

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

PARS PHYSICA ET CHEMICA SCIENTIARUM NATURALIUM

CURAT: A. KISS

Borda

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

(ACTA PHYS. ET CHEM. SZEGED)

NOVA SERIES

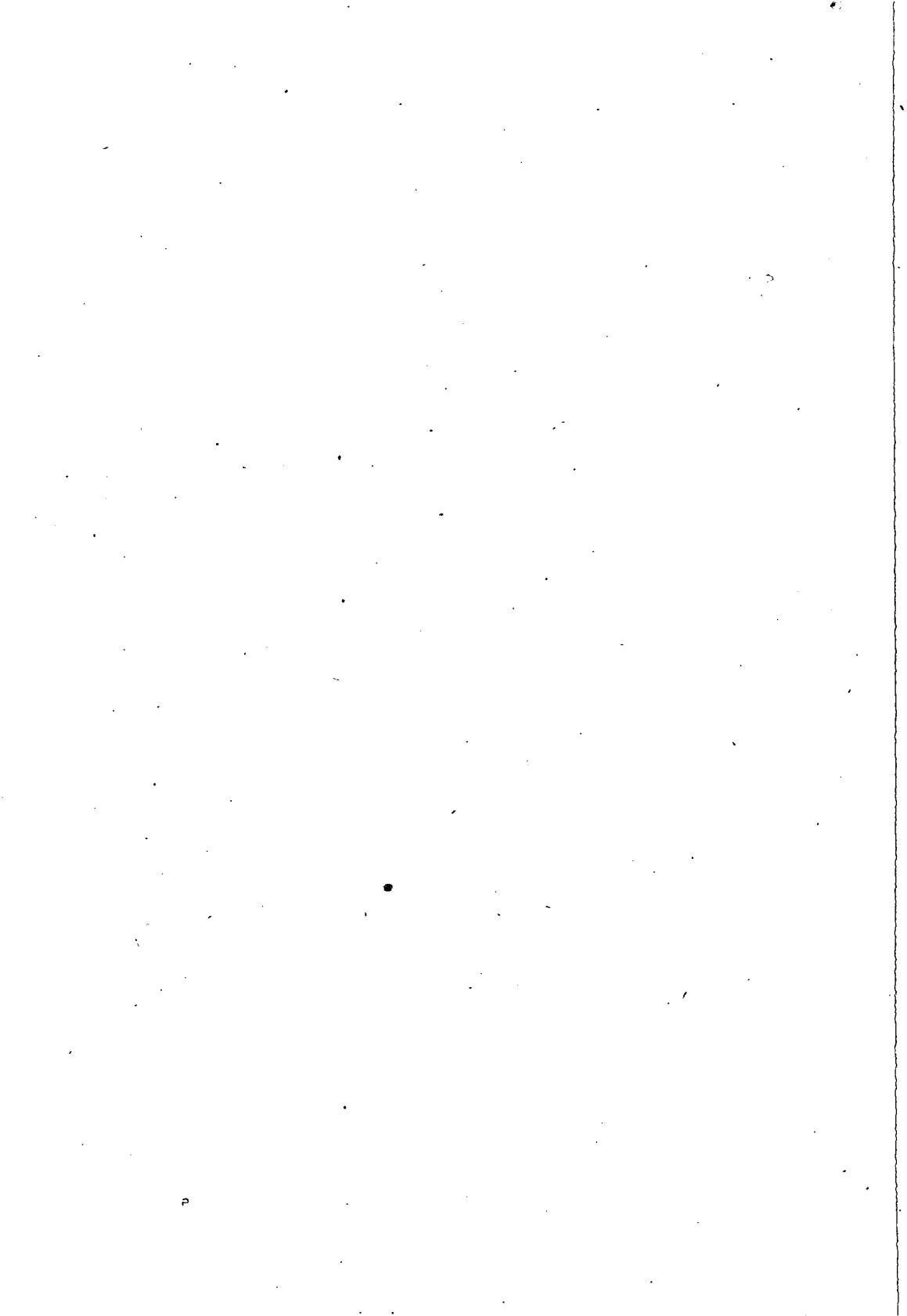
TOMUS I.

FASC. 1-4.



SZEGED (HUNGARIA)

1. XII. 1955.



50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS
PARS PHYSICA ET CHEMICA SCIENTIARUM NATURALIUM
CURAT: A. KISS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

(ACTA PHYS. ET CHEM. SZEGED)

NOVA SERIES

TOMUS I.

FASC. 1-4.



SZEGED (HUNGARIA)

1. XII. 1955.

A kiadásért felelős: Kiss Árpád
1955

A kézirat nyomdába érkezett: 1955. augusztus. Megjelenés: 1955. december Példányszám: 200

Terjedelem: 3 (A/5) iv.

Készült linó-szedéssel, ives magasnyomással, az MNOSZ 5601-54 és az MNOSZ 5602-50 Á szabványok szerint

Szegedi Nyomda V. 55-3944

F. v.: Vincze György

SEPARATION OF (\pm) NOR-EPHEDRINE FROM (\pm) NOR- ψ -EPHEDRINE

G. FODOR and J. KISS.

Institute of Organic Chemistry.

The stereospecificity^{1, 2, 3, 4} of N → O acyl migrations in the realm of diastereomeric 2-amino alcohols¹⁻⁴ has been revealed during the last five years. *Cis* modifications appeared to undergo a faster shift (e.g. in compounds of acyclic and alicyclic types) than the corresponding *trans*-epimers. Furthermore the conversion of *cis* N-acylamino alcohols into the appropriate amino ester salts proved in every case to take place with retention of configuration, whereas *trans*-2-acyl amino cyclopentanol⁵ furnished on the action of hydrogen chloride the salts of *cis*-2-amino-cyclopentanol-O-esters obviously due to an inversion of configuration at the hydroxyl bearing carbon atom.

These observations could be evaluated in order to establish the configurations of a series of diastereomeric pairs (inosamines⁶, amino-borneols⁷, glucosamines⁸, 2-amino-3-tetralinols⁹) first in the 2-amino-alcohol-series but later also in the 3-amino alcohols: tropines¹⁰, ecgonines¹¹, granatanols¹², and so on. Epimeric arylaliphatic 2-amino-1-aryl-1-propanols, e.g. N-acyl-*nor*-ephedrine as compared with N-acyl-*nor*- ψ -ephedrine behave in a similar stereospecific manner^{15a}, i.e. the latter underwent acyl migration at a higher rate and with retention, whereas the former showed a notably lower reaction rate involving inversion at C₁.

On this basis *cis*-conformation regarding OH and NHCH₃ groups has been ascribed to ψ -ephedrine the reverse, *trans* one being attributed to ephedrine².

Another, preparative aspect of the investigations mentioned above emerged at an early stage, i. e. the separation of epimeric N-acyl-amino alcohols², the *cis* form being converted by HCl in ethanol into the amino-ester salt, whilst the *amide* remains unchanged. Obviously an ammonium salt could, in turn, easily be separated by its greater solubility in water from the epimeric *amide*. First (\pm) N-benzoyl-*nor*-ephedrine and the ψ -epimer were submitted to this treatment, proving the correctness of our presumptions. We succeeded in separating ψ -ephedrine, i.e. (\pm) O-benzoyl- ψ -ephedrine hydrochloride by the same method as well. However, the generalization of these principles could not be realized since some free amino alcohol bases suffer presumably undesired changes during the last step, i.e. on both acid¹³ and alkaline¹⁴ deacylations.

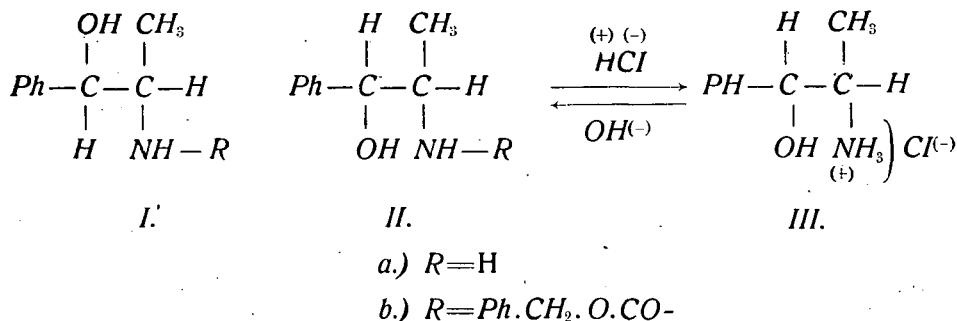
Consequently, the extension of the method to epimeric N-carbobenzoxy amino alcohols was propounded^{15a} this acyl group rendering acyl migration

possible as the basis for separation and on the other hand the protecting group being able to be removed ultimately from the already separated epimers by hydrogenolysis under very mild conditions which are unable to violate any sensitive moiety of the molecule.

A preliminary paper^{15b} recorded a few years ago the successful adoption of this method in converting a mixture of the two racemates of N-benzyloxycarbonyl-2-amino-1-phenyl-1-propanols (Ib) and (IIb) on the action of HCl in dry ethanol into (\pm) O-benzyloxycarbonyl-nor- ψ -ephedrine hydrochloride (IIIb) beside unchanged (\pm) N-benzyloxycarbonyl-nor-ephedrine (Ib). The quite different solubility of the salt (IIIb) from that of the amide (IIb) in ethanol allowed separation easy. Both (IIb) and (IIIb) as well as (Ib) were, in turn, cleaved by hydrogenolysis over Pd-charcoal into pure (\pm) nor-ephedrine (Ia) and (\pm) nor- ψ -ephedrine (IIa) respectively.

The detailed description of this method has been postponed as long as we should be able to extend our method precedingly to further models, e.g. to epimeric (\pm) 1,2-diphenyl-2-amino ethanols. Unfortunately, however, owing to solubility difficulties no acyl migration could be carried out in this case, at variance with the appropriate N-acetyl derivatives².

Nevertheless the short communication^{15b} quoted above received recently notable attention being extensively treated in the monograph series¹⁶ »Organic Reactions«. It deemed therefore timely to describe the experimental details of the present long-standing work.



Experimental

(\pm) N-Benzylloxycarbonyl-nor-ephedrine (Ib).

(\pm) nor-Ephedrine (3 g, 0.02 mol) was dissolved in *N* HCl (20 ml) and to the ice-cold solution under vigorous mechanical stirring benzyl chloroformate (4 g, 0.025 mol) in benzene (4 ml) was added. After alkalization of the reaction mixture with 2*N* NaOH added in several portions (total amount: 25 ml), the amide separated first as an oil but solidifying soon. After stirring for 1 hour it was filtered off to give a snow-white crystal powder (5.1 g). The product was washed with *N* HCl (50 ml) then with water (30 ml) finally dried in a desiccator over calcium chloride to give a substance (4.8 g, 90.2%) m. p. 98–101.5°. After recrystallisation from a mixture of ethanol (30 ml) and water (10 ml) hexagonal prisms (4.4 g) were obtained, m. p. 104–104.5°. (Found: C 71.45; H 6.95. C₁₇H₁₉O₃N requires: C 71.56; H 6.67%).

Mixture of (\pm) N-benzyloxycarbonyl derivatives of nor-ephedrine (Ib) and of (\pm) nor- ψ -ephedrine (IIb).

(\pm) nor-Ephedrine (10 g) in 14% aqueous hydrochloric acid (500 ml) was refluxed for 12 hrs. in order to afford epimerization. The solution was then treated with charcoal, after the removal of water ethanol (150 ml) was added and then repeatedly evaporated to dryness. The residue was dissolved in water (100 ml) decolorized with charcoal, cooled (ice) and acylated under Schötten-Baumann conditions with benzyl chloroformate (10 ml) in benzene (5 ml) with mechanical stirring. A mixture of both white crystalline amides (14.5 g) was obtained, m. p. 62—84°. (Found: C 71.18; H 6.38%).

Separation of the mixture of the N-benzyloxycarbonyl derivative of (\pm)-nor-ephedrine (Ib) from that of (\pm) nor- ψ -ephedrine (IIb) by $N \rightarrow O$ acyl migration.

5.5 N HCl in anhydrous ethanol (10 ml) was added to the mixture obtained above (2.66 g) in dry ethanol (5 ml). After allowing to stand for 15 hrs. at room temperature colourless prisms separated (0.69 g); m. p. 98—100°. Mixed m. p. with N-benzyloxycarbonyl-(\pm) nor-ephedrine (Ib) was 99—102°. After setting aside the mother liquor for 36 hrs. white crystals in needles began to separate (0.28 g), m. p. 228° (decomp.). M. p. raised to 229° on recrystallisation from dry ethanol (15 ml). The substance was soluble in water. (Found: C 63.42; H 6.21. $C_{17}H_{20}O_3NCl$ requires: C 63.48; H 6.23%). This crop consisted of (\pm) O-benzyl-oxy carbonyl-nor- ψ -ephedrine hydrochloride (IIIb).

$O \rightarrow N$ Acyl migration of (IIIb) into (\pm) N-benzyloxycarbonyl-nor- ψ -ephedrine (IIb). (\pm) O-benzyl-oxy carbonyl-nor- ψ -ephedrine hydrochloride (IIIb) (0.1 g) dissolved in hot water (10 ml) was made alkaline with 20% NaOH and cooled with ice. The separated amide became crystalline quickly. Recrystallization from a mixture of ethanol (5 ml) and water (15 ml) afforded colourless needles, m. p. 83°. (Found: C 71.59; H 7.02. $C_{17}H_{19}O_3N$ requires: C 71.45; H 6.67%).

$N \rightarrow O$ acyl migration of a mixture of adjusted samples of (\pm) N-benzyl-oxy carbonyl-nor-ephedrine (Ib) and of (\pm) N-benzyloxycarbonyl-nor- ψ -ephedrine (IIb).

(\pm) N-benzyloxycarbonyl-nor-ephedrine (Ib). (15.2 mg) and (\pm) N-benzyl-oxy carbonyl-nor- ψ -ephedrine (IIb) (152 mg) were dissolved in dry ethanol (0.75 ml) and N HCl in dry ethanol (2.5 ml) was added at room temperature. After 15 hrs. needles separated. After setting aside for 36 hrs. the reaction mixture was evaporated to dryness, the residual crystalline substance was extracted with hot water, leaving a product (149 mg) insoluble in water, m. p. 99—101°. Mixed with (\pm) N-benzyloxycarbonyl-nor-ephedrine (Ib) m. p. 100—102°.

Alkalization of the aqueous solution with 17% ammonium hydroxide, filtration of the separated crystals and its subsequent recrystallization gave a substance (106 mg), m. p. 81—82° undepressed by (\pm) N-benzyloxycarbonyl-nor- ψ -ephedrine (IIb).

Hydrogenolysis of the benzyloxycarbonyl derivatives.

(1) (\pm) N-Benzyl-Oxy carbonyl-nor-ephedrine (Ib). 10 N HCl (0.35 ml) was added to (\pm) N-benzyloxycarbonyl-nor-ephedrine (Ib) (0.53 g) dissolved in a

mixture of ethanol (15 ml) and water (10 ml). This solution was treated with palladised charcoal (0.3 g, 7% Pd O) in ethanol (5 ml) and hydrogenated under shaking. The reaction was completed as CO₂ evolution ceased (checked by barium hydroxide). Complete hydrogenolysis lasted 3 hrs. The filtrate of the catalyst was evaporated to give a white crystalline product (0.38 g). After recrystallisation from dry ethanol (2.5 ml) it showed m. p. 193.5—195° undepressed by (\pm) nor-ephedrine (Ia) hydrochloride. It is to be noticed hydrogenolysis having not occurred in neutral medium.

(2) (\pm) N-Benzylloxycarbonyl-nor- ψ -ephedrine (IIb).

(\pm) N-Benzylloxycarbonyl-nor- ψ -ephedrine (IIb) (265 mg) was dissolved in the mixture of methanol (10 ml) and water (8 ml) and hydrogenated over palladised charcoal (0.15 g) in the presence of 10 N hydrochloric acid (0.18 ml). The reaction lasted 10 minutes. After evaporating *in vacuo* white crystals were obtained, which on recrystallisation from dry ethanol showed m. p. 164—166°. On admixture with an authentic specimen of (\pm) nor- ψ -ephedrine hydrochloride (IIa) it melted at 165—166°.

(3) (\pm) O-Benzylloxycarbonyl-nor- ψ -ephedrine hydrochloride (IIIb). The hydrochloride (0.28 g) (IIIb) was dissolved in the mixture of methanol (6 ml) and water (6 ml) and hydrogenated over palladised charcoal (0.15 g) under shaking. The reaction was completed after 30 minutes. The filtrate of the catalyst was evaporated *in vacuo* affording a crystalline product (148.2 mg) m. p. 152—155°. After recrystallisation from alcohol m. p. raised to 156—157°, undepressed by an authentic specimen of (\pm) nor- ψ -ephedrine hydrochloride (IIa).

Summary

The mixture of (\pm) nor-ephedrine and (\pm) ψ -nor-ephedrine was converted into the benzylloxycarbonyl (*i. e.* carbobenzoxy) derivatives (Ib) and (IIb) and these, in turn, submitted to the action of HCl in dry ethanol. (IIb) furnished by acyl migration the O-acyl amine salt (IIIb), which could easily be separated by extracting from the water-insoluble amide (Ib). Hydrogenolysis of one epimeric form gave rise to pure nor-ephedrine (Ia), of the other to ψ -ephedrine (IIa).

This method may be preferred to the more cumbersome fractional crystallisation method of Hoover and Hass¹⁷.

Acknowledgement. The authors wish to express their gratitude to Miss M. Kovács-Oskolás and Dr. J. Kovács for the microanalyses.

References

1. Welsh, L. H.: Mechanism and stereochemical course of acyl migrations in derivatives of ephedrine and ψ -ephedrine. *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3500 (1949).
2. Fodor, Gábor, Bruckner, Victor, Kiss, József and Ohegyi, Géza: Use of acyl migration in separating diastereoisomeric amino alcohols. *J. Org. Chem.* **14**, 337 (1949).
3. Fodor, G. and Koczka, K.: The stereochemical course of the conversion of 2-ureido alcohols into oxazolidones. *J. Chem. Soc. (London)* 850, (1952).

4. Fodor, G. and Kiss, J.: Configuration of alicyclic amino-alcohols. Nature **164**, 917 (1949); Configuration of diastereoisomeric 2-amino-cyclohexanols and a suggested mechanism for acyl migration N→O. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **1**, 130 (1951); Acyl migration O→N in the diastereomeric 2-amino-cyclohexyl benzoates. J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3495 (1950).
5. Fodor, G. and Kiss, J.: Stereospecific behaviour of the diastereomeric 2-acyl-amido-cyclo-pentanols in acyl migration N→O. Research **4**, 339 (1951); The stereochemistry of 2-amino-cyclo-pentanols. J. Chem. Soc. (London) 1589 (1952).
6. McCasland, G. E.: N→O Acyl migration in epimeric acetyl-inosamines. J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2295 (1951).
7. Van Tamelen, E. E., Tousignant, W. F. and Peckham, P. E.: The structure of camphenamine. ibid. **75**, 1297 (1953).
8. Fodor, G. and Ötvös, L.: The conformation of D-glucosamine. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **5**, 205 (1954).
9. Kiss, J. and Kóbor, J.: Zur Kenntnis der Stereochemie des Tetralinringes. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **5**, 365 (1955).
10. Fodor, G. and Nádor, K.: Stereochemistry of tropine and pseudotropine. Nature **169**, 462 (1952).
11. Fodor, G.: Stereochemistry of the tropane alkaloids. Nature **170**, 278 (1952); Fodor G., Kovács Ö. and Weisz I.: The stereochemistry of cocaine. Nature **174**, 131 (1954).
12. Alder, K. and Dortmann, H. A.: Über den sterischen Verlauf der Reduktion von Pseudo-pelletierin. Die Konfiguration der N-Methyl-granatoline und ihren Nor-Verbindungen. Chem. Ber. **86**, 1548 (1953).
13. Fodor, G.: Synthetische Norephedrin und Isochinolin-abkömmlinge. Ber. dtsch. Chem. Ges. **76**, 1216 (1943).
14. Bruckner, V.: Über die Alkaliempfindlichkeit von α -(Alkoxyphenyl)- β -amino- und hydroxylamino-propanolen. J. prakt. Chem. (2), **142**, 301 (1935).
15. (a) Fodor, G.: Use of acyl migration in separating diastereoisomeric 2-amino-alcohols. Presented at the Meeting of the Chemical Department of the Trade Union of Hungarian Engineers and Technicians, Budapest, June 17, 1948.
(b) Fodor, G., Kiss, J.: Separation of Diastereoisomeric Amino Alcohols. Nature **163**, 287 (1949).
16. Hartung, W. H. in »Organic Reactions«, Vol. VII., p. 274. J. Wiley and Sons Ed., New-York, 1954.
17. Hoover, F. W. and Hass, H. B.: Synthesis of 2-amino-1-phenyl-1-propanol and its methylated derivatives. J. Org. Chem. **12**, 506 (1947).





PHOTONEGATIVE WIRKUNG VON PbSe-SCHICHTEN MIT AG-ZUSATZ

L. GOMBAY und F. STEINER*

(Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged.)

Bei der Untersuchung des zeitlichen Photostromverlaufes an PbSe-Schichten mit Ag-Zusatz kann auch der sog. photonegative Effekt beobachtet werden. Man kann aus dem analytischen Ausdrucke der Zeit-Photostrom-Kurven auf die Natur der photonegativen Wirkung folgern. Der analytische Ausdruck des photonegativen Stromablaufes beschreibt auch die Tilgungerscheinung; demzufolge kann man schliessen, dass beide Effekte wesensgleich sind. Der Mechanismus der Photonegativität kann mit Hilfe des Bändermodells der Halbleiter gedeutet werden.

In der Literatur der Photokonduktivität zeigt sich zur Zeit wieder Interesse für die Erscheinungen photonegativer Natur [1]. Der photonegative Effekt ist schon seit Jahrzehnten bekannt [2] und besteht definitionsgemäss darin, dass der stationäre Wert des Photostromes — nicht wie im allgemeinen — sich beim Einschalten des Lichtes nicht mit einem monotonen Zuwachse und beim Ausschalten des Lichtes nicht mit einer monotonen Abnahme einstellt. Der Name des Effektes weist auf eine andere laut Übereinkunft bestehende Definition, nach welcher es sich um einen photonegativen Effekt nur in dem Falle handelt, wenn der Photostrom u. U. auch negative Werte annehmen kann (d. h. wenn der Strom während der Belichtung kleiner als der Dunkelstrom ist). Ein Ziel unserer Messungen, die sich auf das Verhalten photonegativer PbSe-Schichten beziehen, war auf Grund derselben von der Photonegativität eine nähere Vorstellung zu geben.

Das PbSe wurde mit Verwendung von »pro anal.« Bestandteilen im wesentlichen nach LAWSON's Verfahren [3] hergestellt und mit 0,1% Ag verunreinigt. Das verunreinigte PbSe wurde in einer Dicke von ungefähr 4μ auf (mit Pt-Elektroden versehene) Hartglasplättchen aufgedampft. Die Temperaturänderung der so erhaltenen und in ein Kästchen von grosser Wärmeisolation gelegten PbSe-Schichten (deren Temperatur mit einem angedrückten Mikrothermoelement gemessen wurde) blieb unter $0,01^\circ$ C. Zur Beleuchtung dienten — der Wellenlänge entsprechend — eine Wolframbandlampe mit Quarzfenster, eine Wolframspirallampe oder eine Quecksilberhochstdrucklampe, aus den Spektren dieser Lichtquellen wurde das Licht gewünschter Wellenlänge mit einem (mit Quarz- u. Steinsalzprismen versehenen) Spiegelmonochromator »Zeiss« ausgesondert.

* Zur Zeit an der Technischen Hochschule, Sopron.

Der anfangs schnell ansteigende Widerstand der Schichten — der einige kQ ausmachte — nahm in einigen Wochen einen verhältnismässig stabilen, um eine Grössenordnung höheren Wert an. Eine Veränderung statistischen Charakters, die im Durchschnitt täglich unter 0,01% blieb, war auch in diesem Zustande zu beobachten. Mit dieser kleinen Änderung erreichte der Widerstand der Schichten nach ungefähr einem Jahre seinen Maximalwert; später sinkt der Widerstand sehr langsam (der tägliche Durchschnitt der statistischen Schwankung bleibt auch hier unter 0,01%). Das »Spektrum des Rauschens« der ohnehin kleinen Amplitude fällt aber günstigerweise in ein Gebiet von so kleinen Frequenzen, dass die Korrektion bei den gebrauchten Messzeitintervallen ganz befriedigend aus den, der Beleuchtung unmittelbar vorangehend gemessenen Stromwerten genommen werden darf. (Zum Vergleich wurden auch Schichten unter Vakuum gelagert; diese zeigen Änderungen ähnlicher Geschwindigkeit, es kommt daher bei der Interpretation dieser Änderungen nicht ein äusserer chemischer Prozess, sondern vielmehr eine Umkristallisation der Schichten in Betracht.) Bei Schichten erhöhten Widerstandes blieb der Photoeffekt bei den verwendeten Lichtintensitäten unter 1% (in Gegensatz zu dem cca 10%-igen Photoeffekt der frisch aufgedampften Schichten), so dass der Photostrom mit Brückennmethode gemessen werden musste.

Der relative Photostrom, der während des langsamen Widerstandsanstieges gemessen wurde, ist für verschiedene Wellenlängen als Funktion der Zeit in Fig. 1—3 wiedergegeben.* Mit Ausnahme der in Fig. 1 ($\lambda > 0,64 \mu$) sichtbaren Kurven ergaben sich die charakteristischen Kurven des photonegativen Effektes, im Falle $\lambda < 0,58 \mu$ (Fig. 3) erhalten wir sogar Kurven von rein negativen Photostromwerten, d. h. es ist der bei Belichtung gemessene Strom kleiner als der Dunkelstrom. Unsere Schichten rechtfertigen daher auffallend die frühere Beobachtung, nach welcher der photonegative Effekt bei kürzeren Wellenlängen viel stärker in Erscheinung tritt.

Es gelang uns den Ablauf der photonegativen Kurven in jedem Falle (auch die uns zugänglichen Messungen anderer Autoren inbegriffen) durch die folgende einfache empirische Formel wiederzugeben:

$$i_{\text{photo}}(t) = i_+^0 (1 - e^{-\frac{t}{\tau_+}}) - i_-^0 (1 - e^{-\frac{t}{\tau_-}}), \quad (1)$$

wo die Werte i_+^0 , i_-^0 , τ_+ und τ_- Konstanten sind bei der unter gegebenen Umständen befindlichen Schicht; t ist die seit dem Einschalten des Lichtes vergangene Zeit. Die aus (1) mittels den entsprechenden Konstanten erhaltenen Werte stimmen mit unseren Messergebnissen vollkommen überein: die Abweichung blieb unter dem Messfehler, der kleiner als 0,5% war.

Aus Formel (1) kann man ablesen, dass der Prozess als Superposition zweier unabhängigen Wirkungen aufzufassen ist. Aus der Formel geht hervor, dass die anfängliche Stromzunahme dann und nur dann auftritt, wenn die Bedingung

$$\frac{i_+^0}{\tau_+} > \frac{i_-^0}{\tau_-} \quad (2)$$

Es ergeben sich sowohl an den frisch aufgedampften Schichten, wie an den Schichten fallenden Widerstandes immer monotone Sättigungskurven.

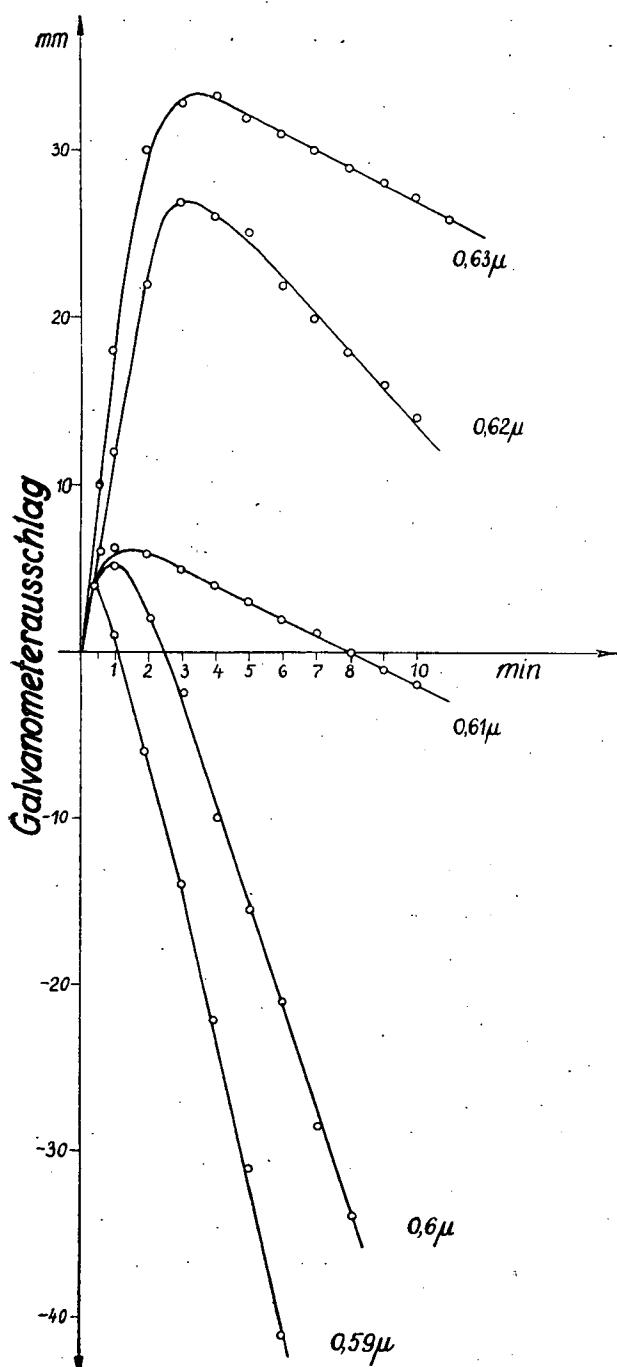


Fig. 1.

erfüllt ist. Dass die anfängliche Stromzunahme in der Tat keine allgemeine Erscheinung ist — wie es früher für möglich gehalten wurde [4] — bestätigen auch die Kurven der Fig. 3.

Zur Deutung der negativen Komponente (das zweite Glied in Formel (1)) scheint — mit Zuhilfenahme des Bändermodells der Halbleiter — folgende

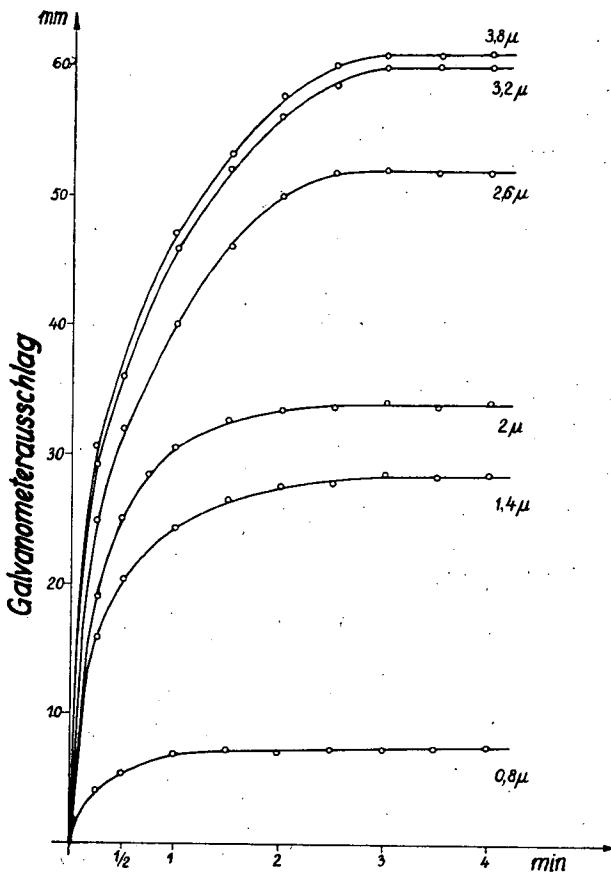


Fig. 2.

Hypothese nahezuliegen: es gibt Aktivatoren, deren Elektronen auf Lichtanregung geeigneter Wellenlängen die Defektelelektronen teils neutralisieren können (sie können als reversible Haftstellen für Defektelelektronen wirken), und die so in der Ladungsträgerkonzentration entstehende Verminderung kann als Stromabnahme beobachtet werden. Die Deutung der positiven Komponenten kann in derselben Weise erfolgen wie bei den gewöhnlichen Fällen der Photokonduktivität. Aus der Deutung geht hervor, dass zum Auftreten des photonegativen Effektes das Vorhandensein genügend vieler Defektelelektronen nötig ist. In der Tat ergaben die Messungen der asymmetrischen Leitung auch in unserem Falle vorwiegend p-Leitung.

Der physikalischen Bedeutung nach ist folglich das τ in Formel (1) der Mittelwert der Neutralisationszeiten der neutralisierten Defektelektronen, der in (2) vorkommende Ausdruck i^0 ist aber zu der Anzahl der sekundlich angeregten Haftstellen (d. h. der sekundlich neutralisierten Defektelektronen) proportional.

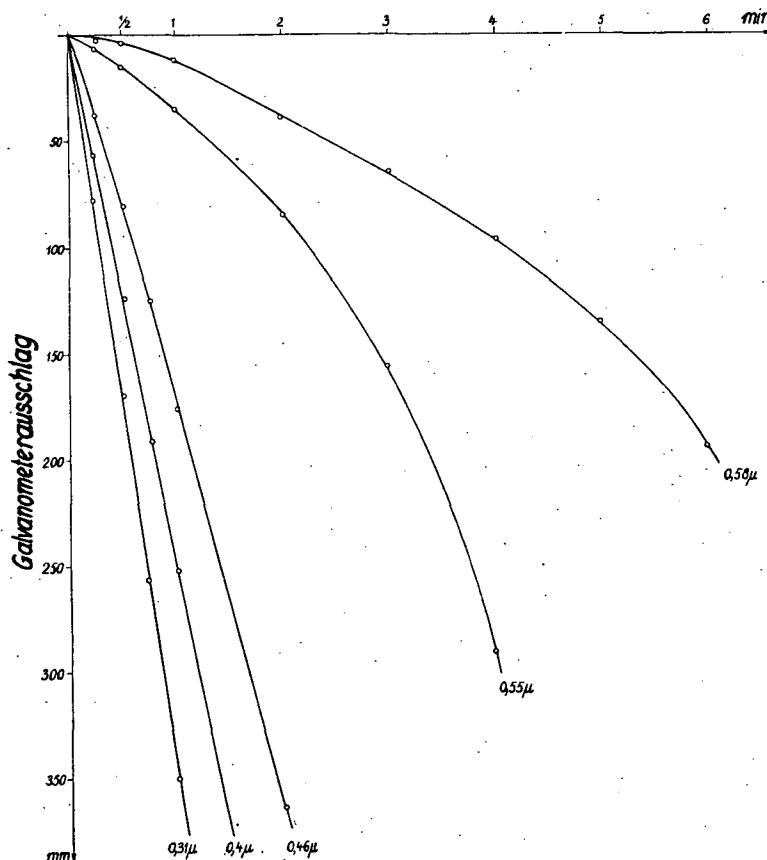


Fig. 3.

Formel (1) gilt auch für die photokonductive Tilgungserscheinung [5]. Hier handelt es sich bekanntlich darum, dass man bei gewissen Stoffen (wie z. B. bei CdS [5]) nach geeigneter Vorbelichtung (»Anregung«), wenn diese Stoffe auch mit einem Licht anderer Wellenlänge gleichzeitig beleuchtet werden, für den Photostrom des letzteren »auslöschenden« Lichtes — in der Abhängigkeit von der Zeit — Kurven photonegativen Charakters erhält.

Die Tatsache, dass die zeitlichen Änderungen des Photostromes charakterisierenden Kurven sowohl bei dem photonegativen Effekt, wie auch bei der Tilgungserscheinung, den gleichen Verlauf haben, weist darauf hin, dass die beiden Effekte als wesensgleich angesehen werden können. Die Notwendigkeit der Vorbelichtung bei CdS kann einfach so gedeutet werden, dass diese in dem

gefüllten Band entweder genügend viele Defektelektronen erzeugt, oder dass diese Vorbelichtung in einer anderen Weise eine grössere Erregbarkeit der Haftstellen bewirkt.

Auf die Richtigkeit der Identifizierung beider Effekte weist auch die Tatsache hin, dass die bei unseren CdS-Schichten mit und ohne Vorbelichtung (aber unter sonst gleichen Verhältnissen) erhaltenen Kurven verschiedenen Verlauf zeigten. Die Abweichung trat — wie es zu erwarten war — in der dem zweiten Glied von (1) entsprechenden Komponente auf: i_0^0 hat sich bei Vorbelichtung je nach der Erregung um 10—60% vergrössert.

*

Vorliegende Arbeit ist in dem Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged verfertigt worden. Die Verfasser sprechen auch an dieser Stelle Herrn Professor Á. BUDÓ, dem Direktor des Institutes, für seine Anleitungen und wertvollen Ratschläge ihren Dank aus.

Literatur

1. Böer, K. W.: *Physica* XX. No 11. 1954.
2. Bzgl. der betreffenden früheren Literatur; Gudden: *Lichtelektrische Erscheinungen*, Berlin, Springer, 1928.
3. Lawson, W. D.: *Appl. Phys.* 22 (1951) 1444.
4. Hughes, A. L., L. A. DuBridge: *Photoelectric Phenomena*, McGraw-Hill, 1932.
5. Taft, E. A., M. J. Hebb: *J. Opt. Soc. Amer.*, 42 (1952) 249.

ÜBER DIE SÄURE-HYDROLYSE VON ESTERN. NEUTRALE SALZWIRKUNG

Von PAUL HOFFMANN

Aus dem Institut für Physikalische und Allgemeine Chemie der Universität Szeged.

I. Einleitung.

Mit der Hydrolyse aliphatischer und aromatischer Karbonsäureester haben sich auch in neuester Zeit zahlreiche Autoren beschäftigt (1). Das eine Ziel ihrer Untersuchungen war die Klärung des Mechanismus der säure-katalysierten Esterhydrolyse und die Ermittlung der Rolle des sich in den aktivierten Komplex einordnenden Protons und Wassermoleküls (2, 3, 4, 5). Andere untersuchten die Wirkung der Elektronen anziehenden Gruppen in der Aktivierungsenergie (6, 7, 8, 9). Die kinetische Salzwirkung der katalysierenden Säure, sowie der von neutralen Salzen auf die Hydrolysegeschwindigkeit ausgeübte Effekt wurden vorwiegend in verdünnten Lösungen geprüft, und man gelangte zu der Feststellung, dass die Salzwirkung teils der Aktivität des Wasserstoffions, teils der des betreffenden Salzes proportional ist (10, 11, 12, 13).

Im Interesse der Klarstellung der bei der Säure-Hydrolyse untersuchten Salzwirkung erwies es sich als notwendig, auch die für die Reaktion charakteristischen thermodynamischen Zustandsdeterminanten festzustellen. In der vorliegenden Arbeit wird die durch HClO_4 und H_2SO_4 katalysierte Hydrolyse des Acetylacetats, sowie die Salzwirkung von NaClO_4 und Na_2SO_4 untersucht, wobei teils die Aktivität der neutralen Salze, teils die Enthalpie, Entropie und freie Enthalpie der Reaktion berücksichtigt wurden.

II. Experimenteller Teil.

Das Reaktionsgemisch wurde so eingestellt, dass die Säuremenge, die die gleichen Anionen enthielt, wie das verwendete neutrale Salz, stets 0,1 n. betrage. Als Zeitpunkt der Probenentnahme wird die Zeit angegeben, die vom Zusammenschütten des Reaktionsgemisches bis zum Aufheben der Reaktion, d. h. bis 20 ccm des herauspipettierten Reaktionsgemisches zu 30 ccm Wasser von 0° C geflossen war, verstrich. Die Reaktion wurde bis zur Halbwertszeit verfolgt und die Proben mit 0,1 n NaOH titriert. In konzentrierteren Lösungen bestimmten wir den Salzfehler des Indikators gesondert. Die Acetylacetatkonzentration (etwa 0,1 n) wurde nach Beendigung der Reaktion durch Bestimmung des Endtiters festgestellt. Aus den als Medium benutzten Salzen wurden

Stammlösungen hergestellt und die Konzentration der Salzlösungen mittels Densitätsmessungen kontrolliert, während Lauge und Säuren titrimetrisch bestimmt wurden.

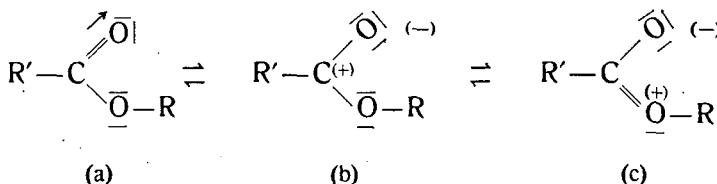
Das Acetylacetat reinigten wir durch wiederholte fraktionierte Destillation, verwendet wurde die bei 76,8—77,2° C erhaltene Fraktion. Die benutzten Säuren und Salze waren MERCK'sche bzw. SCHERING—KAHLBAUM'sche »pro analysi«-Präparate.

Der elektrisch regulierte Wasserthermostat wurde mit einem Normalthermometer kontrolliert. Die höchste Temperaturschwankung bei 15—45° betrug $\pm 0,03$ und bei 55—65° $\pm 0,08$ C.

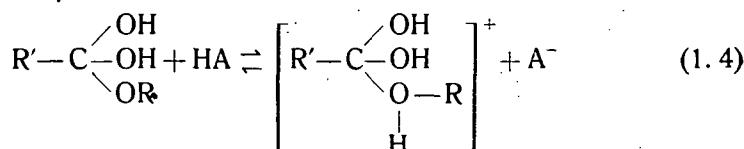
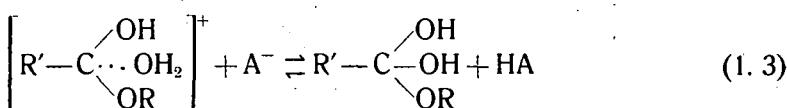
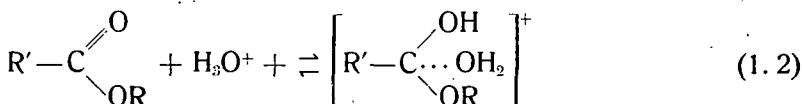
III. Mechanismus. Berechnungen und Versuchsergebnisse.

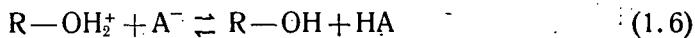
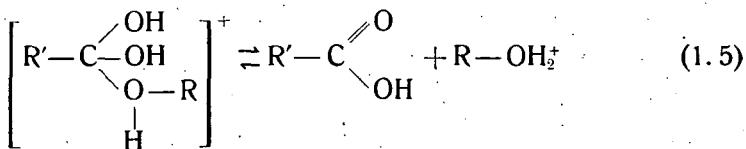
Nach ROBERTS und UREY (5) muss bei der Säure-Hydrolyse von Estern in dem aktivierten Komplex das Proton der katalysierenden Säure und ein Molekül Wasser enthalten sein. Da die Esterifikation einen in entgegengesetzter Richtung sich abspielenden Prozess der Säure-Hydrolyse darstellt, muss die Zusammensetzung des aktivierten Komplexes in den in beiden Richtungen verlaufenden Prozessen die gleiche sein.

DAVIES und EVANS (9) halten wegen dem Zustandekommen des mesomeren Systems des Esters (14)



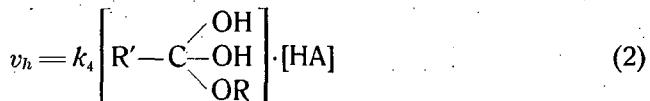
für wahrscheinlicher, dass das Säureproton nicht am aetherischen, sondern am Karbonyl-Sauerstoff gebunden wird. Infolgedessen können wir den Mechanismus — in bimolekuläre Teilvorgänge zerlegt — folgendermassen darstellen:





In der ersten Stufe entstehen Wasserstoffionen infolge der Dissoziation der katalysierenden Säure. Hierauf erfolgt die Bildung des Hydroxoniumions, welches in der (1.2) Stufe mit dem Estermolekül zusammenstößt. In dieser Stufe spielt sich die Protonierung des Esters als chemischer Prozess und die Bildung eines Zusammenstoss-Komplexes mit dem Wassermolekül ab. Die infolge des Zusammenstosses schon an sich gelockerte H—OH-Bindung wird in der (1.3) Stufe wegen des Zusammenstosses mit dem A⁻ endgültig gelöst. Stufe (1.3) ist wahrscheinlich augenblicklich von Stufe (1.4) gefolgt. Die Bezeichnung HA bedeutet nur, dass das Proton sich in der Nähe des Säure-Anions befindet. In Stufe (1.5) erfolgt die Abspaltung des Alkohols und in (1.6) der Protonverlust des Alkohols.

Die Geschwindigkeitsdeterminante ist Stufe (1.4), d. h.



Die Konzentration von $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{OR} \end{array} \right]$ aus den Stufen (1.3), (1.2) und (1.1) ausgedrückt:

$$v_h = k_4 K_d K_2 K_3 [\text{R}'\text{COOR}] [\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (3)$$

wo k_4 die Geschwindigkeitskonstante von Stufe (1.4), K_d die Dissoziationskonstante der katalysierenden Säure, K_2 und K_3 die Gleichgewichtskonstanten von Stufe (1.2) und (1.3) sind.

Soll die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit für den Prozess der Esterbildung angegeben werden, so wird — den Mechanismus rückwärts gelesen — Stufe (1.4) zur Geschwindigkeitsdeterminante. Auf Grund ähnlicher Überlegungen erhalten wir für die Esterbildung folgende Gleichung:

$$v_e = k_4 K_d K_6 [\text{R}'\text{COOH}] [\text{ROH}] [\text{HA}] \quad (4)$$

Im Sinne der Gleichungen (3) und (4) ist demnach die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse von der Konzentration des Esters, der katalysierenden Säure und des Wassers abhängig und die Geschwindigkeit der Esterifikation der Konzentration der organischen Säure, des Alkohols und der katalysierenden Säure proportional, wie es auch die Erfahrung lehrt (13, 4).

Da im Laufe der Reaktion das Wasser in grosser Menge und praktisch in unveränderter Konzentration anwesend ist, kann die Gleichung (3) folgendermassen formuliert werden:

$$k = k_4 K_d K_2 K_3 [\text{H}_2\text{O}] \quad (5)$$

und so:

$$v_h = k [R'COOR][HA] \quad (6)$$

oder:

$$\frac{dx}{dt} = k [HA](a-x) \quad (6a)$$

bzw. integriert:

$$k = \frac{1}{t[HA]} \ln \frac{a}{a-x} \quad (6b)$$

Den Gang der Berechnung veranschaulicht Tabelle 1.

Tabelle 1.

C_{HClO_4}	C_e	
$C_{\text{NaClO}_4} = 1.0 \text{ n.}$	$C_e = 0.09118 \text{ n.}$	
$t(\text{Min.})$	$x(\text{Säure ml})$	$k \cdot 10^4$
0	0.19	—
2	0.21	—
2040	7.24	2.484
2042	7.24	2.482
3420	10.36	2.459
3422	10.37	2.458
00	18.21	—
$k \cdot 10^4 = 2.470$		

Die Wertbestimmung der thermodynamischen Zustandsdeterminanten geschah auf Grund der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit von GLASSTONE—LAIDLER—EYRING (15, S. 13):

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^*/RT} \cdot e^{\Delta S^*/R} \quad (7)$$

Die Ordnung und Logarithmisierung der Gleichung ergibt:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left(\frac{k}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \right) - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (8)$$

Wenn ΔS^* unabhängig von der Temperatur ist, so müssen wir — $\ln k/T$ gegenüber $1/T$ dargestellt — eine Gerade mit der Richtungstangente — $\Delta H^*/R$ erhalten. Nach der Bestimmung des ΔH^* -Wertes auf diesem Wege kann aus Gleichung (8) ΔS^* ausgedrückt und dann durch die Gleichung:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (9)$$

auch die Aktivierungsarbeit bestimmt werden.

In Tabelle 2 sind die nach der Gleichung (6) berechneten Geschwindigkeitskonstanten, die graphisch ermittelten ΔH^* — und die mit Hilfe der Gleichung (8) bzw. (9) bestimmten ΔS^* - bzw. ΔG^* -Werte zusammengefasst.

Tabelle 2.

 $k \cdot 10^4$ -Werte im NaClO_4 -Medium

C_{Salz}	15°C	25°C	35°C	45°C	52,5°C	62,7°C	ΔH^*	$-\Delta S^*$	ΔG^*
0,0	23,66	65,25	166,81	399,20	740,82	1620,90	16,420	18,03	22,140
0,1	23,83	65,80	167,75	399,75	750,84	1642,57	16,420	18,01	22,130
0,5	24,02	66,34	170,89	413,77	757,25	1682,60	16,510	17,68	22,100
1,0	24,25	67,41	171,12	421,95	781,01	1734,70	16,590	17,39	22,000
2,0	24,58	68,83	175,23	435,37	810,76	1801,66	16,680	17,04	22,000
3,0	25,25	70,77	183,20	450,30	841,20	1897,40	16,790	16,63	21,980
4,0	26,50	73,39	192,63	466,36	874,92	1945,50	16,690	16,87	21,880

 $k \cdot 10^4$ -Werte im Na_2SO_4 -Medium

C_{Salz}	15°C	25°C	35°C	45°C	52,5°C	62°C	ΔH^*	$-\Delta S^*$	ΔG^*
0,0	17,20	44,41	106,38	235,29	435,52	1072,86	15,410	22,19	22,350
0,1	13,91	34,15	75,00	153,54	263,82	553,37	13,670	28,57	22,600
0,5	9,77	22,77	43,50	80,88	117,52	233,89	11,540	36,60	22,990
1,0	8,84	18,12	36,49	67,33	103,71	179,09	11,090	38,41	23,100
2,0	—	17,44	34,78	64,66	93,23	163,88	10,590	40,08	23,120
3,0	—	—	38,41	69,41	95,47	190,18	10,160	41,22	23,050

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass steigende Konzentrationen NaClO_4 die Reaktionsgeschwindigkeit in geringem Masse erhöhen, die ΔH^* - und ΔG^* -Werte aber kaum beeinflussen. In Na_2SO_4 -Medium ist k bei allen Temperaturen niedriger als der entsprechende Perchlorat-Wert und nimmt mit steigender Salzkonzentration rapid ab; ähnlichlicherweise nimmt auch ΔH^* ab. Bedeutungsvoll aber ist der Umstand, dass ΔG^* -ausserhalb der Fehlergrenzen-sich mit der Konzentration nicht verändert und in beiden Medien etwa 22.8 ± 2 kg cal./mol beträgt, unabhängig davon, ob neutrales Salz vorhanden ist oder nicht. Die Anwesenheit des neutralen Salzes beeinflusst also nur den ΔH^* - und ΔS^* -Wert, ohne aber ΔG^* wesentlich zu verändern.

IV. Fehlermöglichkeiten der Messungen und Berechnungen.

Die Fehlerbestimmung von ΔH^* , ΔS^* und ΔG^* wurde in einer vorhergehenden Mitteilung besprochen (16). Auf Grund der zitierten Fehlerberechnungsmethode können die Fehler der Zustandsdeterminanten der in Redé stehenden Reaktion auf folgende Weise angegeben werden:

1. Fehler von k .

Maximaler Fehler: 2,3%.

Maximaler wahrscheinlicher Fehler: 1,2%.

2. Fehler von ΔH^* .

Maximaler relativer Fehler: $\delta(\Delta H^*) = 0,09$, $\varepsilon(\Delta H^*) = 9\%$.

Maximaler absoluter Fehler: $\pm 1,53$ kg · cal./mol.

Maximaler wahrscheinlicher Fehler: $\pm 1,00$ kg · cal./mol.

3. Fehler von ΔS^* .

Maximaler relativer Fehler: $\delta(\Delta S^*) = 0,13$, $\varepsilon(\Delta S^*) = 13\%$.

Maximaler absoluter Fehler: $\pm 3,8$ Entropie-Einheiten.

Maximaler wahrscheinlicher Fehler: $\pm 2,6$ Entropie-Einheiten.

4. Fehler von ΔG^* .

Maximaler relativer Fehler: $\delta(\Delta G^*) = 0,22$, $\varepsilon(\Delta G^*) = 22\%$.

Maximaler absoluter Fehler: $\pm 5,28$ kg cal./mol.

Maximaler wahrscheinlicher Fehler: $\pm 3,52$ kg cal./mol.

V. Erklärung der Salzwirkung.

Die in der Reaktionskinetik wohlbekannte Gleichung $k = k_0 \frac{a_A a_B}{a_x}$ (15,

§. 304) könnte bei der Erklärung der Salzwirkung nur dann Anwendung finden, wenn die die Aktivität darstellenden a -Werte der Ausgangssubstanzen bzw. der aktivierte Komplexe genau zu bestimmen wären.

Die Aktivitätskoeffizienten von Ionen oder dipolen Molekülen werden auf Grund der DEBYE-HÜCKEL'schen bzw. der KIRKWOOD'schen Theorie ermittelt. Die Berechnungen sind aber nur bis zu sehr niedrigen Ionenstärken zuverlässig, da wir in unmittelbarer Nähe des Ions die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, sowie auch die wirkfähigen Ionenradien nicht kennen. Die Wirkung neutraler Salze wird von den obigen Theorien nur insofern berücksichtigt, als die Salze — entsprechend ihrer Konzentration und Wertigkeit — einen gewissen Effekt auf die Aktivität der in Reaktion tretenden Ionen ausüben, einen Aufschluss über die spezifische Wirkung der Salze geben sie nicht.

Aus diesem Grunde mussten wir nach einem anderen Wege für die Deutung des Salzeffektes suchen. Eine Möglichkeit dafür bietet sich, wenn wir in Gleichung (3) die Werte von K_2 , K_3 und K_d als thermodynamische Gleichgewichtskonstanten angeben. Hierbei ist auch die Aktivität des aktivierte Komplexes berücksichtigt. Anstatt $[HA]$, $[H^+]$ und $[A^-]$ gesetzt, lässt sich Gleichung (3) folgendermassen aufschreiben:

$$v_h = k_4 K_2 K_3 [R'COOR] [H_2O] [H^+] [A^-] f_e \cdot f_{H_2O} \cdot f_{H^+} f_{A^-} \quad (7)$$

wo f die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten darstellen.

Wenn als Medium neutrale Salze mit den gleichen Anionen benutzt werden, wie sie die katalysierende Säure besitzt, so haben wir in Gleichung (7) die $[A^-]$ -Konzentration erhöht und gleichzeitig auch ihre Aktivität verändert. Die Salzzugabe wird natürlich auch die Aktivität des Wasserstoffions und der Ester verändern.

Mit der völligen Ausserachtlassung der Wirkung des Kations des neutralen Salzes haben wir keinen schweren Fehler begangen, da bei der Säure-Hydrolyse die auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeübte Wirkung hauptsächlich von der Natur des Anions abhängt (19. S. 23).

Der experimentell erhaltene k -Wert steht mit Gleichung (7) in folgendem Zusammenhang:

$$k = k_4 K_2 K_3 f_e f_{H_2O} f_{H^+} f_{A^-} [H_2O] \quad (8)$$

bezeichne:

$$k_0 = k_4 K_2 K_3 [H_2O] \quad (9)$$

und so ist, da

$$\begin{aligned} f_{H_2O} &\sim 1; f_e \sim 1, \\ k &= k_0 f_{H^+} f_{A^-}. \end{aligned} \quad (10)$$

Da die Aktivitätskoeffizienten der Ionen oberhalb von 0,1n-Konzentrationen nur mit grosser Unsicherheit zu berechnen sind, waren wir genötigt, die auf Grund der elektromotorischen Kraft der Salze berechneten (20, S. 415 und 564) mittleren Aktivitätskoeffizienten zu benutzen und anstatt mit $f_{H^+} f_{A^-}$ mit f_{Salz} zu rechnen. k/f_{Salz} gibt nämlich die k_0 -Werte nur annähernd wieder, aber die Daten in Tabelle 4 zeigen, dass sich auch mit einer solchen annähernden Rechnung befriedigende Konstanten erhalten lassen.

Tabelle 3.

Mittlere Aktivitätskoeffizienten von Na_2SO_4 und NaClO_4 in wäss. Lösung

n. Salz-Konz.	15°C Na_2SO_4	25°C Na_2SO_4	35°C Na_2SO_4
0.1	0.530	0.529	0.775
0.5	.342	.344	.668
1.0	.263	.268	.629
2.0	—	.204	.609
3.0	—	.171	.611
4.0	—	—	.626

Tabelle 4.

k/f_{Salz} -Werte in Na_2SO_4 - und NaClO_4 -Medien

n. Salz-Konz.	15°C Na_2SO_4	25°C Na_2SO_4	35°C Na_2SO_4
0.1	0.00262	0.00645	0.00849
0.5	.00286	.00662	.00993
1.0	.00336	.00676	.01072
2.0	—	.00858	.01130
3.0	—	—	.01158
4.0	—	—	.01172

Nach Tabelle 3 ist mit veränderter Salzkonzentration der Aktivitätskoeffizient von NaClO_4 kaum, der von Na_2SO_4 aber bereits beträchtlich verschoben. Infolgedessen zeigt die auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeübte Wirkung bei NaClO_4 bei wechselnder Salzkonzentration kaum eine Abweichung, während in Gegenwart von Na_2SO_4 infolge der Verminderung des f_{Salz} Wertes die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt ist.

Zu ähnlichen Ergebnissen führt auch die energetische Deutung des Salzeffektes.

Nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit (15, S. 13) lässt sich das zwischen den zwei Reagentien und dem aktivierte Komplex einstellende Gleichgewicht folgendermassen niederschreiben:

$$K^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (11)$$

Die berechneten ΔS^* -Werte zeigen, dass NaClO_4 das Gleichgewicht kaum beeinflusst, während Na_2SO_4 die Bildung des aktivierte Komplexes stark behindert, da es den ΔH^* -Wert herabsetzt. Da ΔG^* in beiden Medien — innerhalb der Fehlergrenzen — unverändert ist, kann festgestellt werden, dass die Gegenwart neutraler Salze die Reaktionsarbeit unbeeinflusst lässt. Es sei bemerkt, dass auch die im Laufe der Veränderung der Dielektrizitäts konstante veränderten elektrostatischen Kräfte keinen Einfluss auf den ΔG^* -Wert haben. Aus den Angaben von HARNED und ROSS (21), welche die Methylacetat-Hydrolyse in Dioxan-Wassergemischen untersuchten, haben wir den Wert von ΔG^* berechnet ($\Delta G^* = 21,7 \pm 0,4 \text{ kg cal/mol}$) und ihn als unabhängig von der Dielektrizitätskonstante gefunden.

Im Sinne der Gleichung (11) wird auch die Berechnung der Gleichgewichtskonstante des aktivierte Komplexes möglich. Hierfür erhielten wir in beiden Medien bei sämtlichen Temperaturen die Grössenordnung $K^* = 10^{-16} \text{ ml/mol}$. Dieser Wert bestätigt die experimentelle Erfahrung, dass der aktivierte Komplex präparativ nicht nachgewiesen werden kann. MERETOJA und TOMMILA (22) erhielten beim Studium der Reaktionen vom CANNIZZARO-Typ auf Grund ähnlicher Überlegungen für die Gleichgewichtskonstante des aktivierte Komplexes (Aldehyd-Hydrat) $K^* = 4 \cdot 10^{-6} \text{ ml/mol}$ bei 60° C .

Zusammenfassung.

Es wurde die Salzwirkung von NaClO_4 und Na_2SO_4 bei der Säure-Hydrolyse bei 15, 25, 35, 45, 52,5 und $62,7$ bzw. 65° C studiert.

Auf Grund des Mechanismus' wurden die Geschwindigkeitsgleichungen der Hydrolyse und Esterbildung aufgestellt. Durch Umwandlung der Geschwindigkeitsgleichung erhielten wir eine Gleichung, die auch die Salzwirkung erklärt. Durch Einführung der K_a - bzw. K_b -Konstanten befriedigt unsere Gleichung (3) bzw. (4) auch die BRÖNSTED'sche Gleichung der Säure-Basen-Katalyse $\Delta \log k = \alpha \Delta \log K$.

Der k/f_{Salz} -Wert ist bei gegebener Temperatur annähernd konstant. Die Anwesenheit neutraler Salze beeinflusst nur die Werte ΔH^* und ΔS^* ; ΔG^* ist unabhängig sowohl von der Konzentration als auch von der Temperatur.

Literatur

1. *Einar J. Salmi* und Mitarbeiter: Suomen Kemistilehti B. 1942—47.
2. *Aero Tommila* und Mitarbeiter: Acad. Sci. Fennicae, Ser. A. II. Chem. 1941—46.
3. *H. A. Smith* und Mitarbeiter: J. Am. Chem. Soc. 1938—50.
4. *Hinshelwood* und Mitarbeiter: J. Chem. Soc. (London) 1925—40.
5. *Lowry*: J. Chem. Soc. (London) 1925, 1381.
6. *Ingold, Ingold*: J. Chem. Soc. (London) 1932, 756.
7. *P. Evans, V. G. Morgan, H. B. Watson*: J. Chem. Soc. (London) 1935, 1168.

5. J. Roberts, H. C. Urey: J. Am. Chem. Soc. 61, (1939) 2584.
6. P. N. Rylander, D. S. Tarbell: J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 3021.
7. H. A. Smith, J. H. Steele: J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 3466.
8. H. A. Smith, J. S. Levenson: J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 1172.
9. G. Davies, P. Evans: J. Chem. Soc. (London) 1940, 339.
10. S. Arrhenius: Z. Phys. Chem. A. 1 (1887) 11.
11. H. S. Harned: J. Am. Chem. Soc. 40. (1918) 1461.
12. G. Åkerlöf: Z. Phys. Chem. A. 98 (1921) 260.
13. H. M. Dawson, W. Lowson: J. Chem. Soc. (London) 1927, 2107.
14. L. Pauling, J. Sherman: J. Chem. Phys. 1 (1933) 606.
15. Glastone, K. Laidler, Eyring: The Theory of Rate Processes. New-York 1941.
16. Hoffmann P.: Magyar Kémiai Folyóirat 59 (1953) 36.
17. P. Debye, Hückel: Physik Z. 24 (1923) 185, 305; 25 (1924) 145.
18. J. G. Kirkwood: J. Chem. Phys. 2 (1934) 351.
19. R. P. Bell: Acid-Base Catalysis. Oxford, 1949.
20. H. S. Harned, B. B. Owen: The Physical-Chemistry of Electrolytic Solutions. New-York. 1950.
21. H. S. Harned, A. M. Ross: J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 1996.
22. A. Meretoja, E. Tommila: Acta Chem. Scand. 2 (1948) 358.



THE BILOCAL GENERALIZATION OF THE SCHRÖDINGER-GORDON EQUATION

By J. I. HORVÁTH

*Department of Theoretical Physics, University of Szeged,
Szeged, Hungary*

In view of the experimental evidence of existence of families of the elementary particles the problem of a theoretical explanation of their mass spectra becomes a matter of urgency. Recently very interesting theories of the mass spectra based on YUKAWA's bilocal field theory were published by H. YUKAWA (1, 2) and J. RAYSKI (3, 4). This fact gives the bilocal field theory a special interest.

This paper will indicate a natural geometrical basis for the bilocal theory elaborated originally by H. YUKAWA (5) in a quite abstract operator form and on the basis of this geometrization the generalized SCHRÖDINGER-GORDON equation of RAYSKI (3) will be deduced.

1. §. A CONNECTION BETWEEN THE BILOCAL AND THE GENERALIZED LINE ELEMENT SPACES

The world continuum in which the physical phenomena take place, represented by the field, is a four dimensional space-time ensemble. This ensemble can be regarded as a four dimensional metrical space. The quantities which determine the state of the physical field are in the case of the usual local field theory ordinary space-time functions with a given law of transformation.

In YUKAWA's bilocal theory the quantities of the field depend on a point pair of the four dimensional space-time continuum. Consequently, the natural geometrical basis for the bilocal field theory is the space of the point pairs. From this point of view YUKAWA's theory is a field theory of second kind (6) in the space of the point pairs and we will regard the point pairs (x, x) of

the world continuum as basic elements of the space \mathfrak{B} .

The point pair (x, x) is space-like, light-like and time-like resp. according to

$$(x^\mu - x^\mu)(x_\mu - x_\mu) = (x^0 - x^0)^2 - (x^1 - x^1)^2 - (x^2 - x^2)^2 - (x^3 - x^3)^2 \stackrel{(1)}{\leq} 0.$$

Since the physical phenomena which take place in space-like point pairs of the space-time continuum do not influence one another, we have to suppose that

$$(x, x) = (x, x) \quad \text{for space-like point pair.}$$

$$\begin{matrix} (1) & (2) \\ (2) & (1) \end{matrix}$$

Now, we will introduce the so-called coordinates of YUKAWA by the definition

$$x^\mu = \frac{1}{2} (x_1^\mu + x_2^\mu); r^\mu = x_1^\mu - x_2^\mu. \quad (1, 1)$$

Instead of the point pairs (x, x) we can use the coordinates (x, r) . Let the ensemble of the coordinates (x, r) be regarded as the basic elements of the \mathfrak{Y} space.

Since in YUKAWA's theory a condition of normalization for the vectors r^μ is given by

$$r^\mu r_\mu = \lambda^2,$$

where λ is a constant, the four components of r^μ are not independent, consequently only one direction is determined by the second group of the coordinates of YUKAWA. But this means that the basic element of the \mathfrak{Y} space and the basic element of a general line element space are equivalent.

The condition of normalization is negligible, if we introduce instead the YUKAWA's coordinates the coordinate

$$v^\mu = \varrho r^\mu$$

where ϱ is a positive factor and we suppose that the quantities of the physical field are homogeneous functions of the variable v^μ of zero degree. The space \mathfrak{L} of the line elements (x, v) is then equivalent with our previously defined spaces \mathfrak{B} or \mathfrak{Y} .

The metrization of space \mathfrak{L} and the basis of this kind of geometry was elaborated in a previous paper (7).

2. §. THE IDEA OF A CLASSICAL BILOCAL FIELD THEORY

The general idea of the physical field theory, given originally by M. FARADAY and J. C. MAXWELL, was that — instead of the idea of the point mechanics according to which the action of the forces is an action at distance — the interaction between two separate particles is transmitted by the physical field. This means that the changing of the state of the field in a point of the space-time world depends only on the changing of the state of the stress of the field in the immediate neighbourhood of the considered space-time point. If we take only into account the action of the state of the stress of the field in the infinitesimal neighbourhood of the considered space-time point we can deduce by the well known limiting process for the characterisation of the balance some field equations, which are based on the above consideration partial differential equations. The theory of the field is in this case an ordinary local field theory.

If we will now neglect the mentioned limiting process, we can assume that the state of the field in the considered space-time point will be directly influenced by the phenomena taking place in the space-time point of a sphere with a λ radius which surrounds the considered point. Apparently this assumption represents the general idea of the bilocal field theory. It is clear that according to this supposition the idea of the action at distance is recalled in the inside of the sphere with the radius λ , but it does not matter because the aspect of the field theory remains macroscopically — between elementary particles — unchanged.

Undoubtedly, the general idea of the bilocal field theories means a radical change of the field theoretical aspect, but the bilocal field theories have the advantage over the local field theories that they are free from the well known divergencies of the local field theories.

3. §. THE GENERALISED SCHÖDINGER-GORDON EQUATION OF THE BILOCAL FIELDS

We shall deal in the following with the skalar bilocal field theory. In this case the field is characterised by a skalar bilocal function $\psi = \psi(x, r)$ and we suppose that

$$r^\mu r_\mu = \lambda^2 \ll 1.$$

Let the LAGRANGE-function of the field be given in the form

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{L}\left(\psi, \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu}, \frac{\partial \psi}{\partial r^\mu}\right),$$

where the character of transformation of the function \mathfrak{L} is a skalar density. The field equations can be deduced from the variational principle:

$$\delta_\psi \mathfrak{J} = \delta_\psi \iint \mathfrak{L} d^4x d^4r = 0.$$

Index ψ refers to the fact that in integral \mathfrak{J} the function ψ should be varied. The variation of ψ has to be zero on the limit of the domain of integration.

It can be proved by infinitesimal transformations (8) that the bilocability of the function ψ does not make any difficulty and the EULER-LAGRANGE equation of the above variational principle is

$$\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \psi} - \frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu}} - \frac{\partial}{\partial r^\mu} \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \frac{\partial \psi}{\partial r^\mu}} = 0.$$

Finally, let us suppose that our LAGRANGE function is quadratic in ψ and its derivatives and consequently has the general form

$$\begin{aligned} \mathfrak{L} \stackrel{\text{def}}{=} & \frac{1}{2} \left\{ A^{\mu\nu} \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} \frac{\partial \psi}{\partial x^\nu} + B^{\mu r} \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} \frac{\partial \psi}{\partial r^r} + C^{\mu r} \frac{\partial \psi}{\partial r^\mu} \frac{\partial \psi}{\partial r^r} + D^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} \psi + \right. \\ & \left. + E^\mu \frac{\partial \psi}{\partial r^\mu} \psi + F \psi^2 \right\}, \end{aligned} \quad (3, 2)$$

where the constant coeffitiens fullfill the symmetry relations:

$$A^{\mu\nu} = A^{\nu\mu}, B^{\mu\nu} = B^{\nu\mu}, C^{\mu\nu} = C^{\nu\mu}.$$

Then our field equations have the explicit form

$$A^{\mu\nu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^\mu \partial x^\nu} + B^{\mu\nu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^\mu \partial r^\nu} + C^{\mu\nu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^\mu \partial r^\nu} - F\psi = 0. \quad (3,3)$$

In the case of

$F = \omega^2$, $A^{\mu\mu} = B^{\mu\mu} = C^{\mu\mu} = 1$ and $A^{\mu\nu} = B^{\mu\nu} = C^{\mu\nu} = 0$ for $\mu \neq \nu$
our equations (3,3) and RAYSKI's generalised SCHRÖDINGER—GORDON
equations are identical.

References

1. Yukawa, H.: *Phys. Rev.* **91**, 415 (1953).
2. Yukawa, H.: *Phys. Rev.* **91**, 416 (1953).
3. Rayski, J.: *Acta Phys. Polonica* **13**, 77 (1953).
4. Rayski, J.: *Acta Phys. Polonica*, **14**, 107, 149 (1955).
5. Yukawa, H.: *Phys. Rev.* **77**, 219 (1949).
6. Horváth, J. I. und Moór, A.: *Zs. f. Phys.* **131**, 544 (1952).
7. Horváth, J. I. und Moór, A.: *Proc. Kon. Nederl. Acad. Wetensch.*, (A) **58**, 421, 762 (1955).
8. Horváth, J. I.: *Magyar Fizikai Folyóirat*, **4**, 567 (1955).

BEITRÄGE ZUR FRAGE DER KONZENTRATIONS- DEPOLARISATION

Von I. KETSKEMÉTY.

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged.

Es wird gezeigt, dass sich die bisherigen Näherungsberechnungen bzgl. des Zusammenhangs zwischen dem Polarisationsgrad der Lumineszenz und der Konzentration der lumineszierenden Lösung — durch Summierung der Richtungsverteilungsfunktionen der Oszillatoren der Moleküle, die infolge der einzelnen Energieübergaben erregt werden — korrigieren lassen.

1. Die Interpretation der Konzentrationsdepolarisation beruht im wesentlichen auf der Theorie der Energiewanderung. Wenn wir bei den lumineszierenden Lösungen von so grossen Konzentrationen, bei denen eine Konzentrationslöschung, oder eine physikalisch-chemische Veränderung erfolgt, absehen, wenn wir ferner — durch Schaffung geeigneter experimenteller Bedingungen — die infolge der trivialen Reabsorption auftretende Sekundärlumineszenz ausschalten, können zur Berechnung des im Falle der Energiewanderung beobachtbaren Polarisationsgrades die WAWIOWSchen Überlegungen verwendet werden. Die in dieser Mitteilung zu benutzenden Ergebnisse dieser Überlegungen lassen sich — teilweise auf Grund des von GALANIN beschriebenen einfacheren Verfahrens [1] — wie folgt zusammenfassen. Der Einfachheit halber werden wir dabei die erregten Moleküle, die unmittelbar von dem Erregungslicht ihre Erregungsenergie erhielten, als Moleküle nullter Ordnung, und diejenigen, zu denen die Erregungsenergie von den Molekülen $(n-1)$ -ter Ordnung überwanderte, als Moleküle n -ter Ordnung bezeichnen. Die Konzentration der lumineszierenden Lösung wird mit c , die die Wahrscheinlichkeit der Energieübergabe charakterisierende WAWIOWSche Konstante c/k_2 mit K , die (theoretische) Abklingzeit der Lumineszenz der Moleküle n -ter Ordnung mit τ , das Produkt $K\tau$ mit g bezeichnet, schliesslich wird der in der WAWIOWSchen Theorie auftretende Faktor $fe^{-\Omega_e}$ — in Übereinstimmung mit allen bisherigen experimentellen Ergebnissen bzgl. der Konzentrationsdepolarisation — gleich 1 angenommen.

Im Falle einer stationären Erregung (*Fall a*) ist die Zahl N_n der Moleküle n -ter Ordnung unabhängig von der Zeit und wenn $N_0 = 1$ gesetzt wird, so gilt für N_n die Beziehung

$$N_n = g_n \quad (1)$$

Wenn die Erregung lange Zeit dauerte und zur Zeit $t = 0$ aufhörte (Fall b), so ist

$$N_n(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} g^n \sum_{v=0}^n \frac{\left(\frac{t}{\tau}\right)^v}{v!}. \quad (2)$$

Schliesslich, wenn zur Zeit $t = 0$ eine »unendlich kurze Zeit« anhaltende Erregung erfolgte (Fall c), erhält man nach WAWILOW $N_n(t)$ durch die Gleichung

$$N_n(t) = K^n \frac{t^n}{n!} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (3)$$

Die in (2) und (3) auftretende, oben definierte Abklingzeit τ kann mittels des für $c \rightarrow 0$ gültigen Grenzwertes τ_0 der Abklingzeit der Moleküle nullter Ordnung einfach gewonnen werden:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + K. \quad (4)$$

Wenn der Polarisationsgrad der Emission der Moleküle n -ter Ordnung mit p_n bezeichnet wird, so ist nach den WAWIOWschen Berechnungen [2] die Intensität des von diesen Molekülen herrührenden Lumineszenzlichtes in der Richtung, auf die sich der Polarisationsgrad p_n bezieht, die Folgende:

$$I_n(t) = \text{const.} \frac{2}{3-p_n} N_n(t). \quad (5)$$

Der Polarisationsgrad p des gesamten Lumineszenzlichtes ist definitionsgemäss

$$p(t) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} I_n(t) p_n}{\sum_{n=0}^{\infty} I_n(t)}. \quad (6)$$

Setzt man die auf Grund von (1), (2) bzw. (3) zu berechnende Formel von $I_n(t)$ in die Gleichung (6) ein, so erhält man für die obigen Fälle (a, b und c) die Formeln, die die Zeithängigkeit des Polarisationsgrades ausdrücken. Im allgemeinen wird bei dem Vergleich dieser Formeln mit den experimentellen Daten die Vereinfachung $p_n = 0$ ($n \geq 1$) eingeführt [3], mit Rücksicht darauf, dass nach den GALANINSchen Berechnungen bereits der Polarisationsgrad der

Lumineszenz der Moleküle erster Ordnung klein ist ($p_1 = \frac{1}{42}$).

2. In dieser Arbeit wird eine Formel von p_n ($n \geq 0$) aufgestellt und durch Anwendung derselben erhält der SWESCHNIKOW—PHEOFILOWSche Zusammenhang [4] zwischen Polarisationsgrad und Konzentration eine strengere Begründung.

Wie bekannt, ist bei Energiewanderung die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung zwischen zwei linearen Oszillatoren zu x^2 proportional, wo

$$x = 3 \sum_{i=1}^3 \alpha_{1i} \alpha_{3i} \sum_{j=1}^3 \alpha_{2j} \alpha_{3j} - \sum_{i=1}^3 \alpha_{1i} \alpha_{2i} \quad (7)$$

ist [5]. Hier bedeuten: α_{1i} ($i = 1, 2, 3$) die drei Richtungskosinusse des erregten Oszillators, α_{2i} die des unerregten Oszillators, α_{3i} dieselben des Vektors, der die zwei Oszillatoren verbindet, in dem in Bezug auf den Beobachter ruhenden OXYZ Koordinatensystem. Wenn wir in OXYZ die Richtung der zwei Oszillatoren und des sie verbindenden Vektors der Reihe nach mit den Polarkoordinaten ϑ_i, φ_i ($i = 1, 2, 3$) kennzeichnen, ergeben sich aus diesen die Richtungskosinusse durch wohlbekannte Relationen. Vorläufig nehmen wir an, dass 1.) die Erregung kontinuierlich (Fall a) und 2.) der Polarisationsgrad p_0 der Lumineszenz der Moleküle nullter Ordnung gleich $\frac{1}{2}$ ist. Infolge der letzteren Bedingung müssen die den einzelnen Molekülen angehörigen Absorptions- und Emissionsoszillatoren als parallel zueinander angenommen werden; aus demselben Grunde wird vorausgesetzt, dass die Viskosität des Lösungsmittels unendlich gross ist [6]. Unter diesen Umständen hat die Verteilungsfunktion der Oszillatoren der Moleküle nullter Ordnung die einfache Gestalt

$$F_0(\vartheta_1) = \text{const} \cdot \cos^2 \vartheta_1, \quad (8)$$

falls der elektrische Vektor des linear polarisierten Erregunglichtes parallel der Z-Achse ist.

Ersetzen wir die hier vorkommende Konstante und auch den von dem Winkel unabhängigen Faktor der Wahrscheinlichkeit der Energieübergabe durch 1 (was hier erlaubt ist), dann lässt sich die Verteilungsfunktion der Oszillatoren der Moleküle erster Ordnung schreiben:

$$F_1(\vartheta_2) = \frac{1}{4\pi^4} \int \int \cos^2 \vartheta_1 \chi^2 d\Omega_1 d\Omega_3, \quad (9)$$

(wo die Zahl der entstehenden Moleküle erster Ordnung sowohl für jede Richtung der Oszillatoren der Moleküle nullter Ordnung wie auch für jede Richtung der die Moleküle nullter Ordnung mit den unerregten Molekülen verbindenden Radiusvektoren — unter Berücksichtigung von (7) — summiert wird.) Von hier ausgehend erhalten wir nach einer einfachen, aber langwierigen Rechnung das Ergebnis

$$F_1(\vartheta_2) = \text{const.} (8 + \cos^2 \vartheta_2), \quad (10)$$

oder, wenn wir den Index von ϑ_2 weglassen und die Konstante mit C bezeichnen,

$$F_1(\vartheta) = C(8 + \cos^2 \vartheta). \quad (11)$$

Die Verteilungsfunktion der Oszillatoren der Moleküle zweiter Ordnung setzen wir in der Form

$$F_2(\vartheta) = F_{21}(\vartheta) + F_{22}(\vartheta) \quad (12)$$

an. Mit Rücksicht auf (11) teilen wir die Gesamtheit der Moleküle erster Ordnung in zwei Klassen; die Richtungsverteilung der Oszillatoren der ersten bzw. zweiten Klasse angehörenden Moleküle wird durch $F_{11}(\vartheta) = C \cdot 8$, bzw. durch $F_{12}(\vartheta) = C \cos^2 \vartheta$ beschrieben. $F_{21}(\vartheta)$ wird nun als die Verteilungsfunktion der Oszillatoren derjenigen Moleküle zweiter Ordnung definiert, welche ihre Erregungsenergie von den der ersten Klasse angehörenden Molekülen erster Ordnung erhielten. Die Verteilungsfunktion $F_{22}(\vartheta)$ der der zweiten Klasse ange-

hörenden Emissionsoszillatoren zweiter Ordnung ist — wegen $F_{12}(\vartheta) = C \cos^2 \vartheta$, ähnlich wie bei (10) — durch

$$F_{22}(\vartheta) = C^2(8 + \cos^2 \vartheta) \quad (13)$$

gegeben. Die Berechnung des Verhältnisses der Zahl der zweiten Klasse angehörenden Molekülen zweiter und erster Ordnung liefert (als Verhältnis zweier Integrale) das Ergebnis 25 C. Denselben Wert muss auch der Quotient F_{21}/F_{11} haben, da sich die unerregten Moleküle um alle erregten Moleküle ungeordnet verteilen und daher wandert die Erregungsenergie von einer zur Funktion F_{11} gehörenden Moleköl mit gleicher Wahrscheinlichkeit wie von einer zu F_{12} gehörenden ab. Deshalb ist — mit Rücksicht auf (1) — $25 C = g$. Im Sinne der obigen Überlegung ist

$$F_{21}(\vartheta) = 8C \cdot 25 \cdot C = 200C^2, \quad (14)$$

woraus mit (12) und (13) folgt

$$F_2(\vartheta) = C^2(208 + \cos^2 \vartheta), \quad (15)$$

Durch Fortsetzung dieses Verfahrens kann die Verteilungsfunktion der Moleküle n -ter Ordnung berechnet werden. Das Ergebnis ist:

$$F_n(\vartheta) = C^n(a_n + \cos^2 \vartheta) \quad (16)$$

mit

$$a_n = 25a_{n-1} + 8 = \frac{1}{3}(25^n - 1), \quad (17)$$

wie es sich nach wiederholter Anwendung einer Rekursionsformel und nach Summierung einer geometrischen Reihe ergibt.

Aus der Definition des Polarisationsgrades p_n und der der Funktion $F_n(\vartheta)$ folgt

$$p_n = \frac{\int F_n(\vartheta) \cos^2 \vartheta d\Omega - \int F_n(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi d\Omega}{\int F_n(\vartheta) \cos^2 \vartheta d\Omega + \int F_n(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi d\Omega}, \quad (18)$$

oder mit (16) nach einfacher Rechnung:

$$p_n = \frac{1}{5a_n + 2}. \quad (19)$$

Die Verteilungsfunktionen $F_n(\vartheta)$ sind (bis je einen konstanten Faktor) auch dann gültig, wenn die Erregung nicht kontinuierlich ist; daher kann (19) nicht nur für den erwähnten Fall a), sondern auch für die Fälle b) und c) angewendet werden.

Der Polarisationsgrad $p(t)$ des gesamten Lumineszenzlichtes lässt sich prinzipiell auf Grund der Gleichung (6) berechnen, doch treten in den Fällen b) und c) Schwierigkeiten bei der Summierung der unendlichen Reihen auf. In dem praktisch wichtigsten Fall a) kann man die komplizierte Rechnung umgehen, indem man p auf dem Wege der Summierung der Funktionen $F_n(\vartheta)$ ableitet. Die Verteilungsfunktion sämtlicher in der Lösung enthaltenen erregten Oszillatoren ergibt sich im Fall a) auf Grund der obigen Überlegungen [siehe (8) — (16)] als

$$F(\vartheta) = \sum_{n=0}^{\infty} F_n(\vartheta), \quad (20)$$

oder — wegen (16) — als

$$F(\vartheta) = \text{const.} \left(\frac{1}{3} \frac{24C}{1-25C} + \cos^2 \vartheta \right) \quad (21)$$

Mit Hilfe dieser Funktion folgt [analog wie bei (18)]

$$p = \frac{1}{\frac{5}{3} \frac{24C}{1-25C} + 2} \quad (22)$$

Da — wie bereits erwähnt — $25C = g$ ist, ergibt sich infolge der Definition von g , K und τ :

$$C = \frac{1}{25} K \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + K}, \quad (23)$$

und dieser Ausdruck gibt in (22) eingesetzt, für den Polarisationsgrad p des gesamten Lumineszenzlichtes das Endergebnis

$$\frac{1}{p} = 2 + \frac{8}{5} K \tau_0 = 2 + \frac{8}{5} \frac{c}{k_2} \tau_0. \quad (24)$$

Durch Anwendung der Formel (6) und durch die Vereinfachung $p_n = 0$ mit $n = 1, 2, \dots$ leitete WAWILOW eine Formel ab, die unter der hier angewandten Bedingung $p_0 = 1/2$ und mit unseren Bezeichnungen in der Gestalt

$$\frac{1}{p} = 2 + \frac{5}{3} K \tau_0 \quad (25)$$

geschrieben werden kann. Falls man in (6) nur die Vereinfachung $p_n = 0$ mit $n = 2, 3, \dots$ einführt, erhält man für $1/p$ statt des in c linearen Ausdrückes einen komplizierteren [1], während die hier ausgeführte strenge Rechnung — in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen — wieder einen linearen Ausdruck (aber mit einer anderen Konstante) ergibt.

Diese Arbeit ist ein Bericht aus dem *Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged*. Ich wünschte nochmals Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts meinen aufrichtigen Dank für seine Anweisungen und meine Arbeit in grossem Masse fördernden Ratschläge auszudrücken.

Literatur

1. Таланин, М. Д.: Труды физ. ин.-та им. П. Н. Лебедева **5**, 382 (1950).
Wawilow, S. I.: Die Mikrostruktur des Lichtes. Berlin, 1954. S. 107—163.
2. Wawilow, S. I.: loc. cit. S. 130.
3. Förster, Th.: Ann. der Phys., **2**, 54 (1948).
4. Свешников, Б. Я., Феофилов, П. П.: ЖЭТФ. **10**, 1372 (1940).
5. Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Stuttgart, 1951. S. 85.
6. Лёвшин, В. Л. Фотолюм. жидких и тв. веществ. Москва—Ленинград, 1951. S. 52—57.

Anmerkung bei der Korrektur:

Anstatt der Formel (7) benutzte G. Weber den einfacheren, aber unkorrekten Zusammenhang $\kappa = \cos \alpha$, wo α den Winkel zwischen den zwei Oszillatoren bezeichnet [G. Weber: Trans. Farad. Soc. **50**, 552 (1954)]. Darum ist sein Endergebnis als nicht präzis zu betrachten.

Tom. 1.

ARGUMENTUM

Fasc. 1—4

Pagina

<i>G. Fodor and J. Kiss:</i> Separation of (\pm) nor-ephedrine from (\pm) nor- ψ -ephedrine	3
<i>L. Gombay und F. Steiner:</i> Photonegative Wirkung von Pb Se-Schichten mit Ag-Zusatz	9
<i>P. Hoffmann:</i> Über die Säure-Hydrolyse von Estern. Neutrale Salzwirkung	15
<i>J. I. Horváth:</i> The bilocal generalization of the Schrödinger—Gordon equation	25
<i>I. Ketskeméty:</i> Beiträge zur Frage der Konzentrationsdepolarisation	29