu$ ) seines Spektrums als  $y$ -, bzw. als  $x$ -Band angesehen werden (Kurve 1). Die grossen Extinktionsunterschiede beider Banden sollten bedeuten, dass der Polarisation der  $x$ -Axe nach nur eine kleine Wahrscheinlichkeit zukommt. Die bei 220  $m\mu$  liegende hohe Bande ist die, der zweiten Anregung entsprechende  $x$ -Bande (3). Diese Behauptungen wurden nach den neueren quantenmechanischen Berechnungen bestätigt.

Beim Chinolin (II) sind die Anregungsvorgänge dieser von Ia ähnlich. Die bei 273  $m\mu$  liegende Bande ist die, der ersten Anregung entsprechende  $y$ -Bande. Die bei 310 bzw. 226  $m\mu$  liegende Banden sind die der ersten, bzw. zweiten Anregung, entsprechenden  $x$ -Banden (Kurve 2). Auffallend ist die beinahe gleiche Lage der Banden wie bei I. Dies sollte bedeuten, dass die Anregungsenergie bei beiden Verbindungen von gleicher Grösse ist. Demgegenüber nimmt die Intensität der ersten  $x$ -, bzw. der  $y$ -Bande gegenüber dieser der ent-

sprechenden Banden von I stark zu, bzw. ab. Eine wahrscheinliche Ursache davon ist, dass bei der Anregung eine grössere Wahrscheinlichkeit diesen Grenzformen zukommt, bei denen die Doppelbindung beim N-Atom bleibt (IIb). Dabei wird das Molekül längs seiner  $x$ -Axe polarisiert.

Beim Isochinolin (III) sind die Anregungsvorgänge diesen von I und II ähnlich, (IIIb, IIIc), somit erhält man eine ähnlich-strukturierte Extinktionskurve (Kurve 3). Wegen der gleichen Intensität der  $x$ - und  $y$ -Banden scheint beider Anregungsvorgänge eine gleiche Wahrscheinlichkeit zukommen.

Bei Chinoxalin (IV) hat das Molekül wegen der 1-4-Stellung beider N-Atome eine Symmetrie-Axe gegenüber II und III. Seine Extinktionskurve (Kurve 4) ist ähnlicher dieser von I (Kurve 1) als diesen von II und III (Kurve 2 und 3). Die bei 314 und 228  $m\mu$  bzw. bei 268  $m\mu$  liegenden Banden sind die ersten und zweiten



$x$ -Banden, bzw. die  $y$ -Bande. Die grossen Extinktionsunterschiede der  $x$ - und  $y$ -Banden weisen darauf hin, dass der Anregung der  $y$ -Axe (IVc) nach eine grössere Wahrscheinlichkeit zukommt.

Ein Vergleich der Kurve (Kurven 5 und 6) von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin (V und VI) mit diesen von II und III (Kurven 2 und 5) zeigt folgendes: Bei VI enthält die Kurve 6 drei Bande ebenso wie bei II und III. Die Kurve 5 von V enthält dagegen nur zwei Banden. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann folgender Weise gegeben werden (3). Bei V wird durch die 1-Stellung der  $H_2N$  Gruppe die Polarisation nach der  $y$ -Axe so im Anregungszustand begünstigt (VIb). Dementsprechend bleibt die  $x$ -Bande beinahe aus. Sie kann nur nach der Kurvenanalyse erfasst werden. Bei VI ermöglicht die Polarisation nach der  $x$ -Axe eine Anregung mit grösserer Wahrscheinlichkeit (VIb). Den beiden Anregungsmöglichkeiten entsprechend enthält seine Extinktionskurve so die  $x$ - wie

die  $\gamma$ -Bande. Somit übt das  $N$ -Atom im Falle einer Substitution in den Stellungen 1, bzw. 2- eine andere Wirkung aus, als wenn es in den Ring eingeführt wäre.

Nach den quantenmechanischen Berechnungen von Longuet-Higgins und Coulson (4) bekommt das  $N$ -Atom von II, III und IV einen negativen Ladungsüberschuss. Dadurch wird das Molekül schon im Grundzustand polarisiert (II d, III d, IV d). Dies bevorzugt diese Anregungsvorgänge, bei welchen das  $N$ -Atom eine negative Ladung bekommt. Die Folge davon ist die besprochene Struktur der Kurven von II, III und IV.

Auffallend ist die grosse Ähnlichkeit der Extinktionskurven der disubstituierten Derivaten von I und IV. Die Ursache davon kann im Folgenden gegeben werden. Bei bi-Derivaten von IV kann die Wirkung der beiden  $N$ -Atome als eine Störung der Mesomerie aufgefasst werden.

Bei 2-3-Dinaphtylamin (VII im Falle der gleichzeitigen Mesomerie beider  $NH_2$ -Gruppen), ohne Polarisation des Moleküls, entsteht eine Doppelbindung. Im Falle der Mesomerie nur einer  $H_2N$ -Gruppe wird das Molekül schon im Grundzustand nach seiner  $x$ -Axe polarisiert. Die Mesomerie beider  $H_2N$ -Gruppen wirkt aber einander entgegen. Somit erwartet man das Auftreten der  $\alpha$ -Bande, d h. eine ähnlich strukturierte Extinktionskurve als bei den untersuchten Chinoxalinderivaten. Ähnlich sind die Verhältnisse bei 2,3-Dichlorchinoxalin (VIII). Somit enthält die Kurve von VIII (Kurve 8) nur zwei Banden, gegenüber dieser von III (Kurve 3). Die starke Extinktions-Zunahme der Kurve von VII gegenüber dieser von III kann einstweilen nicht erklärt werden. Eine ähnliche Struktur besitzt die Kurve 9 von 2,3-Dimethyl-chinoxalin (IX). Die durch Hyperkonjugation beider  $CH_3$ -Gruppen verursachte Störung der Mesomerie kann die Ähnlichkeit der Kurven von VIII und von IX (Kurve 8 und 9) verursachen.

### Zusammenfassung.

Nach der Theorie der orientierten Lichtabsorption wurden die Extinktionskurven von Naphtalin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin und einiger Chinoxalinderivate erklärt.

### Schrifttum.

1. G. N. Lewis, and M. Calvin: Chem. Rev. 25 (1939) 273.
2. G. N. Lewis and J. Bigeleiens: J. Amer. Chem. Soc. 65 (1934) 520, 2102, 2107.
3. A. Kiss: Compt. Rend. 229 (1949) 762.
4. H. C. Longuet-Higgins, C. A. Coulson: J. Chem. Soc. London (1949) 971.

## Zur Lichtabsorption der Cobaltrhodanid-Lösungen

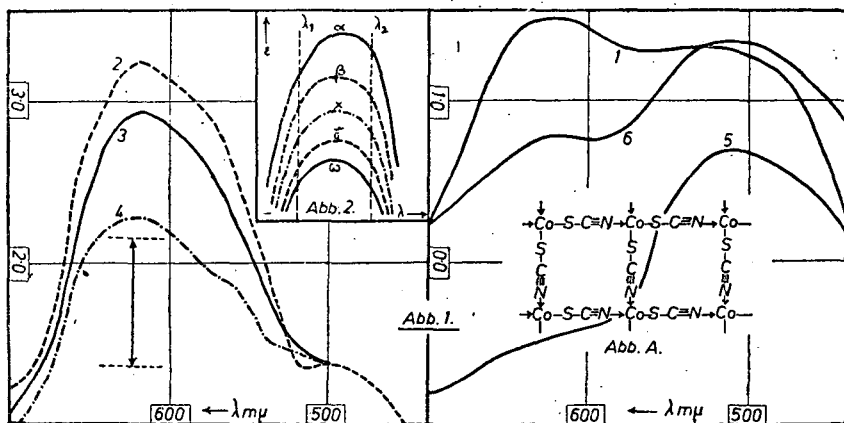
J. SELYEM

### Einleitung.

In früheren Arbeiten (1) wurde die Lichtabsorption von Cobaltrhodanid-Lösungen untersucht und die Anwesenheit der Komplexe  $\text{CoSCN}$ ,  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  und  $\text{Co}(\text{SCN})_4$  angezeigt. Als Fortsetzung dieser Arbeit habe ich die Extinktionskurven der in Cobaltrhodanid-Lösungen vorhandenen Komplexe nach einer neulich bearbeiteten Methode (2 a, b, c) berechnet. Der Kürze wegen, die Ursachen der Farbenänderung von Cobaltosalz-Lösungen betreffend, verweise ich auf frühere Arbeiten (3; 4, 5, 6).

### Besprechung der Versuchsdaten.

Die Messungen wurden mit spektroskopisch reinem  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  in absolutem Aethanol, mit und ohne  $\text{KSCN}$  Zusatz im sichtbaren



Gebiete des Spektrums mit König-Martens-Photometer ausgeführt (7). Die Messmethode betreffend verweise ich auf eine frühere Arbeit (8).

Um Raum zu sparen wurden nur die wichtigsten Extinktionskurven wiedergegeben (Abb. 1.) und es wird von der Besprechung der einzelnen Extinktionskurven abgesehen.

### Zur Analyse der Extinktionskurven.

Die Extinktionskurven von solchen Lösungen in denen zwei Verbindungen mit bekannter Extinktion anwesend sind, können berechnet werden (1). In Anwesenheit einer dritten Verbindung weisen die experimentell erhaltenen, bzw. berechneten Kurven Unterschiede auf.

Bei der Berechnungen wurden die Kurven 2. und 6. als Grenzkurven gewählt. Es zeigten sich desto grössere Abweichungen, je

weiter die berechneten Kurven von der Bezugskurve liegen. So muss mindestens ein Zwischenstoff vorhanden sein. Angenommen, dass die Kurve 4. der Grenzkurve des Zwischenstoffes entspricht wurden weitere Berechnungen mit guter übereinstimmung, ausgeführt. Die weitere Aufgabe ist die genaue Berechnung der Kurve dieses Zwischenstoffes. (2b, 2c) (Abb. 2).

$\alpha$  und  $\omega$  bzw.  $x$  bedeuten die Grenzkurven beider Verbindungen bzw. des Zwischenstoffes. Zwischen diesen liegen mehrere ausgemessenen Extinktionskurven. Sind die zwischen  $\alpha$  und  $x$ , bzw. zwischen  $x$  und  $\omega$  liegenden Kurven  $\beta$  bzw.  $\gamma$ , so bestehen, an die zwei Kurven, die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{a. } \epsilon_{\alpha_1} + (1 - a) \cdot \epsilon_{x_1} &= \epsilon_{\beta_1} & \text{Die Unbekannten dieser Gleichungen sind: } a, b, \epsilon_{x_1} \text{ und } \epsilon_{x_2} \\ \text{a. } \epsilon_{\alpha_2} + (1 - a) \cdot \epsilon_{x_2} &= \epsilon_{\beta_2} \\ \text{b. } \epsilon_{x_1} + (1 - b) \cdot \epsilon_{\omega_1} &= \epsilon_{\gamma_1} \\ \text{b. } \epsilon_{x_2} + (1 - b) \cdot \epsilon_{\omega_2} &= \epsilon_{\gamma_2} \end{aligned}$$

Hier sind  $\epsilon_{\alpha_1}$  und  $\epsilon_{\alpha_2}$  die Extinktionen der oberen Extinktionskurve bei den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ ,  $a$  bedeutet die Konzentration in % der, der oberen Kurve entsprechenden Verbindung im Falle der Kurve  $\beta$ .  $\epsilon_{x_1}$  und  $\epsilon_{x_2}$  sind die Extinktionen des gesuchten Zwischenstoffes bei den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ .  $\epsilon_{\beta_1}$  und  $\epsilon_{\beta_2}$  sind die Extinktionen der Kurve  $\beta$  bei den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ .  $b$  bedeutet die Konzentration in % der, der unteren Kurve entsprechenden Verbindung bei der Kurve  $\gamma$ .  $\epsilon_{\gamma_1}$  und  $\epsilon_{\gamma_2}$  sind die Extinktionen der Kurve  $\gamma$  bei den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ .

Die Unbekannten der oberen Gleichungen können angegeben werden:

$$\begin{aligned} \text{a. } \epsilon_{\alpha_1} + \epsilon_{x_1} - a \cdot \epsilon_{x_1} &= \epsilon_{\beta_1} \\ \text{a. } (\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1}) + \epsilon_{x_1} &= \epsilon_{\beta_1} \\ \text{a} &= \frac{\epsilon_{\beta_1} - \epsilon_{x_1}}{\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1}} \end{aligned}$$

Nach Umformung:

$$\text{a} = \frac{\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1} + \epsilon_{\beta_1} - \epsilon_{x_1}}{\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1}} = 1 + \frac{\epsilon_{\beta_1} - \epsilon_{x_1}}{\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1}} = 1 - \frac{\epsilon_{x_1} - \epsilon_{\beta_1}}{\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1}}$$

Gleicher Weise verfahren erhält man:

$$\text{b} = 1 - \frac{\epsilon_{x_2} - \epsilon_{\gamma_2}}{\epsilon_{\omega_2} - \epsilon_{x_2}} \quad \epsilon_{x_1} = \frac{\epsilon_{\gamma_1} - (1 - b)\epsilon_{\omega_1}}{b} \quad \epsilon_{x_2} = \frac{\epsilon_{\gamma_2} - a\epsilon_{\alpha_2}}{1 - a}$$

Die erhaltenen Werte eingesetzt und die Gleichungen gelöst, können die Extinktionskoeffizienten berechnet werden.

Abgesehen von den, durch die Versuchfehler verursachten Abweichungen erhält man die angenommene Kurve des Zwischenstoffes.

*Zum mechanismus der Lichtabsorption.*

In der Lichtabsorption der untersuchten Komplexen sind die 3d und 4s eigene Elektronen des Cobalto-ions und 4p und 4d koordinative Bindungselektronen beteiligt. Nach den neueren Un-

tersuchungen findet die Bindung der Rhodanionen nach der folgenden Formel  $\overline{\text{S}}-\text{C}=\text{N}|$  statt. In diesem Falle kann das N-atom mit seinem freien Elektronpaare in eine semipolare Bindung eingehen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktionskurven von wässrigen Kobaltorhodanidlösungen verursacht die Bildung von Rhodanato-Komplexe. Im Falle des Kobalt-, bzw. Rhodanionen-Überschuss es entstehen die Komplexe  $\text{Co}(\text{SCN})^+$  bzw.  $\text{Co}(\text{SCN})_2^-$ . Dabei werden die in der Koordinationszohne gebundenen Wassermoleküle unberücksichtigt gelassen (9). Die Stabilität des Tetrarhodanato Komplexes zeigt, dass die Verbindung  $\text{Me}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  im kristallinen Zustand rein gewonnen werden kann (10).

Ähnlich sind die Verhältnisse in absolutem Aethanol. Die Rhodanato-Komplexe sind aber viel stabiler, als die entsprechenden Chloro-Komplexe. Dafür spricht auch der Umstand, dass man im Wasser-Aethanolgemisch schon bei 5.0 mol Aethanolkonzentration stark abweichende Extinktionskurve erhält. Bei Cobaltchlorid wird dies erst bei 15 mol Aethanolkonzentration beobachtet (11). Zwischen den zwei erwähnten Komplexen können die beiden Zwischenverbindungen  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  und  $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$  vorkommen. Nach den Berechnungen konnte nur die ersterwähnte Verbindung von diesen erfasst werden. Aus Symmetriegründen kann dies  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  sein. Die Verbindung  $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$  konnte wegen ihres kleinen Stabilitätsgebietes spektroskopisch nicht erfasst werden.

Bei dem Komplex  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  können die vier Liganden um das Cobaltoion nach einer Tetraederkonfiguration (12), bzw. planar (9) angeordnet sein. In dem zweiterwähnten Falle können zwei Lösungsmittelmoleküle in trans Stellung gebunden werden:  $\text{Co}(\text{SCN})_4\text{L}_2$ .

Nach Dirking (5) sollten in organischen Lösungsmitteln die Komplexe  $\text{Co}(\text{SCN})_2\text{L}_2$  bzw.  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  vorhanden sein. Dieser Auffassung widerspricht der experimentelle Befund, dass im Überschuss von Rhodanionen die Extinktionskurven von dem Lösungsmittel abhängig sind (1). Nur im Falle der Bindung von zwei Lösungsmittelmoleküle in trans-Stellung kann dies Verhalten erklärt werden.

Nach Hantzsch (13) entsteht in konzentrierteren  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Lösungen ein Autokomplex  $\text{Co Co}(\text{SCN})_4$ . Andere Forscher nehmen die Bildung von mehrkernigen Komplexe an (14). Meine Versuchsdaten sprechen für die Richtigkeit der zweiterwähnten Annahme. Die periodische Extinktionsänderung im Falle einer wachsenden  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Konzentration spricht für die in mehreren Stufen vor sich gehende Komplexbildung. Nach Pauling (15) sollte bei Auri- und Pallado-Verbindungen eine Polymerisation vor sich gehen. Gleichweise kann die Polymerisation von  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  vorgestellt werden (Abb. A). Mit der Änderung des Polymerisations-, bzw. Depolymerisationsgrades konnte die periodische Extinktionsänderung erklärt werden. Trifft die angenommene Erklärung das Richtige, so kann die Konstitution von  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Lösungen nach Extinktionsmessungen nicht aufgeklärt, und so auch die Extinktionskurven derselben genau nicht berechnet, werden. Aus diesem Grunde wurde die Frage weiter nicht untersucht.

*Zusammenfassung.*

Es wurden die Extinktionskurven von  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Lösungen im Wasser und in absolutem Aethanol bei verschiedener  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Konzentration mit und ohne KSCN Zusatz ausgemessen. An Hand dieser Versuchsdaten wurden die Kurven der Verbindungen:  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  annähernd berechnet. Die periodische Extinktionsänderung von  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Lösungen wurde mit Polymerisation derselben erklärt.

Auch an dieser Stelle möchte ich dem Prof. A. Kiss für die Anregung an diese Arbeit bestens danken.

*Schrifttum.*

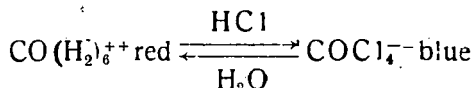
1. A. Kiss u. P. Csokán: Z. phys. Chem. A. 188 (1941) 27.
2. a) J. Bjerrum: Metal ammine formation in aqueous solution, Köbenhavn (1941).
- b) G. Varsányi: Dissertation, Szeged 1948.
- c) I. Halász: Dissertation, Szeged 1949.
3. A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 286.
4. F. G. Donnan, H. Bassett: Journ. Chem. Soc. 81 (1902) 939.
5. H. Dirking: Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937) 321.
6. A. Kiss: Acta chem. min. phys. Univ. Szeged 7 (1939) 119.
7. F. F. Martens u. F. Grünbaum: Annal. Physik. 12 (1903) 939.
8. M. Gerendás: Dissertation, Szeged 193.
9. A. Kiss: Acta chem. min. phys. Univ. Szeged, 6 (1937) 101.
10. P. Treadwell: Z. anorg. allg. Chem. 26 (1901) 108.
11. A. Kiss u. M. Richter: Z. phys. Chem. A 187 (1940) 211.
12. A. Werner: Z. anorg. allg. Chem. 22 (1899) 97.
13. A. Hantzsch u. Y. Shibata: Z. anorg. allg. Chem. 73 (1912) 322.
14. A. Kiss u. M. Gerendás: Z. phys. Chem. A. 180 (1937) 118.
15. L. C. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. 1947. New-York.

Institute of General and Physical Chemistry of the University of Szeged (Hungary)  
Director: Prof. DR. Á. Kiss

## The $\text{CoCl}_2\text{—H}_2\text{O—HCl}$ system

by P. F. VÁRADI

In the watery solution of  $\text{CoCl}_2$  a reversible change of colour takes place, effected by the increasing or decreasing concentration of the HCl:



We can state this on basis of other investigators (2). This system (or the change of colour) was studied in the Institute (7) and herebelow we shall discuss some problems in connection with it.

1. What is the structure of the complexes with six and with four coordination numbers?

2. What is the composition of the coplexes which form themselves in the  $\text{CoCl}_2\text{—H}_2\text{O—HCl}$  system?



3. What kind of bond-types are forming?
4. What effects the change of colour?

*Experimental. producere.* We used for our experiments the König—Martens and Grünbaum's spectralphotometer. The measuring method of the magnetic properties of this system was already published (17). The literature referring to the measuring methods are enumerated below (4, 7, 9).

*Materials.* The materials used in the experiments were discussed in the earlier literature (3, 17).

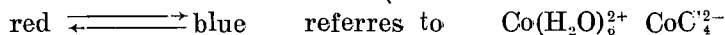
The discussion of the problems mentioned above follows below:

1. On basis of the researches carried out until now (7, 13), we suppose, that the complex with the coordination number six, is octahedral, while the complex with the coordination number four is tetrahedral.

2. In the change of colour: red  $\longleftrightarrow$  blue, referring to  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \longleftrightarrow \text{CoCl}_4^{2-}$  it was unavoidable to take into consideration an intermediary compound. The composition of this intermediary compound is probably  $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  (17). In the paper (17) it was also shown that the central atom of the complexes may use not more than two 3d orbitals in  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  and  $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  for forming hybrid bonds, while three 3d orbitals in  $\text{CoCl}_4^{2-}$ .

3. The bond-types of the compounds were discussed in earlier publication (17).

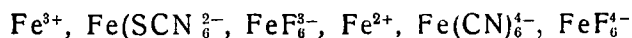
4. As mentioned above, earlier authors ascertained that the change of colour



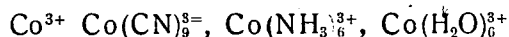
The change of colour of the compounds is not rare in chemistry. This can occur in connection with oxydation, dissociation, etc., but the bivalent cobalt is unique, because we do not know other reversible processes, when the hybridization of the bond orbitals could be changed so easy.

It is interesting to compare the compound of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{CO}^{3+}$ ,  $\text{CO}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Here we cannot observe a  $\text{Co}^{2+}$  like change of colour. Table I. represents the electron number of the ions, and illustrates the electron distribution on the 3d orbital.

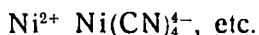
The tri-, and bivalent iron formes usually octahedral complexes:



The trivalent cobalt has the same electron-distribution than the bivalent iron, and forms similarly octahedral complexes:

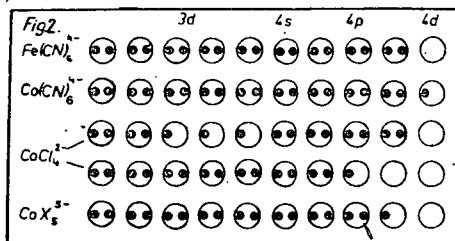
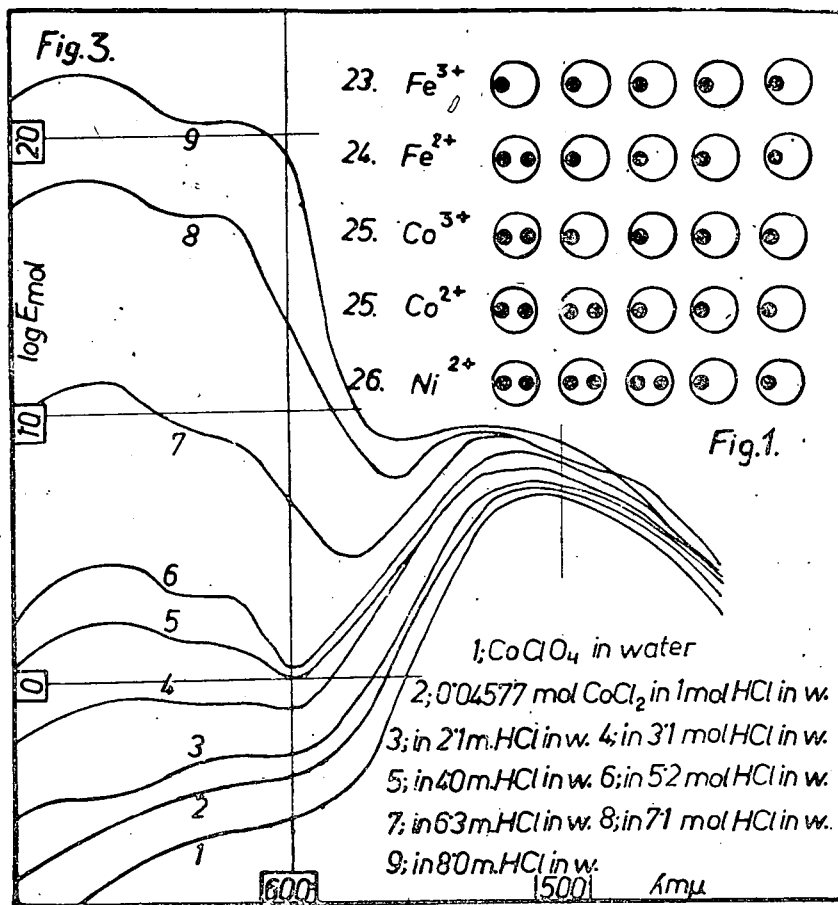


The coordination number of bivalent nickel is usually four, with a square or tetrahedral configuration:



In the periodical system between the iron and nickel cobalt is to be found. We may suppose that in case the coordination number of iron is six and that of nickel four, than the coordination number of the bivalent cobalt could be five. The carbonyls and

carbonylhydrides will present an example. The Langmuir thesis predicts (8) the stability of the carbonyls and carbonylhydrides. This thesis was extended on the polynuclear carbonylcomplexes by Sidgwick and Bailey (14). According to this thesis the molecule is stable if the effective electron-number of the central atom (with



these given by the CO molecules) reaches the electron number of the next noble gas (1). Mathematically:

$$E = \frac{xM + 2y}{x} = x - 1 \quad (A)$$

Here E means the effective electron number of the noble-gas, x the number of the central atoms of the complex and M their electron number, and y represents the number of the carbonyl radicals.

From the formula we obtain:

Ni(CO) <sub>4</sub>	effective electron number	36
Fe(CO) <sub>5</sub>	" "	36
Co(CO) <sub>4</sub>	" "	35 ≠ 36
Co(CO) <sub>6</sub>	" "	39 ≠ 36

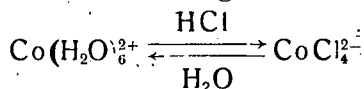
Cobalt cannot form mono-nuclear carbonyls, because the noble gas configuration is not yet or it is overcompensated. Therefore, the complex is unstable. Using the formula (A) in case of polynuclear cobalt carbonyls, we shall find that only those complexes are stable, which give a correct equation. The experimental data verified the thesis (1). This example has shown that the stability of a complex depends only on the central atom's *valence field* and the way how it is compensated by the surrounding molecules. It is interesting to note, that the carbonylhydrides are verifying the Langmuir thesis too.

The compounds Fe(CO)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub> and Co(CO)<sub>4</sub>H are known (5). Applying the formula (A) to these compounds, we obtain an equation. In these compounds the valence-fields of the central atoms are compensated.

On considering the comparison between the complexes of tri- and bivalent iron, tri- and bivalent cobalt, and bivalent nickel, and also table I., which represents the electron-distributions of the complexes, it can be said: bivalent cobalt has no stable complex, neither with a coordination number four, nor with six (12). Probably a complex, with a coordination number five will be the stable one. The example of the carbonylhydrides showed that a cobalt complex Co(CO)<sub>4</sub>H with a coordination number five is stable. But, on the basis of literary data it can be stated, that there exists no stable cobalt complex, with a coordination number five. Table II. shows a hypothesis of the electron distribution of the bivalent cobalt, with a coordination number five. The complex cannot be stable, because the central atom valence-field would be overcompensated.

The valence-field of the bivalent cobalt with four, five, or six bonds is not yet, or it is over compensated. If we still can speak about compounds with a coordination number four or six, we can do to only by introduction of *constraint forces*.

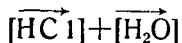
Stanworth (15) and Millner (10) introduced such forces in the case of cobalt glasses. In the change



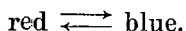
the H<sub>2</sub>O or HCl causes such forces, and changing the conditions of the constraints, the system changes too. With the introducing of such forces, we can explain the properties of the CoCl<sub>2</sub>, also the following experiment: CoCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> crystals lose their red colour

and get a lilacred one, in a vacuum exsiccator which contains  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ . On air the red colour recovers again. Accordingly in a vacuum exsiccator which contains,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CoCl}_4$  crystals lose their deep blue colour and get a light blue one. In an atmosphere containing some percentage of  $\text{HCl}$  gas, the deep blue colour recovers again. This experiment demonstrates, that both of the configurations six and four, is stable under pressure only. In the first case the pressure of the water-vapour of the air, in the second case the pressure of the  $\text{HCl}$  produced the constraint force. If there is no  $\text{HCl}$  or  $\text{H}_2\text{O}$  pressure, the crystal decomposes itself. Both structures are instable and they remain stable only above a certain pressure, that means, under some constraint condition.

The first result, on basis of researches, that the change of colour in the  $\text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$  system is caused by the changing of the constraint conditions.  $[\overrightarrow{\text{HCl}}]$  should mean the constraint force of the hydrochloric acid, and  $[\overrightarrow{\text{H}_2\text{O}}]$  of the water. The constraint force has a magnitude and a direction too. We get information of the magnitude of the forces by taking into consideration, that the change of colour is produced by different concentrations of the different materials. The change of colour is a function of the concentration. The direction of the force means the direction of the change red  $\rightarrow$  blue, or the opposite one red  $\leftarrow$  blue. Therefore we use the symbols:  $[\overrightarrow{\text{HCl}}]$  and  $[\overrightarrow{\text{H}_2\text{O}}]$ . Since this forces have a magnitude and also a direction, the vector sum of the constraint conditions:



will determine the process



This hypothesis is not in contradiction with the existence of the intermediary compound. It states only, that the intermediary compound can be stable only on a certain constraint condition.

We shall give a detailed discussion of the problem of the valence-field in a following paper.

#### REFERENCES.

1. H. J. Emeleus and J. S. Anderson: *Ergebnisse und Probleme der mod Anorg. Chem.* Berlin 1940.
2. Gmelin: *Handb. Anorg. Chem.* VII. Aufl. Co. Vol.
3. J. Groh: *Z. anorg. allg. Chem.* 146, (1925) 305.
4. F. Grünbaum: *Ann. Phys.* 12, (1903) 1004.
5. W. Hieber: *Z. Elektrochem. angew. Phys. Chem.* 40, (1934) 158.
6. A. Kiss and M. Gerendás: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged* (1935) 124.
7. A. Kiss: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged* 7, (1939) 119.  
A. Kiss and M. Richter: *Z. phys. Chem. (A)* 187, (1940) 211.  
A. Kiss and M. Gerendás: *Z. phys. Chem. (A)* 180, (1937) 286.  
M. Richter: *Doctorate thesis.*  
M. Gerendás: *Magyar Chem. Folyóirat* 43, (1937) 169.  
L. Gyulai: *Acta Chem. Min. Phys.* 5 (19) 210.

8. *I. Langmuir*: Science 54, (1921) 65.
9. *F. F. Martens* and *F. Grünbaum*: Ann. Phys. 12, (1903) 984.
10. *T. Millner*: J. Hungarian Chem. Soc. 4, (1949) 224.
11. *L. C. Pauling*: J. Am. Chem. Soc. 53, 1391 (1931). The nature of the Chemical Bond. 1949 New York.
12. *M. L. Schultz* and *E. F. Lilek*: J. Am. Chem. Soc. 64, (1943) 2748, 71, 1418 (1949).
13. *Sigwick*, and *Bailey*: Proc. Roy. Soc. 144, (1934) 521.
14. *J. E. Stanworth*: J. Soc. Glass Techn. 32, (1948) 224.
15. *P. F. Váradi*: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged, (1949) 175. Doctorate thesis Szeged, (1949) 2.

Institut of Physical and General Chemistry of the University of Szeged (Hungary)  
 Direktor: Prof. A. KISS

## The structure of the complexes formed by cobaltous chloride with absolute organic solvents, according to an analysis of light-absorption curves plotted in the visible spectrum

By GEORGE VARSÁNYI

### *Introduction.*

According to Hantzsch, also Donnan and Basett, as well as Dirking, the blue colour of cobalt complexes is related to a coördination number of four, viz., there is no blue cobalt complex with a coördination number of six. The two complexes can be described by the formulae  $\text{CoCl}_2\text{L}_2$  and  $\text{CoCl}_2\text{L}_4$  respectively, as chlorine is situated in the coördination belt of the complex.

On the basis of research performed earlier in the Institute of Inorganic Chemistry of the University of Szeged, the view expressed above had to be rejected. My own research appears to substantiate this rejection, as the existence of blue cobaltous chloride complexes with a coördination number of six can be regarded as proven, on the basis of spectrophotometric analysis of anhydrous cobaltous chloride in various organic solvents and the application of suitable methods of calculation.

In order to investigate the problem, I have observed the visible-light absorption of anhydrous cobaltous chloride in methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, and amylalcohol, as well as pyridine. A considerable part of my investigation consists of the measurements performed on cobaltous chloride dissolved in a mixture of pyridine and ethylalcohol, the alcohol of the highest dipolemoment, and those performed in the two latter solvents both pure and mixed in the presence of excess chlorine.

In obtaining my data I have used the König—Martens—Grünbaum photometer.

I have plotted the absorption spectrum of the solution of anhydrous cobaltous chloride in ethylalcohol at a con-

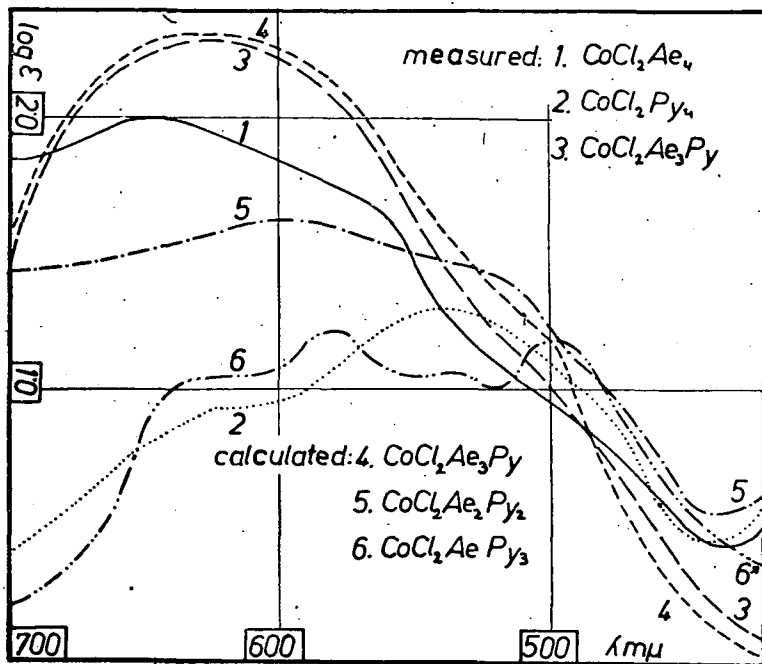
centration of 0,00966 moles, in pyridine at the same concentration (Fig. 1, curves 1. and 2.), also in a mixed solvent of ethylalcohol and pyridine, containing 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,5 2, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 50, and 80% of pyridine.

*Method of calculation.*

If a solution contains a mixture of two compounds, the extinction-curve of the mixture can be computed for each wave-length, provided, the relative concentration of the two compounds is known:

$$c_1 \epsilon_1 + c_2 \epsilon_2 = \epsilon \quad (1)$$

As we are dealing with molar extinction coefficients,  $c_1 + c_2 = 1$ .



The experimentally obtained extinctions of the curve plotted for a mixture of solvents containing 0,25% pyridine greatly differed from the calculated values, and particularly at 6240 A, as well as other wave-lengths the solution absorbed to an extent unparalleled by the spectra of either the pure alcoholic or the pure pyridinic solution at any wave-length. (Curve 3.) As I was convinced by a control experiment that in a 0,3% pyridine-alcohol mixture the extinction decreased near the maximum, two facts became plain. One is the presence of a well-defined intermediate ( $\text{CoCl}_2\text{Ae}_m\text{Py}_n$ ), the other is that the mixture with the most stable intermediate contains no more than 0,25% of pyridine, because the main structural characteristic of the intermediate was its large extinction, which decreased after 0,25%.

If there is only one intermediate present, it should be possible to compute the curves for cobaltous chloride dissolved in all other mixtures from the curves of the intermediate and the pure

pyridinic solution. I have calculated the extinctions of 14 curves in 8 loci of each and I have compared them with the experimental results. This showed that on increasing the concentration of pyridine the curves diverged systematically from the calculated data, so there must be a second, possibly also a third intermediate. This fact excludes the possibility of the coördination number being four, as no meaning can be attached to the existence of two intermediates in a coördination of four.

Let us suppose that there is only one intermediate at some given concentration ratio. If its curve were known, the curves to the left of it could be computed by the means of its left limiting curve, and those to the right of it by means of the right one. Applying equation (I) four times:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 x + (1-x)\epsilon_x &= \epsilon_2 & \text{Unknowns: } \epsilon'_x, \epsilon_x, x \text{ and } y. \\ \epsilon'_1 x + (1-x)\epsilon'_x &= \epsilon'_2 \\ \epsilon'_4 y + (1-y)\epsilon'_y &= \epsilon'_3 \\ \epsilon_4 y + (1-y)\epsilon_x &= \epsilon_3 \end{aligned} \quad (I)$$

$\epsilon_1$  and  $\epsilon'$  are the extinctions of the left limiting curve at wavelengths of  $\lambda$  and  $\lambda'$  respectively,  $x$  is the proportion in which the compound represented by the left limiting curve is present in the solution represented by the immediately adjacent curve,  $\epsilon_x$  and  $\epsilon'_x$  are the extinctions of the sought intermediate, also at wavelength of  $\lambda$  and  $\lambda'$  respectively,  $\epsilon_2$  and  $\epsilon'_2$  are the extinctions of the curve adjacent to the left limiting one,  $y$  is the proportion in which the compound represented by the right limiting curve is present in the solution represented by the immediately adjacent curve,  $\epsilon_3$  and  $\epsilon'_3$  are the extinctions of this adjacent curve at wavelengths of  $\lambda$  and  $\lambda'$  respectively.

As a result of this calculation I obtained a curve which didn't resemble any among the series of curves, and when I tried to verify the other curves by means of computation from the curve of the supposed intermediate, I found again great incongruences. Therefore it is plain that there must be more than two intermediates between the pure alcoholic and the pure pyridinic complex.

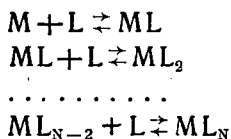
The extinctions now had to be examined in three different loci, but still the number of equation was too small compared with the number of unknowns. I had to select at random a curve between those of the two intermediates and use its extinctions as data at the three wavelengths. The set-up of the system of equations is completely analogous with that of system (I):

$$\begin{aligned} \epsilon_1 x + (1-x)\epsilon_x &= \epsilon_2 & \text{Unknowns: } \epsilon_x, \epsilon'_x, \epsilon''_x, \epsilon_y, \epsilon'_y, \epsilon''_y, x, y \text{ and } z. \\ \epsilon'_2 x + (1-x)\epsilon'_x &= \epsilon'_2 \\ \epsilon''_1 x + (1-x)\epsilon''_x &= \epsilon''_2 \\ \epsilon_3 y + (1-y)\epsilon_y &= \epsilon_4 \\ \epsilon'_3 y + (1-y)\epsilon'_y &= \epsilon'_4 \\ \epsilon''_3 y + (1-y)\epsilon''_y &= \epsilon''_3 \\ \epsilon_x z + (1-z)\epsilon_y &= \epsilon_3 \\ \epsilon'_x z + (1-z)\epsilon'_y &= \epsilon'_3 \\ \epsilon''_x z + (1-z)\epsilon''_y &= \epsilon''_3 \end{aligned} \quad (II)$$

By computation I obtained the two curves (curves 4. and 5.), which fitted the series exactly. One fitted between the curves of the solutions containing 1,5 and 2% of pyridine respectively, the other between those of the solutions containing 8 and 10%. Having made control calculations for the other curves by using as limiting curves in each case two of the curves of the three intermediates and the pure pyridine solution, I obtained remarkably good congruencies with the experimental data. On a scale of  $\log \epsilon$  the incongruency nowhere surpassed 0,02.

*Computation of the real extinction curves of the intermediates.*

I have obtained, on a purely theoretical basis, most valuable data pertaining to the three intermediates in a mixture of ethylalcohol and pyridine without excess chlorine. I found the starting point for these calculations in Bjerrum's „Metal ammine formation in aqueous solution“. The reaction-equations he starts from describe a process whereby a central nucleus puts on a radical, after which fresh radicals are added to a preformed central grouping:



The equilibrium constants for these equations can be stated as follows:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[ML]}{[M][L]} \\ K_2 &= \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \\ &\dots\dots\dots \\ K_N &= \frac{[ML_N]}{[ML_{N-1}][L]} \end{aligned}$$

By the means of the equilibrium constants the average number of radicals bound per molecule can be stated:

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]}$$

However:

$$\begin{aligned} [ML] &= K_1[M][L] \\ [ML_2] &= K_2[ML][L] = K_1K_2[M][L]^2 \\ &\dots\dots\dots \\ [ML_N] &= K_N[ML_{N-1}][L] = K_1K_2\dots K_N[M][L]^N \end{aligned}$$

Introducing these quantities and simplifying numerator and denominator by  $[M]$ , we obtain:

$$\bar{n} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + \dots + NK_1K_2\dots K_N[L]^N}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2\dots K_N[L]^N} \quad (2)$$

The mutual relations of the equilibrium constants can be characterized by consideration of statistical probability. Let  $N$  be the number of the radicals which can be put on, and  $n$  the quantity



of radicals bound in a single complex, then we find that the probability of the complex putting on another radical is proportional to  $N-n$ , and the probability of it releasing one is proportional to  $n$ . The equilibrium constants, then, are respectively proportional to the following quantities:

$$\frac{1}{N}, \frac{2}{N-1}, \dots, \frac{N-n}{n+1}, \frac{N-n+1}{n}, \dots, \frac{N-1}{2}, \frac{N}{1}$$

Hence the ratio of the two equilibrium constants can be written as:

$$\frac{K_n}{K_{n+1}} = \frac{N-n+1}{n} \frac{n+1}{N-n} \quad (3)$$

Actually, Bjerrum states this expression has to be multiplied in every case by a factor of  $k^2$ , the numerical value of which depends upon the mechanism of the reaction:

In my case this function proved to be acceptable because although it is a process not putting on, but of exchanging radicals, still, as the pyridine molecule has a greater dipole moment, the resistance of the alcohol molecules can be expressed by the factor  $k^2$ .

As the first intermediate was found below 0,25%, the second between 1,5 and 2%, and the third between 8 and 10%, the conditions are fulfilled if and only if  $k=1,68$ .

On the basis of the obtained data the equilibrium constants themselves could be calculated:

$$K_1 = 116,7, \quad K_2 = 15,5, \quad K_3 = 2.442, \quad K_4 = 0.3244$$

Now the actual absorption curve of the intermediates can be calculated, considering also the presence of all five complexes in the solution. The proportion in which each complex is represented in the solution with a stable intermediate can be calculated from the following system of equations:

$$\frac{[ML]}{[M][L]} = K_1, \quad \frac{[ML_2]}{[ML][L]} = K_2, \quad \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} = K_3, \quad \frac{[ML_4]}{[ML_3][L]} = K_4, \\ [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + [ML_4] = C_{Co} \quad (III)$$

In the case of the individual intermediates:

	CoCl <sub>2</sub> Ae <sub>3</sub> Py	CoCl <sub>2</sub> Ae <sub>2</sub> Py <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub> AePy <sub>3</sub>
CoCl <sub>2</sub> Ae <sub>4</sub>	0,2203	0,0109	0,0001
CoCl <sub>2</sub> Ae <sub>3</sub> Py	0,5719	0,2113	0,0109
CoCl <sub>2</sub> Ae <sub>2</sub> Py <sub>2</sub>	0,1971	0,5448	0,1984
CoCl <sub>2</sub> AePy <sub>3</sub>	0,0107	0,2212	0,5719
CoCl <sub>2</sub> Py <sub>4</sub>	0,0001	0,0119	0,2190
	1,0001	1,0001	1,0003

Relative to a certain wavelength the following system of equations can be set up:

$$0,2203 \varepsilon_1 + 0,5719 \varepsilon_x + 0,1971 \varepsilon_y + 0,0107 \varepsilon_z + 0,0001 \varepsilon_6 = \varepsilon_2 \\ 0,0109 \varepsilon_1 + 0,2112 \varepsilon_x + 0,5448 \varepsilon_y + 0,2212 \varepsilon_z + 0,0119 \varepsilon_6 = \varepsilon_3 \\ 0,0001 \varepsilon_1 + 0,0209 \varepsilon_x + 0,1984 \varepsilon_y + 0,5719 \varepsilon_z + 0,2190 \varepsilon_6 = \varepsilon_4$$

$\epsilon_1$  being the extinction of the pure alcohol solution,  $\epsilon_2$  the extinction of the first intermediate,  $\epsilon_3$  that of the second one,  $\epsilon_4$  that of the third one,  $\epsilon_5$  that of the pure pyridine solution.  $\epsilon_x^2, \epsilon_y, \epsilon_z$  are the three unknown quantities: the actual extinctions of the intermediates at the wavelength considered.

All in all, by means of equation system (II) I have only drawn the limits of those solvent concentration ratio at which the intermediates are stable, all other results have been discarded later. This calculus can be applied to any solvent concentration ratio but as in that case the concentration of free radicals is unknown, the average number of bound radicals has to be computed from equation (2), the knowledge of which enables us to calculate  $[L]$ :

$$[L] = C_{py} - C_{co}^{\bar{n}}$$

After this it is possible to compute from equation system (III) in what proportion the individual complexes are represented at the concerned concentration ratio. What's more, the extinctions can be computed from equation (1).

I performed this calculus for some loci on some curves, and obtained quite as satisfactory a congruency with experimental data as when I had calculated on the basis of the presence of only two intermediates. This is as it should be, as the curves obtained from equation system (II) were equilibrium curves, so that I had taken into account the presence of every complex indirectly, even though I hadn't done so directly.

*The case of one or two intermediates.*

The actual absorption curve of a single intermediate cannot be computed on a purely theoretical basis. This is the reason why:

Though the „equilibrium curve“ of the intermediate has been computed on the basis of equation system (I) and limits of the concentration ratio within which the intermediate complex is stable have been ascertained, still there are difficulties in calculating  $k$

and  $K$ . ( $K$  is just an abbreviation meaning  $\sqrt{\frac{2N}{N-2} K_1 k}$ ). From equation (3):

$$\frac{K_1}{K_2} = 4k_2; \frac{K_1}{2k} = 2K_2 k = K; K_1 = 2Kk; K_2 = \frac{K}{2k}$$

Substituting this into the formula expressing the average number of bound radicals relative to the solution in which the intermediate is stable:

$$\frac{2Kk[L + 2K^2[L]^2]}{1 + 2Kk[L + K^2[L]^2]} = 1$$

We now have one equation with three unknowns. The number of unknowns can be reduced by one if we narrow the concentration interval experimentally until the last experimental curve coincides with the curve computed on the basis of equation system (I). So we determine  $[L]$  experimentally:

$$[L] = C_{py} - C_{co}$$

We still have two unknowns,  $k$  and  $K$ , but  $K$  can be computed from (4):

$$2K^1[L]^2 = 1 + K^2[L]^2K = \frac{1}{[L]} \quad (5)$$

$k$  however can be nowise expressed by the means of a single equation containing  $[L]$  without obtaining an identity:

$$\frac{[ML]}{[M][L]} = K_1 = 2Kk; \quad \frac{[ML_2]}{[ML][L]} = K_2 = \frac{K}{2k}$$

$$\frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K^2 \text{ According to (5): } M[L_2] = [M]$$

Therefore, in the solution, in which the single intermediate is stable, the concentrations of the two limit compounds are equal.

Approaching to the problem from another angle, let us express  $[ML]$  as a function of radical concentration:

$$[ML] = 2Kk[M][L] \quad (6)$$

$[L] = Cx - cy$ , where only complex  $ML_2$  can exist, i.e. the pure pyridine solvent expressed in molar concentration,  $x$  is vol. % divided by 100, that is, a real fraction,  $c$  is the concentration of cobaltous chloride,  $y$  is the average number of bound radicals. Because:

$$[ML] + [M] + [ML_2] = [ML] + 2[M] = c$$

$$[ML] = 2Kk(Cx - cy) \frac{c - [ML]}{2}$$

$$[ML] = \frac{Kkc(Cx - cy)}{1 + Kk(Cx - cy)}$$

We know  $[ML]$  is as its maximum when the concentration equals that of the solution containing a stable intermediate, which we have determined experimentally. The problem, then, is a maximum-minimum type one:

$$[ML]' = \frac{Kkc(C - cy')}{1 + 2Kk(Cx - cy) + K^2k^2(Cx - cy)^2}$$

The fraction can equal 0 only if either the numerator equals 0, or the denominator equals  $\infty$ . The denominator does not equal  $\infty$ . Therefore the numerator must be 0:

$$y' = \frac{C}{c}$$

$y'$  can be computed from the formula expressing the average number of bound radicals, which also contains the value of  $k$ , which we seek:

$$y = \frac{2Kk(Cx - cy) + 2K^2(Cx - cy)^2}{1 + 2Kk(Cx - cy) + K^2(Cx - cy)^2}$$

$$y' = \frac{2KkCy + 2K^2Cy(Cx - cy) - 2KkC - 4K^2C(Cx - cy)}{1 + 2Kk(Cx - 2cy) + K^2[(Cx - cy)^2 - 2cy(Cx - cy)] + 2Kkc + 4K^2c(Cx - cy)} = \frac{C}{c}$$

Explicating the equation for  $k$  we obtain:

$$k = \frac{2K^2Ccy(Cx - cy) + K^2C[(Cx - cy)^2 - 2cy(Cx - cy)]}{2KC(Cx - 2cy) + 2KCcy}$$

Where function  $[ML]$  has its maximum, i. e. where the intermediate is stable, the average number of bound radicals,  $y = 1$ . The value of  $x$  has been determined experimentally, so the formula can be simplified thus:

$$k = \frac{+2K^2Cc(Cx - c) + K^2C[(Cx - c)^2 - 2c(Cx - c)]}{2KC(Cx - 2c) + 2KCC}$$

As  $k$  entered our formulae by splitting  $k^2$  into its denominators, i. e.  $(+k)(-k)$ , its absolute value can be substituted. On the right everything is known,  $k$  can be calculated.

Now it is possible to determine the equilibrium constants and by comparing (5) and (6), the participation ratio of the individual complexes at the solvent concentration ratio determined experimentally:

$$[ML] = 2k[M]$$

Hence:

$$[M]:[ML]:[ML_2] = 1:2k:1$$

We now have an equation with only one unknown for every wavelength, by the means of which the actual extinction curve of the intermediate can be computed:

$$\frac{1}{2+2k} \varepsilon_1 + \frac{2k}{2+2k} \varepsilon_2 + \frac{1}{2+2k} \varepsilon_3 = \varepsilon_2$$

where  $\varepsilon_1$  is the extinction of one limiting curve,  $\varepsilon_3$  is that of the other one and  $\varepsilon_2$  is that of the equilibrium curve.

In the case of two intermediate, the problem can be solved more easily by determining the values of  $[L_1]$  and  $[L_2]$  experimentally by boxing. We obtain two equations with two unknowns. After this the computation proceeds in a manner analogous to that used in the case of three intermediates.

### Summary.

I have investigated the absorption spectra of anhydrous cobaltous chloride in various organic solvents. I have proved the existence of the complexes  $\text{CoCl}_2\text{Ae}_4$ ,  $\text{CoCl}_2\text{Ae}_3\text{Py}$ ,  $\text{CoCl}_2\text{Ae}_2\text{Py}_2$ ,  $\text{CoCl}_2\text{AePy}_3$ ,  $\text{CoCl}_2\text{Py}_4$  and thereby the existence of a blue cobalt complex with a coordination number of six.

The calculus I have published is applicable in other cases too, but one must take care to enter into the computation a number of wavelengths which exceeds by one the expected number of intermediate, to find an experimental curve between each pair of intermediates, and the number of unknowns must be  $(n+1)^2$ , if  $n$  is the number of expected intermediates.

I have performed this work in the Institute of General and Physical Chemistry at the University of Szeged.

## References.

1. J. Bjerrum: Metal Ammine Formation an Aqueous Solution Copenhagen (1941).
2. H. Dirking: Z. anorg. allg. Chem. 223. (1937) 321.
3. J. Groh: Z. anorg. allg. Chem. 146. (1927) 305, 166. (1929) 237.
4. A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chem. 159. (1927) 2 91.
5. F. G. Donnan and H. Bassett: J. Chem. Soc. London 81. (1902) 939.
6. A. Kiss and M. Gerendás: Z. physik. Chem. A. 180. (1937) 117. A. Kiss and M. Richter: Z. physik. Chem. A. 187. (1940) 211.
7. W. R. Brode: J. Amer. Chem. Soc. 53. (1931) 2457.
8. A. Kiss: Acta Chem. mineral. physica Univ. Szeged. 7. (1939) 119.

Institute of Organic Chemistry (Director: Prof. G. Fodor)  
 Institute of Pharmaceutical Chemistry (Director: Prof. D. Kőszegi) of the University  
 of Szeged (Hungary)

---

## The Reaction of Aryl-thio-glycolic acid chlorides with sodium azide

By JÓZSEF KISS and ELEMÉR VINKLER

The reaction between acid chlorides and sodiumazide is known since a long time in the literature.<sup>1</sup> The formed azide decomposes readily with evolution of nitrogen and rearranges into the corresponding isocyanate. This reaction proceeds very easily particularly in the case of the aliphatic acid-azides. The isocyanate compounds react readily, e. g. with water and yield primary amino-compounds on evolving carbon dioxide.

According to the as yet not published results of E. Vinkler the phenyl-thio-glycolic acid azide (II. a.) recovered at the reaction between phenyl-thio-glycolic acid chloride (I. a.) and sodium azide is spontaneously converted into phenyl thiomethyl isocyanate (III. a.). This compound could be separated in the form of a solution which can readily be distilled. In consequence of its great reactivity it reacts with various agents, e. g. with water and is converted into N, N'-bis-(phenyl-thiomethyl)-carbamide (V. a.). If it is allowed to stand in an open vessel for several days the isocyanate yields the same carbamide derivative.

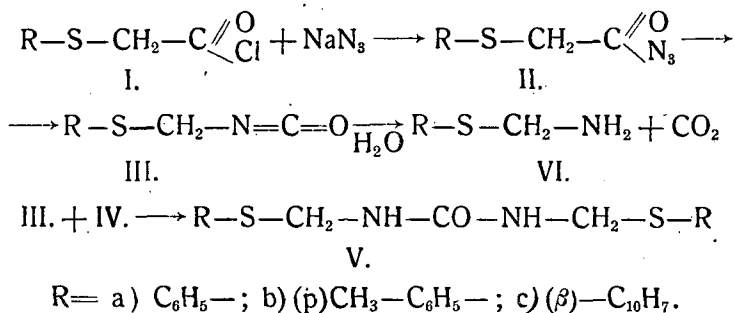
The purpose of this paper is to study to what an extent the various aryl radicals exert an influence on the reactivity of the isocyanate synthesized from aryl-thiomethyl-glycolic chlorides. In the following experiments the conversion of  $\beta$ -naphthyl- and p-tolyl-thio glycolic acid which had formed as intermediates was investigated. To enable the synthesis of these substances p-methyl-thiophenol<sup>2</sup> and thio- $\beta$ -naphthol were prepared from the suitable sulfochloride in phosphorus acid through reduction with potassium iodide in the presence of red phosphorus.

This method enabled the preparation of thio- $\beta$ -naphthol in a far better yield and under far simpler experimental conditions than

the procedure described in the literature.<sup>3</sup> The thiophenol derivatives were submitted in the usual manner to a basic reaction with monochloro-acetic acid<sup>4</sup> and the p-tolyl-respectively  $\beta$ -naphthyl-thio-glycolic acid was converted with thionyl chloride, or phosphorus trichloride into the suitable acid chloride. Both thio-glycolic acid derivatives were made to react in abs. toluene with sodium azide, previously activated by hydrazine hydrate, under the conditions described in the experimental part.

In analogous manner to that of the isolation of phenyl derivatives the isolation of isocyanates was also attempted. These experiments failed as the crystals separating out from the abs. toluene solution, on cooling, did not exhibit the expected properties of isocyanates. They did not react with water, alcohol etc. According to their behaviour and to their analytical data the compounds obtained in this way proved to be carbamide derivatives. The intermediate p-tolyl-, resp.  $\beta$ -naphthyl-thiomethyl isocyanate (III. b., III. c. resp.) is converted probably by the moisture of the air into p-tolyl-, resp.  $\beta$ -naphthyl-thiomethylamine (IV. a. and b.) which in turn reacts immediately with the simultaneously present isocyanate yielding N, N'-bis(p-tolyl-, resp.  $\beta$ -naphthyl-thiomethyl carbamide (V. b. and c.).

A similar phenomenon was reported by Goldstein and Viaud<sup>5</sup> in the case of 5,8-dichloro-2-naphthazide. The formed isocyanate reacts readily with the moisture of the air yielding bis-5,8-dichloro-2-naphthyl carbamide. The authors mentioned above did not either succeed in separating the corresponding isocyanate, their experimental results were analogous to ours.



On comparing the experimental results mentioned above the question arises as to the cause of the enhanced reactivity of the p-tolyl- and  $\beta$ -naphthyl-thiomethyl isocyanate as compared with that of the analogous phenyl-thiomethyl isocyanates. The greater reactivity of the former can probably be attributed to the less symmetrical distribution of the electrons on the radical of the p-tolyl-, resp.  $\beta$ -naphthyl than in the case of benzene and to the fact of this asymmetric being transferable to the radical attached to the thiomethyl-isocyanate group, thus promoting its polarisation and thereby increasing its reactivity.

In the course of further investigations the work described above will be continued and extended towards the accurate determination of the differences between the reaction rates of the un-

substituted and the substituted phenyl-thiomethyl isocyanates on yielding carbamides. Furthermore, the studies will also be pursued in the direction of how far the position of the substituents influencing in various manners the reactivity, and thus the distribution of the electrons on the aromatic ring, modifies the above described reaction, resp. reaction rate of the thiomethyl isocyanate group.

#### *Experimental.*

##### *Thio $\beta$ -naphthol.*

10g naphthaline  $\beta$ -sulfochloride purified in ether is ground with 8.5 g potassium iodide and 3.2 g red phosphorus and then mixed with 42 ml of syrupy phosphorus acid in a glass bulb and kept boiling through an asbestos wire gauze with reflux. Shortly after the boiling sets in a vigorous reaction is started the wall of the reflux condenser is coated with iodine which is rinsed off with 10 ml of alcohol. After boiling it for 10 hours it is cooled and subsequently extracted with 100 ml of ether, the ethereal extract is shaken with 100 ml N sodium hydroxyde and then the mercaptan liberated with hydro-chloric acid. Finally the thio  $\beta$ -naphthol is again extracted. The ether is distilled off in vacuo yielding pale yellow crystals. M. p. 81°, yield 6.6 g (94.3%).

##### *$\beta$ -naphthyl-thioglycolic chloride.*

7.8 g of recrystallized naphthyl-thio-glycolic acid is heated with 1.8 g phosphorus trichloride for an hour at 60—70°, and then after standing for an hour extracted with 25 ml ether. The solvent is removed from the ethereal solution in vacuo. A colourless transparent syrup is obtained which desomposes on being distilled in vacuo. For the following reactions purified by extraction in ether is used.

##### *The reaction of $\beta$ -naphthyl-thioglycolic chloride with sodium azide.*

12 g  $\beta$ -naphthyl-thioglycolic chloride is dissolved in 40 ml abs toluene and 4.1 g of sodium azide added which had been activated with hydrazinehydrate.<sup>6</sup> The reaction mixture instantaneously warms up to 80° and gas is evolved. It is heated on the water-bath for an hour and then filtered hot. The precipitate is rewashed with 30 ml hot toluene. On standing for a few hours the separation of the crystals which starts immediately the solution cools down is completed. The filtered crystals are recrystallized from toluene, or aqueous alcohol. Fine white needles, M. p. 142—144°.

Analysis: Calcd. for  $C_{23}H_{20}ON_2S_2$ : C, 74.14; H, 5.41;  
Fond C, 73.88; H, 5.26.

##### *p-Tolyl-thioglycolic chloride.*

7.3 g of p-tolyl-thioglycolic acid purified by recrystallization is added to 2 g phosphorus trichloride and kept for about an hour at 60—70° till the evolution of hydrochloric acid ceases. It is allowed to stand for an hour and then extracted with 25 ml of ether. After distilling off the ether in vacuo a colourless oil is obtained which is used without further purification.

##### *The reaction of p-tolyl-thioglycolic chloride with sodium azide.*

7.1 g acid chloride is dissolved in 25 ml abs. toluene, 3.3 g sodium azide is added which was previously activated by hydrazine hydrate. A significant rise

in temperature can be observed. It is heated on the water-bath at 80° for an hour. The toluic solution is filtered hot, the precipitate remaining on the filter is washed with 20 ml of hot toluene. On cooling of the toluic solution white, needle-shaped crystals separate out. After filtering off the crystals (3.3 g), the toluene solution is evaporated down to 20 ml in vacuo. The crystals which separated after cooling are again filtered off (1.6 g). *M.* p. 124—126°. Both crystal hulks are recrystallized together from toluene. *M.* p. 134°.

Analysis: Calcd. for  $C_{17}H_{20}ON_2S_2$ : C, 61.39; H, 6.03

Found C, 61.61; H, 6.21.

#### *Summary.*

The reaction between  $\beta$ -naphthyl- and p-tolyl-thioglycolic chloride and sodium azide was investigated. The isocyanate, which formed during the reaction could not, in contrast to the analogous phenyl derivative, be separated, but was converted by the moisture of the air into aryl-thiomethylamine; yielding with the simultaneously present isocyanate the corresponding carbamide derivative.

#### *In memoria.*

We conform to a pious duty in recalling the memory of our most efficient collaborator *Ferenc May*, who took part in the experimental work until his death caused by tragic consequences of the II. world war.

#### *References.*

1. *Naegeli et al.*: *Helv. Chim. Acta*, 12, (1929) 227.
2. *Karrer and Schmidt*: *Helv. Chim. Acta*, 22, (1939) 609.
3. *Friedländer és Woroshzow*: *Liebigs Ann. Chem.* 388, 14.
4. *Billeter*: *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 8, 463.
5. *H. Goldstein and P. Viaud*: *Helv. Chim. Acta*, 27, (1944) 883.
6. *Nelles*: *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 65, (1932) 1345.





INDEX — TARTALOM.

	Pag.
Lebenslauf von Prof. Dr. A. Kiss — — — — —	1
Wissenschaftliche Tätigkeit von Prof. Dr. A. Kiss — — — — —	1
Le professeur <i>Árpád Kiss</i> vu par un de ses élèves — — — — —	11
R. <i>Daudel</i> : Le rôle de l'orde électronique Broglieenne das la chimie moderne	12
P. <i>Fröhlich</i> and P. <i>Ször</i> : On the self-absorption of fluorescent dyestuff solutions — — — — —	16
Z. G. <i>Szabó</i> : Some remarks on the decomposition of ozone catalysed by chlorine	20
A. <i>Romwalter</i> : Über die Verbindung: $Pb_3Ca_2J_2O_4 \cdot 7H_2O$ . — — — — —	24
G. <i>Fodor</i> and J. <i>Kiss</i> : The synthesis of di-erythro-3, 4-dihydroxy-phenylserin (nor-adrenaline carboxylic acid). — — — — —	26
Gy. <i>Bácskai</i> and K. <i>Kovács</i> : Examination of layer inhibiting the corrosion of aluminium on the base of the differential-effect — — — — —	30
Ö. <i>Kovács</i> and E. <i>Tombácz</i> : Preparation of some new quinoxaline derivatives.	35
St. <i>Koczka</i> : Über die Umsetzung des Raphanins mittels Baritlauge. — — — — —	38
C. <i>Sándorfy</i> : Étude sur le rôle des substituants et des hétéroatomes dans le noyau benzénique. — — — — —	42
G. L. <i>Szepsy</i> : The effect of ionisation on the absorption spectra of hydroxybenzene derivatives. — — — — —	49
G. <i>Wilheim</i> : The preparation of p-acetamino benzaldehyde thiosemicarbazone.	54
E. <i>Tombácz</i> : Zur Lichtabsorption der Aza-Verbindungen. — — — — —	56
J. <i>Selyem</i> : Zur Lichtabsorption der Cobaltrhodauid-Lösungen. — — — — —	59
P. E. <i>Váradi</i> : The $CoCl_2 \cdot H_2O \cdot HCl$ system. — — — — —	62
G. <i>Varsányi</i> : The structure of the complex formed by cobaltous chloride with absolute organic solvents, according to an analysis of light-absorption curves plotted in the visible spectrum. — — — — —	67
J. <i>Kiss</i> and E. <i>Vinkler</i> : The reaction of aryl-thio-glycolic acid chlorides with sodium azide. — — — — —	75

