

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS II

FASCICULI 1—4

SZEGED, HUNGARIA  
1956

---

Redigit  
ÁGOSTON BUDÓ

Edidit  
Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis

Nota  
Acta Phys. et Chem. Szeged

---

Szerkeszti  
BUDÓ ÁGOSTON

Kiadja  
a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kara  
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Kiadványunk rövidítése:  
Acta Phys. et Chem. Szeged

# THEORETICAL EXAMINATION OF THE DIBENZO-DERIVATIVES OF PERYLENE

By F. BERENCZ, W. KOŁOS and R. PAUNCZ

Institute of Theoretical Physics, The University, Szeged

(Received May 4, 1956)

The term systems of condensed aromatic hydrocarbons built up from anthracene and phenanthrene parts were examined using L. C. A. O. treatment and furthermore, calculations were performed regarding the applicability of the perturbation method. The most important properties of the spectra are obtained qualitatively correctly from the results of the calculations, whereas the quantitative agreement is far less good.

## 1. Introduction

For a few years the perturbation method plays an important role in the theoretical examination of condensed aromatic compounds, especially when L. C. A. O. treatment is used (COULSON [1] and references therein). Its importance consists in its rendering possible the investigation of structural changes in the molecule; e. g. on using it the properties of single aromatic hydrocarbons can be examined as to how they are affected on being condensed into a greater compound. Recently PAUNCZ [2] used this method successfully for the investigation of condensed aromatic compounds built up from identical units.

The aim of this paper is to use the above-mentioned procedure for the investigation of molecules built up from anthracene or phenanthrene parts. The spectra of the following compounds calculated by the L. C. A. O. method will be examined: Of these compounds I and II can be built up from anthracene-, III and IV from phenanthrene- and V and VI from anthracene- and phenanthrene- parts. The members of the single pairs of compounds (I—II, III—IV, V—VI) differ in the relative position of the units.

## 2. The Method of Calculation

For our treatment the well-known basic assumptions of the HÜCKEL method are used. The calculation of the molecule term system with the L. C. A. O. method consists in the evaluation of the roots of the following secular determinant:

$$|H_{ik} - \varepsilon S_{ik}| = 0, \quad (1)$$

where

$$H_{ik} = \int u_i^* H u_k dx, \quad S_{ik} = \int u_i^* u_k dx, \quad (2)$$

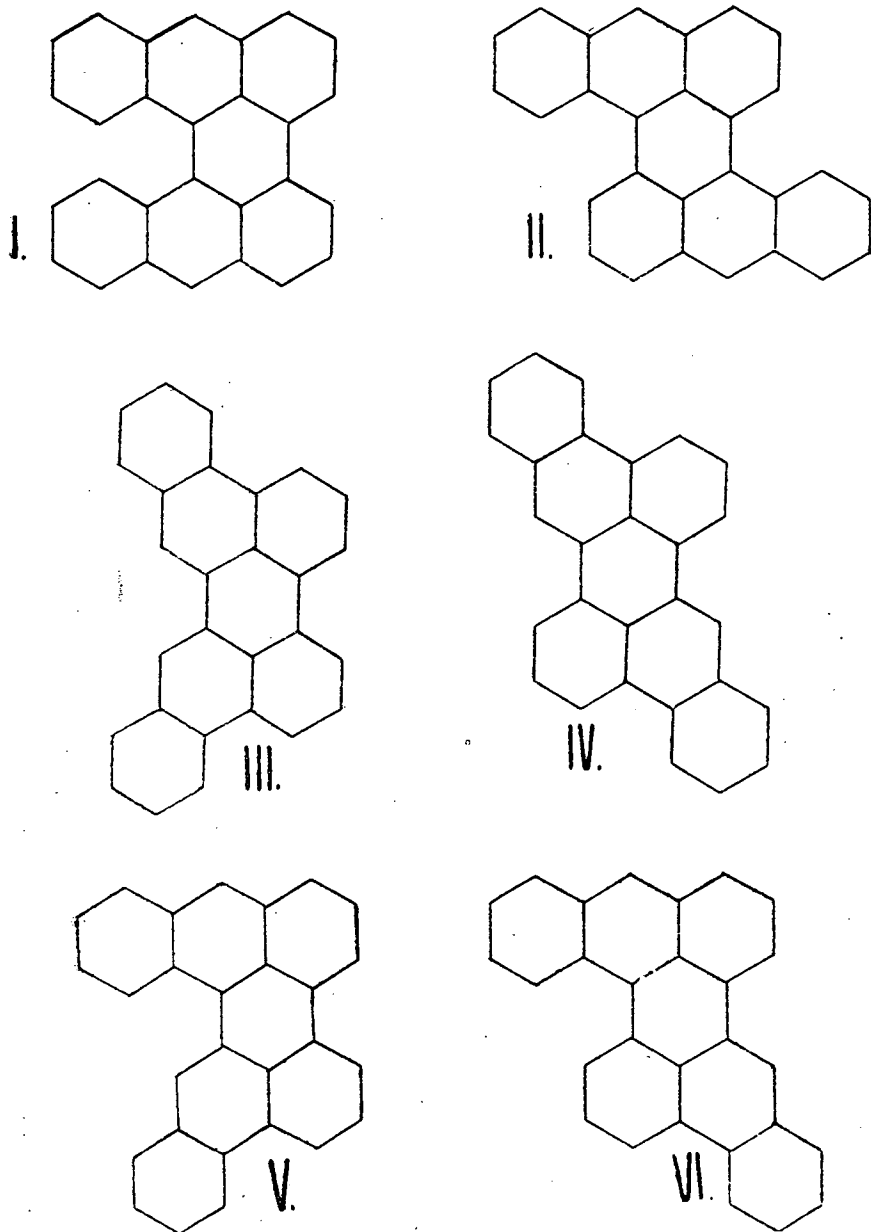


Fig. 1

$u_i$  represents the  $\pi$  electron function belonging to atom  $i$ ,  $H$  the effective Hamilton operator for a single electron,  $\varepsilon$  the energy value. Relating to the matrixelements ( $S_{ik}$ ,  $H_{ik}$ ) the following simplifications are used:

a)  $S_{ik} = \delta_{ik}$ , b)  $H_{ii} = \alpha$ , c)  $H_{ik}$  only differs from zero when  $i$  and  $k$  are indices belonging to neighbouring atoms; let us denote this value with  $\beta$ .

The values of  $\beta$  occurring in the anthracene or phenanthrene parts are considered to be equal, while the value of  $H_{ik}$  belonging to the bonds connecting the single anthracene or phenanthrene unit is denoted by  $\lambda\beta$ . Physical and chemical arguments suggest that the value of  $\lambda$  in the molecules investigated is smaller than 1; the lengths of the connecting bonds are greater than those of the other ones occurring in the molecules, i. e. the strengths of the corresponding bonds are smaller than those of the others. For instance, in the case of perylene the dibenzo-derivatives of which are all the six compounds the bond lengths of the bonds connecting the naphthalene parts measured Roentgenographically are 1,50 Å, while the lengths of the remaining bonds are about 1,41 Å (DONALDSON, ROBERTSON and WHITE [3]). On the other hand, the considerable independence of the two parts is shown by the fact that the value of the diamagnetic susceptibility of perylene can be calculated from those of naphthalene and hydrogen without any correction for the central hexagon (SHIBA and HAZATO [4], HAZATO [5]). Let us assume that also for the case when phenanthenes or anthracenes are joined instead of the two naphthalenes, the situation is analogous. Lacking Roentgenographical data we cannot give any definite value for  $\lambda$  for this reason the term system of the molecules will be discussed in the  $\lambda = 0$  and  $\lambda = 1$  interval. The dependence of the term system on  $\gamma$  will be determined using the following two procedures:

#### a) Perturbation method

Let us take for the unperturbed problem the case when anthracene and phenanthrene are not joined together and consider the formation of bonds between them as perturbation.

The connecting links should be formed between the atoms  $a - a'$  and  $b - b'$ , resp., where the atoms  $a$  and  $b$  belong to the first part,  $a'$  and  $b'$  to the second one. The first order perturbation energy belonging to the  $i$ -th level is according to DEWAR [6] and PAUNCZ [2] as follows:

$$\varepsilon_i = \begin{cases} (c_{ai}c_{a'i} + c_{bi}c_{b'i})\lambda\beta, & \text{when the two units are identical} \\ 0 & \text{when they are different,} \end{cases} \quad (3)$$

where  $c_{ai}$  and  $c_{bi}$  mean the coefficients in the  $i$ -th molecular orbital belonging to atom  $a$  and  $b$ , resp.

If the two units to be joined are different, the second order perturbation calculation should be used. In view of the fact, however, that the corresponding levels of anthracene and phenanthrene are close to each other, the second order perturbation calculation does not give any acceptable results.

#### b) Direct calculation

Both for the examination of the latter case, and the investigation of the reliability of the perturbation treatment, in the former case, it seems useful to determine the dependence of the level on  $\gamma$  by means of a straightforward calculation, too.

For this purpose each line of the secular determinant should be divided by  $\beta$  and the following notation introduced:

$$-x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} \quad (4)$$

In the case of the single compounds the polynomial obtained by the reduction of the secular determinant can be transformed into the following form:

$$\text{I. — IV. } \{P_0(x) + \lambda P_1(x) + \lambda^2 P_2(x)\} \{P_0(x) - \lambda P_1(x) + \lambda^2 P_2(x)\} = 0 \quad (5)$$

$$\text{V. — VI. } P_0(x) + \lambda^2 P_2(x) + \lambda^4 P_4(x) = 0.$$

From equation (5) for all  $x$ , the  $\lambda$  which makes the secular determinant to zero can be very simply determined. Performing the numerical calculation for all the given  $x$ , using a graphical method, it can easily be determined from the obtained results in which way the roots of the secular determinant depend on  $\lambda$ .

In the case of the compounds I. — IV., on the bases of (5), the possibility for the factorisation of the polynomial obtained by the reduction of the secular determinant becomes evident, thus the symmetrical and antisymmetrical levels in respect to reflection or inversion resp. can be treated separately.

The comparison of the results of the direct calculation with those obtained with the perturbation method illustrates up to which value of  $\lambda$  the perturbation calculation gives reliable results.

### 3. Results of Calculation and Discussion

The results of our calculations show that the term systems of the single pairs of compounds possess a high degree of resemblance, therefore in each case only one of the two term systems of the respective compound is shown in the following three figures. It is sufficient to plot the term systems corresponding to all the positive  $x$ , as the level systems of the above mentioned alternant hydrocarbons are symmetrical with respect to the  $x=0$  value. The result of the straightforward calculation is shown by a full line, that of the perturbation treatment by a dotted one.

The examination of the figures shows the following.

On comparing the results obtained with the direct method with those received with the perturbation treatment it can be seen that their agreement up to  $\lambda = 0,5$  is excellent. For greater values of  $\lambda$  a reliable agreement can be obtained only for the case if the distance of neighbouring levels is not too small, or they do not come too close together with increasing  $\lambda$ . If this occurs the result of the first order perturbation calculation may be incorrect for  $\lambda = 1$ . For instance, in Fig. 2 the order of the second and third levels changes.

If our results of calculation are compared to the experiment the following can be established.

a) According to the calculation the spectra of the corresponding pair of compounds should exhibit a high degree of resemblance. Experimentally the spectra of only one pair of compounds is known, its examination confirms this conclusion.

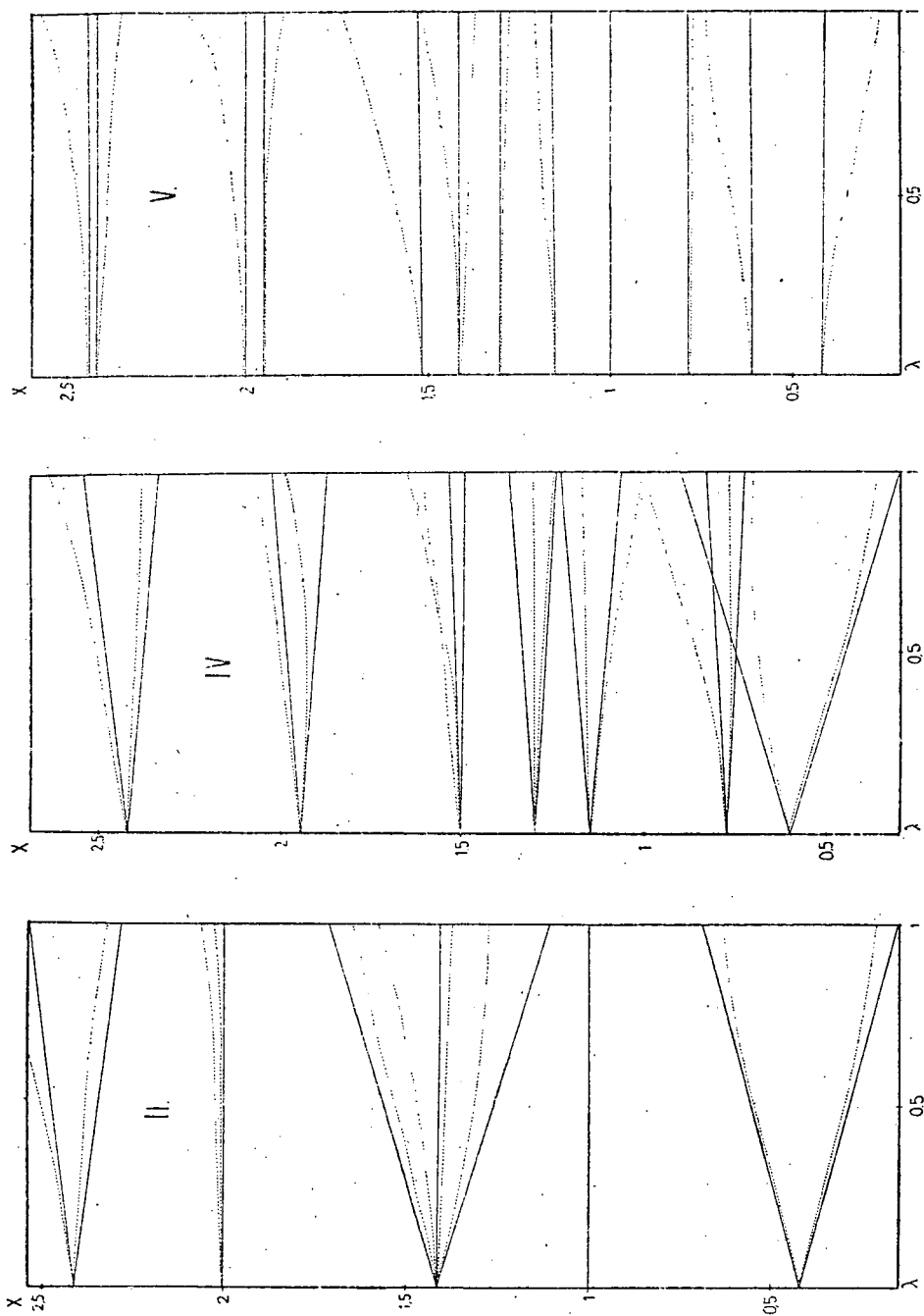


Fig. 2

b) From the calculations for the order of the first transition the following can be obtained: The transition possessing the longest wavelength belongs to compounds built up from anthracene parts, a shorter wavelength corresponds to the compounds built up from anthracene and phenanthrene, and to the third order belongs the pair of compounds consisting of two phenanthrene parts. This conclusion is in agreement with the experimental data as the wavelength of the transition are as follows:

I, 558 m $\mu$       II. 546 m $\mu$       V. 503 m $\mu$       IV. 434 m $\mu$   
(CLAR [7], [8]; [9]).

c) While the two former qualitative conclusions have proved to be correct, the quantitative agreement is far less good as a too high value is obtained for the wavelength of the first transition. If the  $\lambda$  value characterizing the strength of the connecting bonds is considered to be 0,5 the calculated value shifts in the right direction diverging, however, still appreciable from the experimental value. This fact shows that beside the above mentioned factor, further refinements of the method must be taken into account. Thus instead of the simplest variant of the L. C. A. O. treatment the S. C. F. method must be used (POPLE [10]) and the interaction of the electrons should be considered. Such calculations are in progress.

\* \* \*

One of the authors (W. K.) wishes to express his gratitude to the Hungarian Academy of Sciences for its hospitality at the University of Szeged.

#### References

- [1] Coulson, C. A.: Symposium on Molecular Physics at Nikko (1953), p. 23.
- [2] Pauncz, R.: Acta Phys. Acad. Sci. Hung. (to be published).
- [3] Donaldson, D. M., J. M. Robertson, J. G. White: Proc. Roy. Soc., A, **220**, 311 (1953).
- [4] Shiba, H., G. Hazato: Bull. Chem. Soc. Japan, **22**, 92 (1949).
- [5] Hazato, G.: Bull. Chem. Soc. Japan, **22**, 151 (1949).
- [6] Dewar, M. J. S.: J. Am. Chem. Soc., **74**, 3341 (1952).
- [7] Clar, E.: Aromatische Kohlenwasserstoffe, II. Aufl., Springer, Berlin (1952), p. 298.
- [8] Clar, E.: Ber., **65**, 848 (1932).
- [9] Clar, E.: Ber., **82**, 47 (1949).
- [10] Pople, J. A.: Trans. Farad. Soc., **49**, 1375 (1953).





## ÜBER DIE KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER SPEKTRALEN WIRKUNG DER SEKUNDÄRFLUORESZENZ

Von J. DOMBI und R. HORVAI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 4. Juli 1956)

In Verbindung mit der diesbezüglichen Theorie wurde die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz im Fall wässrig-alkalischer Fluoreszeinlösungen verschiedener Konzentration mit Hilfe eines photoelektrischen Spektralphotometers untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die spektrale Verschiebung der nur in bezug auf die Wirkung der Reabsorption korrigierten Fluoreszenzspektren mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz erklärt werden kann, während das auch mit der Sekundärfluoreszenz korrigierte Fluoreszenzspektrum in dem untersuchten ziemlich breiten Konzentrationsbereich ( $2 \cdot 10^{-5}$  Mol/l— $10^{-2}$  Mol/l) von der Konzentration unabhängig ist.

§ 1. In Zusammenhang mit der Untersuchung der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz wurde kürzlich eine phänomenologische Theorie ausgearbeitet [1]. Auf Grund dieser Theorie kann man im Falle einer leicht realisierbaren Erregungs- und Beobachtungsmethode berechnen, mit welcher Intensität das sekundäre Fluoreszenzlicht, das infolge der Reabsorption des durch das Erregungslicht hervorgerufenen primären Fluoreszenzlichtes entsteht, in dem mit einem Spektrophotometer gemessenen Emissionslicht einer fluoreszierenden Lösung auftritt. Die Richtigkeit der hierfür aufgestellten Beziehung wurde in einem speziellen Falle experimentell untersucht und es ergab sich, dass die Spektren derselben Lösung, die bei zwei verschiedenen Schichtdicken aufgenommen und nur mit Rücksicht auf die Wirkung der Reabsorption korrigiert wurden, voneinander abweichen, während sie bei Berücksichtigung der Wirkung der Sekundärfluoreszenz auf Grund der oben erwähnten Theorie eine gute Übereinstimmung zeigen. Der spektrale Einfluss der Sekundärfluoreszenz kann aber nicht nur von der Schichtdicke, sondern auch von der Konzentration stark abhängen, und in der vorliegenden Arbeit wurde die experimentelle Untersuchung dieser Abhängigkeit zum Ziel gesetzt.

Diese Untersuchung kann nicht nur wegen der theoretischen Beziehungen, sondern auch deshalb als erwünscht betrachtet werden, weil die Frage entsteht, ob die durch mehrere Autoren beschriebene Erfahrung [2], nach der das Fluoreszenzspektrum einiger Lösungen bei Erhöhung der Konzentration sich nach rot verschiebt, nicht durch die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz bedingt ist.

§ 2. Unseren experimentellen Untersuchungen liegen die folgenden Überlegungen zugrunde. Wird die fluoreszierende Lösung in eine genügend

flache zylindrische Küvette der Länge  $l$  eingefüllt und durch ein monochromatisches, sich in Richtung der Zylinderachse fortplanzendes Parallellichtbündel von der Wellenlänge  $\lambda$  und vom Kreisquerschnitt  $R^2\pi$  erregt, dann gilt nach [1] für die von dem Fluoreszenzlicht der Wellenlänge  $\lambda'$  herrührende spektrale Quantenstromdichte  $B_{\lambda'}$  (in der Mitte der bestrahlten Küvettenoberfläche und im Fall der mit der Erregungsrichtung entgegengesetzten Beobachtungsrichtung) die Beziehung

$$B_{\lambda'} = C\eta_{\lambda'}f(\lambda')\alpha \frac{1 - e^{-(\alpha+\beta)}}{\alpha + \beta} \cdot \frac{1}{1 - z} \quad (1)$$

Hier sind  $f(\lambda')$  das wahre normierte Emissionsspektrum,  $\eta_{\lambda'}$  die absolute Quantenausbeute für die Erregungswellenlänge  $\lambda$ ,  $\alpha$  bzw.  $\beta$  der durch  $l$  multiplizierte Absorptionskoeffizient der Lösung für  $\lambda$  bzw.  $\lambda'$ ,  $C$  eine der Intensität des erregenden Lichtes proportionale Konstante, während  $z$  durch die Gleichungen

$$z = \int_0^{\infty} M(\lambda'')\eta_{\lambda''}f(\lambda'')d\lambda'',$$

$$M = \frac{\gamma}{2\alpha\beta[1 - e^{-(\alpha+\beta)}]} \{(\alpha + \beta)(1 - e^{-\alpha})(1 - e^{-\beta})[\text{Ei}(-m\gamma) - \text{Ei}(-\gamma)] \quad (2)$$

$$+ [(\alpha + \beta)G(-\gamma) - \alpha G(-\beta - \gamma) - \beta G(-\alpha - \gamma)]$$

$$+ [(\alpha + \beta)G(-\gamma) - \alpha G(\beta - \gamma) - \beta G(\alpha - \gamma)]e^{-(\alpha+\beta)}\}$$

definiert ist; hierbei bedeuten  $\text{Ei}(x)$  das Exponentialintegral,  $G(x)$  die Funktion  $\text{Ei}(x) - \ln|x|$ ,  $\eta(\lambda'')$ ,  $\gamma = \gamma(\lambda'')$  bzw.  $f(\lambda'')$  der Reihe nach die Quantenausbeute, den Absorptionskoeffizienten bzw. das Emissionsspektrum der Lösung als Funktion der Integrationsvariablen  $\lambda''$ .

In Anbetracht der folgenden führen wir die durch die Relation  $z = \eta z^{(1)}$  definierte Grösse  $z^{(1)}$  ein, wobei  $\eta = \eta_{\lambda}$  die absolute Quantenausbeute bei der Erregungswellenlänge  $\lambda$  bedeutet.

Aus (1) folgt, dass im Falle von zwei verschiedenen Lösungen der Konzentration  $c_i$  bzw.  $c_k$  und bei der Schichtdicke  $l_i$  bzw.  $l_k$ , unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen, für das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten  $B_{\lambda',i}$  und  $B_{\lambda',k}$  gilt:

$$\frac{B_{\lambda',i}}{B_{\lambda',k}} = \frac{f_i(\lambda')}{f_k(\lambda')} \cdot \frac{1 - e^{-(\alpha_i+\beta_i)}}{1 - e^{-(\alpha_k+\beta_k)}} \cdot \frac{\eta_i}{\eta_k} \cdot \frac{1 - \eta_k z_k^{(1)}}{1 - \eta_i z_i^{(1)}} \quad (3)$$

oder mit Einführung der Bezeichnung

$$\left(\frac{B_{\lambda',i}}{B_{\lambda',k}}\right)^* = \left(\frac{B_{\lambda',i}}{B_{\lambda',k}}\right) \frac{1 - e^{-(\alpha_k+\beta_k)}}{1 - e^{-(\alpha_i+\beta_i)}}$$

(wobei der Ausdruck  $(B_{\lambda',i}/B_{\lambda',k})^*$  das bezüglich der Reabsorption korrigierte Verhältnis der Quantenstromdichten bedeutet),

$$\left(\frac{B_{\lambda',i}}{B_{\lambda',k}}\right)^* = \frac{f_i(\lambda')}{f_k(\lambda')} \cdot \frac{\eta_i}{\eta_k} \cdot \frac{1 - \eta_k z_k^{(1)}}{1 - \eta_i z_i^{(1)}} \quad (4)$$

Wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, dass  $l_i c_i = l_k c_k$  ist

und  $c_i$  und  $c_k$  in dem Konzentrationsintervall liegen, in dem  $\eta_i = \eta_k$  und das BEERSche Gesetz gültig ist, dann gilt

$$\frac{B_{\lambda',i}}{B_{\lambda',k}} = \frac{f_i(\lambda')}{f_k(\lambda')} \quad (5)$$

d. h., in diesem speziellen Fall ergibt das Verhältnis der unmittelbar gemessenen Quantenstromdichten das Verhältnis  $f_i(\lambda')/f_k(\lambda')$  der wahren Spektren (für jede beliebige Wellenlänge  $\lambda'$ ). Deshalb wurde bei den experimentellen Untersuchungen wie folgt, vorgegangen.

Es wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, indem die  $B_{\lambda'}$ -Werte der Lösungen verschiedener Konzentration unter Realisierung der Bedingung  $l_i c_i = l_k c_k$  paarweise verglichen wurden. Da aber von rein experimentellem Standpunkt aus es am naheliegendsten ist, die Lösungen verschiedener Konzentration bei gleicher Schichtdicke zu vergleichen, wurden auch solche Messungen (bei denen also  $l_i = l_k$  war) durchgeführt. In diesem Fall aber ist die einfache Beziehung (5) nicht gültig, vielmehr können die Verhältnisse  $(B_{\lambda',i}/B_{\lambda',k})^*$  auch im Falle der Identität der wahren Spektren  $f_i(\lambda')$  und  $f_k(\lambda')$  eine Wellenlängenabhängigkeit aufweisen, deren Untersuchung gerade den einen Zweck der vorliegenden Arbeit bildet.

§ 3. Bei unseren Messungen wurden wässrig-alkalische Fluoreszeinlösungen ( $\text{pH} = 12,5$ ) bei  $24^\circ \text{C}$  und den folgenden Konzentrationen untersucht:  $c_1 = 2 \cdot 10^{-5}$  Mol/l,  $c_2 = 0,95 \cdot 10^{-4}$  Mol/l,  $c_3 = 4,51 \cdot 10^{-4}$  Mol/l,  $c_4 = 2,14 \cdot 10^{-3}$  Mol/l und  $c_5 = 1,02 \cdot 10^{-2}$  Mol/l.

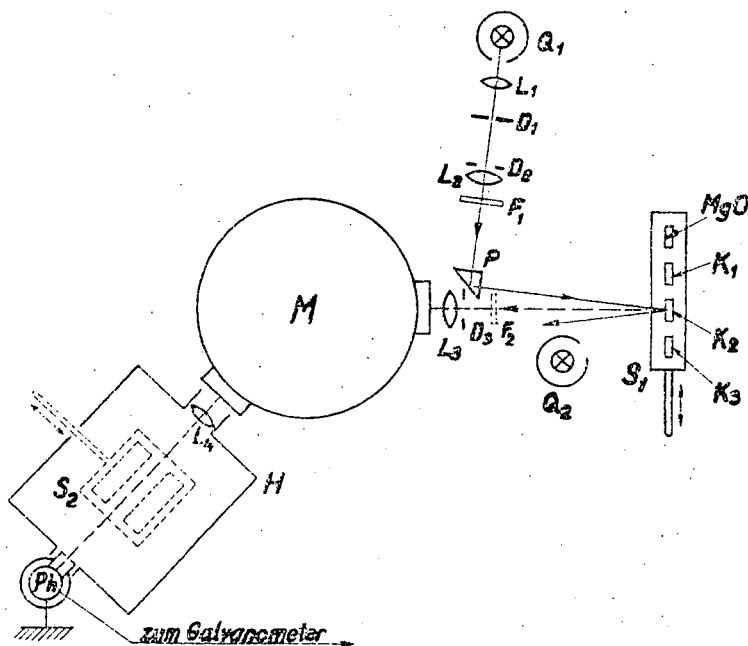


Fig. 1. Die angewendete Messanordnung. Bezüglich der Bezeichnungen siehe im Text

Die Messungen wurden mit dem in Fig. 1 dargestellten Apparat durchgeführt. Zur Erregung der Fluoreszenzspektren diente eine von einer Akkumulatorenbatterie gespeiste Quecksilberhochdrucklampe  $Q_1$  (Typ. HBO 500), von deren Licht mittelst der Linsen  $L_1, L_2$  und der Diaphragmen  $D_1, D_2$  ein praktisch paralleles Lichtbündel hergestellt wurde. Das Bündel wurde — nach Durchdringen des Interferenzfilters  $F_1$  — von dem Prisma  $P$  auf die Küvette  $K_1, K_2$  bzw.  $K_3$ , die auf einen verschiebbaren Halter  $S_1$  montiert waren, reflektiert. Das Fluoreszenzlicht, das aus der in die Achse des Kollimatorsystems eines Zeiss'schen Spiegelmonochromators  $M$  eingeschobenen Küvette austrat, geriet durch das Diaphragma  $D_3$  und die Linse  $L_3$  in den Monochromator. Der Durchmesser von  $D_3$  und seine Entfernung von der Küvette wurden so gewählt, dass das zu beobachtende Fluoreszenzlichtbündel als mit guter Annäherung parallel angesehen werden konnte.  $L_3$  bildete die Vorderfläche der in den Weg des erregenden Lichtes gestellten Küvette auf die Ebene des Monochromatorenspaltes ab.

Die Intensität des aus dem Monochromator austretenden Lichtes wurde mittels eines Sekundärelektronen-Vervielfachers  $Ph$  (Typ. 1P 21) und eines Galvanometers der Empfindlichkeit von etwa  $10^{-9}$  A/Skt. mit der „Ausschlagmethode“ gemessen, nachdem die Linearität des Indikatorsystems experimentell nachgeprüft wurde. Auf  $S_1$  wurde ausser den Küvetten ein mit  $MgO$  bedeckter  $Al$ -Block angebracht, der durch eine Normallampe  $Q_2$  mit bekannter Energieverteilung beleuchtet werden konnte. In dieser Weise war es möglich — indem die  $MgO$ -Fläche in die Achse des Kollimatorsystems von  $M$  geschoben und der Weg des erregenden Lichtes unterbrochen wurde — bei jeder Wellenlänge  $\lambda'$  auch den durch das Licht der Normallampe verursachten Galvanometeraussschlag abzulesen. Die Normallampe wurde von einer Akkumulatorenbatterie grosser Kapazität, mit Verwendung entsprechender Spannungsstabilisierung, gespeist<sup>1)</sup>. Zwischen  $M$  und  $Ph$  wurde ein temperierbarer Metallkasten  $H$  untergebracht; der darin befindliche verschiebbare Küvettenhalter  $S_2$  ermöglichte, dass die Absorptionsspektren der untersuchten Lösungen mit derselben Einrichtung wie die Emissionsspektren aufgenommen werden. (Zur Absorptionsmessung wurde vor den Monochromator noch eine Lichtquelle und statt  $L_3$  eine andere Spaltlinse angebracht.)

Wie bekannt, ist bei der Untersuchung der wahren Emissionsspektren die Kenntnis des Absorptionsspektrums — da die Wirkung der Reabsorption berücksichtigt werden muss — unerlässlich. Andererseits schien es zweckmässig, vor und nach der Fluoreszenzmessung mittels Absorptionsmessung nachzuprüfen, ob die Bestrahlung der Lösung nicht eine Änderung der letzteren hervorgerufen hat. Bei den von uns untersuchten Lösungen wurde die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes festgestellt, das Absorptionsspektrum selbst stimmte innerhalb 2—3% mit dem in [1] angegebenen überein. Die oben erwähnten Kontroll-Absorptionsmessungen zeigten, dass unter den von uns angewendeten Versuchsbedingungen die Lösungen keiner merklichen Änderung ausgesetzt waren.

§ 4. a) Die Ergebnisse der Messungen, die unter der Bedingung  $l_i c_i = l_{i+1} c_{i+1}$  durchgeführt wurden, zeigt Fig. 2, in der die Verhältnisse  $(B_{\lambda', i+1}/B_{\lambda', i})^*$  dargestellt sind.

Zuerst bemerken wir, dass auf Grund der bei (3) Gesagten die Relation  $(B_{\lambda', i+1}/B_{\lambda', i}) = (B_{\lambda', i+1}/B_{\lambda', i})^*$  bei dieser Versuchsreihe — wegen der Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes und der Gleichheit der Produkte der Konzentration und Schichtdicke — gültig ist. Wie aus der Figur ersichtlich, ist  $(B_{\lambda', 2}/B_{\lambda', 1})^*$  und mit beinahe so guter Annäherung auch  $(B_{\lambda', 3}/B_{\lambda', 2})^*$  konstant und gleich 1. Daraus kann gefolgert werden, dass die wahren Fluoreszenzspektren der Lösungen 1., 2. und 3. sowie ihre Ausbeuten mit sehr guter Annäherung übereinstimmen. Ferner sieht man, dass  $(B_{\lambda', 4}/B_{\lambda', 3})^*$  merklich, und  $(B_{\lambda', 5}/B_{\lambda', 4})^*$  bereits viel kleiner als 1 ist; diese Tatsache weist darauf hin, dass die Quantenausbeute im Falle der Konzentrationen  $c_4$  und  $c_5$  bereits wesentlich abnimmt.

b) Bei den mit identischen Schichtdicken durchgeführten Messungen wurden gleichzeitig drei Küvetten von gleicher Schichtdicke auf den Halter

<sup>1)</sup> An dieser Stelle möchten wir unseren herzlichsten Dank Herrn Kollegen L. VADÁSZ für die Zusammenstellung der Stabilisationseinrichtung aussprechen.

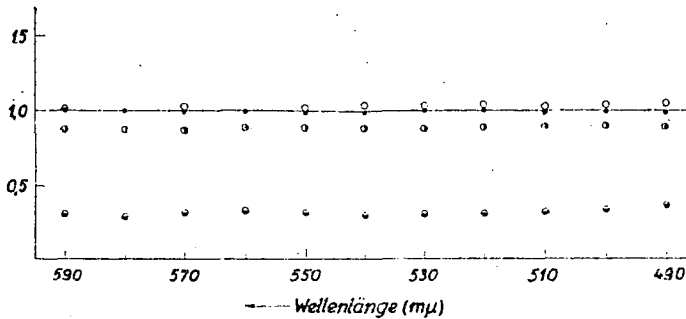


Fig. 2. Die unter der Bedingung  $l_i c_i = l_{i+1} c_{i+1}$  gewonnenen, bezüglich der Reabsorption korrigierten Verhältnisse  $(B_{\lambda_{i+1}}/B_{\lambda_i})^*$  der Fluoreszenzquantenstromdichten; durchwegs waren  $l_i = 0,10$  cm und  $l_{i+1} = 0,47$  cm.  $\circ$ :  $(B_{\lambda_2}/B_{\lambda_1})^*$  ( $c_1 = 2 \cdot 10^{-5}$  Mol/l und  $c_2 = 0,95 \cdot 10^{-4}$  Mol/l);  $\bullet$ :  $(B_{\lambda_3}/B_{\lambda_2})^*$  ( $c_3 = 4,51 \cdot 10^{-4}$  Mol/l);  $\circ$ :  $(B_{\lambda_4}/B_{\lambda_3})^*$  ( $c_4 = 2,14 \cdot 10^{-3}$  Mol/l);  $\circ$ :  $(B_{\lambda_5}/B_{\lambda_4})^*$  ( $c_5 = 1,02 \cdot 10^{-2}$  Mol/l)

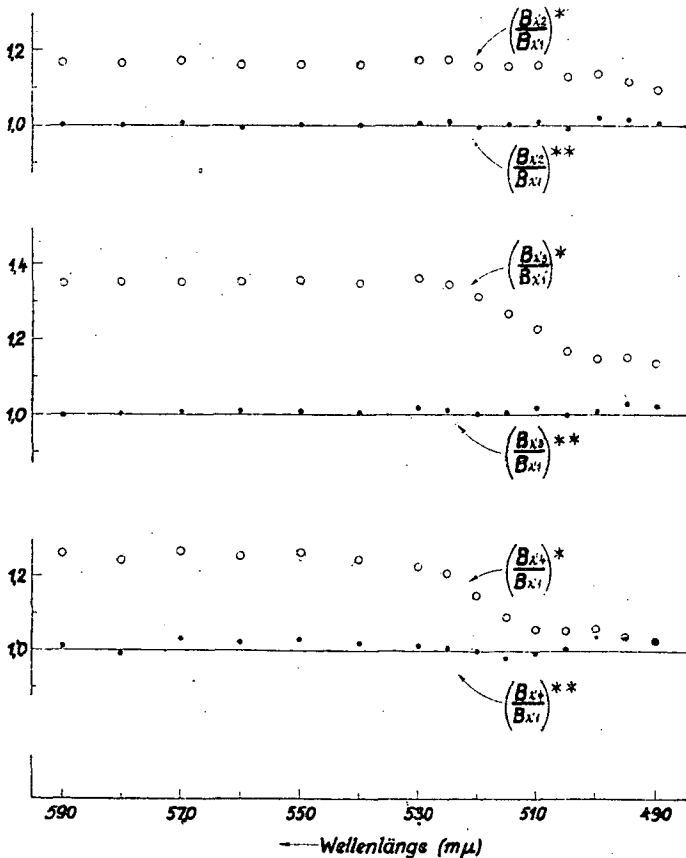


Fig. 3. Bei gleichen Schichtdicken gewonnene, nur mit Betrachtung der Reabsorption bzw. auch hinsichtlich der Sekundärfluoreszenz korrigierte Verhältnisse  $(B_{\lambda_i}/B_{\lambda_k})^*$  bzw.  $(B_{\lambda_i}/B_{\lambda_k})^{**}$  der Fluoreszenzquantenstromdichten

$S_1$  angebracht; in die Küvette  $K_1$  wurde die Lösung der Konzentration  $c_1$ , während in  $K_2$  und  $K_3$  die Lösungen der Konzentrationen  $c_2$ ,  $c_3$  bzw.  $c_4$ ,  $c_5$  eingefüllt. (Bei beiden Versuchsreihen wurden — zwecks Eliminierung der Reflexionssekundärfluoreszenz — vor den die Lösungen enthaltenden Küvetten mit Wasser gefüllte Küvetten geschaltet, wie dies in [1] angegeben wurde. Ausserdem wurden die Seiten- und die Rückfläche der die Lösungen enthaltenden Küvetten mit Tusche bedeckt.)

Die Messergebnisse (Fig. 3) zeigen, dass — im Gegensatz zu den Ergebnissen der Versuchsreihe a) — die Diagramme  $(B_{\lambda',k}/B_{\lambda',1})^*$  der Fig. 3 eine starke spektrale Wirkung aufweisen, d. h., dass bei Versuchen mit gleichen Schichtdicken die Konzentrationsabhängigkeit der spektralen Wirkung auffallender ist. Bei näherer Betrachtung der auf der Fig. 3 dargestellten Kurven  $(B_{\lambda',k}/B_{\lambda',1})^*$  sieht man, dass die spektrale Wirkung bei Steigerung der Konzentration anfangs zunimmt, im Falle der Konzentration  $c_4$  dagegen kann schon eine Abnahme dieser Wirkung beobachtet werden.

§ 5. Die erhaltenen Messergebnisse lassen sich auf Grund der in § 2. dargestellten Überlegungen erklären.

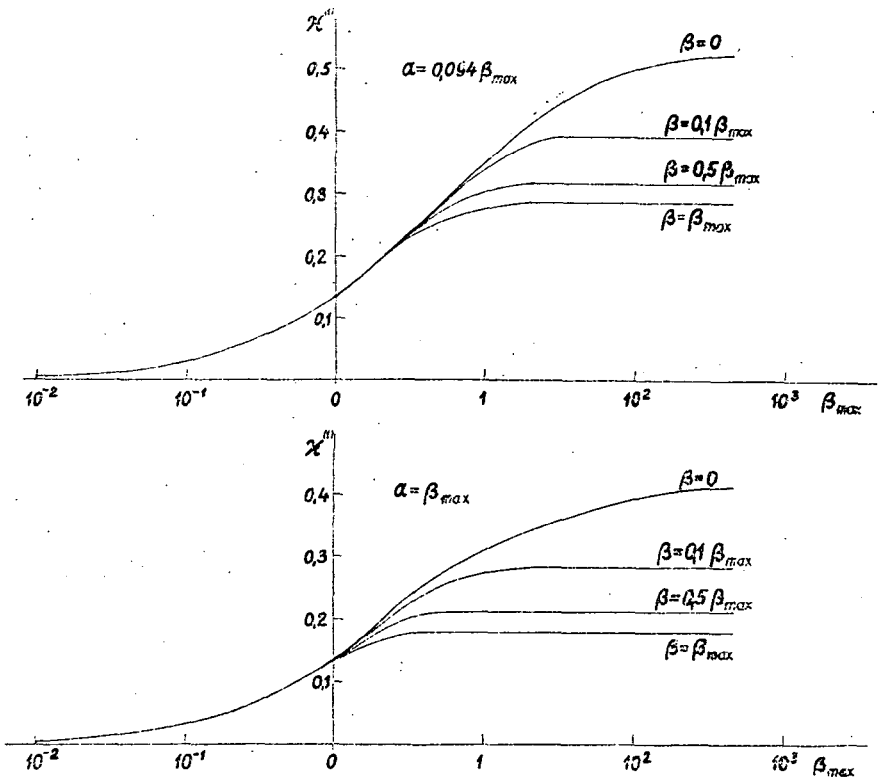


Fig. 4.  $\chi^{(1)}$  als Funktion des Maximums  $\beta_{\max}$  des mit der Schichtdicke multiplizierten Absorptionskoeffizienten der benutzten Lösung. ( $\alpha = 0,094 \beta_{\max}$  bezieht sich auf die Erregungswellenlänge  $436 \text{ m}\mu$ ;  $\alpha = \beta_{\max}$  entspricht der Erregung mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums)

Für diese Interpretation wurde die Grösse  $\alpha^{(1)}$  als Funktion von  $\beta_{\max}$  (d. h. des Maximums des mit  $l$  multiplizierten Absorptionskoeffizienten der untersuchten Fluoreszeinlösungen) bei  $m = \infty$  für  $\alpha = \beta_{\max}$  sowie für  $\alpha = 0,094 \beta_{\max}$  berechnet (Fig. 4). Im Falle unserer Fluoreszeinlösungen entspricht  $\alpha = 0,094 \beta_{\max}$  der Erregung mit der Wellenlänge  $436 \text{ m}\mu$ . Bei der Berechnung von  $\alpha^{(1)}$  auf Grund der Formel (2) wurden das gemessene Absorptionsspektrum, das in bezug auf die Reabsorption korrigierte Fluoreszenzspektrum der Lösung von der Konzentration  $c_i$ , und die die Abhängigkeit der Ausbeute von der Erregungswellenlänge zeigende WAWILOWSCHE Kurve [3] bzw. die in Fig. 5 dargestellte Kurve verwendet, nach der  $\eta(\lambda)$  bis zu dem Maximum des Fluoreszenzspektrums konstant ist, von da an bis zu  $565 \text{ m}\mu$  beinahe linear abfällt und um etwa  $565 \text{ m}\mu$  gleich Null wird.

Fig. 6 stellt  $\alpha^{(1)}$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda'$  im Falle der von uns verwendeten Konzentrationen für  $\alpha = 0,094 \beta_{\max}$  und  $m = \infty$  dar. (Mit Verwendung einer Hilfskurve konnten die von dem Diagramm abgelesenen Werte für die entsprechenden Werte von  $m$  korrigiert werden.) Diese Darstellungsweise zeigt anschaulich, dass  $\alpha^{(1)}$  im grössten Teil des Wellenlängenbereiches des Fluoreszenzspektrums konstant ist, am blauen Ende des Spektrums aber — besonders bei den höheren Konzentrationen — stark abfällt.

Um zu entscheiden, ob die wahren Spektren von der Konzentration unabhängig sind, scheint es zweckmässig, die Grösse

$$\left( \frac{B_{\lambda', i}}{B_{\lambda', k}} \right)^{**} = \left( \frac{B_{\lambda', i}}{B_{\lambda', k}} \right)^* \frac{\eta_k \cdot 1 - \eta_i \alpha_i^{(1)}}{\eta_i \cdot 1 - \eta_k \alpha_k^{(1)}} \quad (6)$$

einzuführen, die — wie aus (4) ersichtlich ist — nach der Theorie der Sekundärfluoreszenz, gerade das Verhältnis  $f_i(\lambda')/f_k(\lambda')$  der wahren Spektren liefert. Die im Besitz der experimentell erhaltenen Kurven  $(B_{\lambda', i}/B_{\lambda', k})^*$  und der Kurven  $\alpha^{(1)}$  durchgeführten Berechnungen ergaben das Ergebnis, dass mit dem Einsetzen der Quantenausbeuten  $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 =$

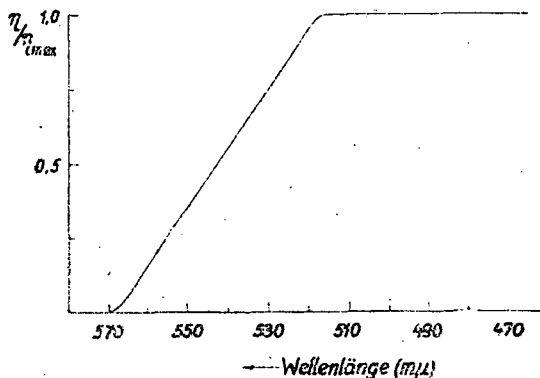


Fig. 5. Die bei der Berechnungen zugrunde genommene Kurve der spektralen Quantenausbeute

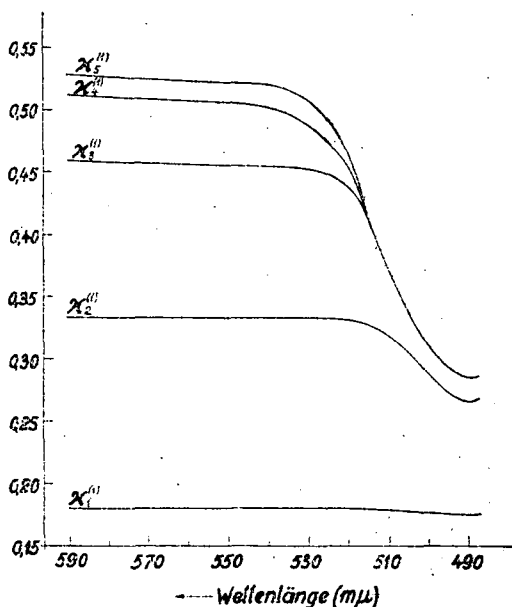


Fig. 6.  $\alpha^{(1)}$  als Funktion von  $\lambda'$  bei den Konzentrationen  $c_1 - c_5$ , für  $\alpha = 0,094 \beta_{\max}$

0,80,  $\eta_4 = 0,73$  und  $\eta_5 = 0,29$  in (6) das Verhältnis  $(B_{\lambda',i}/B_{\lambda',k})^{**}$  sich bei beiden Versuchsreihen als konstant und gleich 1 erwies.

Nach dem Vorangehenden kann also gesagt werden, dass die Wellenlängenabhängigkeit des Verhältnisses  $(B_{\lambda',i}/B_{\lambda',k})^{**}$ , d.h. die Abweichung der nur in bezug auf die Reabsorption korrigierten Spektren voneinander, mit der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz zu erklären ist; die wahren Fluoreszenzspektren der von uns untersuchten Fluoreszeinlösungen verschiedener Konzentration stimmen mit einer so guten Annäherung überein, mit welcher Annäherung die Verhältnisse  $(B_{\lambda',i}/B_{\lambda',k})^{**}$  gleich 1 sind.

Bezüglich der Fluoreszenzspektren selbst können wir folgendes aussagen. Bei den unter der Bedingung  $l_i c_i = l_k c_k$  durchgeführten Vergleichsmessungen tritt die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz nur in ganz kleinem Masse auf, wie dies auch in Fig. 2 ersichtlich ist. Wenn dagegen die Fluoreszenzspektren der Lösungen verschiedener Konzentration so verglichen werden, dass die Lösungen gleiche Schichtdicken besitzen und die unmittelbar gemessenen Spektren nur mit Anbetracht der Wirkung der Reabsorption korrigiert werden, dann tritt die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz viel ausgeprägter auf. Dies ist auch in der Fig. 3 ersichtlich, wir haben aber für zweckmässig erachtet, die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz auch so darzustellen, dass im Fall von zwei verschiedenen Konzentrationen auch die nur in bezug auf die Reabsorption korrigierten Fluoreszenzspektren  $f_{0,i}(\lambda') = B_{\lambda',i}(\alpha_i + \beta_i)/\alpha_i(1 - e^{-(\alpha_i + \beta_i)})$  angegeben werden. Fig. 7 zeigt ausser  $f_{0,1}(\lambda')$  und  $f_{0,3}(\lambda')$  auch die in Anbetracht der Sekundärfluoreszenz korrigierten Spektren  $f_i(\lambda') = f_{0,i}(\lambda') \cdot (1 - \eta_i z_i^{(1)})$  derselben Lösungen. Es ist ersichtlich, dass während die Spektren  $f_{0,1}(\lambda')$  und  $f_{0,3}(\lambda')$  eine bedeutende Ab-

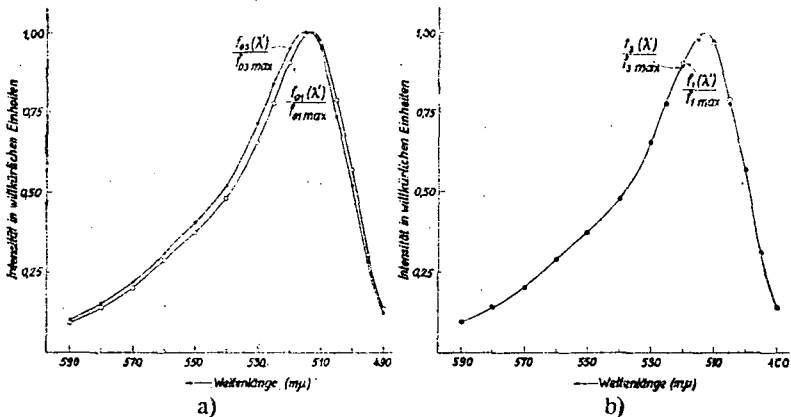


Fig. 7. Bei den Konzentrationen  $c_1$  und  $c_3$  gewonnene, a) nur in bezug auf die Reabsorption korrigierte, b) auch mit Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz korrigierte Spektren

weichung zeigen, die bezüglich der Sekundärfluoreszenz korrigierten — also wahren — Spektren  $f_1(\lambda')$  und  $f_3(\lambda')$  sehr gut miteinander übereinstimmen. Bei den anderen Konzentrationen ist die Abweichung der Spektren  $f_{0,i}(\lambda')$  und  $f_i(\lambda')$  voneinander nicht so bedeutend, was auf Grund von (4) verständlich ist, wenn man überlegt, dass  $z^{(1)}$  bei niederen und  $\eta$  bei höheren Konzentrationen klein ist.



Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei zunehmender Konzentration die nur in bezug auf die Reabsorption korrigierten Fluoreszenzspektren eine Verschiebung aufweisen können, die aber in einem sehr breiten Konzentrationsbereich — wenigstens bei den Fluoreszeinlösungen — nicht auf die Änderung der wahren Spektren, sondern auf die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz zurückzuführen ist.

\* \* \*

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. A. BUDÓ, dem Direktor unseres Institutes, und Herrn Kollegen I. KETSKEMÉTY unseren tiefen Dank für ihre zahlreichen Ratschläge bei der Durchführung dieser Untersuchungen aussprechen.

#### Literatur

- [1] *Budó, A., I. Ketskemény*: J. Chem. Phys., **25**, 595 (1956); Acta Phys. Acad. Sci. Hung. (unter Druck).
- [2] Siehe z. B. *Zanker, V.*: Z. physik. Chem., **199**, 225 (1952); *Лёвшин, Л. В.*: ЖЭТФ, **28**, 201 (1955); *Лёвшин, Л. В.*: Ibid., **28**, 213 (1955).
- [3] *Wawilow, S. I.*: Z. Physik, **42**, 311 (1927).

# ÜBER DIE BESTIMMUNG DER ABSOLUTEN QUANTENAUSBEUTE FLUORESZIERENDER LÖSUNGEN

Von A. BUDÓ, J. DOMBI und L. SZÖLLÖSY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 9. August 1956)

Die Untersuchung der Frage, wie sich die absolute Quantenausbeute einer fluoreszierenden Lösung unter Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz bestimmen lässt, ergibt eine quantitative Beziehung zwischen den Ausbeuten, die durch eine geeignete spektral-photometrische Methode mit und ohne Rücksichtnahme der Sekundärfluoreszenz erhalten werden. Die auf Grund dieser Beziehung ausgewerteten Messungen der Konzentrationslöschung von Fluoreszein in alkalisch-wässriger Lösung zeigen, dass die ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz gewonnenen Werte bedeutend grösser als die wahren Ausbeute (und auch merklich grösser als 1) sein können, wodurch eine bei vielen früheren Messungen auftretende Unstimmigkeit geklärt bzw. auf den Einfluss der Sekundärfluoreszenz zurückgeführt werden kann.

## § 1. Einleitung

Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Quantenausbeute  $\eta_\lambda$  einer mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $\lambda$  erregten fluoreszierenden Lösung besteht bekanntlich darin, dass man die spektrale Fluoreszenzstrahlendichte (Quantenstromdichte)  $B_\lambda d\lambda'$  misst und dann  $\eta_\lambda$  aus einer Beziehung, die zwischen  $B_\lambda$  und  $\eta_\lambda$  unter Berücksichtigung der gewählten Erregungs- und Beobachtungsart aufzustellen ist, berechnet. In dem Fall, wenn das erregende Licht in Form eines mit guter Annäherung parallelen Bündels senkrecht zu einer Endfläche der Lösung (bzw. der diese enthaltenden zylindrischen Küvette) einfällt und von dem Fluoreszenzlicht ein ebenfalls paralleles, zur Einstrahlungsrichtung entgegengesetzt gerichtetes Bündel zur Messung gelangt, hat die erwähnte Beziehung die Form [1]

$$B_\lambda = \frac{\rho}{4\pi n^2} E_{\lambda 0} \eta_\lambda f(\lambda') k_\lambda \frac{1 - e^{-(k_\lambda + k_{\lambda'})l}}{k_\lambda + k_{\lambda'}} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten  $E_{\lambda 0}$  die vom Erregungslicht hervorgerufene Bestrahlungsstärke (gemessen in Quanten  $\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) auf der Eintrittsfläche,  $f(\lambda')$  die das „wahre“ Emissionsspektrum kennzeichnende (und auf Eins normierte) Verteilungsfunktion,  $k_\lambda$  bzw.  $k_{\lambda'}$  den Absorptionskoeffizienten der Lösung der Schichtdicke  $l$  für die Wellenlänge  $\lambda$  bzw.  $\lambda'$ ,  $n$  die Brechzahl der Lösung und  $\rho$  einen Faktor, durch den die Reflexionsverluste berücksichtigt werden, die beim Ein- und Austritt des Erregungs- bzw. Fluoreszenzlichtes durch die Vorderfläche auftreten.

Die auf Grund der Gl. (1) ausgewerteten Messungen führen aber in vielen Fällen, wie es besonders von FÖRSTER betont wurde ([1], S. 150), zu unmöglichen, über 1 liegenden Werten der Quantenausbeute, woferne in (1) der von der Theorie geforderte Faktor  $n^2$  berücksichtigt wird. Nach den für die spektrale Wirkung der Sekundärfluoreszenz gewonnenen Ergebnissen [2] liegt es nahe, den Grund dieser Diskrepanz, infolge der die Brauchbarkeit der obigen Methode mit Recht fraglich erscheint, in der Sekundärfluoreszenz zu sehen. Es wird daher in vorliegender Arbeit untersucht, wie sich die Quantenausbeute einer Lösung unter Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz bestimmen bzw. wie sich die betrachtete Messmethode vervollständigen lässt. Es wird sich dabei u. a. ergeben, dass die genannte Unstimmigkeit in der Tat durch den Einfluss der Sekundärfluoreszenz erklärt werden kann.

## § 2. Theoretisches über die Bestimmung der wahren Quantenausbeute

In dem Fall, wenn der Querschnitt des in das Spektrophotometer gelangenden Parallellichtbündels genügend klein gegen den kreisförmigen Querschnitt  $R^2\pi$  des erregenden Lichtbündels ist, und wenn die Bedingung  $m^2 \equiv (R/l)^2 \gg 1$  eingehalten wird, dann gilt nach [2] unter Berücksichtigung der sekundären (und annähernd auch der tertiären usw.) Fluoreszenz an Stelle von (1) die Beziehung

$$B_{\lambda'} = \frac{\varrho}{4\pi n^2} E_{\lambda_0} \eta_{\lambda} f(\lambda') \alpha \frac{1 - e^{-(\alpha+\beta)}}{\alpha + \beta} \frac{1}{1 - z} \quad (2)$$

Dabei ist  $z$ , das Intensitätsverhältnis der sekundären und der primären Fluoreszenzstrahlung — unter Einführung der dimensionslosen Grössen

$$\alpha = k_{\lambda} l, \quad \beta = k_{\lambda'} l, \quad \gamma = k_{\lambda''} l \quad (3)$$

als Abkürzungen — durch die folgenden Gleichungen gegeben:

$$z = \int_0^{\infty} \eta(\lambda'') f(\lambda'') M d\lambda'',$$

$$M = \frac{\gamma}{2\alpha\beta[1 - e^{-(\alpha+\beta)}]} \{ (\alpha + \beta)(1 - e^{-\alpha})(1 - e^{-\beta}) [\text{Ei}(-m\gamma) - \text{Ei}(-\gamma)] \\ + [(\alpha + \beta)G(-\gamma) - \alpha G(-\beta - \gamma) - \beta G(-\alpha - \gamma)] \\ + [(\alpha + \beta)G(-\gamma) - \alpha G(\beta - \gamma) - \beta G(\alpha - \gamma)] e^{-(\alpha+\beta)} \}, \quad G(x) = \text{Ei}(x) - \ln|x|. \quad (4)$$

Von den in Gl. (2) auftretenden Grössen sind  $B_{\lambda'}$ ,  $\varrho$ ,  $n$ ,  $E_{\lambda_0}$ , ferner  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (durch Aufnahme des Absorptionsspektrums) direkt messbar. Das Problem der Bestimmung der wahren Quantenausbeute  $\eta_{\lambda}$  [und des wahren Spektrums  $f(\lambda')$ ] ist also gleichbedeutend mit der Frage, wie man  $\eta_{\lambda}$  [und  $f(\lambda')$ ] aus Gl. (1) und der Normierungsbedingung

$$\int_0^{\infty} f(\lambda') d\lambda' = 1 \quad (5)$$

bestimmen kann. Da die unbekannt Funktionen  $f(\lambda)$  und  $\eta(\lambda)$  auch — in dem Ausdruck von  $z$  — unter dem Integralzeichen auftreten, ist eine vollkommen exakte Bestimmung derselben praktisch kaum möglich, man kann jedoch mit guter Annäherung folgendermassen verfahren.

Vor allem bezeichnen wir die in der nur als Näherung zu betrachtenden Gl. (1) stehenden Grössen  $f(\lambda')$  und  $\eta_{\lambda}$  mit  $f_0(\lambda')$  und  $\eta_{\lambda 0}$ , um diese Näherungswerte von den in Gl. (2) stehenden wahren  $f(\lambda')$  und  $\eta_{\lambda}$  zu unterscheiden. Wir wollen nun (und müssen) annehmen, dass man — z. B. auf Grund von Messungen, die nach Gl. (1) ausgewertet wurden — angenäherte Verteilungsfunktionen  $f_0(\lambda'')$  und  $\eta_{0r}(\lambda'')$  für die Emission bzw. die relative Quantenausbeute kennt; diese zunächst bis auf einen konstanten Faktor bestimmten Funktionen seien durch die Bedingungen

$$\int_0^{\infty} f_0(\lambda'') d\lambda'' = 1, \quad \eta_{0r}(\lambda) = 1 \quad (6a-b)$$

festgelegt. Setzt man nun

$$z = \eta_{\lambda} z^{(1)}, \quad (7)$$

so kann die Grösse  $z^{(1)}$  (bzw. ein angenäherter Wert derselben) nach

$$z^{(1)} = \int_0^{\infty} \eta_{0r}(\lambda'') f_0(\lambda'') M d\lambda'' \quad (8)$$

berechnet werden.

Aus (2) und (7) erhalten wir, wenn wir für die zwei nachstehenden, aus Messungen bekannten Grössen die Abkürzungen

$$C = \frac{4\pi n^2}{\rho} \frac{1}{E_{\lambda 0}}, \quad B_{\lambda}^* = B_{\lambda} \frac{\alpha + \beta}{\alpha [1 - e^{-(\alpha + \beta)}]} \quad (9a-b)$$

einführen,

$$\eta_{\lambda} f(\lambda') = C B_{\lambda}^* (1 - \eta_{\lambda} z^{(1)}). \quad (10)$$

Wegen (5) folgt daraus durch Integration nach  $\lambda'$ , dass die wahre absolute Quantenausbeute durch

$$\eta_{\lambda} = \frac{\int_0^{\infty} C B_{\lambda}^* d\lambda'}{1 + \int_0^{\infty} C B_{\lambda}^* z^{(1)} d\lambda'} \quad (11)$$

bestimmt ist.

In dem oft vorkommenden Fall, in dem  $z^{(1)}$  von  $\lambda'$  nur wenig abhängt (s. § 3), kann  $z^{(1)}$  bzw. ein mittlerer Wert  $z_m^{(1)}$  davon vor das Integralzeichen

gesetzt werden. Beachtet man noch, dass  $\int_0^{\infty} C B_{\lambda}^* d\lambda'$  den Wert ( $\eta_{\lambda 0}$ ) der Quan-

tenausbeute darstellt, der sich ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz (d. h. für  $\alpha^{(1)} = 0$ ) ergeben würde,

$$\eta_{\lambda_0} = \int_0^{\infty} C B_{\lambda}^* d\lambda', \quad (12)$$

so erhält man in dem erwähnten Fall zwischen  $\eta_{\lambda}$  und  $\eta_{\lambda_0}$  die Beziehung

$$\eta_{\lambda} = \frac{\eta_{\lambda_0}}{1 + \alpha_m^{(1)} \eta_{\lambda_0}} \quad (\cong \eta_{\lambda_0}). \quad (13)$$

### § 3. Experimentelle Methode und Ergebnisse

Um für das oben entwickelte Verfahren und zugleich für die Rolle der Sekundärfluoreszenz bei den Ausbeutenmessungen systematische experimentelle Beispiele zu geben, haben wir die absoluten Quantenausbeuten einer alkalisch-wässrigen Fluoreszeinlösung ( $p_H = 12,5; t = 26^{\circ}C$ ) bei 9 verschiedenen Konzentrationen — zwischen  $10^{-5}$  und  $1,6 \cdot 10^{-2}$  Mol/l — und annähernd gleichen Schichtdicken ( $l \approx 0,1$  cm, s. die Angaben der Tabelle 1) bestimmt.

Für die zu untersuchenden Fluoreszeinlösungen wurde ein Farbstoffpräparat verwendet, das im wesentlichen nach der von HURD und LIVINGSTON für Eosin angegebenen Methode [3], aber mit Verwendung von Essig- statt Salzsäure gereinigt wurde. Wir haben die Farbstofflösungen — nach fünfmaligem Umkristallisieren des Fluoreszeins — unter Benützung eines karbonatfreien NaOH-Lösung hergestellt.

Die Messungen wurden im wesentlichen mit der in [2] und ausführlicher in [4] beschriebenen Apparatur durchgeführt. Das erregende Parallelbündel mit dem Querschnitt  $1,7^2 \pi$  cm<sup>2</sup>, das aus dem Licht einer (aus einer grossen Akkumulatorenbatterie gespeisten) Quecksilberhöchststrucklampe in Verbindung mit einem Interferenzfilter für  $436 \text{ m}\mu$  hergestellt wurde, fiel unter einem Einfallswinkel von  $7^{\circ}$  auf die Vorderfläche der Küvette. Diese (bzw. mehrere Küvetten nebeneinander) und eine mit dicker MgO-Schicht bedeckte Silberplatte waren auf einem verschiebbaren Schlitten montiert, um das Fluoreszenzlicht, aus dem nur ein enges und praktisch paralleles Bündel in den Monochromator gelang, bequem und schnell mit dem Licht einer Normallampe bekannter Energie- bzw. Quantenverteilung vergleichen zu können. Der Vergleich der entsprechenden Lichtströme erfolgte mittels eines Sekundärelektronen-Vervielfachers 1 P 21 und eines empfindlichen Spiegelgalvanometers, nachdem die Apparatur in bezug auf die Proportionalität zwischen Galvanometerausschlägen und Lichtströmen mit Hilfe eines rotierenden Sektors genau nachgeprüft wurde.

Die Grössen  $B_{\lambda}$  kann man bis auf einen Proportionalitätsfaktor  $K$  erhalten, indem man das Verhältnis der von dem Fluoreszenzlicht und dem Licht der Normallampe verursachten Galvanometerausschläge mit dem zur Wellenlänge  $\lambda'$  gehörenden Wert der Quantenverteilung der Normallampe multipliziert. Mit der obigen Messanordnung lässt sich auch  $E_{\lambda_0}$  auf ganz ähnliche Weise bestimmen. Wird nämlich an Stelle der Küvette die MgO-Schicht in den Weg des erregenden Lichtbündels der Wellenlänge  $\lambda$  geschoben, so gilt

$E_{\lambda_0} = \frac{\pi}{r} B_{\lambda_0}$ , wobei  $B_{\lambda_0}$  die entsprechende Strahldichte und  $r$  das Reflexionsvermögen der diffus zerstreuenen MgO-Fläche bedeuten. Wenn das Erregungslicht nicht monochromatisch ist, sondern einem schmalen Band zwischen

$\lambda_1$  und  $\lambda_2$  entspricht, dann ist in (9a)

$$E_{\lambda,0} = \frac{\pi r}{r} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda} d\lambda \quad (14)$$

zu setzen. Mit Rücksicht auf (12) und (9a—b) bestimmt sich also  $n_{\lambda,0}$  zu

$$n_{\lambda,0} = \frac{4n^2 r}{\rho} \frac{J'}{J} \quad (15)$$

mit

$$J' = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda'} \frac{\alpha + \beta}{\alpha [1 - e^{-(\alpha + \beta)}]} d\lambda' \quad \text{und} \quad J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda} d\lambda, \quad (16)$$

da die mit der Wellenlänge in unserem Fall nur wenig veränderliche Grösse  $n^2 r / \rho$  vor das Integral gesetzt werden konnte. Der oben bei der Bestimmung von  $B_{\lambda}$  und  $B_{\lambda'}$  erwähnte Proportionalitätsfaktor  $K$  fällt aus der Gl. (15) heraus.

Zur Bestimmung der „Flächeninhalte“  $J'$  und  $J$  haben wir  $B_{\lambda}$  (im Intervall des Fluoreszenzspektrums, zwischen  $\lambda_1 \approx 477 \text{ m}\mu$  und  $\lambda_2 \approx 650 \text{ m}\mu$ ) bei 10—15 verschiedenen Wellenlängen  $\lambda'$  gemessen und ähnliche Messungen wurden für die  $B_{\lambda}$ -Werte durchgeführt.  $B_{\lambda}$  hatte das Maximum bei  $436 \text{ m}\mu$ , die Halbwertsbreite betrug  $2,5 \text{ m}\mu$  (die Zehntelbreite  $6 \text{ m}\mu$ ), die Bandengrenzen lagen bei  $\lambda_1 \approx 402 \text{ m}\mu$  und  $\lambda_2 \approx 450 \text{ m}\mu$ , die Intensität war jedoch schon weit vor diesen Grenzen sehr gering.

Die für die Auswertung der Messungen wesentlichen Teile der Absorptionsspektren der Lösungen — besonders die Werte  $\alpha = lk_{436}$  — wurden vor und nach den Fluoreszenzmessungen sorgfältig bestimmt; nennenswerte Abweichungen von dem BEERSchen Gesetz wurden nicht gefunden. Die Grössen  $\alpha$  sind in der Tabelle 1 angegeben, die Grössen  $\beta = lk(\lambda')$  können bis auf einen Fehler von 2—3% der in [2] mitgeteilten Kurve entnommen werden. Für das Reflexionsvermögen  $r$  der nach [5] hergestellten  $\text{MgO}$ -Schicht wurde der Wert 0,975, für  $n$  der Wert 1,333 benutzt, und schliesslich ergab sich für  $\rho$  der aus der Brechzahl des Glases berechnete (mittlere) Wert 0,91, der auch durch Durchlässigkeitsmessungen an den mit der Lösungsmittel gefüllten Küvetten bestätigt wurde.

Aus den ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz erhaltenen Quantenausbeuten  $n_{\lambda,0}$  der neun Lösungen gewinnt man die wahren Quantenausbeuten  $n_{\lambda}$  nach Gl. (13), wenn man die Grössen  $x^{(1)}$  bzw.  $x_m^{(1)}$  kennt. Bei der Berechnung von  $x^{(1)}$  nach (8) wurde für alle Konzentrationen diejenige Verteilungsfunktion  $f_0(\lambda'')$  verwendet, die sich aus den  $B_{\lambda}$ -Messungen an einer Lösung mit relativ kleiner Konzentration ( $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ ) ergab, da diese Funktion nach [4] mit guter Annäherung als das gemeinsame wahre Quantenspektrum unserer Fluoreszeinlösungen angesehen werden kann. Für die ebenfalls in (8) auftretende Funktion  $\eta_{0r}(\lambda'')$  wurde auf Grund der WAWILOWschen Messungen [6] eine Funktion angenommen, die vom blauen Ende des Fluoreszenzspektrums bis zu dem Maximum bei  $514 \text{ m}\mu$  den Wert 1 besitzt und von da ab linear abfallend bei  $565 \text{ m}\mu$  verschwindet.

Tabelle 1  
Zur Auswertung der Ausbeutemessungen

Lösung Nr.	$c$ (Mol/l)	$l$ (cm)	$\alpha$	$\frac{J'}{J}$	$z_0^{(1)}$	$z_{\text{refl}, m}^{(1)}$	$z_m^{(1)}$	$\eta_{\lambda 0}$	$\eta_\lambda$
1	$1 \cdot 10^{-5}$	0,118	0,022	0,119	0,053	0,011	0,064	0,904	0,86
2	$5 \cdot 10^{-5}$	0,101	0,092	0,133	0,135	0,020	0,155	1,007	0,87
3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,095	0,432	0,152	0,274	0,026	0,300	1,151	0,86
4	$5 \cdot 10^{-4}$	0,100	0,914	0,160	0,346	0,028	0,374	1,216	0,84
5	$1 \cdot 10^{-3}$	0,101	1,838	0,162	0,393	0,031	0,424	1,230	0,81
6	$2 \cdot 10^{-3}$	0,100	3,640	0,151	0,416	0,033	0,449	1,143	0,76
7	$4 \cdot 10^{-3}$	0,118	8,590	0,123	0,418	0,033	0,451	0,929	0,66
8	$8 \cdot 10^{-3}$	0,100	14,56	0,0691	0,418	0,033	0,451	0,524	0,42
9	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,101	29,41	0,0219	0,418	0,033	0,451	0,166	0,156

In  $z^{(1)}$  ist nach [2] derjenige Anteil der Sekundärfluoreszenz noch nicht berücksichtigt, der von dem an der Eintrittsfläche totalreflektierten primären Fluoreszenzlicht hervorgerufen wird (die Rückfläche und die Seitenflächen der Küvetten waren mit Tusche bedeckt). Statt diese „Reflexions-Sekundärfluoreszenz“ experimentell auszuschalten — woraus bei Absolutmessungen Fehler entstehen können —, haben wir ihren Einfluss rechnerisch berücksichtigt (s. § 4), und dementsprechend hat man in den bisherigen Gleichungen unter  $z^{(1)}$  die aus den zwei Anteilen zusammengesetzte Grösse

$$z^{(1)} = z_0^{(1)} + z_{\text{refl}}^{(1)} \quad (17)$$

zu verstehen.

Die Ergebnisse der auf die oben beschriebene Weise ausgeführten und ausgewerteten Messungen sind in der Tabelle 1 angegeben, und die durch die wahren Quantenausbeuten  $\eta_\lambda$  bestimmte Kurve für die Konzentrationslöschung ist in Fig. 1 dargestellt. Wie man aus der Tabelle ersieht, sind die für die absoluten Quantenausbeuten ohne Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz erhaltenen Werte  $\eta_{\lambda 0}$  z. T. bedeutend grösser als die wahren Werte  $\eta_\lambda$ , von den ersteren gibt es sogar (bei den Lösungen 3 bis 6) solche,

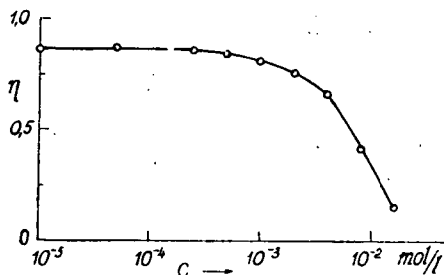


Fig. 1. Konzentrationslöschung von Fluoreszenz in alkalisch-wässriger Lösung

die 1 merklich übersteigen, während die wahren Werte stets vernünftig sind. Auf Grund dieser Ergebnisse scheint uns, dass die eingangs erwähnte Unstimmigkeit, nach der die absoluten Ausbeuten bei vielen früheren Messungen zu gross ausfallen, durch den Einfluss der Sekundärfluoreszenz vollständig geklärt werden kann.

Der grosse Einfluss der Sekundärfluoreszenz lässt sich natürlich dadurch verringern, dass man zu kleineren Schichtdicken übergeht, und gerade die obigen Resultate gestatten zu entscheiden, bei welcher Schichtdicke dieser Einfluss vernachlässigt werden kann. Aus den Angaben der Tabelle lässt sich z. B. folgern, dass bei einer Konzentration  $10^{-3}$  Mol/l und einer Schichtdicke 0,0012 cm (d. h. für  $\alpha = 0,022$  und  $z^{(1)} \approx 0,064$ ) noch immer ein Unterschied von etwa 5% zwischen  $\eta_{\lambda}$  und  $\eta_{\lambda_0}$  zu erwarten ist. (Um diese Abweichung auf 2% herabzudrücken, braucht man eine Schichtdicke von etwa 0,0003 cm, vgl. [4], Fig. 4.)

Bezüglich der Genauigkeit der mit der obigen Methode erhaltenen absoluten Quantenausbeuten sei folgendes bemerkt. Nimmt man bei den Grössen  $n^2$ ,  $r$ ,  $\rho$  und den Galvanometerausschlägen einen mittleren relativen Fehler von je 1% und bei der relativen spektralen Quantenverteilung der Normallampe sowie bei den Absorptionskoeffizienten einen mittleren relativen Fehler von je 2% an, so ergibt sich nach (15)—(16) und dem GAUSSSchen Fehlerfortpflanzungsgesetz für  $\eta_{\lambda_0}$  ein mittlerer relativer Fehler von 4,5%. Die Fehler der wahren Quantenausbeuten  $\eta_{\lambda}$  können grösser sein, wenn die bei der Berechnung von  $z^{(1)}$  angenommene Verteilungsfunktion  $\eta_{0,}(\lambda'')$  der relativen Quantenausbeute merklich von der wahren abweicht. Bis zur Entscheidung dieser Frage, deren genauere Untersuchung beabsichtigt wird, schien es uns angebracht, bei der Auswertung der Messungen die vereinfachte Beziehung (13) statt der exakteren Gl. (11) anzuwenden (dabei ist  $z_m^{(1)}$  der Wert von  $z^{(1)}$  für die Wellenlänge 520 m $\mu$ , die etwa der Mitte des Fluoreszenzspektrums entspricht). Trotz der letztgenannten, wahrscheinlich kleinen Unbestimmtheit — die aber bei der hier verwendeten ersten Näherung in der Natur der Sache liegt — scheint uns die obige Methode zur Messung der absoluten Quantenausbeute zuverlässiger als andere Methoden zu sein, da die erstere eine quantitative Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz gestattet.

#### § 4. Anhang: Berücksichtigung der „Reflexions-Sekundärfluoreszenz“

Die Lösung mit der Schichtdicke  $l$  befinde sich in einer zylindrischen Küvette, deren Rückfläche und Seitenflächen zur Unterdrückung der Totalreflexion z. B. mit Tusche bedeckt sind; die vordere Platte der Dicke  $d$  oder eher die vom senkrecht einfallenden Parallellichtbündel beleuchtete kreisrunde Fläche habe den Radius  $R$ , der Grenzwinkel der Totalreflexion sei  $\vartheta_0$  (Fig. 2). Nun geht aus den früheren Untersuchungen (vgl. [2], Gl. (10), (11), (26)) und aus Gl. (8) hervor, dass die ursprüngliche Form der in (17) mit  $z_0^{(1)}$  bezeichneten Grösse lautet:

$$z_0^{(1)} = \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} \int_0^{\infty} \eta_{0,}(\lambda'') f_0(\lambda'') \left[ \frac{1}{l} \int_0^l e^{-k\lambda'' z_0} A(z_0) dz_0 \right] d\lambda'' \quad (18)$$

mit

$$A(z_0) = \frac{k_{\lambda''}}{4\pi r} \int_{(V)} \frac{e^{-k_{\lambda''} z - k_{\lambda''} r}}{s^2} dV, \quad (19)$$





Die Integration nach  $r$  lässt sich durch die Substitution  $x^2 = (z_0 + z + 2d)^2 + r^2$  leicht ausführen und sonach erhält man

$$A_{\text{refl}}(z_0) = \frac{k_{\lambda''}}{2} \int_0^l e^{-k_{\lambda''} z} \left\{ \text{Ei} \left[ -k_{\lambda''} (z_0 + z) \sqrt{\frac{l^2}{(z_0 + z + 2d)^2} + 1} \right] - \text{Ei} \left[ -k_{\lambda''} \frac{z_0 + z}{\cos \vartheta_0} \right] \right\} dz. \quad (22)$$

Wir schreiben nun, indem wir von nun an mit einer Näherung bzw. Abschätzung begnügen, für den Ausdruck in den geschweiften Klammern

$$\text{Ei} [-k_{\lambda''} p_2 (z_0 + z)] - \text{Ei} [-k_{\lambda''} p_1 (z_0 + z)], \quad (23)$$

wobei

$$p_1 = \frac{1}{\cos \vartheta_0}, \quad \sqrt{\frac{R^2}{4(l+d)^2} + 1} < p_2 < \sqrt{\frac{R^2}{4d^2} + 1} \quad (24)$$

sind, d. h., wir wissen von der als konstant angesehenen Grösse  $p_2$  nur, dass sie innerhalb der angegebenen Grenzen liegt. Wird die vereinfachte Form von  $A_{\text{refl}}(z_0)$  für  $A(z_0)$  in (18) eingesetzt, so können die Integrationen nach  $z$  und  $z_0$  ausgeführt werden, und man erhält durch etwas langwierige Rechnungen das Resultat

$$z_{\text{refl}}^{(1)} = \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} \int_0^{\infty} \eta_{0r}(\lambda'') f(\lambda'') (N_1 - N_2) d\lambda''; \quad (25)$$

dabei ist

$$N_1 = \frac{(1 - e^{-\alpha})(1 - e^{-\beta})}{2\alpha\beta} [-\gamma \text{Ei}(-p_1 \gamma)] + \frac{1}{\beta - \alpha} \cdot \frac{1}{2p_1} \{ \chi(\alpha, p_1 \gamma) - \chi(\beta, p_1 \gamma) - e^{-(\alpha + \beta)} [\omega(\alpha, p_1 \gamma) - \omega(\beta, p_1 \gamma)] \} \quad (26)$$

mit

$$\chi(x, \gamma) = \frac{\gamma}{x} [G(-\gamma) - G(-\gamma - x)], \quad (27)$$

$$\omega(x, \gamma) = \frac{\gamma}{x} \{ \text{Ei}(-2\gamma) - \text{Ei}(-\gamma) - e^{2x} [\text{Ei}(-2\gamma - 2x) - \text{Ei}(-\gamma - x)] \}, \quad (28)$$

und für  $N_2$  gilt ein entsprechender Ausdruck mit  $p_2$  statt mit  $p_1$ . Die Berechnung von  $z_{\text{refl}}^{(1)}$  wird damit im wesentlichen auf die Funktion  $\gamma \text{Ei}(-p\gamma)$  und die in [2] tabellarisierte Funktion  $\chi(x, \gamma)$  zurückgeführt, denn  $\omega(x, \gamma)$  spielt im allgemeinen eine geringe Rolle.

Sind  $\alpha, \beta$  und  $\gamma$  so klein, dass ihre Quadrate und Produkte vernachlässigt werden können, so erhält man für  $z_{\text{refl}}^{(1)}$  durch Reihenentwicklung den einfachen Ausdruck

$$z_{\text{refl}}^{(1)} = \frac{1}{2} \ln \frac{p_2}{p_1} \int_0^{\infty} \eta_{0r}(\lambda'') f_0(\lambda'') \gamma d\lambda''; \quad (29)$$

in dieser Näherung hängt also  $z_{\text{refl}}^{(1)}$  von  $\alpha$  und  $\beta$  nicht ab.

In unserem Fall wurden bei der Berechnung von  $z_{\text{refl}}^{(1)}$  — den Versuchsbedingungen und den Küvetten entsprechend — die folgenden Werte verwendet:  $R = 1,7$  cm,  $l \approx 0,1$  cm,  $d = 0,21$  cm,  $\vartheta_0 \approx 48^\circ$ , so dass  $p_1 = 1,51$  und  $2,9 < p_2 < 4,1$  waren. Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte von  $z_{\text{refl}}^{(1)}$  sind die Mittel aus den für diese zwei Schranken von  $p_2$  berechneten Werten; durch diese Unbestimmtheit werden die absoluten Quantenausbeuten  $\eta_{\lambda}$  um weniger als 10% beeinflusst.

Literatur

- [1] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen (1951).
- [2] Budó, A., I. Ketskeméty: J. Chem. Phys., 25, 595 (1956); Acta Phys. Acad. Sci. Hung., im Erscheinen.
- [3] Hurd, F., R. Livingston: J. Phys. Chem., 44, 865 (1940).
- [4] Dombi, J., R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged, 2, 9 (1956).
- [5] Gordon-Smith, G. W.: Proc. Phys. Soc. B., 65, 275 (1952).
- [6] Wawilow, S. I.: Z. Phys., 42, 311 (1927).

## ÜBER DEN ZERSETZUNGSPROZESS BEI DER VERDAMPFUNG DES KADMIUMSULFIDPULVERS

Von L. GOMBAY und M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged  
(Eingegangen am 24. Juli 1956)

Bei der Verdampfung zersetzt sich das Kadmiumpulver in seine Bestandteile; diese schlagen sich an Flächen geeigneter Temperatur nieder und die in dieser Weise entstandenen Schichten können durch Temperaturbehandlung in lichtempfindliche Halbleiter verwandelt werden. Unsere Versuche zeigten, dass auf wärmeren Stellen eine am flüchtigeren Schwefel reichere und auf kälteren Stellen eine am weniger flüchtigen Kadmiumpulver reichere Schicht entsteht. Durch die Untersuchung der lichtelektrischen Eigenschaften der auf Stellen verschiedener Temperatur gewonnenen Schichten wurde gefunden, dass es in dem Vakuumrohr eine Stelle gibt — die experimentell angegeben werden kann —, auf der eine Schicht entsteht, deren Lichtempfindlichkeit nach der Temperaturbehandlung einen Höchstwert aufweist, während die an den anderen Stellen erhaltenen Schichten durch Aufdampfen von Schwefel bzw. Kadmiumpulver oder durch geeignetes zweimaliges Kadmiumpulveraufdampfen in lichtempfindliche Kadmiumpulver-Halbleiter verwandelt werden können.

Bei der Herstellung grossflächiger Kadmiumpulverzellen hat W. VEITH [1] erfahren, dass sich das Kadmiumpulver bei Verdampfung stark zersetzt, und dass die zersetzten Bestandteile sich nur auf eine bei geeigneter Temperatur gehaltenen Wand in einer gleichmässig dicken Schicht niederschlagen; diese Schicht kann dann durch geeignete Temperaturbehandlung in einen lichtempfindlichen Halbleiter verwandelt werden.

Die erwähnte Arbeit weist darauf hin, dass bei der Verdampfung von Kadmiumpulver und bei der Ausbildung homogener Halbleiterschichten von gleichmässiger Dicke die Temperaturverhältnisse eine wichtige Rolle spielen. Deshalb haben wir uns die Aufgabe gestellt, die bei der Verdampfung durch die Temperaturwirkung auftretende Zersetzung etwas näher zu untersuchen.

Um alle verschiedene Arten von Schichten, die bei der Verdampfung entstehen, untersuchen zu können, wurde das mit Kadmiumpulver gefüllte Wolframkörbchen mit 7 Stück 10 cm langen und 8 mm dicken Glasplatten umgeben, auf die vorher, in Abständen von 5 mm, 15 mm breite Platinstreifen eingebrannt wurden. Das Kadmiumpulver wurde auf die Platten aufgedampft, und nach geeigneter Zerschneidung dieser bedeckten Platten erhielten wir Kadmiumpulverschichten mit einer Oberfläche von 5 mm x 8 mm, die mit 7,5 mm breiten eingebrannten Platinelektroden versehen waren. Während der Verdampfung waren die mit *a* bezeichneten untersten Streifen der 7 Platten, die nach Zerschneidung die »Platten *a*« lieferten, mit dem unteren Teil

des Wolframkörnchens in gleicher Höhe; es folgten in steigender Reihenfolge die Streifen *b*, *c*, *d*, *e*, die nach der Zerschneidung die gleichnamigen Platten lieferten. Die Platten waren mit einer Wand eines zylinderförmigen Rohres vom Durchmesser 40 mm in Berührung; die Wand wurde mit Wasser von Zimmertemperatur gekühlt, deshalb befanden sich die Platten *a* während der Verdampfung in der Lage höchster Temperatur und dann folgten die Platten *b*, *c*, *d*, *e* in der Reihenfolge abnehmender Temperaturen.

Bei allen Schichten wurden die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit, sowie der Widerstand bzw. Leitfähigkeit untersucht. Die spektrale Verteilung wurde mit Hilfe eines Zeiss'schen, mit zwei Prismen versehenen Monochromators aufgenommen, dessen Spaltbreite 0,2 mm betrug; als Lichtquelle diente eine Wolframlampe von 90 W. Die Widerstände der Platten wurden durch Messung der Stromstärke und der Spannung bestimmt.

Der Widerstand der Schichten *a* unmittelbar nach der Verdampfung ergab sich der Grössenordnung nach zu  $10^6 \Omega$  während derselbe nach der zur Erreichung der Lichtempfindlichkeit nötigen Temperaturbehandlung bei etwa  $500^\circ \text{C}$  um 2—3 Grössenordnungen zunahm. Die durchschnittliche Verteilung der relativen spektralen Empfindlichkeit der temperaturbehandelten Platten *a*, *b* und *c* zeigen die Kurven *a*, *b* und *c* in Fig. 1<sup>1)</sup>, das Maximum der Kurven liegt bei  $510 \text{ m}\mu$ . Die Platten *d* und *e* zeigten auch nach Temperaturbehandlung keine Lichtempfindlichkeit. Ein Vergleich der Kurven *a*, *b* und *c* zeigt, dass nach Temperaturbehandlung die Schicht *c* den höchsten Photostrom besitzt, der dreimal bzw. anderthalbmal grösser als der Photostrom der Schicht *a* bzw. *b* unter gleichen Verhältnissen ist. Wird der Dunkelstrom der einzelnen Schichten in Betracht genommen, d. h. das Verhältnis  $\Delta i/i$  untersucht (wobei  $\Delta i$  den Photostrom und *i* den dazu gehören-

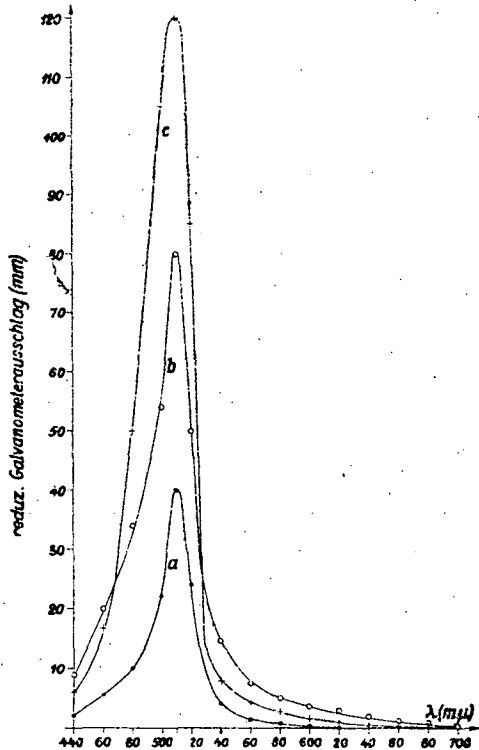


Fig. 1

1) Die Figuren stellen die Galvanometeraussschläge als Funktion der Wellenlänge dar, die infolge der Wirkung des monochromatischen Lichtes von gleicher Intensität entstehen. Bei der Darstellung wurden die Galvanometeraussschläge in willkürlichen, aber bei allen Schichten gleichen Einheiten angegeben. Zwecks Reduktion der Galvanometeraussschläge auf die gleiche Lichtintensität wurde die Intensität des aus dem Monochromator austretenden Lichtbündels bei verschiedenen Wellenlängen durch ein Thermoelement gemessen.

den Dunkelstrom bedeutet), so hat das Verhältnis  $\Delta i/i$  der Reihe nach für die Platten *a*, *b*, *c* die Werte 2, 5, 20, bezüglich  $\Delta i/i$  ist also die Schicht *c* wesentlich besser als bezüglich des absoluten Wertes *i* des Photostromes, obgleich die Platten *c* zugleich auch die grössten Photoströme besaßen. Unter den Platten *c* ergaben sich auch solche, deren Photoströme mehrere hundertmal so gross als die Dunkelströme waren, d. h., es gab Platten, deren Dunkelstrom nicht einmal 0,5% des Photostromes erreichte.

Die Verschiedenheit der Photoströme der verschiedenen Schichten kann mit der Annahme begründet werden, dass bei den Platten *a* die niedergeschlagene Schicht sehr wenig Kadmiurn enthält, während bei den Platten *b* und *c* der Reihe nach mehr und mehr Kadmiurn vorkommt, so dass der Photostrom bei einer Erhöhung der relativen Kadmiurnmenge bis zu einer gewissen Grenze derselben zunimmt. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die bekannte Tatsache bestätigt, dass, wenn eine Kadmiurnsulfidschicht in Gegenwart eines Kadmiurnüberschusses empfindlich gemacht wird, dieselbe einen grösseren Photostrom liefert [2]. Es scheint, dass diese Annahme auch durch unsere Versuchsergebnisse, nach denen die Widerstände der Platten *a* bis *e* der Reihe nach von der Grössenordnung  $10^6 \Omega$  bis  $1 \Omega$  abnimmt, bekräftigt wird. Diese Deutung erklärt auch den experimentellen Befund, dass die Schichten *d* und *e*, die eine grosse Leitfähigkeit besitzen, keinen Photostrom liefern.

Diese Schichten bestehen nämlich nach unserer Annahme hauptsächlich aus Kadmiurn und konnten daher auch nach der Temperaturbehandlung nicht in lichtempfindliche Halbleiter verwandelt werden.

Wird in Betracht gezogen, dass die Platten *d* und *e* während der Verdampfung in grösserer Entfernung von dem Wolframkörnchen sind und sich daher in einer kälteren Stelle als die Platten *a*, *b* und *c* befinden, so scheint unsere Annahme zu der allgemeinen Tatsache in Gegensatz zu stehen, nach der die flüchtigeren Stoffe (d. h. Stoffe von niederem Schmelz- und Siedepunkt) sich an kälteren Stellen als die weniger flüchtigen niederschlagen. Der Schmelzpunkt des Kadmiurns ist nämlich  $320,9^\circ \text{C}$  und sein Siedepunkt  $767^\circ \text{C}$ ; dagegen ist der Schmelzpunkt des Schwefels seinem Kristallsystem entsprechend  $112,8^\circ$  bzw.  $118,2^\circ \text{C}$  und sein Siedepunkt  $444,6^\circ \text{C}$ . Da aber der Schwefel je nach seiner Temperatur Molekeln mit 2—8 Atomen bildet und die wegen des Temperaturfalls entstehenden

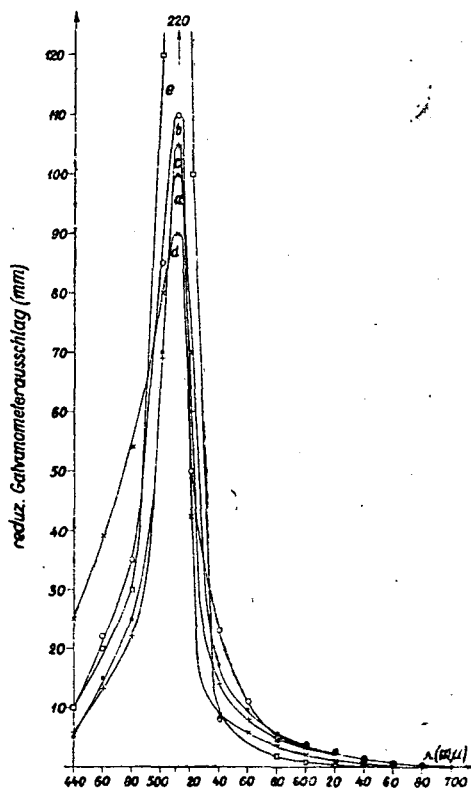


Fig. 2

den vielatomigen Molekeln eine relativ kleine Diffusionsgeschwindigkeit besitzen, schlagen sich diese grossen Molekeln trotz der grösseren Flüchtigkeit des Schwefels, der kleinen Diffusionsgeschwindigkeit halber, näher zu der Verdampfungsstelle, d. h. an den wärmeren Stellen, nieder. Demgegenüber schlägt sich das einatomige Kadmium infolge seiner relativ grösseren Diffusionsgeschwindigkeit in grösserer Entfernung, d. h. an kälteren Stellen, nieder.

Um die erwähnte Annahme weiter zu rechtfertigen, wurde auf die bereits einmal aufgedampften Platten (10 cm x 0,8 cm), vor der Zerschneidung, bei umgekehrter Anordnung der Platten und gleicher Temperatur dieselbe Menge von Kadmiumsulfidpulver aufgedampft, so dass sich die bei der ersten Aufdampfung gewonnenen — vermutlich schwefelreicheren — Platten *a* im Laufe der zweiten Aufdampfung auf der kadmiumreichen Stelle *e* befanden, und die Platten *e* an die Stelle der Platten *a* gelegt wurden. Ähnlicherweise tauschten die Platten *b* und *d* ihre Lage aus, während die optimal gelagerten Platten *c* an derselben Stelle blieben. Daher erhielt jede Schicht nach dem zweimaligen Aufdampfen eine etwa ihrem stöchiometrischen Gleichgewicht entsprechende Kadmium- bzw. Schwefelmenge. Diese Schichten wurden durch Temperaturbehandlung bei etwa 500° C in homogene, lichtempfindliche Platten verwandelt. Die Verteilung der relativen spektralen Empfindlichkeit dieser Schichten ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Schichten *a*, *b*, *c*, *d*, zeigen einen annähernd gleichen Photoeffekt, dagegen ist das Maximum des Photoeffektes der Schichten *e* doppelt so gross als dasjenige der Platten *a*, *b*, *c*, *d*. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass die auf der Grundplatte befindliche Kadmiumschicht bei der Temperaturbehandlung stärker als die auf der Oberfläche der Platten befindliche in die schwefelreichere Schicht diffundiert.

Um bei allen Schichten das geeignete Verhältnis von Kadmium und Schwefel zu erhalten, haben wir auf die nach einmaliger Aufdampfung gewonnenen — vermutlich schwefelreichen — Schichten *a* und *b* Kadmiummetall aufgedampft und dieselben durch Temperaturbehandlung lichtempfindlich gemacht. Fig. 3 stellt die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit dieser Platten dar. Man sieht, dass der Photostrom durch die Aufdampfung von Kadmium bei den Platten *e* viermal und bei den Platten *b* zweimal grösser wurde als der ursprüngliche Photostrom. Das Verhältnis des Photo- und des Dunkelstromes,  $\Delta i/i$ , nahm nicht in solchem Masse zu, d. h., die Kadmiumdiffusion verstärkte auch den Dunkelstrom. In entsprechender Weise wurde auf die vermutlich kadmium-

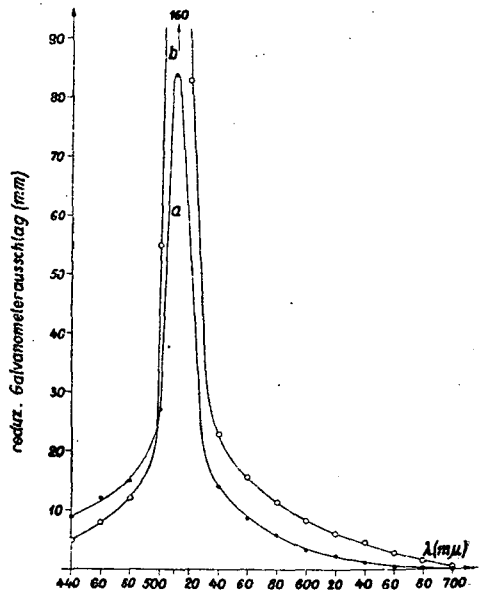


Fig. 3

umreichen Schichten *d* bzw. *e* Schwefel aufgedampft, um auch die ursprünglich ganz photowirkungslosen Schichten durch Temperaturbehandlung in lichtempfindliche Halbleiter zu verwandeln. Der Widerstand der so gewonnenen Schichten nahm nach der Eindiffundierung des Schwefels der Grössenordnung gemäss von  $1 \Omega$  auf  $10^6 \Omega$  zu. Die Kurven für die relative Photowirkung dieser Platten (Fig. 4) zeigen im wesentlichen die gleiche spektrale Verteilung wie die übrigen, aber ihre Maxima sind von  $510 m\mu$  auf  $480 m\mu$  verschoben.

Schliesslich wurde die Zusammensetzung der durch einmaliges Aufdampfen hergestellten Schichten auch durch eine chemische Mikroanalyse untersucht, deren Ergebnisse in Tabelle 1 dargestellt sind<sup>2)</sup>. Aus den Angaben der Tabelle ist es ersichtlich, dass sich die erwähnte Annahme betreffs der Zersetzung des Kadmiumsulfidpulvers bei der Verdampfung als richtig erwies.

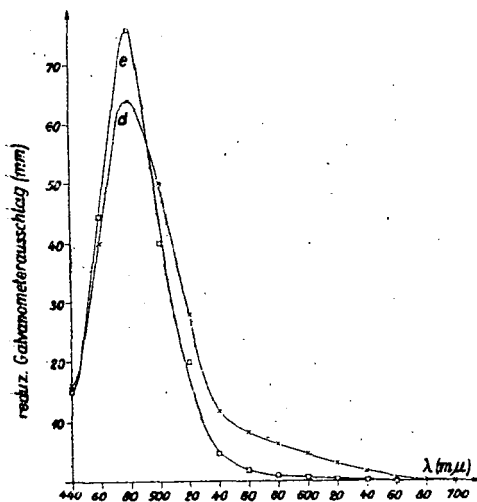


Fig. 4

Die Untersuchungen weisen darauf hin, dass sich das Kadmiumsulfid bei der Herstellung der betrachteten Photowiderstände während der Verdampfung unter dem Einfluss der Temperatur in seine Bestandteile zersetzt, und dass sich das Kadmium und Schwefel auf den im Vakuumrohr von dem Verdampfungskörbchen in verschiedenen Entfernungen angebrachten Platten im allgemeinen nicht in stöchiometrischem Verhältnis niederschlagen. Um eine den Anforderungen entsprechende Schicht zu erhalten, soll daher entweder die Grundplatte in die experimentell zu bestimmende optimale Lage gebracht werden, oder die in dieser Mitteilung beschriebene zweimalige Verdampfung angewen-

det werden. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen weisen darauf hin, dass die zweimalige Verdampfung eine vollständige Ausnützung des ganzen Raumes

Tabelle 1

Die Benennung der Probe	Gewichtsprozent der Bestandteile	
	Cd	S
Pro anal. CdS	77,8	22,2
Schichten <i>a</i>	64,8	34,4
Schichten <i>e</i>	85,8	9,2

<sup>2)</sup> Die Verfasser sprechen N. MAREK ihren herzlichen Dank für die mikroanalytischen Untersuchungen aus.



des Vakuumrohres, d. h. die gleichzeitige Herstellung mehrerer Widerstandszellen — ohne eine besondere Temperaturregelung der Wände — ermöglicht.

\* \* \*

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle ihren aufrichtigen Dank Herrn Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für seine wertvollen Ratschläge aussprechen.

#### Literatur

- [1] Veith, W.: Z. angew. Phys., 7, 1 (1955).
- [2] Veith, W.: C. R. Acad. Sci. (Paris), 230, 947 (1951).

## ÜBER DIE LICHELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN DER DURCH SULFIDIERUNG VON AUFGEDAMPFTEN KADMIUMSCHICHTEN HERGESTELLTEN HALBLEITER

Von L. GOMBAY und N. MAREK

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 24. Juli 1956)

Die sich bei der meistverwendeten Herstellungsmethode der grossflächigen Kadmiumsulfidschichten sich ergebenden Schwierigkeiten, die hauptsächlich bei der Aufdampfung des Kadmiumsulfidpulvers auftreten, werden durch eine Sulfidierungsmethode der dünn aufgedampften Kadmiumschichten verringert. Durch diese neue Methode ermöglicht die zur geeigneten Zeit unterbrochene Sulfidierung, dass der für das Empfindlichmachen benötigte Kadmiumüberschuss in der Schicht verbleibt. Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der mit dieser Methode hergestellten Kadmiumsulfidschichten gleicht derjenigen der mit der üblichen Methode hergestellten Schichten, ferner derjenigen der Kadmiumsulfid-Einkristalle. Die Aktivierungsenergie dieser Schichten ist kleiner, die Anzahl und die Tiefe der Haftstellen grösser als die des Kadmiumsulfid-Einkristalls.

Zur Herstellung grossflächiger Zellen wurde bisher meistens das Aufdampfen von Kadmiumsulfidpulver in Hochvakuum auf Glasplatten von geeigneter Grösse verwendet. Bei dem Aufdampfen zersetzt sich aber das Kadmiumsulfidpulver in seine Bestandteile, und es muss einer geeigneten Temperaturbehandlung unterworfen werden, damit sich die Bestandteile zu lichtempfindlichen Kadmiumsulfid-Halbleitern vereinigen. Die Temperaturbehandlung übt nur dann eine vorteilhafte Wirkung aus, wenn vorher, während des Verdampfens, darauf geachtet wurde, dass von jedem der zersetzten Bestandteile eine entsprechende Menge an jede Stelle sich niederschlägt. Ausserdem, damit die Lichtempfindlichkeit an jeder Stelle gleich gross ist, soll die erhaltene Schicht auch gleichmässig dick sein. Alle diese Bedingungen können nur befriedigt werden, wenn die Temperatur des Vakuumraumes und der Wände während des Verdampfens sorgfältig eingestellt wird.

Statt dieser »indirekten Verdampfungsmethode« [1] haben wir eine andere Methode ausgearbeitet, bei der eine gleichmässig dünne Kadmiumschicht auf eine sorgfältig gereinigte — mit eingebrannten Elektroden versehene — 6 mm x 6 mm grosse Fläche einer Quarzplatte in Hochvakuum aufgedampft und dann bei einer Temperatur von etwa 400° C in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre sulfidiert wurde. (Die Dicke der Kadmiumsulfidschicht wurde auf Grund der Messergebnisse bezüglich der Grösse der Oberfläche und des Gewichtes der Kadmiumschicht, ferner auf Grund des stöchiometrischen Verhältnisses von Kadmium und Schwefel, sowie mittels des spezifischen Gewichtes des Kadmiumsulfids berechnet; die Dicke betrug im Durchschnitt 10  $\mu$ .)

Es wurde eine Quarzplatte verwendet um zu vermeiden, dass die Messungen durch eine Vergrößerung der Leitfähigkeit der Grundplatten bei höherer Temperatur gestört werden. Da der Schwefelwasserstoff bei höheren Temperaturen sehr reaktionsfähig ist, kann während der Sulfidierung in dem stark erhitzten Schwefelwasserstoffraum nur die zu sulfidierende Kadmiumfläche samt ihrer Grundplatte anwesend sein. Aus demselben Grunde musste sowohl die Wand des Raums als auch die Grundplatte aus solch einem Material (Quarz und Glimmer) hergestellt werden, das der Wirkung der Temperatur — etwa 400° C — des Schwefelwasserstoffes widerstehen kann. Die Skizze dieser Einrichtung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Ofen wurde aus dem Quarzrohr  $Q_r$  hergestellt, dessen Enden mit Glimmerplatten  $G$  bedeckt wurden. Die Enden der auf die Quarzplatten eingebrannten Platin- oder Aquadagelektroden  $E$  ragten aus dem Ofen hervor. (Im Falle von Aquadagelektroden war die Reproduzierbarkeit der Schichten besser, und bei Anwendung von Platinelektroden war die Lichtempfindlichkeit der Schichten im

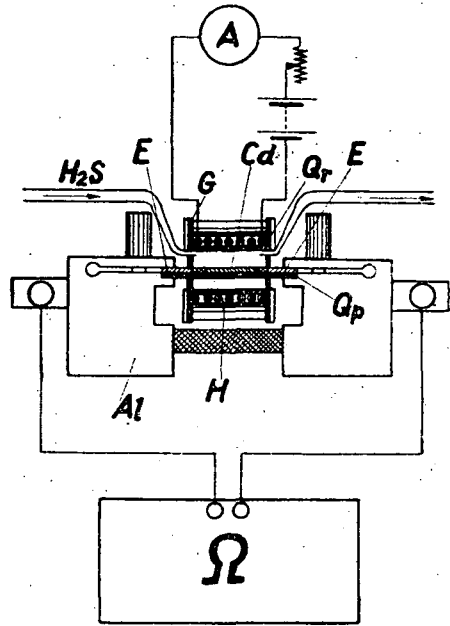


Fig. 1

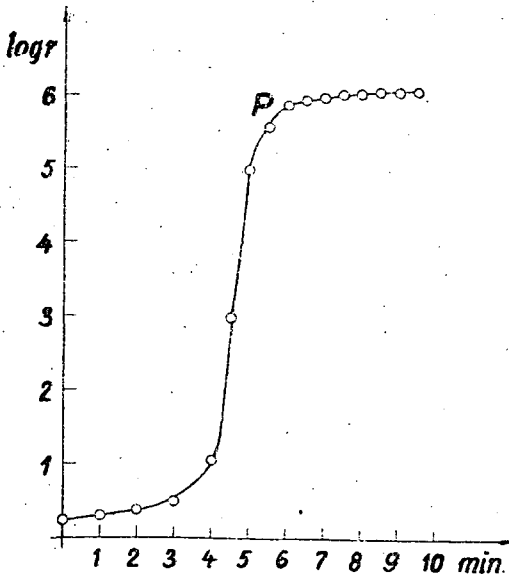


Fig. 2

allgemeinen grösser.) Der mit einer Heizspirale gewärmte Ofen wurde vor dem Sulfidieren mittels eines Strommessers  $A$  geeicht, damit die Temperatur des Ofens während der Sulfidierung den Anforderungen entspricht. Aus den mit dem Ohmmesser  $\Omega$  gemessenen Widerstandsänderungen folgerten wir auf den Sulfidierungsprozess. Fig. 2 stellt die Änderungen des Widerstandes der Kadmiumschicht während der Sulfidierung in einem gleichmässigen Schwefelwasserstoffstrom dar. Um eine lichtempfindliche Schicht zu erhalten, muss nahe dem Ende des steilen Abschnittes der Kurve — in der Umgebung des Punktes  $P$  — die Reaktion unterbrochen werden,

da je nach der Grösse des Widerstandes mehr oder weniger Kadmium an der die Quarzplatte berührenden Seite der Kadmiumschicht zurückbleibt.

Nach der Unterbrechung der Sulfidierung kühlten die Platten in der Luft, bis sie die Zimmertemperatur erreichten. Während der Kühlung nahm ihr Widerstand auf etwa  $10^{12} \Omega$  zu. Die Lichtempfindlichkeit der so erhaltenen Schichten war noch nicht befriedigend, aber als bei einer Temperatur von etwa  $400^\circ \text{C}$  das mit dem Schwefel nicht vereinigte Kadmium in die Schichten eindiffundierte, nahm ihr Widerstand um rund  $10^9 \Omega$  ab und gewannen sie eine normale Lichtempfindlichkeit.

Nach der Herstellung wurden einige lichtelektrischen Eigenschaften der Kadmiumsulfidschichten untersucht, um dieselben mit den Eigenschaften der auf der üblichen Weise hergestellten Schichten zu vergleichen.

Die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit wurde mit einem Zeiss'schen, mit zwei Prismen versehenen Monochromator untersucht. Das Ergebnis stellt Fig. 3 dar, nach der wir eine übliche Kadmiumsulfid-Empfindlichkeitskurve mit dem Maximum bei  $510 \text{ m}\mu$  erhalten haben.

Die Dunkel- bzw. Photoleitfähigkeit  $\sigma$  der Schicht wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen;  $\ln \sigma$  wurde als Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur ( $1/T$ ) in Fig. 4 dargestellt. Auf Grund dieses Messergebnisses, mit Hilfe der Gleichung

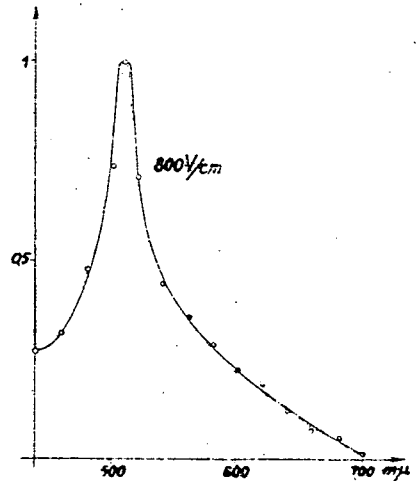


Fig. 3

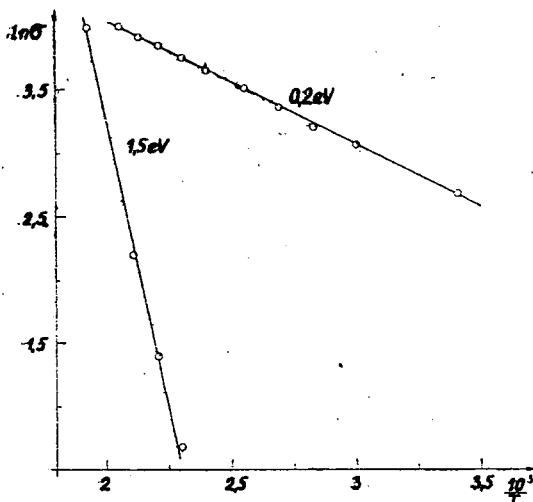


Fig. 4

$$\sigma = \text{konst} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

berechnet ( $k$  ist die Boltzmannsche Konstante), liefert die Neigung der erhaltenen Geraden den Energiewert  $\Delta E$ . In unserem Falle ist der Wert  $\Delta E$  bezüglich des Dunkelstromes wesentlich grösser als der Wert  $\Delta E$  bezüglich des Photostromes. Diese Tatsache entspricht dem von W. VEITH [2] durch Verdampfung von Kadmiumsulfidschichten erhaltenen Ergebnis. Es ist auffallend, dass die Energie  $\Delta E$  der Photoelektronen in unserem Fall wesentlich kleiner ist als diejenige der durch W. VEITH hergestellten Schichten.

Wird der Halbleiter bei tieferer Temperatur erregt, dann werden seine Haftstellen bekanntlich mit erregten Elektronen gefüllt, die nach dem Aufhören der Erregung in den Haftstellen einfrieren. Wenn nun die Temperatur des Halbleiters im Dunkel erhöht wurde, befördert die Wärmeenergie die eingefrorenen Elektronen in das Leitungsband, daher steigt die Leitfähigkeit rascher, als wenn die Schicht vor der Erhöhung der Temperatur nicht vorerregt gewesen wäre. (Diese Erhöhung hängt in kleinem Masse von der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung ab, und zwar wird bei grösserer Geschwindigkeit der Maximalwert grösser sein, und ausserdem entsteht dieser grössere Maximalwert bei höherer Temperatur.) Dies kann so gedeutet werden, dass jede zu einer bestimmten Temperatur gehörende Wärmeenergie hauptsächlich die in der ihr entsprechenden Haftstellentiefe liegenden Elektronen ins Leitungsband aufhebt.

Auf Grund dieser Überlegung ist es möglich, die durchschnittliche Haftstellentiefe  $E$  (d. h. den durchschnittlichen energetischen Abstand  $E$  der Haftstellen vom Leitungsband ab) mit der *Glow*-Kurven-Methode zu messen. Nämlich, wenn das Maximum der *Glow*-Kurve bei  $T_m$ ° K liegt (und die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der gleichmässigen Temperaturerhöhung vernachlässigt wird), dann erhält man — laut der Berechnungen von RANDALL u. WILKINS [3] — die durchschnittliche Haftstellentiefe in eV aus der Beziehung

$$E \approx 25 kT_m.$$

Fig. 5 stellt die diesbezüglichen Messergebnisse bei einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 5°C/min dar.

Da in unserem Fall das Maximum der *Glow*-Kurve bei 320° C lag, ergibt sich eine Haftstellentiefe von 1,2 eV, die zweimal so gross ist als diejenige, die W. MUSCHEID [4] beim Messen des Kadmiumsulfid-Einkristalls erhielt. Wird die Temperatur nach der Erwärmung herabgesetzt, dann gehört zu jeder Temperatur, unabhängig von der Geschwindigkeit der Temperaturabnahme diejenige Leitfähigkeit, wie wenn die Temperatur des Halbleiters ohne Erregung erhöht worden wäre.

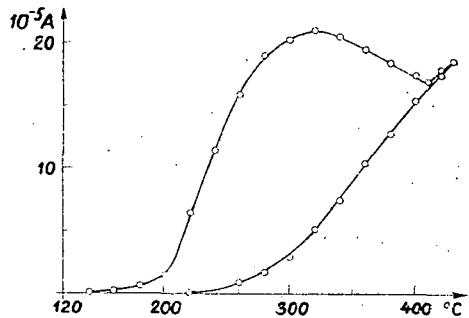


Fig. 5

Wenn die Dunkelleitfähigkeit des Halbleiters ohne Vorerregung während der gleichmässigen Temperaturerhöhung oder -abnahme gemessen wird, dann wird die Leitfähigkeit auf Grund der oben Gesagten bei jeder Temperatur — im Vergleich zum Falle mit Vorerregung — um so viel kleiner, wie viel die aus den Haftstellen befreiten Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen. Werden die mit und ohne Vorerregung erhaltenen zwei Kurven als

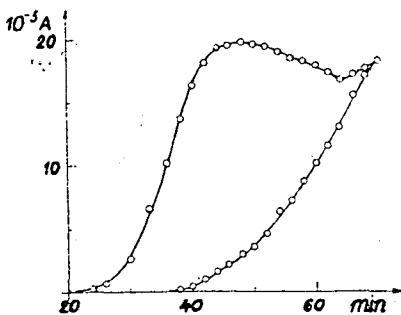


Fig. 6

Funktionen der Zeit so dargestellt, dass die zu derselben Temperatur gehörigen zwei verschiedenen Werte zu der gleichen Zeit gehören, dann liefert der durch die Kurven eingeschlossene Flächeninhalt die Ladungsmenge, die durch die Temperaturerhöhung aus den Haftstellen freigemacht wurde. Aus diesem Wert kann die Zahl der Haftstellen berechnet werden, wenn man annimmt, dass in jeder Haftstelle ein Elektron eingefroren war. Fig. 6 zeigt das Versuchsergebnis, nach dem die aus den Haftstellen befreite Ladungsmenge

$$Q = 2,1 \cdot 10^3 \text{ Asec}$$

und dementsprechend die Zahl der Haftstellen

$$N = 1,9 \cdot 10^{16}$$

beträgt. Dieser Wert liegt innerhalb der Grössenordnungen der durch MUSCHEID im Falle von Kadmiumsulfid-Einkristallen erhaltenen Werte.

Aus den oben beschriebenen Versuchsergebnissen lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die von uns ausgearbeitete, auf der Sulfidierung der Kadmiumschichten beruhende neue Methode die Herstellung von grossflächigen Zellen mit solchen physikalischen Eigenschaften ermöglicht, die sonst nur die durch eine wesentlich kompliziertere Methode hergestellten Zellen besitzen.

\* \* \*

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle ihren aufrichtigen Dank Herrn Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für seine befördernde Interesse aussprechen.

#### Literatur

- [1] Veith, W.: Z. angew. Phys., 7, 1 (1955).
- [2] Veith, W.: C. R. Acad. Sci. (Paris), 230, 947 (1951).
- [3] Randall, J. T., M. H. F. Wilkins: Proc. Roy. Soc. (London) A, 184, 365 (1945).
- [4] Muscheid, W.: Ann. d. Physik, 13, 322 (1953).

# ÜBER DIE ERHALTUNGSSÄTZE DES ELEKTROMAGNETISCHEN FELDES IN BEWEGTEN DIELEKTRIKEN

Von J. I. HORVÁTH und J. GYULAI

Institut für Theoretische Physik der Universität Szeged  
(Eingegangen am 11. Juni 1956)

Die Erhaltungssätze des elektromagnetischen Feldes in Dielektrika werden durch infinitesimale Transformationen von dem gewöhnlichen Variationsprinzip mit der LAGRANGESchen Dichte

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} \sqrt{|g|} + \frac{1}{2} \phi_{\mu} \partial_{\nu} (M^{\mu\nu} \sqrt{|g|})$$

abgeleitet. Es werden weiterhin die Probleme, die mit dem Energie-Impulstensor des Feldes zusammenhängen, neu beleuchtet.

## § 1. Einleitung

Bekannterweise lassen sich die MINKOWSKISchen Feldgleichungen bewegter Körper im stromfreien Falle in der Form

$$\nabla_{\nu} G^{\mu\nu} = 0, \tag{1, 1}$$

oder im pseudo-euklidischen Raum, mit dem metrischen Grundtensor

$$\gamma_{00} = -\gamma_{11} = -\gamma_{22} = -\gamma_{33} = 1, \quad \gamma_{\mu\nu} = 0, \quad \mu \neq \nu,$$

$$\gamma = \det |\gamma_{\mu\nu}| = -1$$

in der Form

$$\partial_{\nu} G^{\mu\nu} = 0 \tag{1, 2}$$

angeben, und von dem Variationsprinzip

$$\delta \int \mathcal{L} d^4 x = 0 \tag{1, 3}$$

mit der LAGRANGESchen Dichte

$$\mathcal{L} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{4} F_{\mu\nu} G^{\mu\nu} \sqrt{|g|} \tag{1, 4}$$

ableiten, wo die Komponenten der beiden MINKOWSKISchen Feldtensoren  $F_{\mu\nu}$ ,  $G_{\mu\nu}$  durch

$$\mathcal{E} \stackrel{\text{def}}{=} \{F_{10}, F_{20}, F_{30}\}, \quad \mathcal{B} \stackrel{\text{def}}{=} \{F_{23}, F_{31}, F_{12}\}$$

bzw.

$$\mathfrak{D} \stackrel{\text{def}}{=} \{G_{10}, G_{20}, G_{30}\}, \quad \mathfrak{S} \stackrel{\text{def}}{=} \{G_{31}, G_{32}, G_{33}\}$$

festgestellt sind.

Die Komponenten des Feldtensors  $F_{\mu\nu}$  lassen sich mit Hilfe des Viererpotentials  $\Phi_\mu \stackrel{\text{def}}{=} \{-\varphi, \mathfrak{A}\}$  (wo  $\varphi$  das Skalarpotential und  $\mathfrak{A}$  das Vektorpotential bedeutet) folgenderweise angeben:

$$F_{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} \partial_\mu \Phi_\nu - \partial_\nu \Phi_\mu.$$

Auf Grund dieser Definition kann man bekannterweise beweisen, dass die Komponenten von  $F_{\mu\nu}$  der Identität

$$\partial_\mu F_{\nu\lambda} + \partial_\nu F_{\lambda\mu} + \partial_\lambda F_{\mu\nu} = 0 \quad (1, 5)$$

genügen; diese Identität liefert die zweite Gruppe der MAXWELLSchen Gleichungen in Dielektriken.

Die LAGRANGESche Funktion

$$L' = \frac{1}{\sqrt{|g|}} \mathcal{G}', \quad (1, 6)$$

die mit Hilfe der dreidimensionalen Schreibweise in der Form

$$L' = \frac{1}{2} \{\mathfrak{S}\mathfrak{B} - \mathfrak{D}\mathfrak{E}\}$$

geschrieben werden kann, lässt sich durch unmittelbare Verallgemeinerung von der LAGRANGESchen Funktion des Vakuums

$$L_0 = \frac{1}{2} \{\mathfrak{S}^2 - \mathfrak{E}^2\}$$

herleiten. Es ist unzweifelhaft, dass diese Verallgemeinerung sehr handgreiflich und allgemein akzeptiert ist, doch besitzt diese Verallgemeinerung vom physikalischen Standpunkte aus eine wesentliche Mangelhaftigkeit. Es lässt sich nämlich der Sachverhalt, nach welchem das elektromagnetische Feld in Dielektriken kein abgeschlossenes System ist, durch die LAGRANGESche Funktion (1, 6) bzw. durch die LAGRANGESche Dichte (1, 4) nicht unmissverständlich ausdrücken. *Um diese Mangelhaftigkeit bei der Begründung der Theorie vermeiden zu können, wollen wir die LAGRANGESche Funktion des Feldes aus zwei Teilen derart zusammensetzen, dass der erste für das Feld an sich und der zweite für die Wechselwirkung des Feldes mit den Polarisationsströmen in Dielektriken verantwortlich sei.*

Der Wechselwirkungsanteil der LAGRANGESchen Dichte lässt sich folgenderweise angeben. Es ist bekannt, dass dieser Wechselwirkungsanteil zwischen dem Feld und den Strömen in Vakuum in der Form

$$L_w = \frac{1}{2} \Phi_\mu \mathfrak{s}^\mu$$

angegeben werden kann, wo  $\mathfrak{s}^\mu$  (dessen Komponenten *per definitionem* kontravariante Vektordichten sind) die Viererstromdichte bedeutet. Um die kontra-



varianten Komponenten der Polarisationsviererstromdichte definieren zu können, führen wir den Polarisationsensor  $M_{\mu\nu}$  mit den Komponenten

$$\mathfrak{P} \stackrel{\text{def}}{=} \{M_{01}, M_{02}, M_{03}\}, \quad \mathfrak{M} \stackrel{\text{def}}{=} \{M_{23}, M_{31}, M_{12}\}$$

ein, wo  $\mathfrak{P}$  bzw.  $\mathfrak{M}$  die Komponenten der elektrischen Polarisation bzw. der Magnetisierung des Dielektrikums bedeuten.

Es ist bekannt, dass der Polarisationsensor gewöhnlich durch die Gleichungen

$$G_{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} F_{\mu\nu} - M_{\mu\nu}$$

definiert wird. Mit Hinsicht auf den bekannten Zusammenhang zwischen den beiden MINKOWSKISCHEN Feldtensoren  $F_{\mu\nu}$ ,  $G_{\mu\nu}$ , welcher mit Hilfe der sog. Materialgleichungen

$$G_{\mu\nu} v^\nu = \varepsilon F_{\mu\nu} v^\nu,$$

$$G_{\mu r} v_\lambda + G_{r\lambda} v_\mu + G_{\lambda\mu} v_r = \frac{1}{\mu} \{F_{\mu\nu} v_\lambda + F_{r\lambda} v_\mu + F_{\lambda\mu} v_r\}$$

(wo  $v^\mu$  die Vierergeschwindigkeit des Dielektrikums,  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante und  $\mu$  die magnetische Permeabilität bedeuten) in der Form

$$G_{\mu\nu} = \frac{1}{\mu} \{F_{\mu\nu} + (\varepsilon\mu - 1)(F_\mu v_\nu - F_\nu v_\mu)\}$$

angegeben werden kann, wo

$$F_\mu \stackrel{\text{def}}{=} F_{\mu\nu} v^\nu$$

und

$$v_\mu v^\mu = 1$$

sind (die Lichtgeschwindigkeit wird als Geschwindigkeitseinheit eingeführt), lässt sich der Polarisationsensor mit Hilfe des Feldtensors  $F_{\mu\nu}$  bzw. mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  und der magnetischen Permeabilität  $\mu$  bzw. der Vierergeschwindigkeit des Dielektrikums  $v^\mu$  in der Form

$$M_{\mu\nu} = \left(1 - \frac{1}{\mu}\right) F_{\mu\nu} - \frac{\varepsilon\mu - 1}{\mu} (F_\mu v_\nu - F_\nu v_\mu) \quad (1, 7)$$

ausdrücken.

Mit Hilfe des Polarisationsensors lässt sich der gesuchte Wechselwirkungsanteil in der Form

$$\mathcal{Q}_w = \frac{1}{2} \Phi_\mu \partial_r (M^{\mu\nu} \sqrt{|g|})$$

angeben.

Wir werden also unsere nachfolgenden Überlegungen auf die LAGRANGEsche Dichte

$$\mathcal{Q} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} \sqrt{|g|} + \frac{1}{2} \Phi_\mu \partial_r (M^{\mu\nu} \sqrt{|g|}) \quad (1, 8)$$

oder auf die LAGRANGESche Funktion

$$L = -\frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{|g|}} \Phi_\mu \partial_\nu (M^{\mu\nu} \sqrt{|g|}) \quad (1, 9)$$

$$\equiv -\frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} + \frac{1}{2} \Phi_\mu \nabla_\nu M^{\mu\nu}$$

gründen.

Es lässt sich gleich zeigen, dass die beiden LAGRANGESchen Funktionen (1, 6) bzw. (1, 9) vom Standpunkt der Feldgleichungen aus äquivalent und auch für die weiteren Untersuchungen vollkommen geeignet sind.

### § 2. Die Ableitung der Feldgleichungen

Zunächst wollen wir darauf hinweisen, dass sich die beiden LAGRANGESchen Dichten (1, 4) und (1, 8) nur in einer Divergenz einer Vektordichte unterscheiden:

$$\mathcal{L}' - \mathcal{L} = \frac{1}{2} \partial_\mu (\Phi_\nu M^{\mu\nu} \sqrt{|g|})$$

d. h., da sich dieser Unterschied in dem Wirkungsintegral des Feldes

$$I \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\Omega} \mathcal{L} d^4x \quad (2, 1)$$

zum Verschwinden bringen lässt, das Variationsprinzip (1, 3) führt im Falle der beiden LAGRANGESchen Dichten zu den Feldgleichungen (1, 1).

Die Feldgleichungen lassen sich natürlich auch unmittelbar von der allgemeinen Formel [5]

$$\frac{\partial L}{\partial \Phi_\mu} - \nabla_\nu \left[ \frac{\partial L}{\partial \Phi_{\mu|\nu}} - \nabla_\lambda \frac{\partial L}{\partial \Phi_{\mu|\nu\lambda}} \right] = 0, \quad (2, 2)$$

oder im pseudo-euklidischen Raum von

$$\frac{\partial L}{\partial \Phi_\mu} - \partial_\nu \frac{\partial L}{\partial \Phi_{\mu(\nu)}} + \partial_\nu \partial_\lambda \frac{\partial L}{\partial \Phi_{\mu(\nu\lambda)}} = 0 \quad (2, 3)$$

ableiten, wo

$$\Phi_{\mu|\alpha} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla_\alpha \Phi_\mu \quad \text{bzw.} \quad \Phi_{\mu(\alpha)} \stackrel{\text{def}}{=} \partial_\alpha \Phi_\mu$$

sind.

### § 3. Die Erhaltungssätze

Das Wirkungsintegral (2, 1) ist eine Integralinvariante, d. h.  $I$  bleibt bei der Durchführung jeder Koordinatentransformation — natürlich auch bei der infinitesimalen Koordinatentransformation

$$x'^\mu = x^\mu + \Theta \xi^\mu(x) \quad (3, 1)$$

(wo  $\xi^\mu(x)$  die kontravarianten Komponenten eines beliebigen Vierervektors bedeuten, welche am Rand des Integrationsgebietes  $\Omega$  verschwinden sollen, und  $\Theta$  einen infinitesimalen Parameter bezeichnet) — unverändert, d. h.

$$\delta I \equiv 0 \tag{3, 2}$$

ist, wo  $\delta I$  die sogenannte totale Variation

$$\delta I \stackrel{\text{def}}{=} I(x') - I(x)$$

bedeutet. Durch bekannte Umformungen lässt sich zeigen [3], dass unsere Gleichung (3, 2) auch in der Form

$$\int_{\Omega} \delta^* \mathcal{L} d^4x = 0 \tag{3, 3}$$

geschrieben werden kann, wo  $\delta^* \mathcal{L}$  die sogenannte lokale Variation von  $\mathcal{L}$ ,

$$\delta^* \mathcal{L} \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{L}'(x) - \mathcal{L}(x), \tag{3, 4}$$

bezeichnet.

Um  $\delta^* \mathcal{L}$  berechnen zu können, müssen wir in Betracht ziehen, dass  $\mathcal{L}$  von den kontravarianten Komponenten des metrischen Grundtensors des Raumes  $g^{\mu\nu}$  und von ihren ersten partiellen Ableitungen  $g^{\mu\nu}_{;\alpha}$  ( $g^{\mu\nu}_{;\alpha} = \partial_\alpha g^{\mu\nu}$ ), von den Komponenten des Viererpotentials  $\Phi_\mu$  und von seinen ersten und zweiten kovarianten Ableitungen  $\Phi_{\mu|\nu}$  bzw.  $\Phi_{\mu|\nu\lambda}$  ( $\Phi_{\mu|\nu} = \nabla_\nu \Phi_\mu$  bzw.  $\Phi_{\mu|\nu\lambda} = \nabla_\nu \nabla_\lambda \Phi_\mu$ ), von den beiden Skalären  $\varepsilon = \varepsilon(x)$  bzw.  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu}(x)$  und von ihren ersten partiellen Ableitungen  $\varepsilon_{(\alpha)}$  bzw.  $\left(\frac{1}{\mu}\right)_{(\alpha)}$  ( $\varepsilon_{(\alpha)} = \partial_\alpha \varepsilon$ ,  $\left(\frac{1}{\mu}\right)_{(\alpha)} = \partial_\alpha \left(\frac{1}{\mu}\right)$ ) und von der Geschwindigkeit des Dielektrikums  $v^\mu = v^\mu(x, g^{\sigma\nu})$  und von ihren ersten kovarianten Ableitungen  $v^\mu_{|\alpha}$  ( $v^\mu_{|\alpha} = \nabla_\alpha v^\mu$ ) abhängt, d. h.

$$\mathcal{L} = \mathcal{L} \left( g^{\mu\nu}, g^{\mu\nu}_{;\alpha}, \Phi_\mu, \Phi_{\mu|\alpha}, \Phi_{\mu|\alpha\beta}, \varepsilon, \varepsilon_{(\alpha)}, \frac{1}{\mu}, \left(\frac{1}{\mu}\right)_{(\alpha)}, v^\mu, v^\mu_{|\alpha} \right)$$

ist. Durch Ausführen der lokalen Variation und nach einigen partiellen Integrationen lässt sich unsere Gleichung (3, 3) in der Form

$$\int_{\Omega} \left\{ -\frac{1}{2} T_{uv} \delta^* g^{uv} + \left[ \frac{\partial L}{\partial \Phi_\mu} - \nabla_\nu \left( \frac{\partial L}{\partial \Phi_{\mu|\nu}} - \nabla_\lambda \frac{\partial L}{\partial \Phi_{\mu|\nu\lambda}} \right) \right] \delta^* \Phi_\mu + \left[ \frac{\partial L}{\partial \varepsilon} - \partial_\alpha \frac{\partial L}{\partial \varepsilon_{(\alpha)}} \right] \delta^* \varepsilon + \left[ \frac{\partial L}{\partial \left(\frac{1}{\mu}\right)} - \partial_\alpha \frac{\partial L}{\partial \left(\frac{1}{\mu}\right)_{(\alpha)}} \right] \delta^* \left(\frac{1}{\mu}\right) + \left[ \frac{\partial L}{\partial v^\mu} - \nabla_\alpha \frac{\partial L}{\partial v^\mu_{|\alpha}} \right] \delta^* v^\mu \right\} \sqrt{|g|} d^4x = 0 \tag{3, 5}$$

schreiben, wo

$$\begin{aligned}
 T_{\mu\nu} = & -\frac{1}{\sqrt{|g|}} \left\{ \left( \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial g^{\mu\nu}} + \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial g^{\nu\mu}} \right) - \partial_\alpha \left( \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial g^{\mu\nu}{}_{(\alpha)}} + \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial g^{\nu\mu}{}_{(\alpha)}} \right) \right. \\
 & + \left. \left\{ \frac{\tau}{\alpha \cdot \tau} \right\} \left( \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial g^{\mu\nu}{}_{(\alpha)}} + \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial g^{\nu\mu}{}_{(\alpha)}} \right) \right\} \equiv L g_{\mu\nu} - \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}} \right) \\
 & + \partial_\alpha \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}{}_{(\alpha)}} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}{}_{(\alpha)}} \right) + \left\{ \frac{\tau}{\alpha \cdot \tau} \right\} \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}{}_{(\alpha)}} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}{}_{(\alpha)}} \right)
 \end{aligned} \quad (3, 6)$$

und

$$\delta^{\lambda*} v^\mu \stackrel{\text{def}}{=} \delta^* v^\mu - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v^\mu}{\partial g^{\rho\sigma}} + \frac{\partial v^\mu}{\partial g^{\sigma\rho}} \right) \delta^* g^{\rho\sigma}$$

sind. Hier haben wir berücksichtigt, dass bei der Berechnung von  $T_{\mu\nu}$  schon die Abhängigkeit der Vierergeschwindigkeit des Dielektrikums

$$v^\mu = \frac{dx^\mu}{dt} = \frac{dx^\mu}{\sqrt{g_{\alpha\beta}(x) \frac{dx^\alpha}{dt} \frac{dx^\beta}{dt}}}$$

von den Komponenten des metrischen Grundtensors  $g^{\alpha\beta}$  in Betracht gezogen war (wo  $t$  einen beliebigen Parameter bedeutet). Aus

$$\delta^* g^{\rho\sigma} = -\Theta \{ (\partial_\lambda g^{\rho\sigma}) \xi^\lambda - (\partial_\lambda \xi^\rho) g^{\lambda\sigma} - (\partial_\lambda \xi^\sigma) g^{\rho\lambda} \} + O(\Theta^2) \quad (3, 7)$$

und

$$\partial_\lambda v^\mu = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial v^\mu}{\partial g^{\rho\sigma}} + \frac{\partial v^\mu}{\partial g^{\sigma\rho}} \right) (\partial_\lambda g^{\rho\sigma})$$

ergibt sich

$$\delta^* v^\mu = \Theta \left\{ \frac{\partial \xi^\mu}{\partial x^\rho} v^\rho - v^\mu v_\alpha v^\lambda (\partial_\lambda \xi^\rho) \right\}. \quad (3, 8)$$

Auf Grund von (3, 7), (3, 8) bzw. von

$$\delta^* \varepsilon = -\Theta (\partial_\lambda \varepsilon) \xi^\lambda + O(\Theta^2), \quad \delta^* \left( \frac{1}{\mu} \right) = -\Theta \left( \partial_\lambda \left( \frac{1}{\mu} \right) \right) \xi^\lambda + O(\Theta^2)$$

kann die Gleichung (3, 5) nach partiellen Integrationen in der Form

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega} \left\{ \frac{1}{2} \mathfrak{T}_{\mu\nu} (\partial_\lambda g^{\mu\nu}) + \partial_\mu \mathfrak{T}_\lambda{}^\mu - \sqrt{|g|} \left[ \frac{\partial L}{\partial \varepsilon} - \partial_\alpha \frac{\partial L}{\partial \varepsilon_{(\alpha)}} \right] \partial_\lambda \varepsilon \right. \\
 & - \sqrt{|g|} \left[ \frac{\partial L}{\partial \left( \frac{1}{\mu} \right)} - \partial_\alpha \frac{\partial L}{\partial \left( \frac{1}{\mu} \right)_{(\alpha)}} \right] \partial_\lambda \left( \frac{1}{\mu} \right) - \partial_\rho \left[ \sqrt{|g|} \left( \frac{\partial L}{\partial v^\lambda} - \nabla_\alpha \frac{\partial L}{\partial v^\lambda{}_{|\alpha}} \right) v^\rho \right. \\
 & \left. \left. - \sqrt{|g|} \left( \frac{\partial L}{\partial v^\mu} - \nabla_\alpha \frac{\partial L}{\partial v^\mu{}_{|\alpha}} \right) v^\mu v_\lambda v^\rho \right] \right\} \xi^\lambda d^4 x = 0
 \end{aligned}$$

geschrieben werden. Diese Gleichung soll für beliebige  $\xi^\lambda$  und für beliebige Wahl des Integrationsgebietes  $\Omega$  identisch erfüllt werden. So bekommen wir die wichtigen Identitäten

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \mathfrak{D}_{\mu\nu} (\partial_\lambda g^{\mu\nu}) + \partial_\mu \mathfrak{D}_\lambda{}^\mu - \sqrt{|g|} \left[ \frac{\partial L}{\partial \varepsilon} - \partial_\alpha \frac{\partial L}{\partial \varepsilon(\alpha)} \right] \partial_\lambda \varepsilon \\ & - \sqrt{|g|} \left[ \frac{\partial L}{\partial \left( \frac{1}{\mu} \right)} - \partial_\alpha \frac{\partial L}{\partial \left( \frac{1}{\mu} \right)_{(\alpha)}} \right] \partial_\lambda \left( \frac{1}{\mu} \right) - \partial_\rho \left[ \sqrt{|g|} \left( \frac{\partial L}{\partial v^\lambda} \right) - \nabla_\alpha \frac{\partial L}{\partial v^\lambda{}_{|\alpha}} \right] v^\rho \\ & - \sqrt{|g|} \left( \frac{\partial L}{\partial v^\mu} - \nabla_\alpha \frac{\partial L}{\partial v^\mu{}_{|\alpha}} \right) v^\mu v_\lambda v^\rho = 0 \end{aligned} \quad (3, 9)$$

oder in dem pseudoeuklidischen Raum

$$\begin{aligned} & \partial_\mu T_\lambda{}^\mu - \left[ \frac{\partial L}{\partial \varepsilon} - \partial_\alpha \frac{\partial L}{\partial \varepsilon(\alpha)} \right] \partial_\lambda \varepsilon - \left[ \frac{\partial L}{\partial \left( \frac{1}{\mu} \right)} - \partial_\alpha \frac{\partial L}{\partial \left( \frac{1}{\mu} \right)_{(\alpha)}} \right] \partial_\lambda \left( \frac{1}{\mu} \right) \\ & - \partial_\rho \left[ \left( \frac{\partial L}{\partial v^\lambda} - \partial_\alpha \frac{\partial L}{\partial v^\lambda{}_{|\alpha}} \right) v^\rho - \left( \frac{\partial L}{\partial v^\mu} - \partial_\alpha \frac{\partial L}{\partial v^\mu{}_{|\alpha}} \right) v^\mu v_\lambda v^\rho \right] = 0, \end{aligned} \quad (3, 10)$$

wo

$$T_\lambda{}^\mu \stackrel{\text{def}}{=} (T_\lambda{}^\mu)_{g^{\sigma\sigma} = \gamma^{\sigma\sigma}}$$

bezeichnet. Diese Identitäten liefern für uns die gesuchten Erhaltungssätze.

#### § 4. Diskussionen

Durch ausführliche, aber elementare Rechnungen erhalten wir auf Grund unserer LAGRANGESCHEN Funktion (1, 9) für  $T_{\mu\nu}$  den bekannten ABRAHAMSCHEM Energie-Impulstensor des Feldes, welcher sich in der Form

$$T_{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} T_{\mu\nu} + T_{\mu\nu}^* \quad (4, 1)$$

schreiben lässt, wo

$$T_{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} F_{\mu\rho} G_{\nu\rho} - \frac{1}{4} \gamma_{\mu\nu} F_{\rho\sigma} F^{\rho\sigma} \quad (4, 2)$$

den MINKOWSKISCHEN Energie-Impulstensor bedeutet und

$$T_{\mu\nu}^* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\varepsilon\mu - 1}{\mu} [F_{\mu\rho} F^\rho{}_\nu + F_\rho F^\rho{}_\nu] \quad (4, 3)$$

ist.

Mit Hilfe dieser Tensoren kann man unsere Erhaltungssätze entweder in der Form

$$\begin{aligned} & \partial_\rho T_\lambda{}^\rho + \frac{1}{2} F_\rho F^\rho (\partial_\lambda \varepsilon) + \frac{1}{4} [F_{\rho\sigma} F^{\rho\sigma} - 2F_\rho F^\rho] \partial_\lambda \left( \frac{1}{\mu} \right) \\ & - \partial_\rho \left[ \frac{\varepsilon\mu - 1}{\mu} (F_{\lambda\alpha} F^\alpha{}_\nu v^\rho + F_\alpha F^\alpha{}_\nu v_\lambda v^\rho) \right] = 0 \end{aligned} \quad (4, 4)$$

oder in der Form

$$\partial_\rho T_{\lambda\rho}^{(M)} + \frac{1}{2} F_\rho F^\rho (\partial_\lambda \varepsilon) + \frac{1}{4} [F_{\sigma\sigma} F^{\sigma\sigma} - 2F_\rho F^\rho] \partial_\lambda \left( \frac{1}{\mu} \right) = 0 \quad (4, 5)$$

schreiben. Durch unmittelbare Rechnung lässt sich beweisen, dass die beiden Gleichungen, wenn  $F_{\mu\nu}$  bzw.  $G_{\mu\nu}$  den Feldgleichungen (1, 2) bzw. (1, 5) genügen, identisch erfüllt sind. Genauerweise bekommen wir, dass

$$F_{\lambda\rho} \partial_\mu G^{\mu\rho} = -F_{\lambda\rho} \partial_\mu M^{\mu\rho}$$

bzw.

$$\partial_\mu T_{\lambda}^{(\rho)} = -F_{\lambda\rho} \partial_\mu M^{\rho\mu} \quad (4, 6)$$

bestehen, wo

$$T_{\lambda\rho}^{(\rho)} = F_{\lambda\alpha} F_\rho{}^\alpha - \frac{1}{4} \gamma_{\lambda\rho} F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta}$$

den Energie-Impulstensor des in Dielektrikum erregten elektromagnetischen Feldes an sich bezeichnet.

Die Gleichung (4, 6) lässt sich folgenderweise interpretieren:

*Durch das elektromagnetische Feld an sich, welches in einem Dielektrikum kein abgeschlossenes System ist, werden Polarisationsströme induziert. Deswegen wird die Divergenz des Energie-Impulstensors, welche bekannterweise die ponderomotorische Kraftdichte des Feldes liefert, nicht verschwinden, sondern gibt die auf die Polarisationsströme wirkende LORENTZsche Kraftdichte an.* Das ist in vollkommenster Übereinstimmung mit unseren Überlegungen, mit deren Hilfe wir die LAGRANGESCHE Dichte des Feldes begründet haben.

Weiterhin zeigen unsere Gleichungen (4, 4) und (4, 5), dass die richtigen Erhaltungssätze sowohl durch den ABRAHAMSCHE als auch durch den MINKOWSKISCHE Tensor erfüllt sind. Das bedeutet — im Gegensatz zu den Behauptungen von mehreren Autoren, die laut der expliziten Form der ponderomotorischen Kräfte auf die exklusive Richtigkeit des ABRAHAMSCHE Tensors hingewiesen haben [1], [4], [7], [8], [9] — dass sich allein auf Grund der Erhaltungssätze nicht entscheiden lässt, ob der ABRAHAMSCHE oder der MINKOWSKISCHE Tensor als richtiger Energie-Impulstensor des Feldes betrachtet werden kann.

Es ist ja bekannt, dass der MINKOWSKISCHE Energie-Impulstensor, obwohl er die Identität (4, 5) erfüllt, kein symmetrischer Tensor ist, weswegen die wichtige Identität von PLANCK

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{c^2} \mathfrak{E}$$

(wo  $\mathfrak{G}$  den Impuls und  $\mathfrak{E}$  den Poyntingschen Vektor des Feldes bezeichnen) nicht besteht, was damit zusammenhängt, dass das elektromagnetische Feld in Dielektriken kein abgeschlossenes System ist [12]. Um das Feld zu einem abgeschlossenen System zu ergänzen, haben wir das sog. Radiationsfeld einzuführen, dessen Energie-Impulstensor von F. BECK [2] angegeben wurde.

Merkwürdigerweise wird das PLANCKSCHE Kriterium durch den ABRAHAMSCHE Energie-Impulstensor befriedigt, doch lässt sich zeigen, dass dieser Tensor nicht als richtiger Energie-Impulstensor des abgeschlossenen Systems

betrachtet werden kann, da er das ebenso wichtige Radiationskriterium von M. v. LAUE [6] nicht befriedigt. Um das Akzeptierbarkeit des ABRAHAMschen Tensors retten zu können, haben G. MARX und G. GYÖRGYI [7] bzw. G. MARX und K. NAGY [8] darauf hingewiesen, dass sich dieser Energie-Impulstensor zu dem Energie-Impulstensor des Radiationsfeldes

$$S_{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} T_{\mu\nu}^{(A)} - \frac{n^2 - 1}{n^2} (g_{\mu\sigma} - v_\mu v_\sigma) (g_{r\sigma} - v_r v_\sigma) T^{r\sigma} \quad (4, 7)$$

ergänzen lässt, durch welchen Tensor die beiden Kriterien schon befriedigt sind.

In Zusammenhang mit diesen beiden Untersuchungen wollen wir aber zuerst darauf hinweisen, dass sich  $S_{\mu\nu}$ , wegen

$$(g_{\mu\sigma} - v_\mu v_\sigma) (g_{r\sigma} - v_r v_\sigma) T^{*r\sigma} \equiv 0,$$

auch in der Form

$$S_{\mu\nu} = T_{\mu\nu}^{(M)} + T_{\mu\nu}^* - \frac{n^2 - 1}{n^2} (g_{\mu\sigma} - v_\mu v_\sigma) (g_{r\sigma} - v_r v_\sigma) T^{r\sigma}_{(M)}$$

schreiben lässt.

Weiterhin ist es bekannt, dass sich  $T_{\mu\nu}^*$  auf Grund der Forderung, dass der Impulsmomententensor

$$\Theta_{\lambda\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} x_\lambda T_{\mu\nu} - x_\mu T_{\lambda\nu}$$

divergenzfrei sein soll, ableiten lässt. Um das zu beweisen, kann man dieselbe Methode benutzen, mit deren Hilfe G. MARX und seine Mitarbeiter  $S_{\mu\nu}$  von dem ABRAHAMschen Tensor abgeleitet haben. Das bedeutet aber schliesslich, dass auch der Tensor  $S_{\mu\nu}$  dem MINKOWSKISCHEN Tensor, aber in zwei Schritten, entspringt.

Diese umständliche Methode wäre also nur dann gerechtfertigt, wenn es möglich wäre auch weitere entscheidende Beweisgründe neben dem ABRAHAMschen Energie-Impulstensor vorzubringen. Jüngst sind aber von A. RUBINOWICZ [11] weitere interessante Argumente neben dem MINKOWSKISCHEN Tensor vorgebracht worden.

Schliesslich wollen wir noch darauf hinweisen, dass es noch nicht gelungen ist und wegen der Verschiedenheit der beiden Konstruktionen auch hoffnungslos zu sein scheint, expliziter Weise beweisen zu können, dass der totale Energie-Impulstensor (4, 7) des Radiationsfeldes mit dem BECKSchen identisch ist, doch ist es nicht zweifelhaft, dass die beiden von physikalischem Standpunkte aus äquivalent sind. Das bedeutet aber, dass sich der Energie-Impulstensor des nicht-abgeschlossenen Feldes in seiner einfachsten Form folgenderweise definieren lässt:

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} = & \left\{ L g_{\mu\nu} - \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}} \right) \right. \\ & + \partial_\alpha \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha)} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}(\alpha)} \right) + \left. \left\{ \tau \cdot \tau \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha)} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}(\alpha)} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. - \left[ \left( \frac{\partial L}{\partial v^\mu} - \nabla_\alpha \frac{\partial L}{\partial v^\mu(\alpha)} \right) v_\nu - \left( \frac{\partial L}{\partial v^\nu} - \nabla_\alpha \frac{\partial L}{\partial v^\nu(\alpha)} \right) v^\mu v_\nu \right] \right\}_{g^{\mu\nu} = \gamma^{\mu\nu}}, \end{aligned}$$

welcher mit dem Energie-Impulstensor von MINKOWSKI übereinstimmt.

## Literatur

- [1] Balázs, N. L.: Phys. Rev., 91, 408 (1953).
- [2] Beck, F.: Z. Phys., 134, 580 (1953).
- [3] Corson, E. M.: Introduction to Tensors, Spinors and Relativistic Wave Equations, Blackie and Ltd., London, 1953.
- [4] Györgyi, G.: Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 4, 121 (1954).
- [5] Horváth, J. I.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III, 2, 447 (1956).
- [6] Laue, M. v.: Z. Phys., 128, 387 (1950).
- [7] Marx, G., G. Györgyi: Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 3, 213 (1954).
- [8] Marx, G., K. Nagy: Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 4, 217 (1955).
- [9] Novobátzky, K. F.: Hung. Acta Phys., 1, No 5, 23 (1949).
- [10] Pauli, W.: Relativitätstheorie, Enc. d. Math. Wiss. B. V/2, Teubner, Leipzig, 1922.
- [11] Rubinowicz, A.: Acta Phys. Polonica, 14, 225 (1955).
- [12] Tamm, J.: Journ. of Phys. USSR., 1, 439 (1939).





## DER LICHTABSORPTIONSMECHANISMUS DER $a, a'$ -DIPYRIDYL UND O-PHENANTHROLIN KOMPLEXE

(Vorläufige Mitteilung)

Von J. CSÁSZÁR, E. HORVÁTH und L. LEHOTAI

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 5. Juni 1956)

Es wurden die Absorptionsspektren der Komplexe der Cr(III)-, Mn(II)-, Fe(II)-, Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)- und Zn(II)-Ionen mit  $a, a'$ -Dipyridyl und o-Phenanthrolin im Spektralgebiet von 2000—210 bzw. 400—210  $m\mu$  ausgemessen. Es wurde festgestellt, dass:

1. die für elektrovalente bzw. kovalente Komplexe entwickelte Theorie der Termaufspaltung auch bei diesen Chelat-Komplexen gültig ist;

2. der im kristallinen Zustand diamagnetische Ni(II)-Dikomplex in Lösungen paramagnetisch wird;

3. die Banden  $d$  sich mit kurzwelligeren Banden  $b$  des Zentralions sich verschmelzen, und die letzteren im allgemeinen verwischt, als Inflexion erscheinen.

### 1. Einleitung

In einer früheren Arbeit hat KISS [1] eine Theorie der Lichtabsorption der elektrovalenter und kovalenter Art gebundenen Chelat-Komplexe entwickelt. Beim Beachten der Grundgedanken dieser Theorie wird der Mechanismus der Lichtabsorption der o-Phenanthrolin und  $a, a'$ -Dipyridyl-Komplexe eingehender besprochen.

### 2. Strukturfragen der Komplexe

Von den bidentaten o-Phenanthrolin und  $a, a'$ -Dipyridyl-Liganden werden durch die zwei- bzw. dreiwertigen Metallionen zwei bzw. drei Moleküle gebunden. Bei elektrovalenter Bindung ist die erwartete höchste Symmetrie der Komplexe wegen der planar tetragonalen bzw. oktaedrischen Anordnung der Liganden  $D_4$  bzw.  $O_h$  [1]. Das Vorliegen der tetraedrischen Anordnung ( $T_d$ ) beim Binden von zwei Liganden ist weniger wahrscheinlich.

Nach den experimentellen Daten [1] binden die planar tetragonalen Komplexe in trans-Stellung zwei Lösungsmittelmoleküle. In diesem Falle wird die maximale Symmetrie der Komplexe  $D_{4h}$  anstatt  $D_4$  [2]. Wenn aber die Liganden trotz der Ion-Dipol Wechselwirkung in verschiedenem Abstand gebunden werden [2], so wird die Symmetrie niedriger d. h.  $C_{3v}$  bzw.  $C_{2v}$  anstatt  $O_h$  bzw.  $D_{4h}$ . Diese Frage kann durch die Termaufspaltungen der untersuchten Komplexe beantwortet werden.

Im Falle von kovalenter Bindung erwarten wir wegen des Ausgleichs der Bindungsunterschiede die höchste Symmetrie der Komplexe d. h.  $O_h$  bzw.  $D_{4h}$  [2].

Die optische Aktivität der Komplexe mit drei gebundenen Liganden wurde von mehreren Verfassern untersucht [3], [4].

### 3. Der Mechanismus der Lichtabsorption

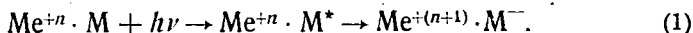
Nach früheren Arbeiten [1], [2] werden in den Absorptionsspektren der Chelat-Komplexe mit elektrovalenter bzw. kovalenter Bindung dieselben Absorptionsbanden, wie bei elektrovalenten bzw. kovalenten Komplexen eine Rolle spielen.

Besonders interessant sind für uns die Banden *b*, deren Lage, bzw. Erscheinungsformen nur durch Perturbationsrechnungen festgestellt werden können. Da auf Grund der Versuchsdaten KISS [2] festgestellt hat, dass durch die Chelat-Bindung die Art der Term-aufspaltung nicht beeinflusst wird, so können wir die für nicht Chelat-Komplexe gültige Theorie auch hier ohne weiteres anwenden.

Für die Anzahl der Banden *c* stehen uns keine genauen Daten zur Verfügung. Die Frage wurde neulich von JÖRGENSEN [5] und SCHLÄFER [6] studiert.

Die aromatischen Liganden können in ihren Chelat-Komplexen ihre Eigenabsorption behalten (Banden *e*). Es ist aber zu erwarten, dass gewisse Anregungsvorgänge der Liganden durch Elektronübersprung befolgt werden (Banden *d*); diese Banden liegen in dem langwelligeren Spektralgebiet, als die Banden *e* der nicht gebundenen Liganden [2]. Es ist am richtigsten, wenn wir diese Frage auf Grund der Theorie von MULLIKEN [7] behandeln, nach welcher schon die Wechselwirkung (Ion-Ligand) die Anregungsenergie des Ligands erniedrigen wird. So wird dieser Molekülteil in dem langwelligeren Gebiet absorbieren, als der Ligand im freien Zustand. Entstehen die Banden *d* wegen sterischen Ursache nicht, so erhalten wir die freien Banden *e*. Die Erscheinungen der Banden *d* bzw. *e* werden durch die Übergangswahrscheinlichkeit dieser Banden beeinflusst. Bei einem grossen aromatischen Radikal (z. B. *o*-Phenanthrolin und  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl) aus sterischen Gründen können aber nicht alle Anregungen der Liganden zum Auftreten der Banden *d* führen [2].

Hat der Ligand eine starke Elektronaffinität, so kann die Anregung der kurzwelligeren Banden *b* des Zentralions zum Elektronenübersprung führen:



SCHLÄFER [8] beschäftigt sich mit der Natur der Elektronübersprungsbanden und mit dem Berechnen ihrer Lage, seine Daten können wir aber nicht verwerten.

### 4. Diskussion der Versuchsdaten

Das  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl (Fig. 1. K. 6) bzw. das *o*-Phenanthrolin (Fig. 1. K. 5) haben nach unseren Aufnahmen zwei charakteristische Absorptionsbanden bei 280 und 223 bzw. 265 und 226  $m\mu$ , in guter Übereinstimmung mit den

Literaturdaten [9]. Der Absorptionsmechanismus dieser Verbindungen werden hier nicht diskutiert, die Versuchsdaten sind auch ohnedies verständlich.

#### a) Kovalente Chelat-Komplexe

Das freie Fe(II)-Ion hat vier ungepaarte d-Elektronen ( $d^6$ ). Seine Komplexe sind diamagnetisch [10], [11], so muss man annehmen, dass die sechs Elektronen des Zentralions auf drei Unterniveaus paarweise zusammengedrängt sind und dass mit einer Hybridisation  $3d^24s4p^3$  eine kovalente Bindung entsteht [12], [13]. Es gibt also kein ungepaartes Elektron, die Banden *b* fallen aus und in den Absorptionsspektren sind nur die Banden *d* und *e* zu finden.

Bei dem o-Phenanthrolin-Komplex erscheint die hohe Elektronenübergangsbande *d* bei  $520\text{ m}\mu$  mit einer starken Inflexion an der kurzwelligen Seite, welche das Einschmelzen einer anderen Bande *d* zeigt. Da bei dem  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl-Komplex der Energie-Unterschied zwischen den zwei Elektronenübergangsprozessen viel grösser ist, so erscheinen die zwei Banden *d* voneinander getrennt. Zur Erklärung der Entstehung dieser Banden *d* sind noch weitere Untersuchungen nötig, ob es möglich ist, dass sich die Anregung nach der Formel 1 vorgeht. Die Banden *e* sind in jedem Falle leicht erkennbar, was zeigt, dass der Unterschied zwischen der Anregungsenergie von Banden *e* bzw. derselben von Banden *d* so gross ist, dass diese Banden voneinander scharf getrennt erscheinen können.

Das Cr(III)-Ion hat drei ungepaarte d-Elektronen. Da nach den Literaturdaten [14] der Komplex dem freien Cr(III)-Ion gleich paramagnetisch ist, so können wir auch hier mit dem, bei dem Gasion gebrauchten  ${}^4F$  Grundterm arbeiten, welcher in einem Potentialfeld mit  $O_h$ -Symmetrie zwei Banden *b* aufweist. Gleich der Absorptionskurve des  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  Ions enthält das Spektrum des  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl- bzw. o-Phenanthrolin-Komplexes zwei Banden *b*. Die erste Bande steht im allgemeinen fest, die zweite aber erscheint in beiden Komplexen in einer starken Inflexion, aus welcher die Bande *b* durch eine Kurvenanalyse [16] leicht zu erhalten ist. Die charakteristischen Banden der gebundenen Liganden erscheinen bei dem  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl-Komplex bei unveränderten Wellenlängen, bei dem o-Phenanthrolin-Komplex sind sie ein wenig nach den langen Wellen verschoben (Tab. 1.). Bei Cr(III)-Komplexen ist die Bindungsart nicht feststellbar [2].

#### b) Elektrovalente Chelat-Komplexe

Bei dem Cu(II)-Ion ( $3d^9$ ) wegen der Aufspaltung des  ${}^2D$  Grundterms erhalten wir bei einer Symmetrie  $O_h$  bzw.  $D_{4h}$ , ein bzw. drei Banden *b*. In der Absorptionskurve des Ionhydrats gibt es nur eine breite Bande, so muss man hier die  $O_h$ -Symmetrie annehmen [1]. Bei den  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl- bzw. o-Phenanthrolin-Komplexen sind gleicherweise drei Banden *b* zu finden, bei 1950, 972 und 741 bzw. 1610 und 740  $\text{m}\mu$ , was die Symmetrie  $D_{4h}$  beweist, weil bei der sonst erwarteten  $C_{3v}$  nur zwei Banden *b* aufträten. Durch die Kurvenanalyse kann die breite Bande bei  $740\text{ m}\mu$  in zwei Banden getrennt werden. Wegen der neun Elektronen des Cu(II)-Ions kann nur ein Komplex von elektrovalenter Bindung entstehen [2]. Die Banden *e* erscheinen auch hier.

Tabelle 1

Komplex	Banden <i>b</i>			Banden <i>d</i>		Banden <i>e</i>	
$\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl	—	—	—	—	—	280 (4,12)	233 (4,04)
o-Phenanthrolin	—	—	—	—	—	263 (4,46)	228 (4,64)
(FeDip <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	—	—	525 (3,99)	350 (3,91)	300 (4,82)	244 (4,55)
(FePhen <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	—	—	520* (4,02)	—	264 (4,79)	227 (4,78)
Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	—	790 (1,12)	—	—	—	—	—
(CuDip <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1650 (2,94)	970 (2,77)	740 (2,91)	—	—	290 (4,66)	237 (4,71)
(CuPhen <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1600 (2,56)	740* (2,27)	—	—	—	273 (4,72)	225 (4,73)
Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	1150 (0,24)	730 (0,30)	655 (0,28)	396 (0,66)	—	—	—
(NiDip <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1720 (2,67)	840 (1,33)	530 (1,54)	~400 (2,25)	—	295 (4,76)	245 (4,68)
(NiPhen <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1750 (1,65)	950 (0,62)	580 (0,58)	~385 (1,10)	—	271 (4,74)	229 (4,74)
(NiPhen <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1620 (2,74)	850 (1,18)	540 (1,46)	~415 (1,60)	—	268 (4,94)	228 (4,93)
Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	—	—	586 (0,82)	414 (0,88)	—	—	—
(CrDip <sub>3</sub> )Cl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	—	—	535 (1,94)	~417 (2,30)	—	286 (4,08)	235 (4,65)
(CrPhen <sub>3</sub> )Cl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	—	—	610 (2,17)	~430 (2,62)	—	276 (4,60)	226 (4,68)
Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	—	—	510 (0,72)	~460 (0,20)	—	—	—
(CoDip <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1730 (2,89)	1000 (1,36)	485* (1,96)	—	—	294 (4,64)	241 (4,62)
(CoPhen <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1600 (2,26)	1010 (1,41)	~460 (1,88)	—	—	268 (4,84)	228 (4,93)
(MnDip <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	283 (4,60)	235 (4,50)
(MnPhen <sub>2</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1650 (2,19)	—	510 (1,22)	—	—	267 (4,68)	228 (4,79)
(ZnDip <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	283 (4,48)	235 (4,37)
(ZnPhen <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	270 (4,84)	228 (4,96)

\* zusammengesetzte Bande

[ ] verschmolzene Bande

Das Ni(II)-Ion hat zwei ungepaarte d-Elektronen. Da bei dem Ionhydrat (Fig. 1, K. 1) wir drei Banden *b* erhalten, so sollen wir die D<sub>4h</sub> Symmetrie annehmen, was auch durch Gitterstrukturuntersuchungen [22] bewiesen ist. Nach Literaturdaten [15] ist der Dikomplex diamagnetisch.

Die Absorptionskurve der Komplexe (Fig. 1, K. 2), die den Absorptionsspektren von elektrovalenten Komplexen des Ni(II)-Ions sehr ähnlich ist, widerspricht doch diesen, für einen festen, Zustand gültigen Versuchsdaten. Das zeigt, dass das Kraftfeld des Lösungsmittels die Elektronenverteilung des Komplexes in einer, die Term-aufspaltung erlaubenden Weise beeinflusst.

Gleich dem Dikomplex enthält die Kurve des Trikomplexes (Fig. 1, K. 3, 4) auch vier Banden *b*, wegen der Aufspaltung des  ${}^3F$  Grundterms in einem Potentialfeld mit  $C_{3v}$  Symmetrie. Mit kleiner Verschiebung sind auch die Banden *e* aufzufinden.

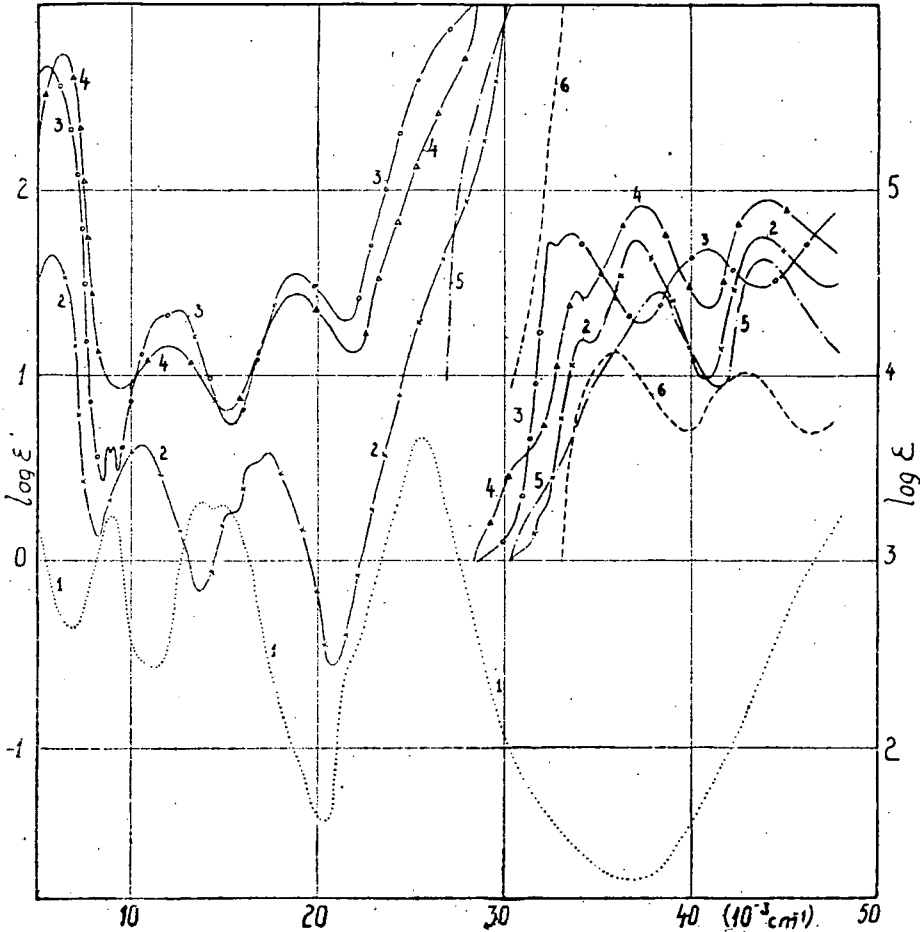


Fig. 1 Kurve 1:  $Ni(H_2O)_6^{2+} + 6 M HClO_4$ . Kurve 2:  $(NiPhen_2)Cl_2 \cdot 5H_2O$ . Kurve 3:  $(NiDip_3)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Kurve 4:  $(NiPhen_3)(ClO_4)_2 \cdot 10H_2O$ . Kurve 5: *o*-Phenanthrolin. Kurve 6: *α,α'*-Dipyridyl

Bei Extinktionskurven von Ni(II)- bzw. Cr(III)-Komplexen findet man die langwelligeren Banden *b* des Zentralions mehr oder weniger verschmolzen und mit höheren Extinktionswerten, wegen der Anregung der Banden *d*, die nach der Anregung der Banden *b* erfolgt.

Das Co(II)-Ion hat auch drei ungepaarte d-Elektronen. Nach magnetischen Messungen ist der Komplex  $[CoDip_3](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  mit 4,85 BM paramagnetisch [12]; die drei ungepaarten d-Elektronen sind also auch in dem

Komplex vorhanden. In den Kurven von beiden Komplexen finden wir vier Termaufspaltungsbanden *b*, mit einem ausgeprägten Maximum bzw. Inflexion. In gelöstem Zustand ist also die Symmetrie des Potentialfeldes  $C_{3v}$ .

In diesem Falle ist nämlich der Grundterm  ${}^4F$ , und bei seiner Aufspaltung entstehen vier Banden *b*. Die charakteristischen Banden der gebundenen Liganden können auch hier leicht gefunden werden.

Das Mn (II)-Ion hat fünf ungepaarte d-Elektronen. Nach gruppentheoretischen Rechnungen wird sich der Grundterm  ${}^6S$  bei elektrovalenten Komplexen bei keiner Symmetrie aufspalten. So erhalten wir in der Absorptionskurve des Komplexes keine Banden *b*, es sind nur die Banden *c*, *d* und *e* vorhanden. Nach magnetischen Messungen [12] ist der Komplex  $[MnDip_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$  diamagnetisch.

Nach SCHLÄFER [6] hat das Mn (II)-Salz ein typisches Interkombinationspektrum. Der flache, aufsteigende Ast enthält die Banden *d*; die Banden *e* sind auch gut zu erkennen.

Das Zn (II)-Ion hat eine aufgefüllte äussere Elektronenschale, so sind seine Komplexe farblos. Es gibt keine ungepaarte d-Elektronen, und so sind in den Spektren nur die Banden *d* und *c* vorhanden. Die Eigenabsorptionsbanden der gebundenen Liganden sind ein wenig nach den langen Wellen verschoben.

### 5. Kritische Anmerkungen

Man kann also feststellen, dass die Theorie der Termaufspaltung für diese Gruppe von Chelat-Komplexen gültig ist. Es gibt aber noch einige Fragen, bei welchen noch weitere Untersuchungen nötig sind.

1. Man muss erklären die Wahrscheinlichkeit, Mechanismus bzw. die Erscheinungsformen der Elektronübersprungsbanden *d*. Z. B. bei Fe (II)- bzw. Ni (II)-Komplexen gibt es eine Schwierigkeit bei der Erklärung der Banden *d* mit ganz gleicher Höhe, oder bei dem Verschmolzen der vierten Bande *b* des Ni (II)-Ions.

2. Nach den bisherigen experimentellen und Rechnungsdaten ist sehr schwer zu erklären, warum die Banden *b* bei Komplexen, im Gegensatz zu den Banden der Ionhydraten, bis zu einem Wert von  $\log \epsilon = 2,0 - 2,8$  erhöht werden.

3. Zur Erklärung der hohen Bande bzw. des aufsteigenden Astes bei 2000  $m\mu$  sind noch weitere Untersuchungen nötig.

### 6. Versuchsmethode

Die Komplexe wurden nach Literaturangaben [17—20] aus Merck p. a. Chemikalien hergestellt und durch mehrere Umkristallisation gereinigt. Die Zusammensetzung der Verbindungen haben wir durch Metall- und N-Analyse kontrolliert.

Die Absorptionsspektren wurden mit Beckman DU Spektrophotometer, bei Zimmertemperatur, mit Küvetten von 1,0, 0,1 und 0,01 cm ausgemessen. Die Konzentration der Lösungen war zwischen 0,1—0,005 M. Als Lösungsmittel und Vergleichsmaterial benützten wir 96%-ige Ethanol. Betreffs der Messmethode verweisen wir auf die Literatursdaten [21]).

\* \* \*

Wir sagen Prof. Á. KISS für die beständige, gefällige Unterstützung unserer Arbeit vielen Dank.

## Literatur

- [1] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Osztályközl., **6**, 37, 77 (1955); Z. anorg. allg. Chem., **282**, 141 (1955); Sonderdruck Tagungsber. Chem. Ges. D. D. R., Hauptjahrestagung 1954.
- [2] Kiss, Á.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Erscheinen).
- [3] Werner, A.: Ber., **45**, 433 (1912).
- [4] Morgan, G. T., J. M. Burstall: J. Chem. Soc., 2213 (1931).
- [5] Jörgensen, K.: Dan. Mat. Fys. Medd., **29**, 3 (1955).
- [6] Schläfer, H. L.: Z. phys. Chem. N. F., **4**, 116 (1955).
- [7] Mulliken, R. S.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952); J. Chem. Phys., **56**, 801 (1952).
- [8] Schläfer, H. L.: Z. phys. Chem. N. F., **3**, 222, 263 (1955).
- [9] Sone, K., P. Krumholz, H. Stammreich: J. Am. Chem. Soc., **77**, 777 (1955).
- [10] Burstall, F. M.: J. Chem. Soc., 172 (1938).
- [11] Cambi, L., L. Cagnesso: Gazz. Chim. Ital., **63**, 767 (1933).
- [12] Burstall, F. M., R. S. Nyholm: J. Chem. Soc., 3570 (1952).
- [13] Davies, N. R., F. P. Dwyer: Trans. Far. Soc., **49**, 180 (1953).
- [14] Beccari, E.: Bull. Soc. Ital. Biol. Sper., **16**, 214 (1941).
- [15] Martell, A. E., M. Calvin: Chem. of the Metal Chelat Comp. (New-York) 1952.
- [16] Kiss, Á., C. Sándorffy: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged, **2**, 31 (1948).
- [17] Blau, F.: Monatsh. Chem. **19**, 647 (1898).
- [18] Jaeger, F. M., A. J. Dijk: Z. anorg. allg. Chem., **227**, 273 (1936).
- [19] Pfeiffer, P. und Mitarbeiter: Z. anorg. allg. Chem., **215**, 273 (1933); **260**, 84 (1949); **263**, 31 (1950); Ber. **66B**, 415 (1933); **67**, 2667 (1931).
- [20] Block, R. B., J. C. Bailar: J. Am. Chem. Soc., **73**, 4722 (1951).
- [21] Gibson, K. S., M. M. Balcon: Research Paper RP 1798, **38**, 601 (1947).
- [22] Mukherjee, P. L.: Z. Krist., **91**, 504 (1935).

# ÜBER DIE LICHTABSORPTION VON KOORDINATIV GESÄTTIGTEN CHLOROKOMPLEXEN

(Vorläufige Mitteilung)

Von J. CSÁSZÁR, J. BALOG und L. LEHOTAI

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 8. Juni 1956)

Wir haben die Extinktionskurven der koordinativ gesättigten Chloro-Komplexe von Ti(III)-, Cr(II)-, Mn(II)-, Fe(II)-, Os(III)-, Pt(IV)-, Rh(III)-, Co(II)-, Re(IV)-, Ni(II)-, Pd(II)-, Au(III)- und Cu(II)-Ionen in 11,14 mol HCl bei Zimmertemperatur ausgemessen. Es wurde festgestellt, dass die Theorie der Termaufspaltung auch für diese Komplexverbindungen gültig ist bzw. dass die  $O_h$  Symmetrie schon bei diesen einfachen Komplexen nur selten vorkommt.

## 1. Einleitung

In mehreren Arbeiten [1] hat KISS die Theorie der Lichtabsorption von Komplexverbindungen mit elektrovalenter und kovalenter Bindungsart behandelt. Mit Hilfe dieser Arbeiten werden die einzelnen Teilprobleme bei den koordinativ gesättigten Chloro-Komplexen besprochen.

## 2. Strukturfragen und Symmetrieverhältnisse

Da in koordinativ gesättigten Chloro-Komplexen nur die Bindungsarten Ion — Ion vorhanden sind, so werden das Zentralion und die Liganden ihre eigene Elektronenverteilungen behalten.

Die Übergangsmetalle mit unaufgefüllter d-Schale bilden ihre elektrovalenten Komplexe im allgemeinen mit der Koordinationszahl sechs. Sind alle Bindungsabstände gleich ( $a = b = c$ ), so ist die Symmetrie des Komplexes  $O_h$ . Werden zwei Liganden in trans-Stellung mit anderem Bindungsabstand gebunden, so bekommen wir die Symmetrie  $D_{4h}$ . Auch eine solche Symmetrie entsteht, wenn ein kristalliner planar-quadratischer Komplex aufgelöst wird und zwei Lösungsmittelmoleküle in trans-Stellung gebunden werden.

## 3. Mechanismus der Lichtabsorption

Die Lichtabsorption der elektrovalenten Komplexe verändert sich mit der Zusammensetzung der Lösung. Bei der Konzentrationsveränderung der komplexbildenden Liganden entstehen neben- und nacheinander die einzelnen Zwischenkomplexe. Die Extinktionskurven dieser Zwischenkomplexe sind nur



durch mehrere, bei verschiedener Konzentration ausgeführten Messungen und durch längere Rechnungen zu erhalten. Dadurch wird die Untersuchung des Lichtabsorptionsmechanismus der elektrovalenten Komplexe erschwert. Bei höheren Anionkonzentrationen wird es aber erreicht, dass in der Lösung nur eine, und zwar die koordinativ gesättigte Komplexart vorkommt. Wenn keine Polymerisation des koordinativ gesättigten Komplexes vorkommt, so kann diese Kurve verwertet werden.

In den Extinktionskurven der elektrovalenten Komplexe von Metallionen mit unaufgefüllter d-Schale, wenn die Liganden keine Eigenabsorption haben, sind die in den früheren Arbeiten beschriebenen Banden b, c und d vorhanden [1].

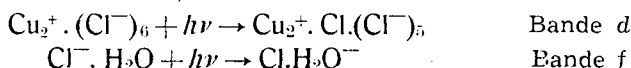
#### 4. Diskussion der Versuchsdaten

*Ein ungepaartes d-Elektron (d<sup>1</sup> und d<sup>9</sup>): [Ti(III), Cu(II)].* Der Grundterm <sup>2</sup>D gibt im Falle einer Symmetrie von O<sub>h</sub> bzw. D<sub>4h</sub> eine bzw. drei Banden b.

In der Absorptionskurve des Komplexes [TiCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> — im Gegensatz zur Extinktionskurve des Ionhydrats, die nach HARTMANN und SCHLÄFER [2] bei 492 m $\mu$  nur eine Bande b aufweist — wurden drei Banden b bei 620, 520 bzw. 510 m $\mu$  gefunden [3]. Die D<sub>4h</sub>-Symmetrie ist das Resultat des grösseren Bindungsabstandes der zwei Cl — Ionen in *trans*-Stellung.

In der Kurve des Cu(II)-Ionhydrats, ist nur eine breite, wahrscheinlich zusammengesetzte Bande b bei 790 m $\mu$  [1] zu finden. Im Absorptionsspektrum des [CuCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Komplexes (Fig. 1. K. 1.) sind drei Banden b vorhanden, was auf die D<sub>4h</sub>-Symmetrie hinweist.

Die Banden bei 386 und 275 m $\mu$  sind nach KISS [1] Elektronenübergangsbanden, im Gegensatz zur Feststellung von FROMHERZ [5], nach welcher die Banden durch Polymerisation des Komplexes verursacht werden, welche zu den zwei folgenden Vorgänge zugehören sollten:



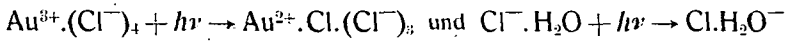
Da die Struktur der Absorptionskurve auch in 11,14 Mol HCl unverändert ist, kann sie nicht, wie FROMHERZ [5] es annimmt, durch die Polymerisation des Komplexes verursacht werden. Die Breite der Banden bei 386 m $\mu$  verursachen, dass die Elektronenübergangsprozesse wegen der verschiedenen Bindungsabständen der Cl-Ionen mit verschiedener Energie vor sich gehen.

*Zwei ungepaarte d-Elektronen (d<sup>2</sup> und d<sup>8</sup>): [Ni(II), Pd(II), Au(III)].* Der Grundterm <sup>3</sup>F gibt im Falle einer Symmetrie von O<sub>h</sub> bzw. D<sub>4h</sub> zwei bzw. vier Banden b.

Bei hydratisiertem Ni(II)-Ion erhalten wir vier Banden b [1], was ein Beweis für die Symmetrie D<sub>4h</sub> liefert. Die D<sub>4h</sub> Symmetrie ist auch durch Gitterstrukturuntersuchungen bestätigt [4]. Wie es zu erwarten war, wurden in der Kurve des [NiCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Komplexes (Fig. 1. K. 2.) vier Termaufspaltungsbanden b gefunden. Im kurzwelligen Gebiet sind auch die Banden d aufzufinden.

Auch die Kurve des Pd-Komplexes weist vier Banden b auf, was für eine D<sub>4h</sub>-Symmetrie spricht. Bei 280 und 223 m $\mu$  finden wir die hohen Banden d (Fig. 1. K. 3.).

Bei Au-Komplex haben wir bei 480 bzw. 380  $m\mu$  zwei Banden  $b$  gefunden. Die hohen Banden bei 315 bzw. 228  $m\mu$  treten wegen der folgenden Elektronenübersprungsprozesse auf [1]:



Drei ungepaarte  $d$ -Elektronen ( $d^3$  und  $d^1$ ): [Cr(III), Co(II), Re(IV)]. Der Grundterm  $^4F$  wird bei  $O_h$  bzw.  $D_{4h}$ -Symmetrie zwei bzw. vier Banden  $b$  geben.

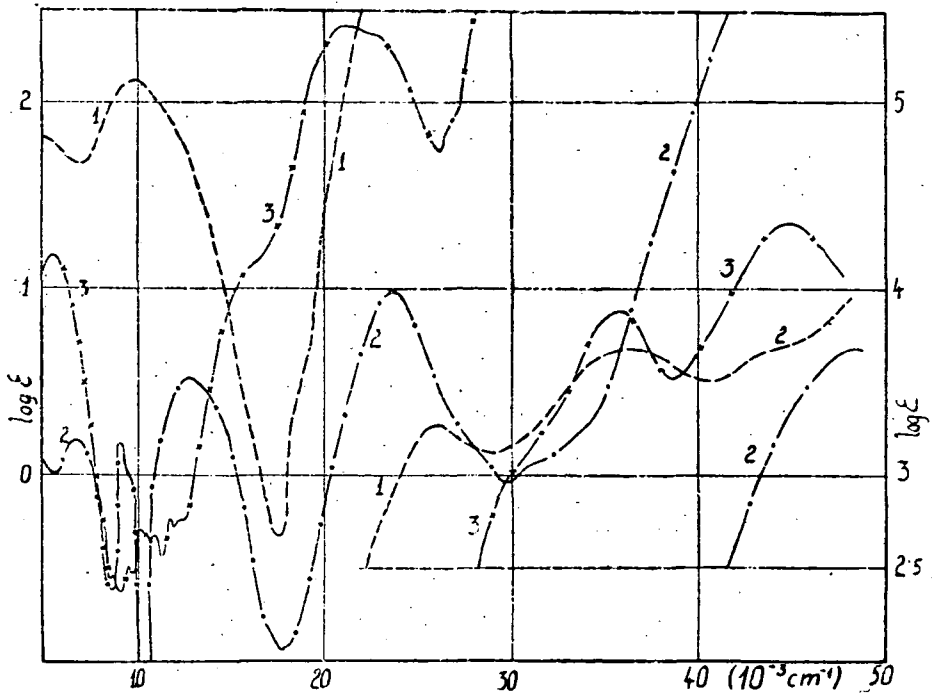


Fig. 1. Kurve 1:  $(\text{CuCl}_6)^{4-}$  (cc: 0,0774); Kurve 2:  $(\text{NiCl}_6)^{4-}$  (cc: 0,0514); Kurve 3:  $(\text{PdCl}_6)^{4-}$  (cc: 0,0309); ccHCl: 11,14 Mol, Vergleichsmittel: 11,14 Mol HCl

Das Absorptionsspektrum des Cr(III)-Komplexes — gleichwie die Kurve des hydratisierten Atoms [1] — enthält bei 668 und 484  $m\mu$  zwei Banden  $b$  (Fig. 2. K. 1).

In der Kurve von  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sind der Symmetrie  $O_h$  entsprechend zwei Banden  $b$  bei 510 und 460  $m\mu$  vorhanden. In der Kurve von  $[\text{CoCl}_6]^{4-}$  haben wir zwei Banden  $b$  bei 1800 und 680  $m\mu$  gefunden. Die Kurven der Chloro-Komplexe mit verschiedener Zusammensetzung wurden schon durch mehrere Verfasser [6], [7], [8] untersucht, aber zur endgültigen Aufklärung des Lichtabsorptionsmechanismus dieser Komplexe sind noch weitere Untersuchungen nötig.

Nach KATO [9] zeigt die Kurve des  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Komplexes zwei Banden  $b$  bei 645 und 505  $m\mu$ , was einer Symmetrie  $O_h$  entspricht.

Vier ungepaarte *d*-Elektronen (*d*<sup>4</sup> und *d*<sup>6</sup>): [Pt(IV), Rh(III)]. Die Aufspaltung des Grundtermes <sup>3</sup>D im Falle einer Symmetrie O<sub>h</sub> bzw. D<sub>4h</sub> gibt eine bzw. drei Banden *b*.

In der Kurve des [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (Fig. 2. K. 2) liegen die drei Banden *b* bei 2000, 456 und 360 mμ, was auf die Ausbildung einer Symmetrie D<sub>4h</sub> hinweist.

Nach SAMUEL [10] zeigt die Kurve des Rh-Komplexes bei 503 und 392 mμ zwei Banden *b*, die dritte *b*-Bande sollte im nicht ausgemessenen Spektralgebiet liegen.

Tabelle . 1

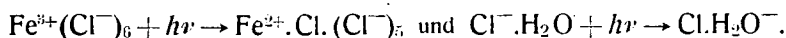
Komplex	Banden <i>b</i>				Banden <i>d</i>			cc Mol/l	Lit.
TiCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	—	620	520	510	—	—	—	—	[6]
CrCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	—	668 (1,30)	484 (1,48)	—	—	—	222 (3,98)	0,106	
FeCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	—	—	—	—	364 (3,52)	313 (3,52)	237 (3,68)	0,194	
MnCl <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	—	—	—	—	—	260 (0,10)	227 (0,98)	0,340	
OsCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	—	—	—	—	345 (3,38)	385 (3,50)	—	0,0952	
PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	>2000	—	456 (1,32)	360 (2,20)	—	263 (3,95)	—	0,0970	
RhCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	—	—	503 (1,92)	392 (1,90)	—	—	—	—	[13]
CoCl <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	1800 (0,69)	680 (2,10)	—	—	—	—	233 (4,16)	0,0271	
ReCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	—	645	505	—	—	—	—	—	[12]
NiCl <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	1450 (0,16)	1120 (0,20)	780 (0,54)	425 (0,98)	—	—	210 (3,60)	0,0514	
PdCl <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	1780 (1,17)	670 (0,90)	470 (2,40)	340 (2,60)	—	280 (3,88)	223 (4,35)	0,0309	
AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	480 (1,10)	380 (2,50)	—	315 (3,68)	228 (4,44)	0,0508	
CuCl <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	>2600	950* (2,12)	—	—	385 (3,17)	275 (3,68)	230 (3,62)	0,0774	

\* zusammengesetzte Bande

[ ] verschmolzene Bande

Fünf ungepaarte *d*-Elektronen (*d*<sup>5</sup>): [Mn(II), Fe(III), Os(III)]. Da der Grundterm <sup>6</sup>S bei keiner Symmetrie des Potentialfeldes aufspalten wird, so fallen die Banden *b* aus und erscheinen nur die viel niedrigeren Banden *c* [1].

In der Kurve des Fe(III)-Komplexes finden wir bei 364 und 313 mμ zwei Banden von gleicher Höhe. Diese Banden können den zwischen dem Zentralion und den gebundenen Cl-Ionen, bzw. zwischen Cl-Ionen und Wassermolekülen vor sich gehenden Elektronübersprungsprozessen zugeordnet werden (Fig. 2. K.3.):



Die Bande *c* liegt bei 706 mμ.

Ähnliche Struktur weisen die Kurven von Mn(II)- bzw. Os(III)-Komplexe auf. Nach SCHLÄFER [11] zeigt die Kurve des Mn(II)-Ions acht niedrige Interkombinationsbanden *c*, die in dem Chloro-Komplex verwischt sind.

Die Extinktionskurven der Komplexe von Metallionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen enthalten nur die Banden *d* und *f*.

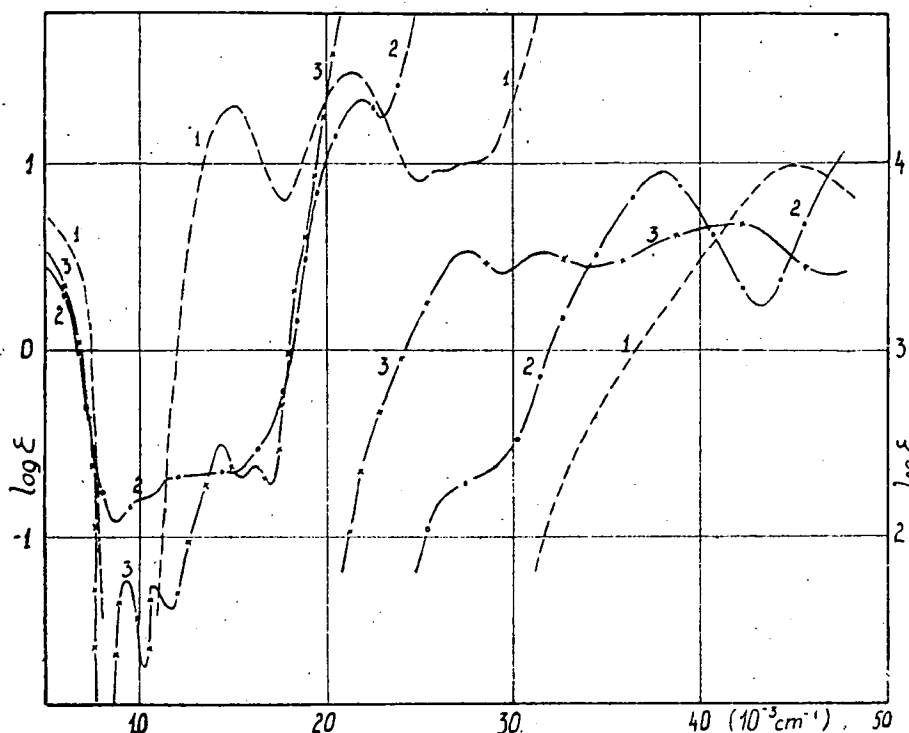


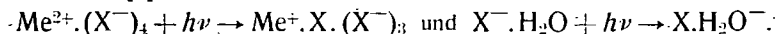
Fig. 2. Kurve 1:  $(\text{CrCl}_6)^{3-}$  (cc: 0,106); Kurve 2:  $(\text{PtCl}_6)^{2-}$  (cc: 0,0970); Kurve 3:  $(\text{FeCl}_6)^{3-}$  (cc: 0,194); cchCl: 11,14 Mol, Vergleichsmittel: 11,14 Mol HCl

FROMHERZ und Mitarbeiter [5], [12] haben die Extinktionskurven der Hydrate und Haloidkomplexe von Hg(II)-, Mg(II)-, Pb(II)- und Cd(II)-Ionen ausgemessen. In den Kurven von  $\text{ZnX}_4^{2-}$ ,  $\text{CdX}_4^{2-}$ ,  $\text{MgX}_4^{2-}$  und  $\text{HgX}_4^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) Komplexen werden die hohe Elektronenübersprungsbanden in der Reihe:  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ , der Elektronaffinität des Haloid-Ions [1] entsprechend, nach dem langwelligeren Spektralgebiet verschoben.

Tabelle 2

	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}^-$	—	186	229	272
$\text{Br}^-$	—	216	250	304
$\text{I}^-$	239	257	325	364

Bei der Entstehung der hohen Elektronenübersprungsbanden spielen zwei Vorgänge eine Rolle [1]:



### 5. Bemerkungen

Die oben Gesagten gelten nur für koordinativ gesättigte Komplexe. Bei kleinerer HCl-Konzentration entstehen die Zwischenkomplexe mit verschiedener chemischer Zusammensetzung und Symmetrie. Es ist zu erwarten, dass die Kurven dieser Zwischenkomplexe verschieden strukturiert sind. Zur Aufklärung des Lichtabsorptionsmechanismus der Zwischenkomplexe sind noch weitere Untersuchungen nötig. Die dies betreffenden Versuchsergebnisse werden in einer späteren Arbeit behandelt.

### 6. Versuchsteil

Zu unseren Untersuchungen wurden Merck p. a. Chemikalien benützt. Die Extinktionskurven wurden mit Beckman DU Spektrofotometer bei Zimmertemperatur mit 1,0, 0,1 und 0,01 cm Küvetten ausgemessen. Lösungs- und Vergleichsmittel war in jedem Falle 11,14 mol HCl. Die Metallionkonzentrationen der Lösungen bzw. die Daten der Extinktionskurven sind in Tabelle 1 zusammengesetzt. Bezüglich der Messmethoden wird es auf die Literatur [13] hingewiesen.

\* \* \*

Auch an dieser Stelle wollen wir unseren innigsten Dank Prof. Á. KISS äussern, unter dessen Leitung diese Untersuchungen ausgeführt wurden.

### Literatur

- [1] Kiss, Á.: Z. anorg. allg. Chem., **282**, 141 (1955); Sonderdruck Tagungsber. Chem. Ges. D. D. R. Hauptjahrestagung 1954; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 37, 77 (1955).
- [2] Hartmann, H., L. Schläfer: Z. Naturforschg., **6a**, 754, 760 (1951); Z. phys. Chem., **197**, 116 (1951).
- [3] Bose, D. U., S. Datta: Z. Phys., **78**, 376 (1933).
- [4] Mukherjee, P. L.: Z. Krist., **91**, 504 (1935).
- [5] Doehlemann, E., M. Fromherz: Z. phys. Chem., A. **171**, 353 (1934).
- [6] Kiss, Á., P. Csokán: Z. phys. Chem., A **186**, 239 (1940); A **188**, 27 (1941); Z. anorg. allg. Chem., **247**, 205 (1941).
- [7] Kiss Á., M. Richter: Z. phys. Chem., A **187**, 211 (1940).
- [8] Váradi, P.: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged, **2**, 157 (1949).
- [9] Kato, S.: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **13**, 49 (1930).
- [10] Samuel, R., A. R. R. Despande: Z. Phys., **80**, 395 (1933).
- [11] Schläfer, L.: Z. phys. Chem. N. F., **4**, 116 (1955).
- [12] Fromherz, F., Kun-Hau Lih: Z. phys. Chem., A **153**, 321 (1931); A **167**, 103 (1933).
- [13] Gibson, K. S., M. M. Balcon: Research Paper RP 1798. **39**, 601 (1947).

## DIE BESTIMMUNG DER ABSOLUTEN KONFIGURATION EINIGER TERTIÄRER AMINE UND QUATERNÄRER AMMONIUMSALZE<sup>1)</sup>

Von G. FODOR, unter Mitarbeit von J. LESTYÁN, K. KOCZKA, J. TÓTH,  
Ö. KOVÁCS, M. HALMOS und IRENE W. VINCZE

Institut für Organische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 11. Juli 1956)

Es wird eine Reihe von Untersuchungen über die Bestimmung der Konfiguration des Stickstoffatoms von tertiären Aminen und quartären Ammoniumsalzen zusammenfassend erörtert und die Ursache deren konfigurativen Stabilität eingehend auf Grund der nicht-klassischen sterischen Spannung interpretiert. Als Modelle dienten Tropan, Granatan, Pyrrolizidin und Chinolizin-Derivate.

Die Voraussage über die Existenz optisch aktiver Verbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom stammt bereits von den Begründern der Tetraedertheorie, d. h. sie folgt aus strukturchemischen Überlegungen VAN'T HOFF's und aus der geometrischen Anschauung von LE BEL.

Die Suche nach einem Vertreter dieser Körperklasse war zu allererst in Händen von LE BEL [1] (1891) erfolgreich, indem er eine Lösung von Methyl-äthyl-isopropyl-isobutyl-ammoniumchlorid mit *P. glaucum* animpfte, wodurch die linksdrehende Form angereichert wurde.

POPE [2] und Mitarb. konnten später (1899) Methyl-allyl-benzyl-phenyl-ammonium-jodid in die spiegelbildisomere Formen zerlegen und beide in kristalliner Form fassen. Es fehlten später nicht an erfolgreichen Versuchen von JONES [3], WEDEKIND [4], MILLS [5], MEISENHEIMER [6], sowohl einfach gebaute wie auch spiranartige quartäre Ammoniumsalze, fernerhin optisch aktive Aminoxyde zu gewinnen und hiedurch zugleich den exakten präparativen Beweis für die tetraedrische Valenzorientierung des Ammonium-Stickstoffes zu erbringen. Es sei dazu bemerkt, dass die absolute Konfiguration quarternärer Ammoniumsalze in keinem dieser Fälle bestimmt werden konnte.

Wesentlich später als bei den Ammoniumsalzen gelang es PRELOG<sup>\*</sup> und WIELAND [7] (1944) ein optisch aktives tertiäres Amin, die sogenannte »TROEGER'sche Base«, durch Adsorption an Milchzucker aufzuteilen, was zugleich als ein erster handfester Beweis der pyramidalen Valenzorientierung des trikovalenten Stickstoffatoms gilt (Fig. 1).

Die optische Stabilität desselben ist durch das starre System bedingt, welches ein Durchschwingen der drei Stickstoff-Valenzen durch eine Ebene völlig verhindert.

1) Vorgetragen anlässlich eines Colloquiums an der Universität Münster (3. November 1955) und an den Technischen Hochschulen Darmstadt u. Stuttgart, (4. u. 7. November 1955). Kurzreferat: Angew. Chem., **68**, 188 (1955).

Diese hochwichtige Entdeckung besagt jedoch gar nichts über das ungebundene Elektronenpaar, das prinzipiell sowohl kugelsymmetrisch verteilt, als auch tetraedrisch orientiert sein kann. Die neuesten quantenmechanischen Berechnungen von LENNARD-JONES [8] u. a., ergaben jedoch, dass man für

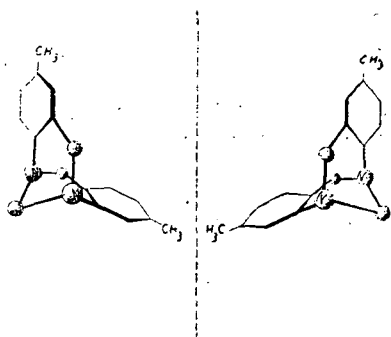


Fig. 1

verschiedene Materialkonstanten, wie z. B. unter Annahme vier unabhängiger, gleichberechtigter, d. h. tetraedrisch orientierter Stickstoff-Valenzen im Ammoniak und seinen Abkömmlingen, wie auch für hybridisierte Sauerstoff-Valenzen im Wassermolekül vielmehr übereinstimmende Werte erhält, als im Falle unorientierter »vierter« Stickstoff-Valenz bzw. von zwei »unorientierten« Sauerstoff-Elektronenpaaren.

Das Studium der Valenzorientierung des dreiwertigen Stickstoffes und zugleich die Bestimmung der absoluten Konfiguration von asymmetrischen oder pseudoasymmetrischen, Ammoniumstickstoff enthaltenden Verbindungen schien uns demnach angebracht.

Die Bestimmung der relativen [9] und absoluten [10], [11] Konfiguration der natürlichen Tropa-Alkaloide gab uns äusserst entsprechende Modellverbindungen für dieses Studium in die Hände, da Tropan einen, mit zwei Valenzen (nicht mit drei, wie bei der TROEGER'schen Base) starr verankerten Ringstickstoff enthält, dessen dritte und vierte Valenzrichtungen noch »frei« sind. Andererseits enthalten die meisten der natürlichen Vertreter dieser Verbindungsklasse *syn* ( $\beta$ )-ständige Sauerstoff-Funktion (en) [9] im Piperidinring, wie Pseudotropin, Ecgonin,  $\psi$ -Ecgonin, andere wieder zum Pyrrolidinring geknüpft, wie Valerin, Teloidin, Scopolamin und Oscin, wodurch die Möglichkeit zur Bestimmung der räumlichen Lage des »dritten« und »vierten« Substituenten am Stickstoff durch Ringschlussreaktionen prinzipiell gegeben ist.

Es lag bereits ein Versuch von MILLS, PARKIN und WARD [12] vor, wozu nach N-Methyl-piperidin-4-ol mit Bromessigester quaternisiert wurde, um eine der zwei gebildeten N-Epimeren dann zwecks Konfigurationsbestimmung in ein Lactonring enthaltendes Salz zu überführen, dieser scheiterte aber unseres heutigen Wissens [13] an der bevorzugten Sesselform des Sechsrings. Da nun Tropan, in Gegensatz zum Piperidin, wohl auch als *Endo*-methylimino-cykloheptan angesehen werden darf, könnte man mit Recht ein dynamisches Gleichgewicht der beiden Konstellationen des Sechsrings annehmen [9], das zugleich den Ringschluss der  $C_3$ -OH-Gruppe mit der am Stickstoff haftenden Carboxymethylgruppe gestatten würde.

1952 fanden KOCZKA und LESTYÁN [13a], [14], dass Pseudotropin bei der Umsetzung mit Jodessigsäureäthylester (im folgenden J. E.) ein *einziges* N-Carboxymethyl-3 $\beta$ -hydroxy-tropanium-jodid lieferte, das weder einer Umesterung, noch einer sauren Lactonisierung unterworfen werden konnte. Es fiel uns auf, dass auch beim Tropin, laut Schrifttumsangaben [15], unter ähnlichen Umständen ein einziges quartäres Ammoniumsalz sich bildete.

Die Darstellung der N-epimeren Verbindung wurde dann schon deshalb angestrebt, um ein lactonisierbares Ester-Ammoniumsalz zu erhalten. Es gelang

uns tatsächlich, durch umgekehrte Reihenfolge der Addition, d. h. Äthoxycarbonylmethylierung und darauffolgender Einwirkung von Methyljodid, ein, der Kristallform und Schmelzpunkt nach verschiedenem Estersalz zu erhalten, dessen Derivate, z. B. Hydrazide, Pikrate, usw. sich als durchaus verschieden von denen des Produktes der unmittelbaren Quaternisierung erwiesen.

Die entsprechenden tertiären Amine mussten demgemäss mit einer ganz bestimmten Konfiguration des acyclischen Substituenten reagieren. Mit anderen Worten: die Reihenfolge der Addition am Stickstoff ist für die Konfiguration der entstandenen quartären Ammoniumsalze bestimmend. Ein allgemeines Schema dieser Umwandlungen ist an der Fig. 2 u. 3 angegeben.

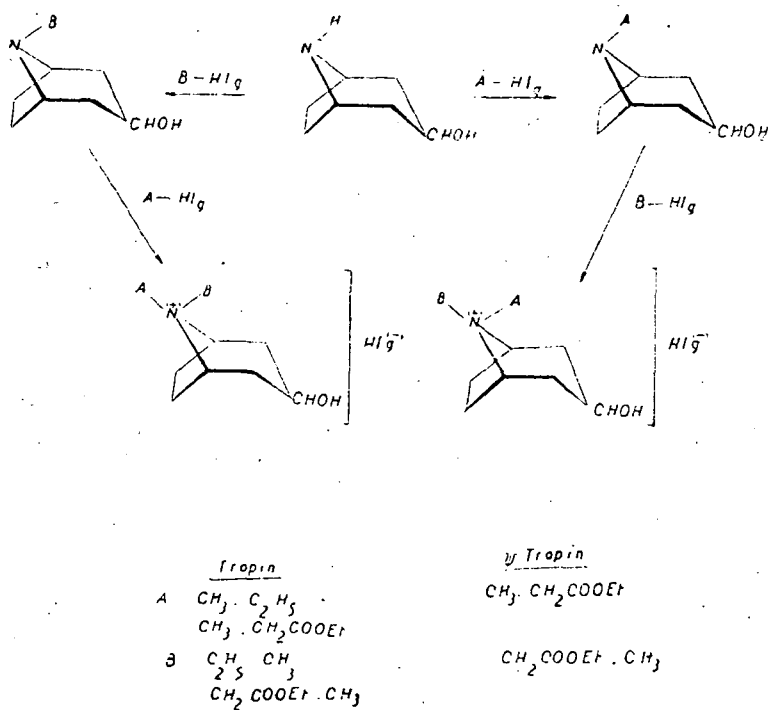


Fig. 2

Beide N-epimere Verbindungen liessen sich in die Betaine überführen. Eines hielt ein Mol strukturell gebundenes Wasser hartnäckig zurück, das andere liess sich aber leicht entwässern. Dies spricht für die Bildung einer zwischenmolekularen H-Brücke im ersten Fall, einer innermolekularen im Letzteren, woraus auf die Na-Konfiguration [16] für das Produkt der »direkten« und die entgegengesetzte, Nb bezüglich der Carboxymethylgruppe der »umgekehrt« quaternisierten Verbindung geschlossen wurde (Fig. 2).

Eine Unterstützung dieser Zuordnung konnte durch Behandlung beider Epimeren mit Jodwasserstoff erbracht werden, wobei aus dem Produkt der Quaternisierung von Tropin kein Lactonsalz entstand, während das Produkt aus nor-Tropin und J. E. ein Gemisch bildete, dessen fraktioniertes Umlösen



zu wenigen, keine Äthoxylgruppe enthaltenden, die richtigen C-, H- und J-Werte vorweisenden Kristallen führte, deren I. R.-Spektrum nach Dr. PLIVA [17] die für Lactone charakteristischen Bande enthält.

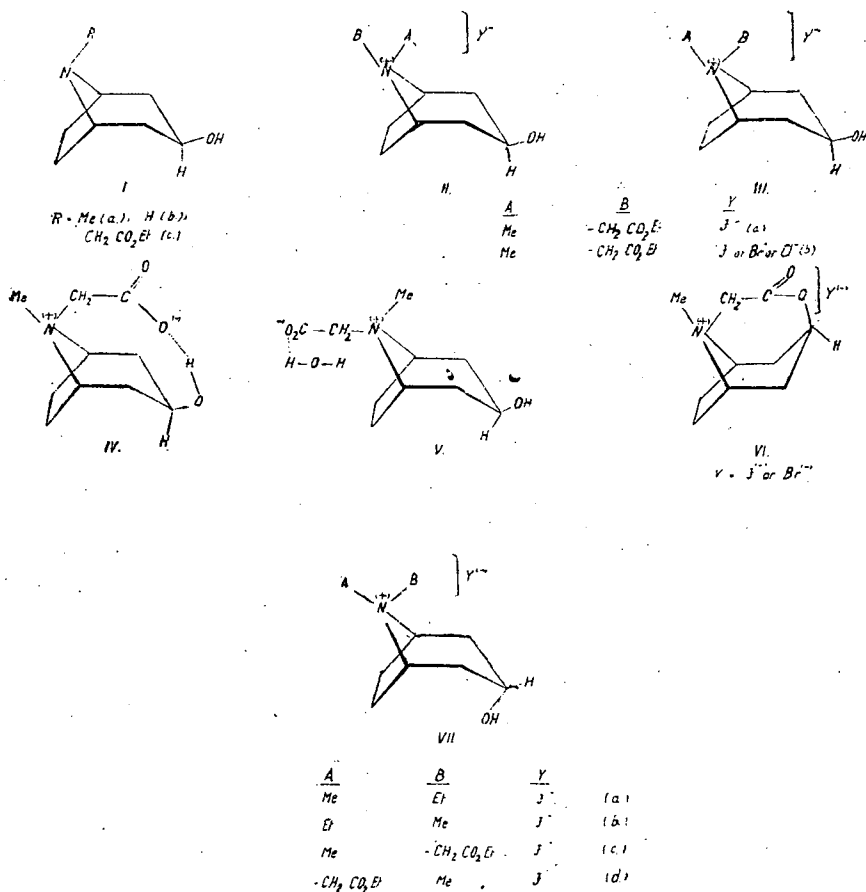


Fig. 3

In diesem Falle eines pseudoasymmetrischen quartären Stickstoffatoms liess sich demnach die absolute Konfiguration genau erkennen, woraus man zugleich auch auf die bevorzugte Na-Lage der Methyl- bzw. Carbäthoxymethylgruppe der Vorläufer, d. h. der tertiären Tropan-Amine, folgern kann (Fig. 3).

In einer zweiten Versuchsreihe setzten wir uns das Ziel, die Gültigkeitsgrenze der selektiven Quaternisierung in ihrer Abhängigkeit von der räumlichen Lage der C<sub>3</sub>-OH-Gruppe zu bestimmen. Tropin und *nor*-Tropin wurden demgemäss mit Äthyljodid umgesetzt, andererseits N-Äthyl-*nor*-tropin mit Methyljodid quarternisiert. Die so gebildeten Salze erwiesen sich auf Grund der Kristallstruktur [18], [20] (Tropin-äthojodid ist optisch isotrop, N-Äthyl-*nor*-tropin-methojodid hingegen anisotrop) und der DEBYE-SCHERRER-

schen Diagramme [19] als völlig verschieden. Dieselbe Reaktionsfolge soll in den Händen von FINDLAY [21] zu demselben Produkt (»irregularly shaped crystals«) geführt haben, während N-Äthyl-*nor*-tropin-propojodid und N-propyl-*nor*-tropin-äthojodid verschieden sind. Die genaue Zuordnung dieser N-Epimere in die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Reihe [16] der Konfigurationen wird durch eine Zusammenarbeit mit Prof. C. Mc GILLAVRY (Amsterdam) auf röntgenanalytischer Basis demnächst erfolgen.

Unsere Befunde, die allerdings auf bei 25° durchgeführten Quaternisierungsreaktionen beruhen, (FINDLAY arbeitete bei 78°) liessen dagegen auch die Bildung der Äthylmethyl-*nor*-tropine als stereospezifisch — abhängig von der Reihenfolge des Eintritts der Gruppen »A« und »B« — erblicken. Diesen scheinbaren Widerspruch behoben ZEILE und Mitarbeiter [22], die die Quaternisierung verschiedenster Tropine in Acetonitril, d. h. bei 90° in verschiedener Substitutionsreihenfolge durchführten und schliesslich auf Grund von I. R.-Spektren unsere Annahme bezüglich der begünstigten Na-Konfiguration der zuerst an den Stickstoff gebundenen Gruppe als völlig berechtigt aussagten. Die Quaternisierung mittels J. E. (»B $\rightarrow$ J«) bzw. Methyljodid (»A—J«) führte ebenfalls zu epimeren Ammoniumverbindungen.

Die dritte Untersuchungsreihe erstreckte sich auf Tropanderivate die am Fünfring Sauerstoff-Funktion(en) besitzen [16], [18]. ( $\pm$ )  $3\alpha \cdot 6\beta$ -Dihydroxy-tropan lieferte z. B. mit J. E. ein Estersalz nebst dem Lactonsalz. Ersteres konnte man nachträglich in das Letztere umwandeln.  $3\alpha \cdot 6\beta$ -Dihydroxy-*nor*-tropan ergab hingegen unter Einwirkung von J. E. ein Carbäthoxymethylderivat, das durch Salzsäure wohl ein Hydrochlorid einer Carbonsäure, aber kein Lacton lieferte. Die Konfiguration dieser Hydrochloridsäure liegt danach fest: sie stellt das Na-Carboxymethyl-*nor*- $3\alpha \cdot 6\beta$ -tropanium-chlorid dar. Bei der Quaternisierung mit Methyljodid fiel ein Estersalz an, welches nicht zum Lacton cyclisiert werden konnte und demgemäss als das Nb-Carboxymethyl- $3\alpha \cdot 6\beta$ -dihydroxy-tropanium-salz angesehen werden muss (s. Fig. 4).

In diesen Fällen liegen also tertiäre und quaternäre Amine vor, deren *relative* Konfiguration eindeutig bestimmt werden konnte. Im Falle  $\psi$ -asymmetrischer Tropane bedeuten diese aber zugleich *absolute* Raumstrukturen. Bei Derivaten von  $3\alpha \cdot 6\beta$ -Dihydroxy-tropan werden sie sobald zu absoluten Konfigurationen, wenn die bereits angedeuteten Versuche [11] zur Korrelation von (—)  $3\alpha \cdot 6\beta$ -Dihydroxy-tropan mit einem der Hydroxy-proline einen Erfolg haben werden.

Anlässlich eines Colloquiums des einen von uns im Rahmen der G.D.Ch. an der Universität Münster äusserte Prof. F. MICHEEL in der Diskussion die Meinung, dass N-Carboxymethyl- $3\alpha \cdot 6\beta$ -dihydroxy-*nor*-tropan und seine Ester die ersten Verbindungen seien, die einen einzigen asymmetrischen tertiären Stickstoff (— TROEGER-Base enthält zwei N-Atome —) stabiler und bekannter Konfiguration besitzen. Der Mangel an Lactonisierungstendenz durch Umesterung dieser Esterbase scheint die Auffassung kräftig zu unterstützen insbesondere, wenn man an die Leichtigkeit denkt, mit welcher das J. E.-Addukt des  $3\alpha \cdot 6\beta$ -Dihydroxy-tropan spontan in das Lactonsalz umestert wird [18c]). Der entsprechenden N-Essigsäure kommt hingegen eine Zwitterion-Struktur zu. Diese lieferte kein Lacton, demgemäss muss hier die Carboxymethyl-Gruppe die Na Stellung (d. h. *trans* zur Hydroxylgruppe), folglich das Proton, die

Nb-Stellung einnehmen; die Konfiguration der Estern könnte durch die Lage des Letzteren fixiert sein, in einer wässrigen Lösung des Betains ist jedoch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der unprotonierten LEWIS'schen Base mit Recht anzunehmen, nichtdestominder in der Lösung des Hydrochlorids

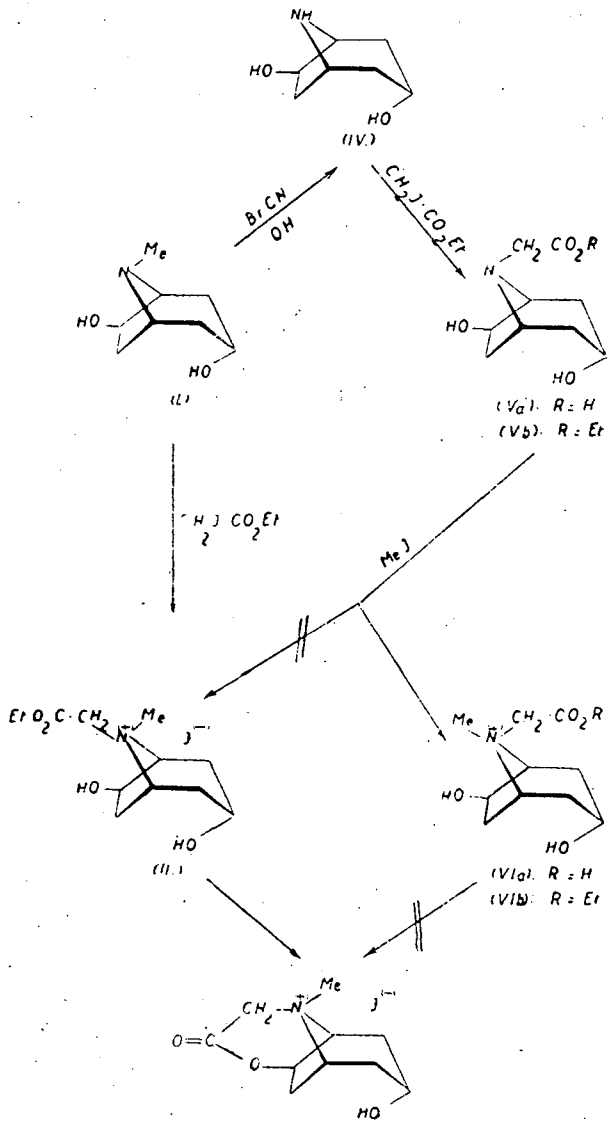


Fig. 4

dieser N-Essigsäure. Die Lactonisierung könnte demnach leicht erfolgen, falls die Hydroxylgruppe und die Carboxylgruppe, wenn auch in noch so wenigen Molekülen räumlich benachbart wären. Im schwach alkalischen Milieu erfolgt

hingegen auch keine Lactonisierung, obwohl dann der Stickstoff kaum mehr protoniert ist. In stark alkalischem Medium ist die Lactonisierung zwischen einem Carboxylat-Ion und einer alkoholischen OH-Gruppe an sich wenig wahrscheinlich.

Der vierte Abschnitt bezieht sich auf die Darstellung und Konfigurationsbestimmung *optisch aktiver* Tropan-ammoniumsalze.

Man ging zu diesem Zweck vom (—) Ecgoninol [24], [25] bekannter absoluten Konfiguration [10] aus; das man teils als Diacetat direkt quaternisierte, teils zum *nor*-Derivat abbaute, welches dann mit J. E. und darauffolgend mit Methyljodid umgesetzt wurde [30]. Fig. 5 erläutert die Ergebnisse dieser Versuche aufs Deutlichste. Das Produkt der umgekehrten Quaternisierung lieferte ein Lactonsalz, während bei der unmittelbaren Umsetzung ein Estersalz anfiel, welches nach Hydrolyse über das Betain sich nicht zum Ring schliessen liess. Den Lactonring konnte man öffnen, die hierbei entstandene Säure erwies sich sowohl hinsichtlich des Schmelzpunktes, wie auch dem Drehungsvermögen nach als verschieden von der epimeren Hydroxysäure. In der Reihe der direkten Quaternisierung lässt sich allgemein hin eine Abnahme der  $[\alpha]_D$ -Werte erblicken, wogegen die, eine Na-ständige Carboxymethylgruppe enthaltenden Verbindungen jeweils die ausgeprägte Linksdrehung beibehalten [30] (Fig. 5).

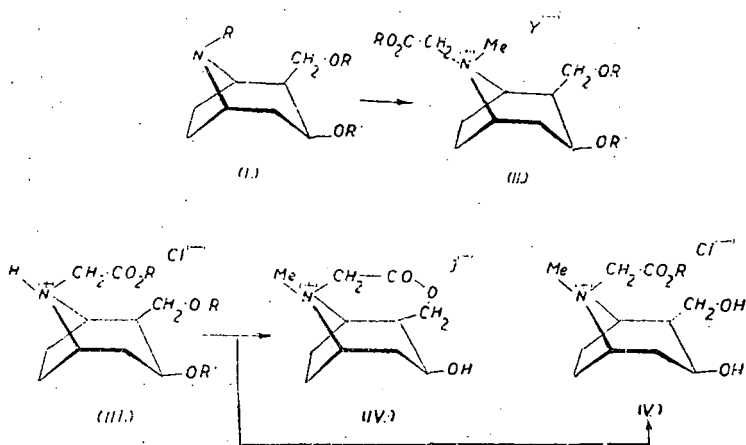


Fig. 5

Auf Grund dieser experimentellen Befunde unterliegt es keinem Zweifel, dass sämtliche bisher untersuchten tertiären Tropan-Amine, deren Konfigurationen auf diese einfache Weise ermittelt wurden, den zuerst eintretenden Substituenten in Na-Stellung zu tragen bevorzugen, weshalb die zunächst anstossende Gruppe die entgegengesetzte, Nb-Stellung einzunehmen hat. Hieraus folgt aber zugleich eine bestimmte Nb-Orientierung des ungebundenen Elektronenpaares, eine Konklusion, wozu man auch auf quantenmechanischem Wege [8] gelangen konnte.

Es taucht aber die Frage zugleich nach den Ursachen dieser auffallenden konfigurativen Stabilität auf. Es sei in dieser Beziehung darauf hingewiesen, dass eine, den Tropanderivaten eigene Selektivität bei der Quaternisierung von

Lupin, d. h. Chinolizinderivaten nicht mehr vorhanden ist, da z. B. 1<sup>1,1</sup>-Diphenyl-Lupinin mittels Methyljodid's zwei, N-epimere quartäre Salze liefert [31], mit Jodessigester [32] entstehen aus Lupinin u. U. ebenfalls zwei stereoisomere Estersalze. Interessanterweise lagert sich einer dieser Lupinin-J. E. Addukte beim Kochen in Wasser in ein drittes Ester-Ammoniumjodid um. Diese Umwandlung möchten wir — bis auf weitere Konfigurationsbestimmungsversuche — einer am C<sub>10</sub>-eher als am C<sub>1</sub>-erfolgten Epimerisierung zuschreiben. Es ist nämlich allgemein bekannt [33], dass die elektronenanziehende Wirkung des Ammoniumstickstoffes (hier am C<sub>10</sub>) eine Racemisierung am benachbarten C-Atom bevorzugt. Zur Entscheidung der Frage sind Versuche zur Darstellung von zwei N-Epimeren J. E. Addukte der (C<sub>1</sub>)-*epi*-Lupininreihe bereits im Gange. Erfolgte nämlich das Durchschwingen am C<sub>10</sub>, so müsste man zu einem Spiegelbildisomeren eines N-epimeren Alkyl-*epi*-Lupinins gelangen, wogegen die Epimerisierung am C<sub>1</sub> ein *epi*-Lupininderivat derselben sterischen Reihe liefern würde. Die zwei ortho-anellierten Piperidinringe unterliegen demnach eines »Umklappens« am tertiären Ringstickstoff während der Reaktion leichter, als es bei der Methylgruppe in Tropanolen erfolgt. Hingegen kann man bei Pyrrolizidinderivaten, die zwei ortho-anellierte Fünfringe enthalten, jeweils die Bildung nur eines einzigen quartären Salzes erwarten, was auch der Erfahrung [34] entspricht, da in diesem Falle die von den starr gebundenen Fünfringen herrührende sterische Spannung (siehe Fig. 7) das Durchschwingen der Substituenten durch die Ebene der N—C<sub>5</sub>-Bindung energetisch nicht bevorzugt.

Unserer Auffassung nach können zwei Faktoren für die Bevorzugung der Na-Orientierung des »dritten«, d. h. acyclischen Substituenten im Tropan-Stickstoffatom verantwortlich gemacht werden.

Der eine besteht in der sterischen, von PITZER und Mitarbeitern entdeckten Spannung [26], die in dem, durch *meta*-Annelierung deformierten Fünfring besonders ausgeprägt sein muss und demzufolge die Methyl- (oder eine andere R-) Gruppe am Stickstoff in die Na-Lage durchschwingt. Diese Wirkung lässt

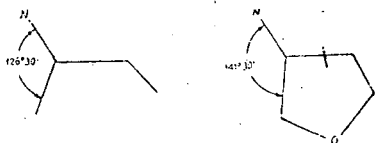


Fig. 6

sich auch durch die Formsprache der Konstellationsanalyse nach BARTON [27] ausdrücken, indem 1,3-di-*axial*-substituierte Cyclohexane die Gruppe grössten Raumanspruchs am C<sub>2</sub> ebenfalls *axial*-gebunden (d. h. alle drei vizinale Substituenten in *trans*-Stellung dem benachbarten) enthalten. Der Na-ständige Substituent im Sechsring des

Tropans ist nun, ebenso wie die starr gebundene Äthylengruppe, *axial* gebunden.

Ein zweiter Faktor, der die Häufigkeit der einen oder der anderen Extremelage der Gruppe R am Stickstoff zu beeinflussen vermag, liefert im Falle von  $\beta$ -ständigen OH-Gruppen die Möglichkeit zur Bildung einer H-Brücke, die bei *Pseudotropinen* und *Ecgoninolen* in Richtung des Piperidinringes liegt, bei 3 $\alpha$ ·6 $\beta$ -Dihydroxy-tropan umgekehrt den Fünfring zu überbrücken vermag.

Auf Grund der bereits mitgeteilten Befunde kann man das Zusammen- oder Gegeneinanderwirken dieser beiden Faktoren erwägen.

Im  $3\alpha \cdot 6\beta$  Dihydroxy-tropan müssen die beiden Effekte parallel wirken; die ausgeprägte Selektivität der Reaktionen an der trikovalenten Stufe steht hiermit im Einklang [16].

Bei Ecgoninol [30], und Pseudotropin-Derivaten [14b], da hier die selbe Na-Konfiguration zu überwiegen scheint, wie bei den Tropan- $6\beta$ -olen, ist hingegen die Wirkung sowohl der  $C_2$   $CH_2OH$ , wie auch die der  $C_3$   $\beta$ -OH Gruppe — im Vergleich zur Stärke der Pitzer-Spannung — belanglos.

Die Rolle der PITZER-Spannung, d. h. des sterischen Faktors, ist demnach der der H-Brücke weit überlegen. Jedenfalls muss der Einfluss der intramolekularen H-Brücke im Falle der  $3\beta$ -Hydroxy-Derivate schon deshalb weit schwächer sein, als bei den  $6\beta$ -substituierten Tropanolen, da die Sesselform des Sechsrings sowohl laut röntgenspektroskopischen Untersuchungen [28], wie auch nach theoretischen Überlegungen [29] viel häufiger vorkommt als die Wannform.

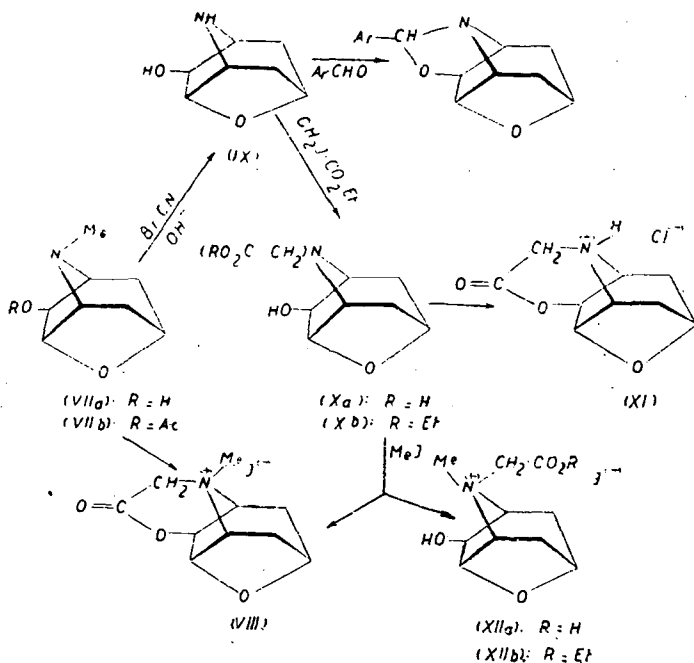


Fig. 7

Um ein genaues Ausmass der PITZER'schen Spannung als einer stabilitätsbeeinflussenden Bedingung zu erbringen, dehnten wir unsere Untersuchungen auf die Reihe des Oscins aus [16], [35], wo der Brückenschlag von  $C_3$  zum  $C_6$  eine Annäherung des Pyrrolidinringes zur Koplanarität und hiedurch eine Abnahme der konfigurativen Stabilität am Stickstoff zu erwarten war. Den Regeln der darstellenden Geometrie entsprechend wurde nun das Modell des  $3\alpha \cdot 6\beta$ -Dihydroxy-tropan und dessen Anhydro-Derivatives, des Oscins konstruiert, wodurch sich ein um  $15^\circ$  grösserer  $\alpha$ -Wert für das letztere ergab. Dies

bedeutet zugleich einen viel geringeren Pitzer-Effekt, d. h. geringere konfigurative Stabilität der Substituenten am Stickstoff (Fig. 6).

Die Versuche mit Oscin und J. E. führten zum Lactonsalz, eine Reaktion, die sich aber ganz besonders glatt unter Anwendung von Acetyl-Oscin vollzieht. Dies gilt zugleich als indirekter Beweis für das Vorliegen einer innermolekularen H-Brücke im ersten Falle.

Die (umgekehrte) Alkylierung von *nor*-Oscin mittels J. E. ergab eine Carbäthoxymethyl-Verbindung, die aber nach dem Verseifen in ein Lactonsalz überführt wurde. Hieraus folgt die Leichtigkeit des Durchschwingens der Methylgruppe am Stickstoff und zugleich die *Nb*-Konfiguration der Carboxymethylgruppe in diesem Lacton.

Die Quaternisierung der Esterbase lieferte zwei Stoffe nebeneinander: ein nicht lactonisierbares Estersalz und das bekannte Lactonsalz (Fig. 7).

Die Selektivität der Quaternisierungsreaktion wird demnach in den  $3\alpha \cdot 6\beta$ -überbrückten Tropanen infolge der Näherung des Pyrrolidin-Fünfringes zur Koplanarität stark vermindert.

Ein anderer, auf verschiedenem Wege erbrachte, allerdings negative Beweis dafür, dass der im Tropan verzerrte Fünfring die Ursache für die konfigurative Stabilität des Stickstoffes ist, konnte durch Überprüfen von Granatan- $3\beta$ -olen, d. h. an einem aus zwei *meta*-annelierten Sechsringen bestehenden System, erzielt werden [36]. In diesem Falle lieferte die tertiäre Base mit J. E. zwei N-epimere Salze, wogegen die *nor*-Base bei der umgekehrten Reihenfolge der Einführung der Gruppen »A« und »B« bloss eine einzige, offenbar die thermodynamisch stabilste Ammoniumverbindung lieferte.

Da im letzteren Falle das Vorliegen des PITZER-Effektes nicht mehr zu erwarten war, gelten diese Befunde als Unterstützung obiger Feststellungen.

\* \* \*

Die präparativ-chemische Bearbeitung der Frage der Valenzorientierung und der Konfigurationsbestimmung von Ammoniumsalzen an Hand der Tropane als geeigneten Modellverbindungen erlaubte demnach zum ersten male die Bestimmung der absoluten und relativen Konfigurationen in einer Reihe von tertiären Aminen und quaternären Ammonsalzen.

Zugleich erhielt man eine chemische Unterstützung für die quantenmechanische Deutung über die Hybridisation sämtlicher Stickstoffelektronen schon an der tertiären Stufe des Atoms, wodurch unsere diesbezüglichen Kenntnisse doch einigermaßen erweitert werden konnten. Eine Erweiterung dieser Untersuchungen erfolgt in mehrere Richtungen. Einerseits bemüht sich K. KOCZKA Prolinol und Hydroxy-prolinol in diesen Kreis durch Prüfung der Selektivität der Quaternisierung einzubeziehen. Ähnliche Versuche an Hand des Prolinols sind bereits auch von HARFENIST [37] (The Wellcome Research Labs., Tuckahoe U. S. A.) in Gang gesetzt worden. Andererseits beabsichtigen V. HORÁK und K. VERES (Karls-Universität, Praha) S-substituierte Thia-des-aza-tropanole herzustellen, um die Konfiguration des trikovalenten Sulfonium-schwefelatoms in diesem Skelett bestimmen zu können. Diese Versuche werden teils in dem hiesigen Laboratorium, teils in dem zu Praha durchgeführt werden<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Die Tschechoslowakische Regierung unterstützte diese Forschungspläne durch Bewilligung je eines Reisestipendiums für V. Horák u. K. Veres nach Ungarn.

Zum Schluss sei der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und für das rege Interesse gedankt.

\* \* \*

Frau FODOR- Dr. É. VARGA, wie auch Frl. K. LÁNG und R. MINÁRO-VICS führten die riesige Anzahl von Mikroanalysen mit grosser Genauigkeit durch, wofür wir zu Dank verpflichtet sind.

#### Literatur

- [1] *Le Bel, J. A.*: Compt. Rend., **112**, 724 (1891).
- [2a] *Pope, W. J., S. J. Peachey*: J. Chem. Soc., **75**, 1127 (1899).
- [2b] *Pope, W. J., A. W. Harvey*: *ibid.*, **79**, 834 (1901).
- [3] *Jones, H. O.*: J. Chem. Soc., **85**, 223 (1904).
- [4] *Wedeking, E., O. Wedeking*: Ber., **43**, 2707 (1910).
- [5] *Mills, W. H., E. H. Warren*: J. Chem. Soc., **127**, 2507 (1925).
- [6] *Meisenheimer, J.*: Ann., **397**, 273 (1913).
- [7] *Prelog, V., P. Wieland*: Helv. Chim. Acta, **27**, 1127 (1944).
- [8a] *Hall, G. G., J. Lennard-Jones*: J. Proc. Roy. Soc. B, **205**, 357 (1951).
- [8b] *Pople, J. A.*: Proc. Roy. Soc. B, **202**, 323 (1950).
- [9] *Fodor, G.*: Experientia, **11**, 129 (1955).
- [10] *Hardegger, E., E. Ott*: Helv. Chim. Acta, **38**, 312 (1955).
- [11] Die Korrelation von (—) 3 $\alpha$ -6 $\beta$ -Dihydroxy-tropan mit D oder L Oxoprolin ist in Händen von Ö. Kovács, D. Bánfi und J. Lestyán (dasselbe Institut) bereits in die Wege geleitet worden. Auf Grund der Hudson'schen Laktonegel konnte der C<sub>6</sub>-OH Gruppe neuerdings im natürlichen (—) 3 $\alpha$ -6 $\beta$ -Dihydroxy-tropan D-Konfiguration zugeschrieben werden (*G. Fodor, I. Vincze u. J. Tóth*, Experientia, im Druck befindlich).
- [12] *Mills, W. H., J. D. Parkin, W. J. V. Ward*: J. Chem. Soc., 2625 (1927).
- [13a] *Fodor, G., J. Lestyán*: Vortrag am Kongress f. Organ. Chemie d. Vereins Ungarischer Chemiker, Szeged, 20. September 1952.
- [13b] *Fodor, G., J. Lestyán*: Magy. Kém. Foly., **59**, 240 (1953).
- [14a] *Fodor, G., K. Koczka, J. Lestyán*: Magy. Kém. Foly., **59**, 242 (1953).
- [14b] *Fodor, G., K. Koczka, J. Lestyán*: J. Chem. Soc., 1411 (1956).
- [15] *Van Son, A.*: Arch. Pharm., **235**, 685 (1898).
- [16] Bezüglich Nomenklatur der N-epimeren Tropane s. *Fodor, G., J. Tóth, I. Vincze*: J. Chem. Soc., 3504 (1955).
- [17] Inst. f. Organ. Chem. Forschung d. Tschechoslowakischen Akademie d. Wissenschaften.
- [18a] Vortrag von *Tóth, J.*, am Kongress f. Organische Chemie in Debrecen, 27. 9. 1953.
- [18b] *Fodor, G., J. Tóth, J. Lestyán, I. Vincze*: Vegyip. Kut. Int. Közl., **4**, 293 (1954).
- [18c] *Fodor, G., J. Tóth, I. Vincze*: Helv. Chim. Acta, **37**, 907 (1954).
- [19] Röntgen-Diagramme wurden im Forschungsinstitut f. Schwerindustrie (Veszprém) von Herrn *Almássy, A.*, aufgenommen.
- [20] Herrn Prof. Dr. *Sándor Koch* und Herrn Dr. *Gyula Grasselly* (Mineralogisches Inst. dieser Universität) sei für die freundliche Bereitung und Auswertung der Mikrophotogramme herzlichst gedankt.
- [21] *Findlay, St. P.*: J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3204 (1953).
- [22] *Zeile, K., W. Schulz*: Chem. Ber., **88**, 1078 (1955).
- [23] *Fodor, G., J. Tóth, I. Koczka, I. Vincze*: Angew. Chem., **68**, 153 (1956).
- [24] *Rosenmund, K.W., F. Zymalkowski*: Chem. Ber., **85**, 152 (1952).



- [25] Fodor, G., Ö. Kovács: J. Chem. Soc., 724 (1953).
- [26] Beckett, Ch. W., K. S. Pitzer, R. Spitzer: J. Amer. Chem. Soc., 69, 2488 (1947).
- [27] Barton, D.H.R.: Chem. and Ind., 664 (1953) und persönliche Diskussion (Zürich, 25. Juli 1955).
- [28] Visser, J. W., J. Manassen, J. L. de Vries: Acta Cryst., 7, 288 (1954).
- [29] Jones, N.: J. Amer. Chem. Soc., 75, 4839 (1953); Archer, S., R. T. Lewis: Chem. and Ind., 853 (1954); Nickon, A.: J. Amer. Chem. Soc., 77, 4094 (1955).
- [30] Kovács, Ö., G. Fodor, M. Halmos: J. Chem. Soc., 873 (1956).
- [31] Schöpf, Cl., E. Schmidt, W. Braun: Ber., 64, 683 (1931).
- [32] Fodor, G. und Mitarb.: Referatenband, XIV. Internationaler Kongress f. reine u. angew. Chemie S. 40. Referat no. 64.
- [33] Hamett, L. P.: »Physical Organic Chemistry«, Mc Graw-Hill Book Co., New-York, 1940, S. 243; vgl. Hughes, E. D., C. K. Ingold: J. Chem. Soc., 523 (1933).
- [34] Leonard, Nelson, J.: »Senecio Alkaloids« in der Monographie: Manske-Holmes: The Alkaloids, Acad. Press, N. Y., 1950, S. 119.
- [35] Fodor, G.; Vortrag, Hauptjahrestagung der Chem. Ges. D.D.R. 23. Nov. 1954; vgl. Fodor, G., Ö. Kovács, J. Tóth, I. Weisz, I. Weisz-Vincze: Tagungsber., 137 (1955).
- [36] Ö. Kovács, B. Matkovics: Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [37] Privatmitteilung in einem Briefe zu dem einen von uns (G. Fodor).

## UNE NOUVELLE RÉACTION DE CYCLISATION DES AMINO-ALCOOLS. PRÉPARATION DU 2-IMIDO-4,5-CYCLOPENTANO-1,3-OXAZOLIDINE

Par G. FODOR et K. KOCZKA

Institut de Chimie Organique de l'Université Szeged

(Reçu le 5 septembre 1956)

La synthèse des dérivés de l'oxazole en partant des aminophénols avec des uréido-phénols a été décrite [1] il y a trente ans. Les conversions des dérivés carbamyles de quelques amino-alcools en oxazolidines sont aussi connues [2]. Nous-même laissons entrevoir le caractère stéréospécifique de cette condensation. [3] en cas de N-carbamyl éphédrine et  $\psi$ -éphédrine, respectivement. — Le premier amidé a fourni le ( $\pm$ ) *trans*-3.4-diméthyl-5-phényl-oxazolidone-2-imide tandis que le dernier était converti au 2-oxazolidone correspondant. Le même 2-imidooxazolidine a été formé par l'action de bromure de cyanogène sur la *pseudoéphédrine*; la réaction analogue avec l'éphédrine fournissant le diastéréomère ( $\pm$ ) *cis*-3.4-diméthyl-5-phényl-oxazolidone-2-imide.

C'est pour la première fois qu'on a observé la cyclisation d'un amino-alcool en un oxazolidone, directement effectuée par le bromure de cyanogène. Il nous semble étonnant que personne ne se soit avisé précédemment de cette réaction. Même STICKINGS [1] qui a préparé N-cyano-*ortho*-aminophénol par l'action du bromure de cyanogène sur l'*ortho*-amino-phénol, n'a pas essayé de le convertir directement en 2-imido-4.5-benzoxazole. Au lieu de cela il l'a hydraté en *ortho*-uréido-phénol qui, à son tour, a été déshydraté en fournissant l'oxazole.

Après les expériences recueillies sur l'action des épimères du 1-phényl-2-méthyl-amino-1-propanol vis-à-vis du bromure de cyanogène cette réaction fut étendue au domaine des amino-alcools de squelette rigide. Nous relatons ici nos premiers résultats obtenus avec ( $\pm$ ) 2-amino-cyclopentanol *cis* (I a) et *trans* (III a).

En faisant réagir une molécule de bromure de cyanogène sur deux molécules de ( $\pm$ ) *cis* 2-amino-cyclopentanol dans le dioxane comme solvant, on a observé la séparation du bromhydrate de 2-amino-cyclopentanol (I-HBr) avec un rendement quantitatif. Les eaux-mères ont fourni le cyclopentano-3.4-oxazolidone-2-imide (II a) qu'on a converti sous forme cristalline de son sel neutre avec l'acide oxalique, ce que milite en faveur du caractère de base, et par suite, de la structure cyclique de ce composé. Le dérivé N-p-nitrobenzoyl (II c) neutre a aussi été préparé par la méthode SCHOTTEN-BAUMANN.

Le stéréoisomère *trans* (III a) a fourni sous l'action du bromure de cyanogène une molécule de *trans*-amino-cyclopentanol bromhydrate à côté d'un

produit liquide, neutre, qu'on ne peut benzoyler sous les mêmes conditions que l'oxazolidone-imide dérivé de la modification *cis*. Ce comportement correspond à celui d'un dérivé du cyanamide (III b). Par suite on peut constater que

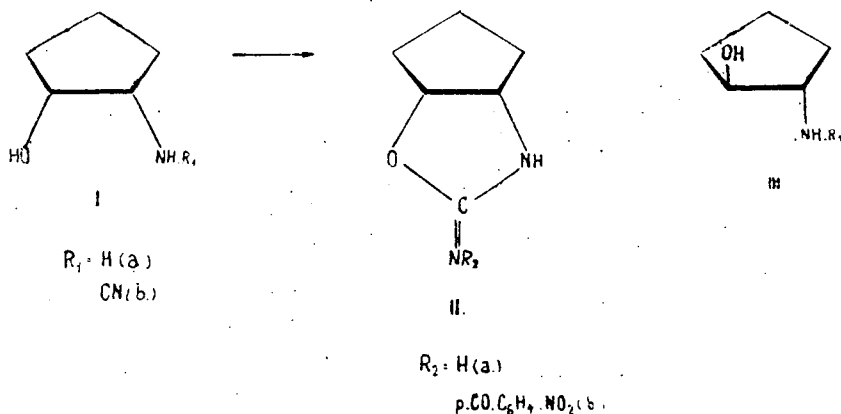


Fig. 1

l'action primaire du bromure de cyanogène porté sur le groupe aminé le plus nucléophile de l'amino-alcool, en fournissant un ortho-hydroxy-cyanamide et pas le bromure d'un imide chlorocarbonique, qu'il donne avec des alcools simples, selon NEF [4]. Le cyanamide à son tour, peut être isomérisé en oxazolidone-imide, si un groupe hydroxyle est voisin dans la même molécule, c'est-à-dire que la réaction secondaire de cyclisation dépend des facteurs stériques.

C'est pourquoi on peut considérer cette nouvelle réaction comme stéréospécifique parmi les stéréoisomères des 2-amino-alcools de squelette rigide.

Nous poursuivons des essais afin de mettre en évidence si l'usage de cette réaction de cyclisation peut être ou non généralisé.

#### Partie expérimentale

##### (±) 2-Imido-4.5-cyclopentano-1.3-oxazolidine (II a)

On dissout 3,8 g (0,0372 mole) (±) *cis*-2-amino-cyclopentanol (I a) dans 40 cm<sup>3</sup> de dioxane, puis l'on ajoute une solution de 1,9 g (0,179 mole) de bromure de cyanogène dans 10 cm<sup>3</sup> de dioxane et on maintient le mélange à température ambiante pendant 36 heures. Cependant le bromhydrate de (I a) va se précipiter en se déposant sous forme d'huile. Après que la solution a été décantée on ajoute 15 cm<sup>3</sup> d'éther ce qui cause la séparation des dernières traces du sel. On ajoute ensuite à chaud 1,24 g (0,0179 mole) d'acide oxalique à la solution dioxanique-étherique de la base. Par refroidissement, nous avons pu isoler 2,4 g d'oxalate neutre de l'oxazolidone-imide (II a) cristallisé, F = 208°—210° ce qui s'élève après recristallisation dans l'éthanol à F = 216°.

Analyse: C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> = 342,18

Calculé: C %	49,1	H %	6,5	acide oxalique %	26,3
	48,9		6,7		27,6

(±) 2-*p*-nitrobenzoyl-imido-4.5-cyclopentano-1.3-oxazolidine (II c)

On dissout 1,37 g de la base (I a) préparée comme ci-dessus, mais en ayant fait évaporer précédemment le solvant, dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau et on le traite par 1,85 g de chlorure de *p*-nitrobenzoyl en ajoutant sous agitation 2,94 g de bicarbonate de soude. Après quelque minutes 2,5 g du dérivé nitrobenzoylé se séparent sous forme cristalline, F = 238°—240°.

Analyse: C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> = 276,13

Calculé: C % 56,6 H % 5,1  
 Trouvé: 56,3 4,75

(±) *trans*-(2-hydroxy-cyclopentyl)-cyanamide (III b)

On dissout 4,9 g (0,0485 mole) de *trans* (±) 2-amino-cyclopentanol dans 60 cm<sup>3</sup> de dioxane; on refroidit le mélange à 15° et ajoute ensuite une solution de 2,49 g (0,27 mole) de bromure de cyanogène dans 40 cm<sup>3</sup> de dioxane. Après l'avoir maintenu une heure à 0°, on obtient 3,6 g (81,6%) d'hydrobromure de (III a), F = 184°.

Analyse: C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>ONBr = 178,11

Calculé: Br % 44,0  
 Trouvé: 44,5

Les liqueurs de lavage, qui sont neutres, on en a fait évaporer le solvant au bain marie sous pression réduite. Le liquide qui reste est parfaitement neutre; il ne donne ni un picrate, ni un autre sel. Le phényl-uréthane est préparé.

### Bibliographie

- [1] *Stickings, R. W. E.*: J. Chem. Soc., 3131 (1928).
- [2] *Stratton, J. M., F. J. Wilson*: J. Chem. Soc., 850 (1952).
- [3] *Fodor, G., K. Koczka*: J. Chem. Soc., 850 (1952).
- [4] *Nef, J. U.*: Liebig's Ann., 287, 317 (1895).

## QUATERNARY AMMONIUM SALTS DERIVED OF (—) LUPININE

By G. FODOR, I. SALLAY and F. DUTKA

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received July 11, 1956)

Two levorotatory N-epimeric N-ethoxycarbonylmethyl lupininium iodides were prepared from (—) lupinine. One of them underwent further isomerisation to a third, dextrorotatory compound. Configurations thereof should be established later on.

A new method to establish configurations of N-trisubstituted amino alcohols has been outlined by one of us (G. F.) and his co-workers [1], [2] involving addition of ethyl iodoacetate followed by cyclisation which may lead either to a lactone or to the quaternary salt of the corresponding N-acetic acid.

It was attempted to extend this method to the field of C<sub>1</sub>-epimeric lupinines. The absolute configuration of (—) lupinine at the methylol-bearing carbon was determined by its unambiguous correlation with (—) 4-methylnonane [3]. However, the configuration of CH<sub>2</sub>OH with respect to nitrogen has been assigned to the epimers mainly by interpreting their chemical interconversions in terms of conformational analysis [4] or based upon infrared spectra [5] and dipole moment data [6] but no supporting chemical evidence has been presented yet at the beginning of our experiments.

(—) Lupinine formed on the action of ethyl iodoacetate two N-ethoxycarbonylmethyl lupininium iodides of different m. p.'s and optical rotatory data  $[\alpha]_D^{24} = -49,1^\circ$  and  $-84,8^\circ$ , resp.), depending upon quaternisation



Fig. 1

performed at 25° or at 80°. These obviously represent the two N-(9)-epimeric *cis* and *trans* mono-aza decaline derivatives (Fig. 1). The formation of both

theoretically possible N-epimeric methiodides has been recorded earlier by SCHÖPF and his co-workers in the case of 1<sup>1</sup>,1-diphenyl-lupinine [7].

The salt of lower rotatory value underwent further change when the aqueous solution was heated in a sealed tube at 100° for several hours affording a third quaternary ester salt  $[\alpha]_D^{24} = +16,7^\circ$  [8].

These ester salts have been converted into the betaines and treated, in turn, with hydriodic and hydrobromic acid resp., furnishing the ammonium halides of the appropriate N-acetic acids but no lactonisation of the latter occurred.

At this stage of the work it has been anticipated by GALINOVSKY and NESVADBA [9] who succeeded in rearranging O-tosyl lupinine into the tricyclic quaternary tosylate of an azetidine derivative, supporting thereby the *cis*-relationship of CH<sub>2</sub>OH-group to nitrogen in the natural lupinine molecule. This statement seems to be consistent with physico-chemical evidence. Accordingly, attempts to lactonise any of the N-carboxymethyl-lupinium salts in order to allot a configuration to the carbon no. 1. with respect to nitrogen have considerably lost in interest.

The determination of configurations of the nitrogen atom in these quaternary salts, on the other hand, belongs to and has to be fitted in with the frames of a different research plan being in progress [1], [2], [10] in this Laboratory since a few years.

### Experimental

#### *N*-ethoxycarbonylmethyl-1-hydroxymethyl (8H)-pyridocolinium iodides

(a) *At room temperature.* 1,07 g (0,006 mole) (—) lupinine was dissolved in 3 ml dry benzene and 1,284 g (0,006 mole) ethyl iodoacetate added. Separation of the ammonium salt set in instantaneously, while on standing for 62 hours at room temperature the mixture solidified. The crystals were filtered by suction and washed with dry ether. M. p. 154°.  $[\alpha]_D^{24} = -49,06$  (H<sub>2</sub>O, *c* = 1,591). Found: C 43,6; J<sup>-</sup> 32,9. C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>NJ requires: C 43,8; H 6,8; J<sup>-</sup> 33,2%.

(b) *At 95°.* (—) Lupinine (0,354 g, 0,002 mole) was dissolved in dry ethanol (1 ml), benzene (3 ml) and 0,428 g (0,002 mole) ethyl iodoacetate added, to be heated, in turn, to 95° in a sealed tube for 22 hours. After standing for 43 hours at room temperature, the brownish coloured solution was evaporated to dryness; the residue triturated with dry acetone, the crystals filtered and washed. M. p. 148°—150°.  $[\alpha]_D^{24} = -84,76$  (H<sub>2</sub>O; *c* = 1,05). (Found: C 44,47; H 7,35; J<sup>-</sup> 33,2%.)

*Conversion of the iodide (a) into the »third« epimeric ammonium ester salt (c).*

0,15 g of lupinium salt (a), dissolved in 10 ml water was heated in a sealed tube to 95° for 24 hours. The faintly yellow coloured solution was evaporated to dryness to furnish a yellowish oil. On dissolving in dry ethanol it afforded after cooling nearly colourless needles, m. p.: 150°—152°.  $[\alpha]_D^{24} = +16,67^\circ$  (H<sub>2</sub>O; *c* = 1,5).

*N*-carboxymethyl-lupinium betaine (a). 1,532 g (0,004 mole) of the salt obtained from lupinine at room temperature was dissolved in 25 ml water. After addition of excess alkali-free silver oxide the mixture was shaken for 2 hours, filtered, decolourized (charcoal), the solution refluxed for 5 hours and

then evaporated to dryness. Recrystallisation of the remainder afforded hygroscopic needles, m. p.: 244°.  $[\alpha]_D^{25} = +9,91$  (H<sub>2</sub>O; c = 1,029). (Found: C 62,0; H 9,1. C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N requires: C 63,5; H 9,2%)

\* \* \*

This work represents a part of the research activity of this Institute outlined by one of us (G. F.) at the Annual Meeting of the German Chemical Society (Leipzig, October 23, 1954; cf. Tagungsber. 1954, pp. 138—157) and granted by the Hungarian Academy of Sciences.

Microanalyses have been performed by Misses K. LÁNG and R. MINÁROVICS.

### References

- [1] Fodor, G.: Lecture, Congress of the Hungarian Union of Chemists covering Organic Chemistry, Szeged, September 19. (1952); Fodor, G., K. Koczka, J. Lestyán: Magy. Kém. Foly., 59, 242 (1953).
- [2] Fodor, G., J. Tóth, I. Vincze: Helv. Chim. Acta, 37, 907 (1954).
- [3] Karrer, P., F. Caral, K. Zohner, R. Widmer: J. Biol. Chem., 91, 761 (1931).
- [4] Cookson, R. C.: Chem. and Ind., 337 (1953).
- [5] Marion, L., D. Cl. Ramsay, R. N. Jones: J. Amer. Chem. Soc., 73, 305 (1951).
- [6] Ratusky, J., A. Reiser, F. Sorm: Chem. List, 84, 1794 (1954).
- [7] Schöpf, Cl., E. Schmidt, W. Braun: Chem. Ber., 64, 683 (1931).
- [8] Fodor, G., F. Dutka, M. Halmos, K. Koczka, Ö. Kovács, J. Lestyán, I. Sallay, J. Tóth, I. Vincze, I. Weisz: Congress Handbook, XIV<sup>th</sup> Congress of Pure and Applied Chemistry, (Zürich, 1955, July 21—28) p. 40., abstract no: 64.
- [9] Galinovsky, F., H. Nesvadba: Monatsh., 85, 1300 (1954).
- [10] Fodor, G., J. Tóth, I. Vincze: J. Chem. Soc., 3504 (1955).
- [11] Fodor, G., K. Koczka, J. Lestyán: *ibid.* (in the press); Kovács, Ö., G. Fodor, M. Halmos; *ibid.* (in the press).

# THE CONFIGURATION OF RETRONECINE AND OF RELATED COMPOUNDS (STEREOCHEMISTRY OF PYRROLIZIDINE ALKALOIDS. PART II<sup>1)</sup>)

By G. FODOR, I. SALLAY and F. DUTKA

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received July 19, 1956)

N-ethoxycarbonylmethyl O-acetyl retronecanol and the corresponding N-acetic acid and betaine have been prepared. The failure of the cyclisation of these compounds permits to assign 7 $\alpha$ -position to the hydroxyl group at C<sub>7</sub> in these compounds and to the genuine alkaloids retronecine and platynecine. ADAMS and DUUREN reached the same conclusions by a different approach to the problem.

In the course of a program designed by one of us (G. F.) to study the stereochemistry of the ring nitrogen in heterocyclic systems, particularly in tropanes [1], it seemed worthy to deal with the pyrrolizidine field since the configurations of these alkaloids of high interest have not yet been determined at that time.

As a first item an approach by deduction has been recorded by one of us [1], [2] suggesting an *anti* orientation of the C<sub>7</sub>-OH group with respect to the nitrogen in retronecine (I), platynecine and their esters, resp., based merely upon an interpretation of the stereochemical course of the formation of anhydroplatynecine from platynecine [3]. Experimental confirmation of this inference by the response of platynecine and dihydroxy heliotridane to lactone salt formation with ethyl iodoacetate has been aforeshadowed [2].

Unfortunately, a previous article of LEONARD and FELLELY [4] had been overlooked, in which they drew correct conclusions as to the formation of anhydroplatynecine concerning the *trans* position of methylol group at C<sub>1</sub> with respect to the ring nitrogen but keeping any statement impending as to the configuration of the hydroxyl-bearing carbon no. 7. They wrote: »it cannot be readily ascertained, whether retention or inversion of configuration at C—7 occurs in ether« (i. e. anhydroplatynecine) »formation as effected by a variety of reagents«.

Similar conclusions have been reached by ADAMS [5], MENSHIKOV [6] and TROJÁNEK [7] when reviewing the *Senecio* field.

The first set of our experiments involved the quaternisation of acetyl retronecanol (II) with ethyl iodoacetate to furnish an ester salt (IIIa). Acetyl retronecanol obtained on hydrogenolysis of retronecine esters seemed more suited than retronecine and platynecine [2] since it does not contain any group at C<sub>1</sub> capable of interfering with the hydroxyl at C<sub>7</sub>.

<sup>1)</sup> Part I. G. FODOR: Chem. and Ind., 1424 (1954).



Both N-ethoxycarbonylmethyl-O-acetyl retronecanolium iodide (III a) and tetraphenylborate (III b) proved to be well defined products. The former one furnished the *betaine* (III e) when treated with wet silver oxide due to the

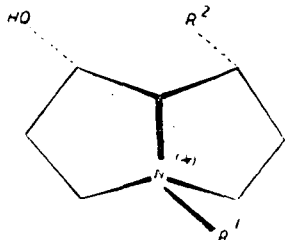


Fig. 1. IIIa:  $R_1 = \text{CH}_2\text{COO Et}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ;  
IIIe:  $R_1 = \text{CH}_2\text{COO}^-$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ; I  $R_2 =$   
—  $\text{CH}_2\text{OAc}$ , OAc instead of OH; II  $R_2 = \text{CH}_3$ ,  
OAc instead of OH

hydrolysis of the N-acetic-ester group but leaving the O<sub>7</sub>-acetyl-ester linkage intact. Refluxing with hydriodic acid even for several hours afforded no trace of a lactone salt but only the carboxylic acid salt, identified both as *iodide* (III c) and *tetraphenylborate* (III d), respectively.

N-carboxymethyl derivatives of 3 $\alpha$ .6 $\beta$ -dihydroxy-tropine, oscine [8] and telodine [9] bearing OH group (s) in the same (1,2) relationship so the nitrogen on their pyrrolidine ring as it occurs with retronecanol — with the difference, however, of being in *syn*-position, — all without exception readily

form lactones (even N-ethoxycarbonylmethyl-O-acetyl-oscine iodide underwent immediate transesterification [1]). This failure of the N-carboxymethyl retronecanol ester to be cyclised may be considered as the first experimental evidence in favour of the prediction of one of us [2] as to the *anti*-position of the C<sub>7</sub>-OH group in retronecine, platynecine, retronecanol and their derivatives. In addition, this property of the ester group at C<sub>7</sub> to withstand hydrolysis clearly points to its being hindered which can only hold true if this group is enclosed by the two rings, *i. e.* in an *anti*-position. While carrying out the experiments recorded, a simultaneous paper of ADAMS and VAN DUUREN [11] appeared, presenting a detailed picture of the reaction between platynecine and thionyl chloride. In the cold, a cyclic sulphite ester could be isolated, supplying unequivocal evidence of the neighbourhood of the oxygen functions at C<sub>1</sub> and C<sub>7</sub> in this alkaloid. This success can be reconciled quite completely with the experimental facts described above.

Accordingly, the working hypothesis outlined originally [2] proved correct. Lactone salt formation with ethyl iodoacetate in the case of hydroxy-heliotridane, the C<sub>7</sub>-epimer of retronecanol might furnish nevertheless a piece of additional evidence as to the steric relationship of nitrogen to the oxygen function at C<sub>7</sub>, and hence to the framework of the *Senecio* alkaloids. We wish to introduce the  $\alpha$ . $\beta$ -convention used for steroids and tropanes [10] recently in describing stereoisomers of the pyrrolizidine field.

### Experimental

*Senecio* alkaloids have been isolated from *Senecio cineraria* D. C. grown in this country, adopting essentially the method of G. BARGER and J. J. BLACKIE [12]. The crude alkaloid mixture could be separated by paper chromatography according to R. MUNIER and M. MACHEBOEUF [13] furnishing the R values 0,63; 0,52 and 0,064 resp., pure jacobine showing R 0,52. Hydrolysis

to retronecine has been performed following the data of R. ADAMS and E. F. ROGERS [14] given for the cleavage of monocrotaline.

#### *Extraction of Senecio cineraria*

55 kg humid leaves were cut into pieces, dried at 70° by dry-steam and milled thoroughly to yield 12 kg dry powder. 3 kg of this was extracted according to the Soxhlet principle under 10 fold suction with 20 l warm ethanol, prior to which the powder had been treated with lime hydrate (150 g slaked lime and 300 ml water). The deep green extract as concentrated to a sirup, then treated mechanically with 500 ml 5% hydrochloric acid for 4 hours, cooled in ice and filtered. The filtered precipitate was subsequently shaken for further 4 hours with 250 ml 5% hydrochloric acid, filtered and the filtrate thus obtained combined with the former acidic one, extracted with 10 × 50 ml ether, alkali-fied by ammonium hydroxide and extracted again with 8 × 50 ml chloroform. The chloroform layer was, in turn, shaken with 50 ml water, dried and evaporated *in vacuo* to afford 2,8 g brown crystalline residue. The chloroform extract of the ammonia solution gave an additional crop of 0,85 g oily substance. The crystalline product recrystallised from ethanol, weighed 1 g, m. p.: 176°—184°.

#### *Hydrolysis of jacobine*

1,95 g product obtained from the previous experiment was mixed with 4 g/25 ml barium hydroxide and refluxed in an oil-bath for 1.5 hours. Subsequently the mixture was filtered, barium removed by carbon dioxide, the precipitate filtered and the mother liquor adjusted to pH 3 with dilute HCl. The solution was then submitted to ether-extraction in a percolator for 16 hours. The pale brown acidic aqueous layer was filtered and the filtrate evaporated *in vacuo*. The dark grey residue thus obtained was 3 times repeatedly evaporated with ether to dryness, the residue, in turn, extracted with 3 × 15 ml ether and filtered. On standing in ice-water, crystals (columns and rosettes) begin to separate, weighing 0,7 g which decomposed at 152°—156°. (MANSKE—HOLMES' monograph: »*The Alkaloids*« records m. p. 161°, 162°—163°, 164° for retronecine hydrochloride.)

#### *Diacetyl-retronecine* [15] (*Diacetyl-I.*)

Retronecine hydrochloride (0,685 g) was refluxed for 2,5 hours with acetic anhydride 3 ml) and sodium acetate (10,423 g). The solution was evaporated to dryness *in vacuo* to give a black residue which, in turn, was treated with potassium carbonate (0,3 g) in water (3 ml), extracted with chloroform and filtered. Evaporation *in vacuo* afforded a pale brown oil (0,8163 g; 95%).

*Acetyl retronecanol (II)*

Retronecine diacetate (0,5 g) in 5 ml dry ethanol was hydrogenated for 14 hours over 0,0586 g ADAMS platinum oxide catalyst at 20°; 97 ml (2 mole) of hydrogen were taken up. The solution was evaporated *in vacuo* to give a sirup which was purified by vacuum distillation.

*N-ethoxycarbonylmethyl-1 $\alpha$ -methyl-7 $\alpha$ -acetoxy-pyrrolizidinium iodide (IIIa)*

Ethyl iodoacetate (0,5 ml, 2 m mole) was added to a solution of 0,364 g (0,002 mole) acetyl retronecanol (II) in 2 ml ethanol. After allowing to stand for 1 day, on addition of few ml ether pale brown crystals were deposited. The quaternary salt (44,5%) thus obtained had m. p. 196°. (Found: C 42,48; H 6,08; J- 31,95. C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>NJ requires: C 42,81; H 6,29; J- 32,78%.)

*N-carboxymethyl-1 $\alpha$ -methyl-7 $\alpha$ -acetoxy-pyrrolizidinium betaine (IIIe)*

1 $\alpha$ -methyl-7 $\alpha$ -acetoxy-N-ethoxycarbonylmethyl-pyrrolizidinium iodide (IIIa) (0,38 g) in 20 ml water was shaken mechanically with 0,27 g silver oxide (prepared from 0,4 g AgNO<sub>3</sub> and 0,12 g NaOH) for 2 hours. After both silver oxide and iodide have been removed by centrifuging, the precipitate was washed with a few ml of water. The supernatant liquors have been combined and refluxed in an oil-bath, heated to 140° for 3 hours and finally evaporated *in vacuo*. The oily residue deposited crystals after a short time. (Found: N 5,86; C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N requires: N 5,76%.)

*N-carboxymethyl-1 $\alpha$ -methyl-7 $\alpha$ -acetoxy-pyrrolizidinium iodide (IIIc)*

Freshly prepared hydriodic acid (10 ml) was poured onto 0,2 g betaine and evaporated *in vacuo* at 50°—60° to give 0,121 g crystalline product, m. p.: 203°—204°. (Found: C 39,56; H 6,17; J 34,65. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>NJ requires: C 39,05; H 5,45; J 34,36%.)

*Tetraphenyloborate (IIIId)*. 0,1 g iodide (IIIc) was refluxed with freshly distilled hydriodic acid (2 ml) in an oil-bath of 180° for 2 hours. The reddish solution was evaporated leaving a residue which was again evaporated with dry acetone twice, than taken up in a few ml of acetone. After the addition of aqueous sodium tetraphenyloborate pale yellow crystals were obtained. M. p.: 103°—104° (Found: C 77,36; 77,05; H 7,76; 8,02. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B requires: C 77,00; H 7,18%.)

\* \* \*

Microanalyses have been performed by the staff of the Analytical Laboratory of this Institute (Dr. ÉVA FODOR-VARGA, Misses K. LÁNG and R. MINÁROVICS).

## References

- [1] Fodor, G., J. Tóth., Ö. Kovács., I. Weisz., I. Vincze: Meeting, Chem. Soc. German Democratic Republic, October 23, 1954; Tagungsber., 138 (1954).
- [2] Fodor, G.: Chem. and Ind., 1424 (1954).
- [3] Orekhov, A., A. Konovalova: Ber., 68, 1886 (1935).
- [4] Leonard, N. J., D. L. Felley: J. Amer. Chem. Soc., 72, 2537 (1950).
- [5] Adams, R.: Angew. Chem., 65, 433 (1953).
- [6] Menshikov, G. P.: Ber., 68, 1051 (1953).
- [7] Ferles, M., K. Blaha: Male monografia Chemických Listu (Cesk. Akad. Ved. Praha) (1954).
- [8] Fodor, G., J. Tóth, J. Lestyán, I. Vincze: Organic Chemical Conference, Debrecen, 293, (1953).
- [9] Fodor, G., J. Tóth, I. Vincze: Helv. Chim. Acta, 37, 907 (1954).
- [10] Fodor, G., K. Nádor: J. Chem. Soc. (London), 721 (1953).
- [11] Adams, R., B. L. Van Duuren: J. Amer. Chem. Soc., 76, 6379 (1954).
- [12] Barger, G., J. J. Blackie: J. Chem. Soc. (London), 584 (1937).
- [13] Munier, R., M. Macheboeuf: Bull. Soc. Chim. Biol., 32, 193 (1950); *ibid.*, 33, 846 (1951).
- [14] Adams, R., E. F. Rogers: J. Amer. Chem. Soc., 63, 537 (1941).
- [15] Barger, G., T. R. Seshadri, H. E. Watt, T. Yabuta: J. Chem. Soc. (London), 11 (1935).

## PREPARATION OF PURE HYPOPHOSPHOROUS ACID

By M. HALMOS

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

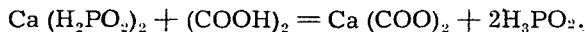
(Received July 19, 1956)

Pure hypophosphorous acid, *i. e.* not contaminated with phosphoric or phosphorous acid is often needed in inorganic and organic chemical researches. According to JENKINS and JONES [1], the commercial 50% hypophosphorous acid always contains a few per cent of phosphoric and phosphorous acids. The process proposed by these authors to remove impurities, seems, however, to be cumbersome and, in addition, accompanied by a considerable loss.

The necessity arose in this Laboratory to prepare carefully purified hypophosphorous acid for the reductive deamination of an aromatic amino group [2], [3]. To meet this purpose, a new simpler and more comfortable method was evolved.

Since we disposed of pure calcium hypophosphite, it seemed practical to liberate hypophosphorous acid by any acid yielding a poorly soluble calcium salt. The high water solubility of calcium sulphate rendered sulphuric acid impractical for this purpose, whereas oxalic acid made possible the quantitative precipitation of calcium.

An equivalent amount of calcium hypophosphite proved to react in an aqueous solution with oxalic acid according to the following equation:



The dilute aqueous solution of hypophosphorous acid obtained was concentrated *in vacuo* in a nitrogen stream.

### Experimental

Calcium hypophosphite (340,2 g, 2 mol) was dissolved in hot distilled water (2.500 ml) and a solution of crystalline oxalic acid (hydrate) (252,14 g, 2 mol) in hot water (100 ml) was added under stirring. After allowing to cool, the white massive precipitate of calcium oxalate was filtered. The solution, in turn, was evaporated to 384 ml in a nitrogen stream *in vacuo* on a water-bath of 45° C. Titration showed a content of 52 per cent hypophosphorous acid. Dilution with water yielded the concentration required.

Based upon analytical data obtained by the JONES and SWIFT [4] method, our product contained less than 0,1 per cent phosphoric and phosphorous acid,

resp. The hypophosphorous acid solution prepared in this way gave fair yields in certain reductive deamination processes.

\* \* \*

Thanks are expressed to Dr. ÉVA FODOR-VARGA for the analyses carried out.

#### References

- [1] *Jenkins, W. A., R. T. Jones: J. Amer. Chem. Soc., 74, 1353 (1952).*
- [2] *Fodor, G., J. Kiss, I. Sallay: J. Chem. Soc., 1859 (1951).*
- [3] *Bánfi, D., G. Benke, G. Fodor, J. Kiss et al.: Magyar Kém. Foly., 85, 225 (1952).*
- [4] *Jones, R. T., E. H. Swift: Anal. Chem., 25, 1272 (1953).*

# UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE CIS-TRANS-ISOMEREN VON SCHIFF-BASEN AUF GRUND DES ABSORPTIONSSPEKTRUMS

Von J. HIRES und J. BALOG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 2. Juni 1956)

Am Grunde der Absorptionsspektren haben wir untersucht, ob eine photochemische Isomerisation der Schiff-Basen durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht durchzuführen sei. Zu diesem Zwecke haben wir die Absorptionskurven der im Finstern bereiteten, sowie der mit einer Quecksilberlampe bestrahlten Lösungen ausgemessen. Die Untersuchungen erstreckten sich auch auf Schiff-Basen, die im kristallinen Zustand unter Ultraviolettbestrahlung eine reversible Farbenänderung zeigen.

## Einleitung

Bei Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen ist die *cis-trans*-Isomerie eine bekannte Erscheinung. Diese Isomere können wegen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Absorptionskurve, usw.) infolge ihres Energiegehaltes hinsichtlich ihrer relativen Stabilität und auch ihrer biologischen Wirkungen Unterschiede aufweisen.

Bei Schiff-Basen mit Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen ist — in Analogie zu anderen C = N-Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen (z. B. Oximen) — die Annahme der Existenz einer *cis-trans*-Isomerie berechtigt. MANCHOT, FURLONG u. a. [1], [3], [24] ist es angeblich gelungen, *syn*- und *anti*-Modifikationen gewisser Schiff-Basen darzustellen. Diese Angaben sind auch von einigen Monographien übernommen worden [14]; gleichzeitig finden sich aber auch Mitteilungen, in denen behauptet wird, dass die von den obigen Autoren dargestellten Modifikationen nicht Stereoisomere, sondern polymorphe Verbindungen sind [12], [19].

Von einigen Schiff-Basen haben auch wir feststellen können, dass es möglich ist, kristalline Modifikationen in zwei verschiedenen Farben und mit verschiedenen Schmelzpunkten herzustellen. Wird die eine dieser Modifikationen der Wirkung von Sonnenlicht oder einer Quecksilberlampe ausgesetzt, so geht sie in die andere Modifikation über, um sich im Dunkeln wieder in das Ausgangsprodukt umzuwandeln. Es erhob sich nun die Frage, ob diese reversible Umwandlung, die im festen, kristallinen Aggregatzustand vor sich geht, auch in gelöstem Zustande möglich ist. Gleichzeitig können von den meisten Schiff-Basen nur Modifikationen mit nur einem Schmelz- bzw. Siedepunkt und von nur einer Farbe hergestellt werden. Es ist möglich, dass diese ein Gemisch der Stereoisomeren stabiler Zusammensetzung enthalten, oder entsteht infolge der Energieverhältnisse immer nur die stabilere Modifikation.

Die bisherigen Untersuchungen über die räumliche Anordnung der Schiff-Basen sprechen dafür, dass sowohl die flüssigen, aliphatischen Derivate als auch die kristallinen in der Lösung *trans*-Struktur haben [9], [11], [20].

Die Bestimmungen einiger Dipolmomente und auch andere Untersuchungsmethoden lassen aber vermuten, dass *cis*- und *trans*-Modifikationen nebeneinander vorhanden sind [5], [29].

Den spektroskopischen Untersuchungsmethoden kommt bei der Identifizierung einiger Isomere insbesondere in Fällen eine grosse Bedeutung zu, wo im Molekül mehrere Doppelbindungen enthalten sind und so die Möglichkeit mehrerer Isomere besteht. Sind die Absorptionskurven der einzelnen Isomeren verschieden, so gibt die Absorptionsanalyse der Lösung vor und nach der Konversionsreaktion abweichende Absorptionsspektren. Es besteht auch die Möglichkeit, das Verhältnis oder die Umwandlungsgeschwindigkeit der entstandenen isomeren Modifikationen zu berechnen [4]. Wir haben versucht, bei einigen Schiff-Basen die bisher üblichen Konversionsmethoden anzuwenden. Nach den bisherigen Erfahrungen ist die *cis-trans*-Isomerisation auf drei Wegen zu verwirklichen: auf thermischem bzw. katalytischem Wege und durch Bestrahlung mit Licht gegebener Energie. Im Verlaufe chemischer Reaktionen entsteht gewöhnlich die stabilere, d. h. weniger energiereiche Modifikation. Sind beide Modifikationen genügend stabil, so muss bei der Konversionsreaktion der eine Energiedamm überwunden werden, damit die Isomerisation stattfinden kann. Nach den vorliegenden Untersuchungen ist in der Regel die *trans*-Modifikation von niedrigerem innerem Energiegehalt und somit stabiler, während die *cis*-Form labiler ist. Eine Ausnahme hiervon bilden Verbindungen, bei denen intramolekulare Brückenbindung oder sterische Ursachen die relative Stabilität einer der Modifikationen bestimmen [8], [23], [26], [27].

Bei der thermischen *cis-trans*-Umwandlung entsteht stets die stabilere Modifikation. Nach den kinetischen Untersuchungen sind zwei Typen zu unterscheiden. Bei dem einen beträgt die Aktivierungsenergie etwa 45 Kcal/Mol und die Grössenordnung des Frequenzfaktors der ARRHENIUS-Gleichung beträgt cca.  $10^{11}$ ; bei dem anderen Typ beträgt die Aktivierungsenergie cca. 25 Kcal/Mol und der Frequenzfaktor  $10^4$  [21], [28], [30].

Auch auf die Wirkung von Katalysatoren wird die Reaktion in Richtung der stabileren *trans*-Form verschoben. Die gebräuchlichsten Katalysatoren sind die Halogene und Haloidsäuren. Einer neuesten Theorie zufolge ist der Mechanismus mit der Entstehung eines Zusammenstosskomplexes zwischen katalysiertem Molekül und Katalysator zu erklären [15].

Die photochemische Konversion ist nicht als ein durch das Licht katalysierter Prozess zu werten, da er sukzessive Bestrahlung erfordert und gewöhnlich die energiereichere, d. h. labilere Modifikation (*cis*) entsteht. Zur Konversion erweisen sich immer die Photonen von einer solchen Frequenz am geeignetsten, die dem ersten Absorptionsbanden-Maximum des stabilen Isomers — von den langen Wellen her gerechnet — entsprechen. Die Stabilität der entstandenen labileren Modifikation kann in der Lösung so gering sein, dass sie alsbald nach der Bestrahlung wieder in die stabile Form umgewandelt wird [4], [6], [7]. Die photochemische Isomerisationsgeschwindigkeit nimmt mit der Konjugation des Moleküls zu und ist oft vom Lösungsmittel abhängig. Im Falle höher konjugierter Systeme kann schon auf die Wirkung diffusen Lichtes eine partielle Konversion stattfinden [5], [18]. Den Untersuchungen zufolge kommt es auf die



Wirkung der Lichtbestrahlung zu einer Anregung der *trans*-Moleküle aus dem Grundzustand auf höhere Energieniveaus. Ein Teil von ihnen wird während der Fluoreszenz desaktiviert und fällt in den ursprünglichen Zustand zurück. In dem anderen Teil wird die Elektronen-Anregungsenergie in Rotations- und Vibrationsenergie umgewandelt, wodurch sie ihren *trans*-Charakter verlieren und bis auf den *cis*-Zustand sinken [2], [16], [22], [25].

Wenn in dem Grundzustand eines Moleküls zwei stereoisomere Modifikationen möglich sind, so sind dieselben unter entsprechenden Energieverhältnissen in festem, gelöstem oder im Dampfzustand nachweisbar. Die Isolierung der einzelnen Isomere ist mittels Löslichkeit, fraktionierter Kristallisierung oder Adsorption möglich.

### Untersuchungsmethoden

Wir gingen von frisch umkristallisierten oder destillierten Präparaten aus und führten die Untersuchungen in zweierlei Lösungsmitteln durch: 96%igem Äthanol und absolutem Hexan. Die Lösungen der beiden Solventen wurden auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt: in dem einen Falle nahmen wir die Lösung im Dunkeln vor, im andern wurde die Lösung 5—6 Stunden im Quarzrohr mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. So standen uns von jeder untersuchten Verbindung vier Lösungen zur Verfügung: zwei alkoholische, von denen die eine der Lichtwirkung ausgesetzt gewesen war und eine unbelichtete, und ferner zwei Hexanlösungen, unter den gleichen Bedingungen angefertigt.



Fig. 1



Fig. 2

Zunächst wurde das Spektrum der im Dunkeln hergestellten Lösungen aufgenommen, wobei die Messungen immer von den niedrigeren Frequenzen angesetzt wurden. Darauf wurden die der Lichtwirkung ausgesetzten Lösungen untersucht. Nach schnellem Einfüllen der Lösungen in Küvetten bestimmten wir die molaren Extinktionswerte an denjenigen Maximum- und Minimum-Stellen, die wir bei der Messung der im Dunkeln hergestellten Lösungen erhalten hatten.

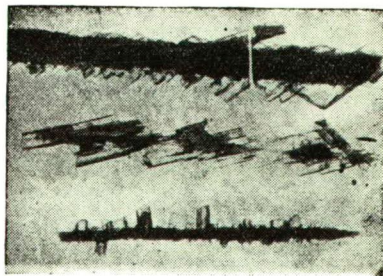


Fig. 3

Die Absorptionskurven wurden mit Hilfe des D. U. Beckmanschen Spektrophotometers bei  $d = 1$  cm Schichtdicke aufgenommen.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass Unterschiede in den Absorptionskurven von im Dunkeln gehaltenen und bestrahlten Lösungen nicht zu beobachten sind. Die Absorptionskurve der aliphatischen Schiff-Basen erfährt nach längerem Stehen in gelöstem Zustand eine Veränderung. Dies ist aber die Folge einer Di- oder Polymerisation, was am einfachsten z. B. durch Molrefraktionsmessungen zu beweisen ist. Nach längerer Bestrahlung (7–8 Stdn.) konnte eine Abweichung auch im Falle von *2-Oxybenzalanilin* und *p-Nitrobenzal-p'-nitranilin* registriert werden. Diese Veränderung tritt aber auch im Dunkeln ein, ist also nicht der *trans* → *cis*-Umwandlung zuzuordnen.

Von den phototropen Verbindungen hat sich der *2-Oxybenzal-p-amino-benzoessäureäthylester* als am charakteristischsten erwiesen. Von diesem waren zwei Modifikationen bekannt: die bei  $87,5^{\circ}$  C schmelzende gelbe (Fig. 1) und die bei  $83^{\circ}$  C schmelzende rote Modifikation (Fig. 2). Die gelbe davon geht nach Bestrahlung mit der Quarzlampe (Sonnenlicht) in die rote Form über, um sich im Dunkeln wieder in die gelbe zurückzuverwandeln. Unter nahezu isothermen Kristallisationsbedingungen gelang es uns auch, aus 10–13%-iger Lösung eine dritte (Fig. 3), bei  $83^{\circ}$  C schmelzende, gelbe Modifikation herzustellen, die sich als schwächer phototrop erwies als die bei  $87,5^{\circ}$  C schmelzende gelbe Modifikation.

Die Absorptionskurven der drei Modifikationen in Hexan und in Äthanol, sowie vor und nach der Bestrahlung, stimmen vollkommen überein, so dass

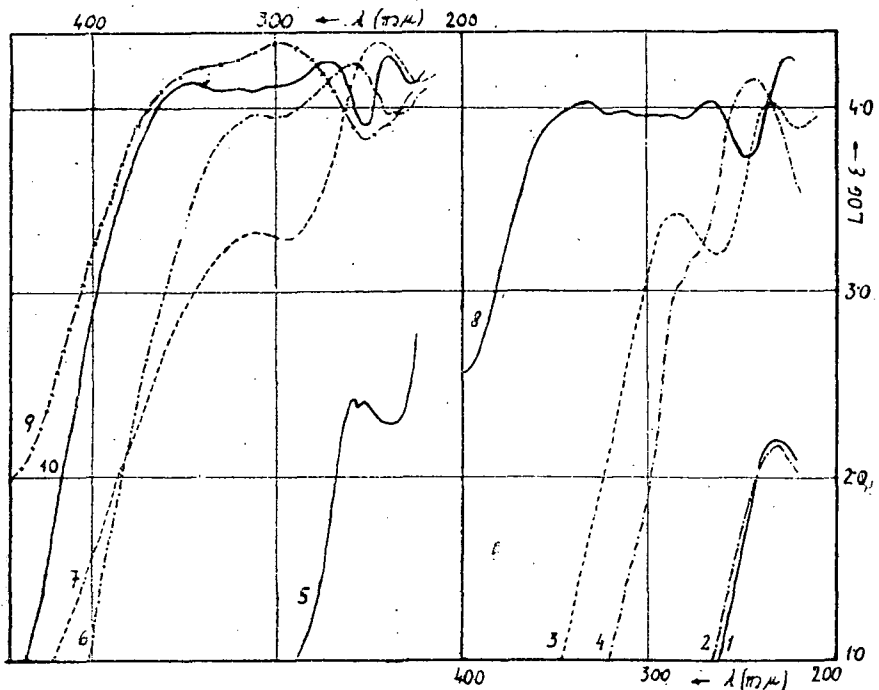


Fig. 4

ihr Phototropismus dem festen, kristallinen Aggregatzustand zugeordnet ist. Bei den untersuchten Verbindungen wurde auch die thermische und katalytische ( $J_2$ ) Wirkung geprüft, jedoch führte auch diese Methode zu den gleichen Ergebnissen.

In der folgenden Tabelle geben wir die Absorptionskurven der Verbindungen in alkoholischer Lösung (Fig. 4) bei denjenigen Maximum- und Minimum-Stellen an, bei denen die Messungen vorgenommen worden waren.

Tabelle 1

No	Maximum ( $\lambda m\mu$ )			Minimum ( $\lambda m\mu$ )		
	1	2	3	1	2	3
1.	233 (2,19)					
2.	233 (2,16)					
3.	287 (3,42)	235 (4,03)		265 (3,22)	220 (3,90)	
4.	288 (3,00)	280 (3,18)	246 (4,16)			
5.	259 (2,44)	254 (2,43)		256 (2,39)	236 (2,30)	
6.	312 (3,97)	262 (4,24)		300 (3,95)	232 (3,96)	
7.	310 (3,35)	246 (4,38)		394 (3,30)	222 (4,15)	
8.	336 (4,02)	268 (4,05)	227 (4,28)	321 (3,96)	281 (3,94)	247 (3,75)
9.	340 (4,23)	300 (4,34)		316 (4,29)	254 (3,83)	
10.	350 (4,15)	274 (4,24)	239 (4,29)	332 (4,09)	252 (3,86)	224 (4,12)

Anmerkungen: 1. Buthylden-buthylamin; 2. Isobuthylden-buthylamin; 3. Buthylden-anilin; 4. Bezylden-buthylamin; 5. Phenylacetylden-buthylamin; 6. Benzalanilin; 7. Acetophenonanilin; 8. o-Oxybenzalanilin; 9. p-Nitrobenzol-p'-nitranilin; 10. o-Oxybenzal-p'-aminobenzoessäureäthylester.

#### Deutung der Ergebnisse

Als Dipolmoment für die Schiff-Basen ergibt sich nach den Messungen von EVERARD und SUTTON 1,57 D, welches durch die Kettenlänge nur in geringem Masse beeinflusst wird ( $\pm 0,06$  D) [9]. Gleichfalls 1,57 D, ergab sich auch für das Dipolmoment des aromatischen Benzalanilins. Wichtig für die Beweisführung der Konfiguration ist das Moment der p-p'-Derivate. Wenn im

Benzalanilin ein X-Radikal in p-p'-Stellung substituiert wird und die Verbindung über eine *trans*-Struktur verfügt, so muss sich für das Dipolmoment — da die Dipolmomente der beiden C—X-Bindungen antiparallel sind — ein D.-Wert von 1,57 ergeben. Im Falle des *p*-Chlorbenzal-p'-chloranilins haben GAOUCK und LE FÉVRE [10] tatsächlich 1,56—1,57 D. gemessen, während sich beim *p*-Nitrobenzal-p'-nitranilin 3,56 D. ergab [19]. Dieser D.-Wert von 3,56 liegt zwischen dem für die *cis*-Struktur berechneten (5,50 D) und dem für die *trans*-Struktur gefundenen Wert (1,57 D). Hieraus folgt, dass beim *p*-Nitrobenzal-p'-nitranilin ein Gemisch der *trans*- und *cis*-Modifikation zugegen ist. Bei den 2-Oxy-Derivaten wird die *trans*-Modifikation durch das in ortho Stellung befindliche Hydroxyl infolge Brückenbindung stabilisiert [17]. Auf Grund all dieser Tatsachen wäre zu erwarten gewesen, dass auf die Wirkung der Bestrahlung eine *trans* → *cis*-Konversion stattfindet bzw. beim *p*-Nitrobenzal-p'-nitranilin das Gleichgewicht in Richtung der *cis*-Modifikation verschoben werde. Dies war aber nicht der Fall, so dass darauf geschlossen werden kann, dass bei den untersuchten Verbindungen die labilere Modifikation entweder nicht herstellbar ist (zumindest nicht mit den üblichen Methoden) oder aber eine *cis-trans*-Isomerie nicht möglich ist.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei sämtlichen untersuchten Verbindungen die Stelle des Maximums und Minimums der Absorptionskurven der *cis*- und *trans*-Modifikation, sowie auch deren Intensität identisch seien.

Die Ergebnisse unserer Versuche legen wir folgendermassen aus: Wenn es beim Molekül bei Raumtemperatur zwei stereoisomere Modifikationen unterscheidet lässt, so unterscheiden sie sich voneinander durch ihren Energiegehalt. Bei der Drehung um die Doppelbindung sind zwei Drehungswinkel möglich, bei denen der innere Energiegehalt des Moleküls ein Minimum hat, aber die beiden Minima sind bezüglich des relativen Energiegehaltes nicht aequivalent. In der Konversionsreaktion wird das Molekül von dem einen Energieminimum über ein Maximum in das andere Energieminimum übergeführt. Da die Minimumstellen nicht aequivalent sind (der Energiegehalt des *trans*-Moleküls ist niedriger als der des *cis*-Moleküls), müssen dem Molekül beim *trans* → *cis*-Übergang grössere Energiemengen zugeleitet werden als beim *cis* → *trans*-Übergang. Übersteigt die den einzelnen Übergängen entsprechende Energie 25 Kcal/Mol, so werden die beiden Modifikationen durch eine genügend hohe Energie getrennt und werden so bei Zimmertemperatur stabilisiert. Eine Stereoisomerie ist unmöglich, wenn die beiden Energieminima gleichwertig sind. Der relative Energiegehalt der beiden Modifikationen kann sich aber auch so gestalten, dass der innere Energiegehalt der labileren Modifikation bei Zimmertemperatur nur um einen sehr kleinen Wert, der der stabilen Modifikation aber um einen sehr grossen Wert niedriger ist als der Energiewall. Das heisst, die dem *cis* → *trans*-Übergang entsprechende Aktivierungsenergie sehr gering (niedriger als 25 Kcal/Mol), die des *trans* → *cis*-Überganges aber gross ist (mehr als 45 Kcal/Mol). In diesem Falle ist das labilere Isomer nur bei entsprechend niedriger Temperatur nachweisbar. Da die Dipolmomentmessungen eine *trans*-Struktur erwiesen haben, wird infolgedessen der letztere Fall wahrscheinlich. Jedenfalls erheischt das Problem weitere, hauptsächlich bei niedrigen Temperaturgraden durchzuführende Untersuchungen.

Es erhebt sich die Frage, ob in gewissen Fällen eine Vergrösserung des Valenzwinkels des Stickstoff-Phenylradikals auf 180° möglich ist, wo näm-

lich eine *cis-trans*-Isomerie ausgeschlossen ist. In diesem Falle wäre der beim *p*-Nitrobenzal-*p'*-nitranilin gefundene 3,56 D. Wert für real zu halten. Dies ist aber nicht wahrscheinlich, da in diesem Falle ja auch die *trans*-Konfiguration nicht zu beweisen wäre.

Das phototrope Verhalten des 2-Oxibenzal-*p'*-aminobenzoesäureäthylesters kann der *cis-trans*-Isomerie nicht zugeordnet werden, da das Phänomen ausschliesslich in festem, kristallinem Aggregatzustande in Erscheinung tritt. Dies folgt aus der Identität des Absorptionsspektrums, sowie dem Umstand, dass röntgenographisch nur die rote Modifikation kristalliner, die gelbe aber amorpher Natur ist (im Druck befindliche Angaben).

GHEORGIU [13] erklärt den Phototropismus mit einer Mesomerie. Infolge der im Molekül befindlichen polaren Radikale ist die Farbe der Verbindung eine Folge der Superposition der Grenzformen und so ist die Farbe des bestrahlten oder nicht bestrahlten Moleküls von dem Übergewicht einiger mesomerer Grenzformen abhängig. Diese Erklärungsweise ist nicht akzeptabel, weil dann die verschiedenen elektromeren Grenzformen isolierbar wären. An anderer Stelle nimmt GHEORGIU an, dass die Doppelbindungen oder ihre chromophoren Elektronen — auf die Einwirkung von Licht aufgelockert — ein Biradikal mit parallelen Spins bilden. Diese Hypothese wird aber widerlegt durch den Umstand, dass die magnetische Suszeptibilität der phototropen Modifikation durch die Bestrahlung nicht verändert wird.

\* \* \*

Wir sagen Prof. Á. KISS für die beständige gefällige Unterstützung unserer Arbeit vielen Dank.

#### Literatur

- [1] Anselmino, O.: Ber., 41, 621 (1907).
- [2] Bonhoeffer, K. F., P. Harteck: Grundlagen der Photochemie, T. Steinkopff, Dresden (1933).
- [3] Brewster, C. M., L. H. Millam: J. Am. Chem. Soc., 55, 763 (1933).
- [4] Brode, W. R., H. J. Gould, G. M. Wyman: J. Am. Chem. Soc., 74, 4641 (1952).
- [5] Brode, W. R., H. J. Gould, G. M. Wyman: J. Am. Chem. Soc., 75, 1856 (1953).
- [6] Cook, A. H.: J. Chem. Soc., 876 (1938).
- [7] Cook, A. H., D. G. Jones: J. Chem. Soc., 1309 (1939).
- [8] Dokunikhin, N., E. Levin: Doklad. Akad. Nauk. U. S. S. R., 35, 110 (1942).
- [9] Everard, K. B., L. E. Sutton: J. Chem. Soc., 2318 (1949).
- [10] Le Fèvre, R. J. W.: Dipole Moments, Methuen & Co. Ltd. London, 79 (1948).
- [11] Gaouck, V., R. J. W. Le Fèvre: J. Chem. Soc., 741 (1938).
- [12] Gaouck, V., R. J. W. Le Fèvre: J. Chem. Soc., 1392 (1939).
- [13] Gheorgiu, C. V.: Bull. École Polytechn. Jassy, 2, No 1, 141 (1947).
- [14] Gilman, H.: Organic Chemistry New York. John Wiley et Sons. Sec. ed. I. 473 (1948).
- [15] Gilman, H.: Organic Chemistry New York. John Wiley et Sons. Sec. ed. I. 456 (1948).
- [16] Hauser, J.; R. Kuhn. E. Kuhn: Z. Phys. Chem., B 29, 417 (1935).
- [17] Hendricks, S. B., O. R. Wulf, E. G. Hilbert, U. Liddel: J. Am. Chem. Soc., 58, 1929 (1936).

- [18] *Haddov, A., R. J. C. Harris., G. A. R. Kon, E. M. F. Roe*: Phys. Trans. Roy. Soc. (London), A **241**, 167 (1948).
- [19] *Jensen, K. A., Bang N. Hofman*: Liebig's Ann., **547**, 106 (1941).
- [20] *Kahovec, L.*: Acta Phys. Austriaca; **1**, 307 (1948).
- [21] *Kistiakowsky, G. B., W. R. Smith*: J. Am. Chem. Soc., **57**, 269 (1935).
- [22] *Lewis, G. N., T. T. Magel, D. Lipkin*: J. Am. Chem. Soc., **62**, 2973 (1940).
- [23] *Madelung, W., O. Wilhelmy*: Ber., **57**, 237 (1929).
- [24] *Manchot, W., J. R. Furlong*: Ber., **42**, 3030 (1909).
- [25] *Olson, A. R.*: Trans. Faraday Soc., **27**, 69 (1931).
- [26] *Pauling, L.*: Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe, **3**, 203 (1939).
- [27] *Pauling, L.*: Helv. Chim. Acta., **32**, 2241 (1949).
- [28] *Thomas, M. H., F. E. W. Wetmore*: J. Am. Chem. Soc., **36**, 136 (1914).
- [29] *Wiegand, Chr., E. Merkel*: Liebig's Ann., **549**, 175 (1941).
- [30] *Wright, G. F.*: J. Am. Chem. Soc., **57**, 1993 (1935).



## REFRAKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER AZOMETHIN-BINDUNG IN SCHIFF-BASEN

Von J. HIRES und H. JANCSÓ

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged  
(Eingegangen am 2. Juni 1956)

Es wurden die Molrefraktionen einiger aliphatischen und aromatischen Schiff-Basen bestimmt. Wir haben festgestellt, dass für die Exaltation und Bindungsrefraktion des Azomethin-Radikals keine Konstantwerte festzustellen sind. Bei aliphatischen Verbindungen nimmt die Exaltation und Bindungsrefraktion mit der Länge der Kohlenkette zu.

Die C=N Doppelbindung wurde zuerst von BRÜHL [3] bei den Oximen studiert, aber ohne Mitteilung konkreter Refraktionswerte. EISENLOHR [5] hat für die Exaltation der Azomethin-Bindung aus der Molrefraktion mehrerer Schiff-Basen einen Durchschnittswert von 1,26 ccm angeben. Später wird von den meisten Autoren die von AUWERS und OTTEN gemachte Angabe verwertet und als richtig akzeptiert. KIRRMAN und LAURENT [6] konnten aus der Molrefraktion einiger gesättigter und ungesättigter aliphatischer Schiff-Verbindungen eine durchschnittliche Exaltation von 0,95 ccm feststellen. TIOLLAIS [11] fand, dass ein festgesetzter Wert für die Exaltation des Azomethinradikals nicht festgestellt werden kann.

Bei der Durchführung anderer Untersuchungen mit Schiff-Basen erwies es sich als notwendig zu entscheiden inwiefern die mitgeteilten Exaltationswerte als reelle Werte gelten können, bzw. inwiefern die Polarisierbarkeit der Azomethin-Bindung durch verschiedene Substituenten verändert wird.

### *Messung der Refraktion und Berechnung der Bindungsrefraktion*

Ausser der allgemein benützten, auf Grund der Abweichung von der Additivität der Atomrefraktion berechneten Exaltation wird auch die Bindungsrefraktion des Azomethinradikals angegeben. Die Methode der Bindungsrefraktion ist auch bei der Untersuchung anderer Bindungstypen mit Erfolg zu benutzen [8], [9]. Wenn  $R_M$  die festgestellte Molrefraktion,  $R_k$  die Refraktion der mit  $k$  bezeichneten Bindung und  $Z_k$  die Zahl dieser Bindungen bedeutet, so ist:

$$R_M = \sum_k Z_k R_k \quad (1)$$

Die durchschnittliche Polarisierbarkeit des Moleküls beträgt:

$$\bar{a} = \sum_k Z_k \bar{a}_k \quad (2)$$

wo  $\bar{\alpha}_k$  die durchschnittliche Polarisierbarkeit der mit  $k$  bezeichneten Bindung bedeutet, welche aus der Bindungsrefraktion nach der Formel

$$\bar{\alpha}_k 10^{24} = \frac{3R_k}{4\pi N} \quad (3)$$

berechnet werden kann.

Die Berechnung der Bindungsrefraktionen ermöglicht die Gleichung (1), wobei als Modelle Molekültypen zu wählen sind, bei denen die Additivität mit grosser Annäherung gültig ist (Tab. 1). So kann aus den Molrefraktionsdaten 6,818 des Metans die C-H Bindungsrefraktion, und dann in Kenntnis dieser die C-C Bindungsrefraktion aus jedem beliebigen Paraffin berechnet werden:

$$(n-1)R^{C-C} = R_M^{C_n H_{2n+2}} - (2n+2)C-H. \quad (4)$$

Tabelle 1

Verbindung	Molrefraktion ccm		Verbindung	Molrefraktion ccm	
	gefunden	berechnet		gefunden	berechnet
1.	25,28	25,28	12.	12,78	12,96
2.	29,86	29,91	13.	22,14	22,19
3.	34,51	34,54	14.	25,46	25,34
4.	39,13	39,17	15.	34,82	34,58
5.	24,24	24,27	16.	31,14	31,17
6.	33,74	33,90	17.	24,82	24,92
7.	47,61	47,70	18.	29,38	29,54
8.	19,43	19,47	19.	26,14	26,30
9.	26,95	27,05	20.	31,06	31,02
10.	31,66	31,10	21.	35,96	35,64
11.	8,23	8,34	22.	35,77	35,64

Anmerkungen: 1. Pentan; 2. Hexan; 3. Heptan; 4. Oktan; 5. Diäthylamin; 6. Triäthylamin; 7. Tripropylamin; 8. Propylamin; 9. Äthylpropyläther; 10. Dipropyläther; 11. Methylalkohol; 12. Äthylalkohol; 13. Butylalkohol; 14. Butylchlorid; 15. Hexylchlorid; 16. Monochlorbenzol; 17. Penten; 18. Hexen; 19. Benzol; 20. Toluol; 21. o-Xylol; 22. m-Xylol.

Auf analoge Weise können auch andere Bindungsrefraktionen ermittelt werden. Zwecks besserer Annäherung arbeiten wir mit den Mittelwerten der aus verschiedenen Verbindungen bestimmten Bindungsrefraktionen (Tab. 2). Im Falle der aromatischen Derivate kann für die im Benzolring befindlichen C-C Bindungen ein brauchbarer Mittelwert festgestellt werden, da infolge der Oszillation der  $\pi$ -Elektronen die C=C Doppelbindungen nicht einem bestimmten Kohlenstoffatom zugeordnet werden können.

Table 2.

Bindung	Bindungsrefraktion	Bindung	Bindungsrefraktion
C—H	1,704	N—H	1,750
C—C	1,212	C—Cl	6,500
(C—C) <sub>ar</sub>	2,680	C—O	1,460
C=C	4,120	C—H	1,660
C—N	1,520		



Bei Verbindungen flüssigen Aggregatzustandes wurden zur Berechnung der Molrefraktion die Zusammenhänge

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (5)$$

und für solche im festen, kristallinen Aggregatzustand die Zusammenhänge

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M + W_0}{d} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{W_0}{d_0} \quad (6)$$

benutzt. Die mit der Gleichung (6) erhaltenen Ergebnisse wurden auch an Hand der Formel von GEFFCKEN:

$$R_M = \Phi (\varphi + \pi) \quad (7)$$

$$\pi = \frac{1000}{\Phi_0 C} (\Phi - \Phi_0), \quad \Phi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad \Phi_0 = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}, \quad \varphi = \frac{M}{d_0} - \frac{1000}{C} \cdot \frac{d - d_0}{d_0}$$

kontrolliert.

In den Gleichungen bedeuten  $M$  das Molargewicht der untersuchten Substanz,  $d$  die Dichte der untersuchten Substanz bzw. Lösung und  $d_0$  die Dichte des Lösungsmittels,  $n$  den Brechungsindex der geprüften Substanz bzw. Lösung und  $n_0$  den Brechungsindex des Lösungsmittels, während  $W_0$  die Grammzahl des Lösungsmittels und  $C$  die Molkonzentration angibt.

Sowohl der Brechungsindex als auch die Dichte wurden bis zu 4 Dezimalstellen bestimmt. Bei den festen Verbindungen diente Benzol als Lösungsmittel. Die flüssigen Schiff-Basen wurden mittels Destillation bei vermindertem Druck gereinigt und unmittelbar danach benützt.

### Besprechung der Ergebnisse

Die Molrefraktion stellt das Mass der intramolekularen Bindungsstabilität der Elektronen dar. Die Deformierbarkeit der Elektronen-Hülle hängt ab von den in den betreffenden Molekül enthaltenen Atomen und deren sterischer Anordnung innerhalb des Moleküls. Wenn zwischen den Atomen keinerlei Wechselwirkung stattfindet, so ergibt sich die mittlere, von Elektronen abhängige Polarisierbarkeit des Moleküls additiv aus der Elektronenpolarisation der Atome oder Bindungen. Durch die Wechselwirkungen der Atome wird die Polarisierbarkeit des Moleküls verändert oder aber es tritt eine Polarisation, d. h. eine statische induktive Wirkung auf, so dass in diesem Falle keine Additivität mehr besteht. Somit sind dann Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten und den auf Grund der Addition der Atom- oder Bindungsrefraktionen erhaltenen Refraktionswerten zu erwarten. Da die Refraktion den von den Elektronen herrührenden Teil der Polarisation darstellt, wird ihr Wert von allen jenen Effekten beeinflusst, die in Verbindung mit der Elektronenverschiebung stattfinden. Auf Grund der Abweichung von der Additivität können also Schlüsse auf diejenigen Wirkungen gezogen werden, infolge derer das Elektronensystem des Moleküls entweder stabilisiert oder aber gelockert wird.

Schwierigkeiten bzgl. der Erklärung der Refraktionsdaten ergeben sich, wenn die Anisotropie der Polarisierbarkeit des Moleküls oder der untersuchten Bindung nicht bekannt ist. Andererseits kann die Exaltation bzw. Bindungsrefraktion nicht genau angegeben werden, wenn das Molekül oder die Bindung freie Elektronen enthält, da die Refraktion in bezug auf die gesamten, also die gebundenen und ungebundenen Elektronen bestimmt wurde. Beim Vergleich von Verbindungen gleichen Typs können aber qualitative Schlüsse hinsichtlich der Grösse der die Elektronenverschiebung verursachenden Effekte gezogen werden. Radikale mit statisch induktiver Wirkung verursachen eine ständige Polarisierung. Eine induktomere Polarisierbarkeit kommt nur auf die Wirkung eines äusseren Kraftfeldes zustande, während die elektromere Wirkung einer tautomerer Ortsveränderung der  $\pi$ -Elektronen zugeordnet werden kann. Aus zahlreichen Refraktionsmessungen hat man gefolgert, dass die Substituenten die induktomere Polarisierbarkeit einer gegebenen Bindung nicht nennenswert beeinflussen [7]. Man konnte beobachten, dass in Fällen, wo nach der Theorie der Elektronenverschiebung eine elektromere Wirkung angenommen wird, die Polarisierbarkeit sich als weit grösser erwies, als in Fällen, wo nur mit einem induktomeren Effekt zu rechnen ist. Im Falle von Doppelbindungen nimmt die Polarisierbarkeit zu, während im Falle eines konjugierten Verhältnisses die Exaltation oder Bindungsrefraktion eine zunehmende Polarisierbarkeit aufweist.

In den vorliegenden Untersuchungen wird die Exaltation, Bindungsrefraktion ( $R_k$ ) und die durchschnittliche Polarisierbarkeit ( $\bar{\alpha}_k$ ) von Schiff-Basen verschiedenen Typs verglichen (Tab. 3).

Die eine Serie der Verbindungen enthält ausser der C=N Doppelbindung nur Alkylradikale. Es ist anzunehmen, dass die bei diesen Typen — da die Polarisierbarkeit der Bindung ausschliesslich durch die elektronenabstossende Wirkung der Alkylgruppen beeinflusst wird — bestimmte Werte sich als charakteristisch für das Azomethinradikal erweisen werden. Nach Messungen von EVERARD und SUTTON [10] wird durch die Kettenlänge bei diesem Molekül das Dipolmoment nicht nennenswert beeinflusst (0,06 D.), d. h. mit der Veränderung der Länge des Alkylradikals wird keine Änderung im Abstand der Atomkerne herbeigeführt. Nach unseren Messungen wird der von den Elektronen abhängige Teil der Bindungspolarisierbarkeit mit zunehmender Kettenlänge grösser, was bedeutet, dass die Elektronenhülle im Verhältnis zum Atomkern mit zunehmenden Werte verschoben wird. Die Elektronen der lokalisierten Olefinbindung üben keinen wesentlichen Einfluss auf die Polarisierbarkeit der Bindung aus (Verbindungen 14—16). Im Falle der Benzalalkylaminderivate steigt die Polarisierbarkeit (Verbindungen 17—20), und ihr Wert wird auch dann nicht wesentlich erhöht wenn noch ein Phenylradikal — durch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe getrennt — in das Molekül eingeführt wird. Die Exaltation und Bindungspolarisierbarkeit der rein aromatischen Derivate lassen eine wesentliche Erhöhung erkennen.

Auf Grund des Vergleiches der Exaltationswerte kann festgestellt werden, dass die in der Literatur angegebenen durchschnittlichen Exaltationen von 0,92—1,26 ccm nur im Falle aliphatischer Schiff-Basen gültig sind (Mittelwert der Exaltationen der Verbindungen 1.—13. = 1,20 ccm). Somit würde die Atomrefraktion des Stickstoffs der Azomethinbindung in aliphatischen Verbindungen mit nicht allzulangen Kohlenstoffketten im Mittel  $2,84 + 1,20 = 4,04$  betragen. Bei aromatischen Verbindungen sind infolge der verschiedenen Substituenten

Tabelle 3

No	Molrefraktion		Exalt. —N=C—	$R_k$ —N=C—	$\bar{\alpha}_k \cdot 10^{24}$
	gef.	ber.			
1.	18,52	17,79	0,73	3,874	1,525
2.	23,40	22,41	0,99	4,134	1,622
3.	28,20	27,03	1,17	4,318	1,700
4.	23,37	22,41	0,96	4,104	1,617
5.	28,10	27,03	1,07	4,218	1,660
6.	32,75	31,65	1,10	4,272	1,682
7.	28,20	27,03	1,17	4,48	1,700
8.	33,00	31,05	1,55	4,522	1,776
9.	37,70	36,27	1,43	4,606	1,813
10.	42,26	40,89	1,37	4,550	1,791
11.	28,30	27,03	1,27	4,418	1,740
12.	28,19	27,03	1,16	4,308	1,696
13.	37,90	36,276	1,634	4,806	1,892
14.	27,20	26,563	0,637	3,818	1,503
15.	32,19	31,181	1,009	4,192	1,650
16.	37,14	35,800	1,340	4,526	1,781
17.	39,60	37,28	2,32	5,470	2,153
18.	44,55	41,90	2,65	5,804	2,285
19.	49,50	46,52	2,98	6,138	2,416
20.	54,80	51,14	3,66	6,822	2,685
21.	64,11	63,12	0,99	5,880	2,314
22.	62,45	58,50	3,94	8,832	3,477
23.	67,49	63,12	4,27	9,260	3,645
24.	67,59	64,23	3,36	9,36	3,685
25.	67,55	64,23	3,32	9,32	3,670
26.	67,50	64,47	3,03	9,088	3,577
27.	69,90	64,47	5,43	11,588	4,562
28.	66,38	60,03	6,35	11,344	4,466
29.	71,70	64,76	6,94	11,762	4,630
30.	64,90	61,56	3,34	8,450	3,326
31.	71,00	70,44	0,56	7,79	3,066
32.	73,50	70,19	3,31	10,472	4,122
33.	70,20	66,85	3,35	10,552	4,154

Anmerkungen: 1. Äthyliden-methylamin; 2. Propyliden-methylamin; 3. Buthyliden-methylamin; 4. Äthyliden-äthylamin; 5. Äthyliden-propylamin; 6. Äthyliden-buthylamin; 7. Propyliden-äthylamin; 8. Propyliden-propylamin; 9. Buthyliden-propylamin; 10. Buthyliden-buthylamin; 11. Äthyliden-izopropylamin; 12. Izobuthyliden-methylamin; 13. Izobuthyliden-izopropylamin; 14. Äthyliden-allylamin; 15. Propyliden-allylamin; 16. Buthyliden-allylamin; 17. Benzal-methylamin; 18. Benzal-äthylamin; 19. Benzal-propylamin; 20. Benzal-buthylamin; 21. Benzal-benzylamin; 22. Benzalanilin; 23. Benzal-2-methylanilin; 24. Benzal-3-methylanilin; 25. 4-Methyl-benzalanilin; 26. 3-Chlorbenzalanilin; 27. 4-Chlorbenzalanilin; 28. 2-Oxybenzalanilin; 29. 2-Methoxybenzalanilin; 30. 4-Oxybenzal-2-oxyanilin; 31. 4-Chlorbenzal-4-chloranilin; 32. 4-Chlorbenzal-4-methylanilin; 33. 2-Oxybenzal-3-methylanilin.

bzw. des elektromeren Effektes die Exaltation und Bindungsrefraktionen grossen Schwankungen unterworfen. Wenn wir nur den Mittelwert der Exaltation der aromatischen Schiff-Basen in Betracht ziehen, erhalten wir 4,24 ccm (Verbindungen 22—33). Diese Exaltationsschwankungen lassen die Ergebnisse derjenigen Refraktionsuntersuchungen, die sich mit dem Gleichgewichtsverhältnis der Aldimin-Enamin-Tautomeren der Schiff-Basen, sowie mit der Feststellung einer-

eventuellen Wasserstoffbrücke und Ringschluss der aromatischen orto-oxy-Verbindungen befassen [4], [2], zweifelhaft erscheinen.

\* \* \*

Wir sagen Prof. A. KISS für die Unterstützung unserer Arbeit vielen Dank.

#### Literatur

- [1] *Auwers, K., B. Otten*: Ber., **57**, 447 (1924).
- [2] *Auwers, K., W. Susemilh*: Ber., **63**, 1072 (1930).
- [3] *Brühl, J. M.*: Z. phys. Chem., **16**, 521 (1895); *ibid.*, **21**, 802 (1896).
- [4] *Bergman, E. D., E. Zimkin, S. Pinchas*: Rec. trav. chim. des Pays-Bas, **71**, 68 (1952).
- [5] *Eisenlohr, F.*: Z. Physiol. Chem., **A 79**, 129 (1912).
- [6] *Kirrman, A., P. Laurent*: Bull. Soc. France, **1657** (1939)
- [7] *Remick, A. E.*: Electronic Interpretations of Org. Chemistry, Second ed., S. 98., John Wiley et Sons, New York.
- [8] *Steiger, A. L.*: Ber., **54**, 1381 (1921).
- [9] *Smyth, C. P.*: Phil. Mag., **33**, 92 (1917).
- [10] *Sutton, L. E., K. B. Everard*: J. Chem. Soc., 2318 (1949).
- [11] *Tiollais, R.*: Bull. Soc. France, **708** (1947); *ibid.*, **716** (1947).

# ÜBER DIE BEDEUTUNG DER ABSORPTIONSKURVEN IN DER STRUKTURFORSCHUNG GELÖSTER KOMPLEXE\*

Von Á. KISS

Institut für Allgemeine- und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 14. August 1956)

Da im kristallinen Zustand die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Komplexverbindungen am besten studiert werden können, bezieht sich die Stereochemie und Strukturchemie an diesem Zustand der Komplexe [27].

Durch die neuesten gruppentheoretischen Untersuchungen und durch die Perturbationsrechnungen bekam die Theorie der Lichtabsorption der Komplexverbindungen eine, die Strukturchemie der im gelösten Zustand vorliegenden Komplexen ermöglichende Bedeutung.

Eine Vorbedingung solcher Art von Untersuchungen ist, dass auch die Reflexionsspektren der kristallinen Komplexen ausgemessen werden. Nur im Besitze von solchen Versuchsdaten kann die Stereochemie und Strukturchemie der gelösten Komplexe ausgebaut werden. Ausserdem sollten die Absorptionskurven der gelösten Komplexe in dem ganzen Absorptionsgebiet vollständig ausgemessen werden. M. E. diese ganz neue Arbeitsgebiet bedeutet die wichtigste Verwendungsweise der Absorptionskurven der Komplexverbindungen. Aus dem Grunde werden die erwähnten Fragen kurz besprochen.

## 1. Einleitung

Von Anfang an beschäftigten sich die Chemiker mit den Zusammenhängen zwischen Lichtabsorption und Konstitution von Komplexverbindungen. Darauf weist die ausgedehnte Verwendung der Absorptionskurven zu analytischen und zu anderen Zwecken, bzw. zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung der in der Lösung vorhandenen Komplexen hin. Diese Fragen werden in den folgenden nur kurz erwähnt.

Nur durch die neuesten Untersuchungen wurde aber klargestellt, welche Strukturfragen der in der Lösung vorliegenden Komplexe mit ihren Absorptionskurven beantwortet werden können. Ein kurzer Überblick der Leistungsfähigkeit dieser ganz neuen Untersuchungsmethode ist die Aufgabe der vorliegenden Mitteilung.

## 2. Die Gesetzmässigkeiten der Lichtabsorption von Komplexverbindungen

Die Aufklärung der möglichen Anregungsvorgänge der Komplexe ermöglichte den Ausbau einer umfassenden Theorie der verschiedener Art gebundenen Komplexverbindungen [1—4]. Anlehnend an diese Theorie können die fol-

---

\* Vorgetragen an der Sitzung des Vereins Ung. Chem. in Szeged, am 16. XII. 1955.

genden Gesetzmässigkeiten der Lichtabsorption der Komplexe abgeleitet werden:

a) Bei jeden Komplexen der Metallionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen ( $s^2p^6$ ,  $s^2p^6d^{10}$ ,  $d^{10}s^2$ ) sollte die Lichtabsorption des Zentralions ausfallen.

b) In den Absorptionskurven der elektrovalenten Komplexe der Ionen mit aufgefüllter äusserer Elektronenschale der Elementen der Lanthaniden- und Aktiniden-Reihen, solange die f-Schale unaufgefüllt ist, sind scharfe, durch die Anzahl der ungepaarten f-Elektronen bedingte Schwingungslinien-Gruppen vorhanden (Tab. 1).

Tabelle 1  
Anzahl der Termaufspaltungs-Banden b

$\sum e$	Term	$O_h, T_d$	$D_{4h}, D_4, C_{4v}$	$D_{3d}, C_{3v}$	$D_{2h}, C_{2v}, C_{2h}, C_s$
$d^1, d^9$	(1) $^2D$	1	3	2	4
$d^2, d^8$	(2) $^3F$	2	4	4	6
$d^3, d^7$	(3) $^4F$	2	4	4	6
$d^4, d^6$	(4) $^5D$	1	3	2	4
$d^5, d^{10}$	(0) $^6S, ^3S$	0	0	0	0
$f^1, f^{13}$	(1) $^2F$	2	—	—	—
$f^2, f^{12}$	(2) $^3H$	3	—	—	—
$f^3, f^{11}$	(3) $^4I$	5	—	—	—
$f^4, f^{10}$	(4) $^5I$	5	—	—	—
$f^5, f^9$	(5) $^6H$	2	—	—	—
$f^6, f^8$	(6) $^7F$	2	—	—	—
$f^7, f^{14}$	(0) $^8S, ^3S$	0	—	—	—

Anmerkungen:  $\sum e$  bedeutet die Anzahl der d-, bzw. f-Elektronen des Zentralions. Die Anzahl der ungepaarten d-, bzw. f-Elektronen wurde in ( ) gesetzt. Unter den Symmetriebezeichnungen steht die Anzahl der Termaufspaltungs-Banden b.

c) In den Absorptionskurven der elektrovalenten Komplexen der Ionen der Elementen der Übergangsperioden sind niedrige, breite Banden b im Sichtbaren, im nahen Infrarot und Ultraviolett vorhanden. Durch die Anzahl der ungepaarten d-Elektronen wird der Grundterm bedingt. Die Art der Termaufspaltung hängt von der Symmetrie des Potentialfeldes der Komplexe und von dem Drehimpulsquantenzahl (L) des Grundterms ab (Tab. 1).

d) Führt die kovalente Bindung zum Verschwinden der ungepaarten d-Elektronen [4], so sollten die Ionen der Übergangselemente keine Eigenabsorption besitzen. Wenn nach der Ausbildung von Molekularbahnen noch ungepaarte d-Elektronen vorhanden sind, so bedingt deren Anzahl den Grundterm und die Termaufspaltung geht wie erwähnt vor sich (Tab. 2).

Beim Beachten der Gesagten, betreffend der Lichtabsorption der Komplexe können mehrere periodische Zusammenhänge abgeleitet werden [2], von deren Besprechung abgesehen wird.

e) In ihren elektrovalenten und kovalenten Komplexen behalten die mehrere Anregungsvorgänge besitzenden Liganden ihre Eigenabsorption. Bei den einfachsten Liganden kann die Eigenabsorption der Liganden durch den Elektronenübersprung verwischt werden [2—4].

Tabelle 2

Kovalent						Elektrovalent							
Tetragonal planar ( $d^2s^2p^4$ )						Tetragonal planar							
No	$\Sigma d$	Term	$D_4$	$C_{3v}$	$C_{2v}$	No	$\Sigma d$	Term	$D_4$	$C_{3v}$	$C_{2v}$		
I.	4(4)	$^5D$	3	2	4	I.	4(4)	$^5D$	3	2	4		
II.	5(3)	$^4F$	4	4	6	II.	5(5)	$^6S$	0	0	0		
III.	6(2)	$^3F$	4	4	6	III.	6(4)	$^5D$	3	2	4		
IV.	7(1)	$^2D$	3	2	4	IV.	7(3)	$^4F$	4	4	6		
V.	8(0)	$^1S$	0	0	0	V.	8(2)	$^3F$	4	4	6		
Oktaedrisch ( $d^4s^2p^6$ )						Oktaedrisch							
No	$\Sigma d$	Term	$O_h$	$D_{4h}$	$C_{4v}$	$C_{2v}$	No	$\Sigma d$	Term	$O_h$	$D_{4h}$	$C_{4v}$	$C_{2v}$
VI.	3(3)	$^4F$	2	4	4	6	VI.	3(3)	$^4F$	2	4	4	6
VII.	4(2)	$^3F$	2	4	4	6	VII.	4(4)	$^5D$	1	3	2	4
VIII.	5(1)	$^2D$	1	3	2	4	VIII.	5(5)	$^6S$	0	0	0	0
IX.	6(0)	$^1S$	0	0	0	0	IX.	6(4)	$^5D$	1	3	2	4
Tetraedrisch ( $d^6s^2$ )						Tetraedrisch							
No	$\Sigma d$	Term	$T_d$	$C_{3v}$	$C_{2v}$	No	$\Sigma d$	Term	$T_d$	$C_{3v}$	$C_{2v}$		
X.	2(2)	$^3F$	2	4	6	X.	2(2)	$^3F$	2	4	6		
XI.	3(1)	$^2D$	1	2	4	XI.	3(3)	$^4F$	2	4	6		
XII.	4(0)	$^1S$	0	0	0	XII.	4(4)	$^5D$	1	2	4		
Hexaedrisch ( $d^8s^2p^6$ )						Hexaedrisch							
No	$\Sigma d$	Term	$O_h$	$C_{3v}$	$D_{3d}$	No	$\Sigma d$	Term	$O_h$	$C_{3v}$	$D_{3d}$		
XIII.	1(1)	$^2D$	1	2		XIII.	1(1)	$^2D$	1	2			
XIV.	2(0)	$^1S$	0	0		XIV.	2(2)	$^3F$	2	4			

Anmerkungen:  $\Sigma d$  bedeutet die Anzahl der d-Elektronen des Zentralions. Die Anzahl der ungepaarten d-Elektronen wurde in ( ) gesetzt. Unter den Symmetriebezeichnungen steht die Anzahl der Banden b.

### 3. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Komplexe

Die angeführten Zusammenhänge geben an, inwieweit die chemische Zusammensetzung der Komplexe durch ihre Extinktionskurven bestimmt werden kann.

Bei den elektrovalenten Komplexen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen gibt nur die Eigenabsorption der Liganden einen Aufschluss über ihre chemische Zusammensetzung.

Bei den Elementen der Lanthaniden-Reihe werden die Kurven ihrer elektrovalenten Komplexe zur Feststellung der Reinheit der Präparate systematisch benützt.

Nach den Daten der Tabelle 3, bei gleicher Anzahl von ungepaarten d-Elektronen, da der Grundterm gleich ist, bekommt man bei gleicher Symmetrie des Potentialfeldes der elektrovalenten Komplexe eine gleiche Anzahl von Term-aufspaltung-Banden b (Tab. 1). Dies bedeutet aber nicht, dass die Kurven

der in einer Reihe Platz nehmenden Ionen in dem Erscheinungsgebiet der Bande *b* ganz gleich strukturiert sind. Die relative Lage der Banden *b* und deren Höhe variiert nämlich sehr stark mit der chemischen Zusammensetzung ihrer elektrovalenten Komplexe. Noch stärker zeigen sich diese Unterschiede bei den elektrovalenten Komplexen der Ionen der Elementen mit verschiedener Ordnungszahl. Wenn auch die Eigenabsorption der Liganden ungeachtet gelassen wird, gibt es in der Lichtabsorption des Zentralions solche Unterschiede, welche die Feststellung der chemischen Zusammensetzung bzw. die Reinheit der elektrovalenten Komplexe gestatten. Beim Beachten der Eigenabsorption der Liganden können beinahe alle Fragen der chemischen Zusammensetzung der elektrovalenten Komplexe, besonders im Besitze einer grösseren Anzahl von Absorptionskurven gut beantwortet werden [1—4]. Im Besitze einer grösseren Anzahl von zuverlässigen Versuchsdaten kann man erwarten, dass zu gleichen Zwecken auch die Absorptionskurven der kovalenter Art gebundenen Komplexen benützt werden können.

M. E. haben diese Anwendungsweisen der Absorptionskurven weniger Bedeutung, als die der in den Folgenden anzuführenden.

Tabelle 3

Ein ungepaartes *d*-Elektron ( $d^1$  und  $d^9$ ), Grundterm  ${}^2D$ .  
Ti(III), V(IV), Ni(I), Cu(II), Ag(II), Ta(IV), W(V).

Zwei ungepaarte *d*-Elektronen ( $d^2$  und  $d^8$ ), Grundterm  ${}^3F$ .  
V(III), Cr(IV), Ni(II), Pd(II), Pt(II), W(IV).

Drei ungepaarte *d*-Elektronen ( $d^3$  und  $d^7$ ), Grundterm  ${}^4F$ .  
V(II), Cr(III), Co(II), Rh(II), W(III), Ir(II), Pt(III).

Vier ungepaarte *d*-Elektronen ( $d^4$  und  $d^6$ ), Grundterm  ${}^5D$ .  
Cr(II), Mn(III), Co(III), Mo(II), Fe(II), Ni(IV), Ru(II), Rh(III), Pd(IV), Os(IV), Ir(III), Pt(IV).

Fünf ungepaarte *d*-Elektronen ( $d^5$ ), Grundterm  ${}^6S$ .  
Mn(II), Fe(III), Ru(III), Rh(IV), Ir(IV).

#### 4. Über die Bestimmung der Symmetrie der Komplexe.

Da die gruppentheoretisch erwarteten und erforschten Termaufspaltungsarten [5—12] durch eine grosse Anzahl von Versuchsdaten bestätigt wurden [1—3], [13], [14], in abweichenden Fällen, nach der Anzahl der Termaufspaltungs-Banden *b* kann auf die Symmetrie (Tab. 4 und Fig. 1) des, in der Lösung vorliegenden Komplexes geschlossen werden (Tab. 1 und 3): Dazu eignen sich die erwähnten Banden *b*, da jene auf die Symmetrieunterschiede reagieren. Um dies zu zeigen, werden die folgenden Beispiele erwähnt:

Nach der Koordination sechs aufgebauten, nur eine Art von Liganden enthaltenden elektrovalenten Komplexen konnte festgestellt werden, dass die Symmetrie des Potentialfeldes nicht die erwartete  $O_h$ , sondern oft  $D_{4h}$  ist (Fig. 1) [1—4]. Die Ursache davon ist, dass zwei Liganden in trans Stellung in abweichender Abstand gebunden werden, als die vier übrigen [1—4]. Dieser Befund wurde bei Ni(II)-Ionhydraten mit den Daten von Röntgen-Untersuchungen bestätigt [15]. Auch bei den Chelat-Komplexen der bidentaten Liganden der dreiwertigen Ionen der Übergangselementen ( $MeX_3$ ) liegt oft dieser Fall vor [16].



Bei den Chelat-Komplexen, in welchen die bidentat Liganden (z. B. Aminoessigsäure) gemischt mit Ion- und Dipol-Wechselwirkungen gebunden werden, ist das Vorliegen der  $C_{3v}$  Symmetrie zu erwarten (Fig. 1, F. 5). Darauf weist hin die, von der  $O_h$ -Symmetrie abweichende Termaufspaltung [16]. Für jene Komplexen, bei welchen die bidentat Liganden mit Ion-Ion- (z. B. Oxa-

Tabelle 4

## Gruppentheoretische Bezeichnung der Symmetrie

Oktaedrisch	Tetraedrisch
$MeX_6 = O_h$	$MeX_4 = T_d$
$MeX_5Y = C_{4v}$	$MeX_3Y = C_{3v}$
$MeX_4Y_2$ (trans) = $D_{4h}$	$MeX_2Y_2 = C_{2v}$
$MeX_4Y_2$ (cis) = $C_{2v}$	$MeX_2YZ = C_s$
$MeX_3Y_3 = C_{3v}$	
Planar tetragonal	Hexaedrisch
$MeX_4 = D_4$	$MeX_8 = O_h$
$MeX_3Y = C_{2v}$	$MeX_7Y = C_{3v}$
$MeX_2Y_2$ (trans) = $D_{2h}$	$MeX_6Y_2 = D_{3d}$
$MeX_2Y_2$ (cis) = $C_{2v}$	$MeX_5Y_3 = C_{3v}$
$MeX_2YX = C_{2v}$	$MeX_4Y_4 = T_d$

Anmerkungen: Die Termaufspaltung ist gleich bei:  $O_h$  und  $T_d$ ,  $C_{3v}$  und  $D_{3d}$ ,  $C_{3v}$  und  $D_{2h}$ ,  $C_{4v}$  und  $D_{4h}$ . Maximale Termaufspaltung ( $2L+1$ ) kommt bei:  $C_{2v}$ ,  $C_s$ ,  $D_2$  vor (vgl. Fig. 1).

lat), bzw. Ion-Dipol- (z. B. Aethylendiamin) Wechselwirkung festgehalten werden, erwartet man regelrecht die  $O_h$ -Symmetrie des Potentialfeldes (Fig. 1, F. 1). Die niedrigere ( $C_{3v}$ ), als  $O_h$ -Symmetrie kann derart erklärt werden, dass die bidentat Liganden an den zwei Koordinationsstellen verschieden stark gebunden werden (Fig. 1, F. 5). Dies Verhalten steht in Zusammenhang mit dem Ionradius des Zentralions.

Nach den Versuchstanden [1—5], [13], [14], [16] verursacht aber nur eine gewisse Asymmetrie des Potentialfeldes eine merkbare Trennung der Banden *b*. Z. B. bei mehreren Cu(II)-Komplexen ist der Bildungsabstand zur Spaltung der breiten Bande *b* in der Gegend von 790 m $\mu$  nicht ausreichend [1—4]. Bei den, verschiedene Liganden enthaltenden Komplexen treten oft Bandenverschmelzungen vor, somit wird die maximale ( $2L+1$ ) Termaufspaltung nur selten erreicht. M. E. sollten solche Befunde die Unbrauchbarkeit der Theorie nicht bedeuten, sondern sie zeigen, dass die Termaufspaltungs-Banden *b* auf die Symmetrieverhältnisse der Komplexe gut reagieren. Beim Vorliegen einer entsprechenden Anzahl von zuverlässigen Versuchsdaten bzw. von Perturbations-Modellrechnungen können sogar die Ursachen des erwähnten Verhaltens angegeben werden.

Trotz den erwähnten kann die Symmetrie der Komplexe allgemein klargelegt werden. Als Arbeitsregel kann nämlich gelten: Wenn beim gewissen Komplex mit oktaedrischer Anordnung beim Grundterm  $^3F$  anstatt zwei, drei Banden *b* gefunden werden, so kann die Symmetrie des Potentialfeldes nur  $C_{3v}$  oder  $D_{4v}$  und keinesfalls  $O_h$  sein (Fig. 1, F. 5 und 2).

Wie alle Arbeitsmethoden, so hat auch die besprochene ihre Anwendungsgrenzen. Die Ursache davon ist, dass bei allen Symmetriegruppen, welche nur eindimensionale irreduzible Darstellungen besitzen, die maximale  $(2L + 1)$  Termaufspaltung vorkommt. Somit können solche Symmetriegruppen nach der

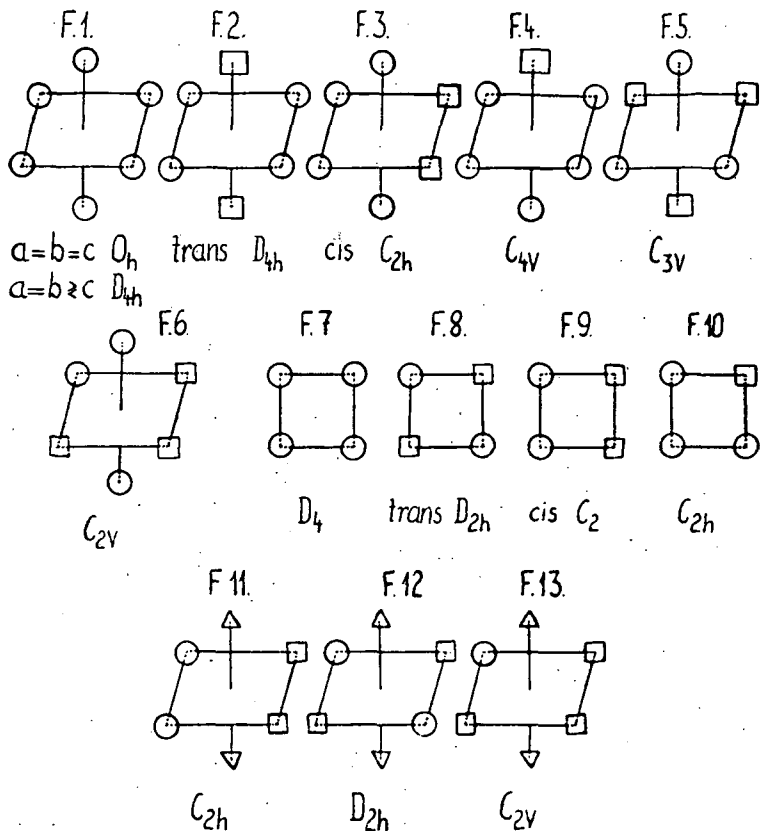


Fig. 1

Anmerkungen: Formeln 1 bis 6 geben die wichtigsten Symmetrieverhältnisse der Komplexe mit oktaedrischer Anordnung an. Formeln 7 bis 10 geben jene bei den planar tetragonalen kristallinen Komplexe an. Formeln 11 bis 13 geben an, wie die Symmetrieverhältnisse beim Binden von zwei Lösungsmittelmoleküle in trans Stellung geändert werden.

Anzahl der Banden  $b$  nicht unterschieden werden. Da aber der Perturbationsoperator verschieden ausfällt, ist eine abweichende Lage der Banden  $b$  zu erwarten. Diese Fälle ausgenommen kann nach der Anzahl der Banden  $b$ , die Symmetrie der elektrovalenten Komplexe der Ionen mit unaufgefüllter  $d$ -Schale entschieden werden. Bei den kovalenter Art gebundenen Komplexen sollte man die Daten der Tabelle 3 benutzen [16]. Somit kann diese neue

Verwendungsart der Absorptionskurven bei der Erforschung der Symmetrieverhältnisse der, im gelösten Zustand vorliegenden Komplexe gute Dienste leisten. Von dieser Gedanke geleitet sind in dem Institut eingehende Untersuchungen im Gange [3], [14], [26].

### 5. Über die Unterscheidung von Stereoisomeren Komplexen

Bei den stabilen Cr(III)- und Co(III)-Komplexen sind die cis und trans Isomeren, deren Unterscheidung oft gewisse Schwierigkeiten bereitet, häufig.

Da die Symmetrie des trans bzw. cis Isomers  $D_{4h}$  bzw.  $C_{2v}$  ist, so erwarten wir bei den Co(III)-Komplexen, beim Grundterm  ${}^5D$  drei bzw. vier Banden  $b$ , was durch unsere Versuchsdaten bestätigt wurde [13]. Bei den Cr(III)-Komplexen ist die Unterscheidung der Isomeren theoretisch noch leichter, da beim Grundterm  ${}^4F$  vier ( $D_{4h}$ ) bzw. sechs ( $C_{2v}$ ) Banden  $b$  zu erwarten sind (Tab. 1, Fig. 2 und 6). Diese Folgerungen sollten noch kontrolliert werden, da LINHARD und WEIGEL [17] die Kurven der Komplexe vollständig nicht ausgemessen haben.

Um zu zeigen, mit welcher Vorsicht die angenäherten Perturbations-Rechnungen von den Chemikern benützt werden sollten, wird der folgende Beispiel erwähnt:

Nach den Perturbations-Modellrechnungen von HARTMANN und KRAUSE [10] sind von den sieben Term aufspaltungsprodukten des Grundtermes  ${}^4F$  bei der  $C_{2v}$ -Symmetrie vier entartet. Ausserdem liegen die zwei höchsten Terme so nahe nebeneinander, dass anstatt sechs nur drei freistehende Banden  $b$  zu erwarten sind. Nach einer Anmerkung der Forscher, beim Beachten der Wechselwirkungen der entarteten Termen, werden sich jene voneinander entfernen. Dafür sprechen die Versuchsdaten von LINHARD und WEIGEL [17]. Somit sollten die experimentell arbeitenden Chemiker die Resultate von gruppentheoretischen Berechnungen verwerten. Und erst nach der experimentellen Aufklärung der Frage sollten die Resultate von Perturbations-Rechnungen zum Rate gezogen werden. Derweise wird in dem hiesigen Institut gearbeitet.

Auch bei den planar tetragonalen Ni(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen sind die cis- und trans-Isomeren sehr häufig. Bei tetragonaler Anordnung besitzen die cis-, bzw. trans-Isomeren die  $C_{2v}$  bzw.  $D_4$ -Symmetrie (Fig. 1, F. 6 und 13; 7). Da beide nur eindimensionale irreduzible Darstellungen besitzen, so tritt die maximale Term aufspaltung ( $2L + 1$ ) auf, demzufolge können die beiden Isomeren nach der Anzahl der Banden  $b$  nicht unterschieden werden (Tab. 1). Da aber von den tetragonalen Komplexen in trans-Stellung zwei Lösungsmittelmoleküle gebunden werden, so werden wegen der oktaedrischer Anordnung der Liganden die Gruppensymbole in die  $C_{3v}$  und  $C_{2v}$  umgewandelt (Fig. 1, F. 5 und 6). Somit ist die Unterscheidung beider Stereoisomeren möglich geworden [13].

Diese kurze Zusammenfassung wurde aus dem Grunde gegeben, dass diese die, mit der Untersuchung der Symmetrieverhältnisse sich beschäftigenden Chemiker verwerten können. In dieser Richtung sind in dem hiesigen Institut Versuche im Gange.

### 6. Über die Bestimmung der Lage der f-Elektronen

Bei den Komplexen der Metallen der Lanthaniden- und Aktiniden-Reihen, nach der Anzahl der Schwingungslinien-Gruppen kann so die Anzahl, als auch die Lage der ungepaarten f-Elektronen bestimmt werden (Tab. 1).

Nach unseren Aufnahmen, in der Absorptionskurve des hydratisierten Ce(III)-Ions sind keine scharfe Schwingungslinien vorhanden. Gleich verhalten sich die Kurven [18] der Ionhydraten von U(V) und Np(VI). Dies sollte bedeuten, dass es keine f-Elektronen vorhanden sind.

Nach unseren Aufnahmen besitzen die Kurven der Ionhydraten von Pr(III)- und U(IV) bzw. besitzt die Kurve des Ionhydraten von Np(V) nach SJOBLÖM und HIDMAN [18] schon die scharfen Schwingungslinien. Die von JÖRGENSEN [19] ausgemessene Kurve von U(IV) stimmt mit unserer sehr gut überein. Das erwähnte Verhalten weist darauf hin, dass  $f^2$ -Elektronen vorliegen.

Wenn das einzige f-Elektron der Ce(III)-, U(V)- und Np(VI)-Ionen an der d-Schale verweilt, so sollten beim  ${}^2D$ -Grundterm bei  $O_h$  bzw.  $D_{4h}$ -Symmetrie eine bzw. drei Banden  $b$  erscheinen. Das Vorliegen von zwei Banden  $b$  beim Ce(III)-Ion weist an die  $D_{4h}$ -Symmetrie hin. Nach der älteren Erklärung sollten diese Banden den  $f \rightarrow d$  Übergängen zugehören.

Diese Versuchsdaten bedeuten also, dass die Absorptionskurven bei den Metallionen der Aktiniden- und Lanthaniden-Reihen zur Beantwortung der Lage der f-Elektronen herausgezogen werden können.

Ausserdem verhalten sich die Metallen der Lanthaniden- und Aktiniden-Reihen, mindestens, was ihre Lichtabsorption betrifft, gleicherweise. Somit kann entschieden werden, in welchem Masse die Aktiniden-Reihe eine Wiederholungsperiode der Lanthaniden Elementen ist. Diese bedeutet also eine neue Untersuchungsart der Periodizität.

Bei den Elementen beider Reihen wird die Schärfe der Schwingungslinien durch die abschirmende Wirkung der äusseren  $s^2p^6$ -Schale verursacht. Es ist aber zu erwarten, dass durch das Potentialfeld des Komplexes die  $T_d$ -Symmetrie der  $s^2p^6$ -Schale geändert wird. Um darüber ein Bild zu haben, wurden gruppentheoretische Berechnungen von KELEN [5] ausgeführt. Wegen Mangel an Präparaten, konnten wir diese Frage bis jetzt experimentell nicht prüfen. Unsere Annahmen wurden aber neulich von HOLLECK und ECKHARDT [20] bestätigt. So verdient diese Frage weitere gruppentheoretische und experimentelle Untersuchung.

### 7. Die Bestimmung der Bindungsart

Nach der umfassenden Theorie der Lichtabsorption der Komplexverbindungen [1—4] kann auch die Bindungsart der Komplexe der Elemente der Übergangsperioden entschieden werden (vgl. Tab. 2). Wegen der Wichtigkeit dieser Frage sind die folgenden Auseinandersetzungen an der Stelle:

Nach SIDGWICK [21] und PAULING [22] wird das diamagnetische Verhalten der Komplexe der Metallionen der Übergangselemente mit kovalenter Bindung und mit Verschwinden der ungepaarten d-Elektronen erklärt. Nach VAN VLECK [23] und HARTMANN und FISCHER-WASELS [9] kann dies

Verhalten auch bei elektrovalenter Bindung erklärt werden, wenn ein Aufspaltungsprodukt eines höher liegenden Singlett-Terms mit grösserer Drehimpulsquantenzahl als S am tiefsten liegen wird.

Wenn der Diamagnetismus durch die kovalente Bindung verursacht wird, so fallen die Banden *b* aus [3]. Dies Verhalten wurde durch die Kurven von  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $K_2Ni(CN)_4$  und von mehreren Ni(II)-Chelat-Komplexen bestätigt [3], [4], [16], [26].

Wenn bei elektrovalenter Bildung der Diamagnetismus auftritt [9], [23], so sollten die Banden *b* wegen der Übergängen zwischen Aufspaltungsprodukten des nach unten verschobenen Singlett-Terms (mit grösserer Drehimpulsquantenzahl als S) erscheinen. Die Bandenanzahl fällt aber anders aus, als im Falle des Grundterms des Gations. Somit kann die Bindungsart entschieden werden. Für das Vorliegen dieses Falles sollten die Kurven der Co(III)-Komplexe sprechen, wenn die Auffassung von HARTMANN [9] durch seine versprochene Perturbationsrechnungen bestätigt wird [13].

Noch ein beachtenswerter Befund sollte erwähnt werden. Bei den Komplexen des Cyclopentadiens und Indens wird ein neuer Typ der Bindungsart [24] angenommen, deren Art bis jetzt nicht entschieden werden konnte. Nach unseren Messungen geht die Term-aufspaltung beim Ferrocen nach dem Grundterm  $^3D$  und nach der Symmetrie  $C_{5v}$  des Potentialfeldes vor sich. Somit kann die Bindungsart nur elektrovalent oder ein Übergangstyp derselben sein. Nach Sammeln eines grösseren Versuchsmaterials wird diese Frage an anderer Stelle etwas eingehender besprochen.

Somit sind beide Erklärungsweisen des diamagnetischen Verhaltens der Komplexe berechtigt, somit sollte von Fall zu Fall entschieden werden, ob dies durch kovalente oder durch elektrovalente Bindung verursacht wird. Durch unseren jetzigen Versuchsdaten [14], [16] wurde diese Frage erst scharf aufgeworfen und derweise die Wege gezeigt, wie die Absorptionskurven zur Beantwortung der Bindungsart herangezogen werden sollten. Auch in dieser Richtung sind Versuche in dem hiesigen Institut im Gange.

### 8. Über die Änderung der kovalenten Bindung in gelöstem Zustand

Durch dipolartige Lösungsmittel wird die kovalente Bindung einiger planar tetragonalen Chelat-Komplexen der Ionen mit  $d^8$  Elektronen in die elektrovalente Bindung umgewandelt [25]. Dementsprechend bei den Ni(II)-*o*-Phenanthrolin und -Dipyridyl-Komplexen geht die Term-aufspaltung dem Grundterm  $^3F$  des Gations und der  $D_{4h}$ -Symmetrie des Potentialfeldes regelrecht vor sich [26]. Demgegenüber bei  $K_2Ni(CN)_4$  und bei mehreren Ni(II)-Komplexen von aromatischen Schiff-Basen wird die kovalente Bindung beibehalten [16]. Derweise kann also die Bindungsart ändernde Wirkung der Lösungsmittel studiert werden. In dieser Richtung sind, in dem hiesigen Institut, weitere Versuche im Gange.

## Literatur

- [1] Kiss, Á.: Tagungsber. Chem. Ges. DDR. Hauptjahrestagung (1954); Akad. Verl. (1955); Z. anorg. allg. Chem., **282**, 141 (1955).
- [2] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályközl., **6**, 37 (1955); Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **10**, 39 (1956).
- [3] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk., **6**, 77 (1955); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [4] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk. (im Druck); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [5] Kelen, T.: Diplomarbeit. Szeged (1953); Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk., **8**, 109 (1956).
- [6] Bán, M.: Nicht veröffentlichte Berechnungen.
- [7] Ise, F. E., H. Hartmann: Z. phys. Chem., **197**, 16 (1951).
- [8] Hartmann, H., H. L. Schläfer: Z. phys. Chem., **197**, 116 (1951); Z. Naturforschung **6a**, 754, 760 (1951).
- [9] Hartmann, H., H. Fischer-Wasels: Z. phys. Chem. N. F., **4**, 297 (1955).
- [10] Hartmann, H., K. Krause: Z. phys. Chem. N. F., **5**, 9 (1955).
- [11] Bjerrum, J., C. J. Ballhausen, Chr. Klíxbüll Jörgensen: Acta Chem. Scandinav., **8**, 1275 (1954).
- [12] Ballhausen, C. J.: Dan. Mat. Fys. Medd., **29**, No. 4 (1954).
- [13] Kiss, Á., J. Császár, L. Lehotai: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk., **8**, 59 (1956); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [14] Kiss, Á., J. Császár: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk. (im Druck); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [15] Mukherjee, L. P.: Z. Krist., **91**, 504 (1935).
- [16] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk. (im Druck); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [17] Linhard, M., M. Weigel: Z. phys. Chem. N. F., **5**, 20 (1955).
- [18] Sjöblom, R., J. C. Hidman: J. Chem. Soc., **73**, 1744 (1951).
- [19] Klíxbüll Jörgensen, Chr.: Dan. Mat. Fys. Medd., **29**, No. 7 (1955).
- [20] Holleck, L., D. Eckhardt: Z. Naturforsch., **6a**, 660 (1953).
- [21] Sidgwick, N. V.: J. Am. Chem. Soc., **53**, 1707, 3225 (1931).
- [22] Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond, New York (1939).
- [23] Van Vleck, J. H.: J. Chem. Phys., **3**, 803 (1955).
- [24] Schwab, G. M., J. Voithländer: Z. physik. Chem. N. F., **3**, 34 (1955); W. Mafitt: J. Am. Chem. Soc., **76** 3386 (1954); E. Ruch, E. O. Fischer: Z. Naturforsch., **76**, 676 (1952).
- [25] Martel, A. C., M. Calvin: Chemistry of the Chelat-Compounds (New York) 1952.
- [26] Császár, J., E. Horváth, L. Lehotai: Acta Phys. et Chem. Szeged, **2**, 49 (1956).
- [27] Hein, F.: Chemische Koordinationslehre, Leipzig, 1950.

## NEW SYNTHESSES OF ( $\pm$ ) PHENYLALANINOL

By Ö. KOVÁCS, G. PASZT and K. GRÜNER<sup>1)</sup>

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received July 20, 1956)

Two synthetic routes of ( $\pm$ ) phenyl alanine have been described starting from cinnamyl acetate and 1-phenyl-3-chloro-aceton, resp. In the former case 32%, in the latter 35% yields were achieved.

The discovery of chloramphenicol (I) followed by several syntheses of this potential antibiotic agent stimulated the intensive search for other simpler analogues in several Laboratories [2—24].

Investigations on the synthesis [1] and stereochemistry [43] of I carried out in this Institute at an early date (1949-50) led, as a side reaction, to the synthesis of N-dichloroacetyl phenylalaninol (IIb), a derivative of I without a secondary hydroxyl group in order to establish the contribution of this sensitive

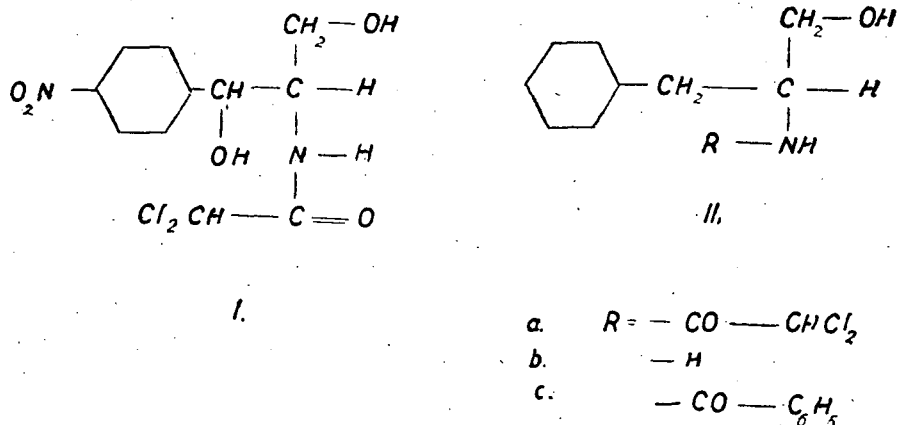


Fig. 1

group to the antibiotic activity of I. On the other hand, the simpler way of preparing this compound could render it preferable to that of I.

Meanwhile plenty of similar syntheses of IIb have already been published using ( $\pm$ ) phenylalaninol (IIa) as an intermediate [22], [35—42].

<sup>1)</sup> Part of a thesis submitted to the Faculty of Natural Sciences applying for the title Graduate in Chemistry 1953 and 1954 resp.

This compound has been obtained for the first time from 3-phenyl-DL-alanine by treating it with lithium-aluminium hydride by KARRER [34], who recorded its m. p.  $67^{\circ}$ — $68^{\circ}$ . Somewhat later G. FODOR and his co-workers [43]

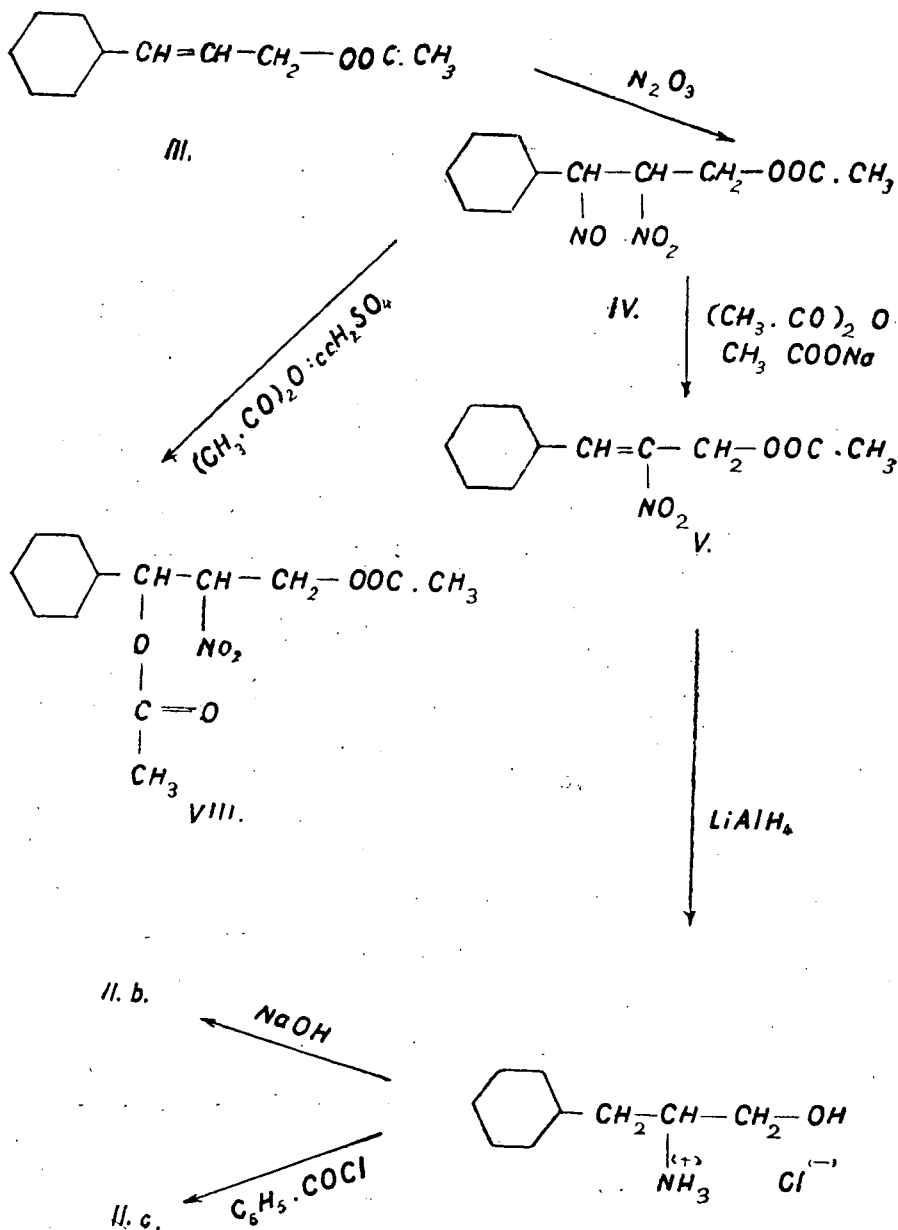


Fig. 2.



described it as an undesired by product in the hydrogenolysis of 1-acetoxy-2-benzamido-3-triphenylmethoxy-propane at pH 7, followed by a stepwise hydrolysis to (±) phenyl-alaninol, m p. 87°—89°.

We wish to record now the preparation of phenylalaninol starting with (1) cinnamyl alcohol (2) phenyl chloromethyl ketone.

Cinnamyl acetate (III) gave on the action of nitrous acid 1-phenyl-1-nitroso-2-nitropropanyl-3-acetate (IV) which, in turn, underwent  $S_N2$  substitution by the action of acetic anhydride in the presence of an electrophilic catalyst (as sulphuric acid) into diacetyl-1-phenyl-2-nitro-propan-1.3-diol (VIII) the key intermediate of a certain synthesis [1] of I. The latter has been accompanied by 1-phenyl-2-nitro-1-propen-3-yl acetate (V) formed as a result of elimination (E 2). Using potassium hydroxide in ethanol, the unsaturated compound became the major product according to BRUCKNER and KRÁMLI [44—46] in the case of some substituted propenylbenzene  $\psi$ -nitrosites. Unfortunately, however, this technique does not give any well defined product in our case hence another weaker nucleophil agent: sodium acetate, had to be adopted, which led actually to very good yields of the nitro olephine (V) by an E 2 reaction. This furnished, when hydrogenated by lithium aluminium hydride (±) 1-phenyl-2-amino-3-propanol (IIb) owing to a 1.4-addition of hydrogen to the conjugated system of the 3-phenyl-2-nitro-allyl acetate. The assumed intermediate: benzyl- $\beta$ -hydroxy methyl-ketoxime, however, escaped isolation as it seems to be hydrogenated to amino-propanol faster than it forms. This result can be reconciled with findings of other authors [47—51] concerning the  $LiAlH_4$  reduction of  $\alpha$ - $\beta$ -unsaturated ketones and  $\alpha$ - $\beta$ -unsaturated nitro compounds, respectively. (±) Phenylalaninol (IIb) proved identical in every respect with the specimen recorded by Hungarian authors [43].

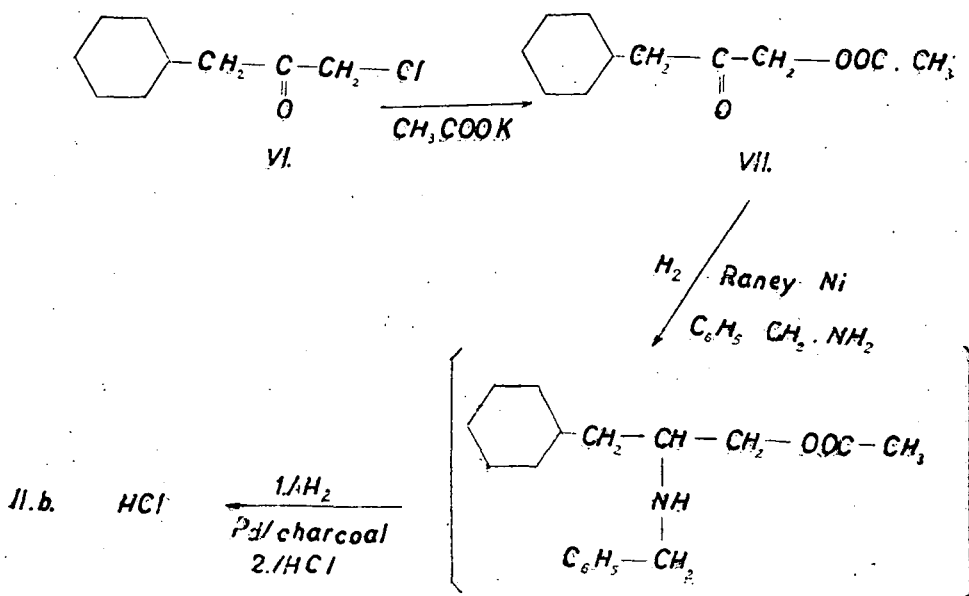


Fig. 3

A second route of preparing this compound has been based upon earlier practice collected in synthesizing a series of amino alcohols related to *nor*-adrenaline [25—33]. This approach involved the reductive amination of the ketone whose oxime may serve as an intermediate in our method described above. Benzyl chloromethyl ketone (VI) being readily available [52] it was, in turn, converted by sodium acetate into 1-phenyl-3-acetoxy-acetone [53] (VII), which, underwent reductive condensation with benzylamine over Raney-nickel catalyst to give *N*-benzyl-phenyl-alaninol. As the last steps, hydrogenolysis of the benzyl group followed by acid hydrolysis of the ester linkage afforded pure ( $\pm$ ) phenylalaninol hydrochloride [43] (IIb HCl).

Phenylalaninol (IIb) has been transformed in two further items into deoxy chloramphenicol (IIa) essentially on the lines given by WEITNAUER [23] et al.

### Experimental

*Cinamyl alcohol acetate (III)*. Cinamyl alcohol acetate has been prepared according to E. CHERBULIEZ [54] from cinamyl alcohol by acetic anhydride in the presence of sodium acetate. At the end of the reaction a slight modification of this method was applied, i. e. the formed acetic acid and the half amount of the acetic anhydride were removed by vacuum distillation. Yield 95%; b. p.<sub>2</sub> = 117,0°C.

*Erythro-1-phenyl-1-nitroso-2-nitro-3-acetoxy-propane (IV)* has been prepared according to FODOR and co-workers [1] from cinamyl alcohol acetate. Yield: 69%, m. p.: 124°C.

*Reaction of erythro-1-phenyl-1-nitroso-2-nitro-3-acetoxy-propane (IV) with ethanolic potassium hydroxide*. Erythro-1-phenyl-1-nitroso-2-nitro-3-acetoxy propane (IV) (5.4 g; 0.02 mole) was dissolved in 10% ethanolic potassium hydroxide (24 ml) on shaking at room temperature. This was accompanied by bubbling whilst the solution became brown. After setting aside for ten min., the reaction mixture was acidified with 20% hydrochloric acid, the separated potassium chloride centrifuged and finally the filtrate evaporated to dryness *in vacuo*. Since the brown gummy residue failed to crystallise, its solution in acetic anhydride (10 ml) was reacylated at 100° for 30 mins. After cooling, it was alkalinised by sodium carbonate and extracted with 3 × 100 ml ether. The ethereal residue was dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtered and evaporated to give a brown, sticky remainder (3.4 g), which proved to be amorphous.

*dl-1-Phenyl-2-nitro-3-acetoxy-propene-1 (V)*. To a solution of crystalline sodium acetate (68 g) in glacial acetic acid (400 ml) under mild heating, *dl*-erythro-1-phenyl-1-nitroso-2-nitro-3-acetoxy propane (IV) (25.2 g, 0.1 mole) was portionwise added in 10 mins. in N<sub>2</sub> stream under constant stirring. The reaction mixture was kept at 70°—80° for further 2 hours and after cooling poured in ice-water (200 ml). This was kept for a few hours at —5° C. The separated crystals were filtered and washed with 50% acetic acid (16.5 g). The crude product was recrystallised from 75% acetic acid (charcoal) giving *dl*-1-phenyl-2-nitro-3-acetoxy propene (V) (12.3 g; 58%) as pale yellow needles, m. p.: 78°—80°. (Found: C 59.62; H 5.15; N 6.43. C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N requires: C 59.74; H 4.97; N 6.33%.)

*dl-1-Phenyl-2-amino-propanol-3-hydrochloride (IIb HCl)*. The solution of 1-phenyl-2-nitro-propene-1 (V) (4.42 g; 0.02 mole) in 100 ml of abs. ether was added dropwise in 1 hour to a suspension of LiAlH<sub>4</sub> (5.7 g; 0.15 mole) in abs.

ether (250 ml) under mild heating and vigorous stirring. Further stirring was applied for 10 hours at the same temperature. The reaction mixture was allowed to stand for further 12 hours, then the excess of  $\text{LiAlH}_4$  and the formed complex were decomposed by addition of water under ice-cooling. When the ethereal layer separated from the precipitated  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , the precipitate was extracted with warm 96% ethanol ( $3 \times 150$  ml), then the combined ethereal and ethanolic solutions were evaporated to afford a pale-coloured oil (3,05 g; 80,5%) which on standing for several days crystallised.

On dissolving in abs. ethanol acidifying with abs. ethanolic HCl (pH 3), concentrating to a small volume and crystallising after the addition of ethylacetate, 2,24 g of the crude product was obtained.

Twice recrystallised from a 1 : 5 mixture of abs. ethanol and abs. ethylacetate: it yielded pure *dl*-1-phenyl-2-aminol-propanol-3-hydrochloride (IIb HCl), m. p.:  $139^\circ$ — $141^\circ$  [43]. (Found: C 57,42; H 7,85; N 7,72.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ONCl}$  requires: C 57,6; H 7,45; N 7,45%.)

*l*-Phenyl-2-benzamido-propanol-3 (IIc). Solid sodium hydroxide (0,92 g; 0,23 mole) was added to a solution of *dl*-1-phenyl-2-amino-propanol-3 hydrochloride (IIb HCl) (1,62 g; 0,01 mole) in water (18 ml); this was followed by the dropwise addition of benzoyl chloride (1,68 g; 0,012 mole) in 10 min. under vigorous stirring. Stirring was continued for further 30 min. Subsequent to extracting with ether ( $3 \times 50$  ml), the ethereal extracts were dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and evaporated. On recrystallising twice from benzene, pure *dl*-1-phenyl-2-benzamido-propanol-3 (IIc) (1,05 g), m. p.  $140^\circ$ — $150^\circ$  was obtained. (Found: C 75,15; H 6,84.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  requires: C 75,32; H 6,74%.)

*l*-Phenyl-2-amino-propanol-3 (IIb). A solution of *dl*-1-Phenyl-2-amino-propanol-3 hydrochloride (IIb HCl) (0,91 g; 0,005 mole) in water (5 ml) was alkaliified by 40% sodium hydroxide (1 ml) and extracted with ether ( $4 \times 10$  ml). After the ethereal extract had been worked up, the substance thus obtained was recrystallised from benzene-light petroleum to yield pure *dl*-1-phenyl-2-amino-propanol-3 (IIb) (0,52 g), m. p.  $87^\circ$ — $88^\circ$ . On admixture of the authentic specimen prepared by G. FODOR and co-workers [43], no depression of m. p. was observed.

*l*-Phenyl-3-chloro-acetone (VI). The synthesis of this compound was carried out according the *Organic Syntheses* [52]. Yield: 85% b. p.:  $103^\circ$ — $104^\circ$  C.

*l*-Phenyl-3-acetoxyacetone (VII). *l*-Phenyl-3-chloro-acetone (VI) (16,9 g; 0,1 mole) was dissolved in glacial acetic acid (170 ml) potassium acetate (9,82 g; 0,1 mole) added and heated mildly for 10 hrs. After cooling, the separated KCl was filtered and the filtrate concentrated to small volume. Then 200 ml ether was added, dried and evaporated. The crystalline residue recrystallised from ethanol gave pure *l*-phenyl-3-acetoxy-acetone (VII) (15,9 g; 83%), m. p.:  $64^\circ$ . (Found: C 68,95; H 6,35.  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$  requires: C 68,76; H 6,22%.)

*dl*-1-Phenyl-2-amino-propanol-3 hydrochloride (IIb HCl). *l*-Phenyl-3-acetoxy-acetone (VII) (3,84 g; 0,02 mole) was dissolved in 96 ethanol (60 ml), treated with benzylamine (2,14 g; 0,02 mole) in ethanol (40 ml) and hydrogenated over Raney-nickel catalyst (3 g) at room temperature. After the uptake of 1 mole (70 ml) hydrogen, the catalyst was filtered the coloured solution adjusted to pH 4 with ethanolic hydrochloric acid and hydrogenation continued over palladium charcoal (14% Pd; 1,2 g). On taking up the second mole hydrogen (95 min), the solution was filtered, evaporated *in vacuo*, dissolved in 1 N HCl

(20 ml), boiled for 4 hours, treated with charcoal, filtered and finally evaporated to dryness. The crystalline residue was twice recrystallised as described above to give *dl*-1-phenyl-2-amino-propanol-3-hydrochloride (IIb HCl) (1.52 g; 42%), m. p.: 137°—140°. The latter showed no depression of m. p. on admixture with the product prepared by another method. Its liberated base melted at 87°—88°, when purified thoroughly and gave no depression with authentic *dl*-1-phenyl-2-amino-propanol-3-al [43] (IIb).

### References

- [1] Fodor, G., J. Tóth, Ö. Kovács, J. Kiss: *Izvest. Akad. Nauk*, 441 (1955).
- [2] Rebstock, M. C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4800 (1950).
- [3] Feitelson, B. N., J. T. Gunner, R. T. Moualin, V. Petrov, O. Stephenson, S. W. F. Underhill: *J. Pharm. and Pharmacol.*, **3**, 149 (1951).
- [4] Cestari, A., S. Bezzi: *C. A.*, **45**, 4409 (1951).
- [5] Büchi, J., S. Contini, R. Lieberherr: *Helv. Chim. Acta*, **34**, 274 (1951).
- [6] Long, L. M., N. Jenesel: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4299 (1950).
- [7] Buu-Hoi, Ng. Ph., Ng. H. Khoi: *Compt. rend.*, **229**, 1343 (1949).
- [8] Buu-Hoi, Ng. Ph., Ng. Hoan, P. Jacquigon, Ng. H. Khoi: *J. Chem. Soc.*, 2766, (1950).
- [9] Buu-Hoi, Ng. Ph., Ng. Hoan, P. Jacquignon, Ng. H. Khoi: *Compt. rend.*, **230**, 662 (1950).
- [10] Bambas, L. L., H. D. Troutman, L. M. Long: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4445 (1950).
- [11] Buu-Hoi, Ng. Ph., Ng. D. Xpuong, Ng. H. Khoi: *J. Chem. Soc.*, 255 (1951).
- [12] Long, L. M., H. D. Troutman: *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 542 (1951).
- [13] Long, L. M., H. D. Troutman: *U. S. pat.*, 2,516.130 (1950).
- [14] Long, L. M., N. Jenesel: *U. S. pat.*, 2,547.712 (C. A., **45**, 9564 (1951).
- [15] Hayes, K., G. Gever: *J. Org. Chem.*, **16**, 269 (1951).
- [16] Bambas, L. L.: *U. S. pat.*, 2,516.098 (1950).
- [17] Long, L. M., H. D. Troutman: *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 481 (1951).
- [18] Huebner, C. F., C. R. Scholz: *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2089 (1951).
- [19] Woolley, D. W.: *J. Biol. Chem.*, **185**, 293 (1950).
- [20] Billet, D.: *Compt. rend.*, **231**, 293 (1950).
- [21] Ruoff, P. M., J. R. Miller: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1417 (1950).
- [22] Dormow, A., G. Winter: *Chem. Ber.*, **84**, 307 (1951).
- [23] Carrara, G., F. M. Chiancone, V. D'Amato, E. Ginouhliac, C. Martinuzzi, G. Weitnauer: *Gazz. Chim. Ital.*, **80**, 709 (1950).
- [24] Eiter, K., E. Sockl: *Monatsh. f. Chem.*, **83**, 123 (1952).
- [25] Fodor, G., Ö. Kovács: *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1045 (1949).
- [26] Fodor, G., D. Beke, Ö. Kovács: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **1**, 149 (1950).
- [27] Fodor, G., Ö. Kovács, T. Mecher: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **1**, 399 (1951).
- [28] Fodor, G., Ö. Kovács: *Pharm. Zentralhalle*, **90**, 291 (1951).
- [29] Fodor, G., Ö. Kovács, T. Mecher: *Research*, **4**, 241 (1951).
- [30] Fodor, G., Ö. Kovács: *Dokladi Akad. Nauk.*, **82**, 7 (1952).
- [31] Kovács, Ö., G. Fodor: *Chem. Ber.*, **84**, 795 (1951).
- [32] Beke, D., Ö. Kovács, I. Fabricius, I. Lám: *Pharm. Zentralhalle*, **92**, 237 (1953).
- [33] Kovács, Ö.: *Pharm. Zentralhalle*, **92**, 193 (1953).
- [34] Karrer, P., P. Portmann, M. Suter: *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1617 (1948).
- [35] Rebstock, M. C., G. W. Moersch, A. C. Moore, J. M. Vandenberg: *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3666 (1951).

- [36] *Wessely, F., W. Swodoba*: *Monatsh. f. Chemie*, **82**, 621 (1951).
- [37] *Karrer, P., K. Ehrhardt*: *Helv. Chim. Acta*, **34**, 2202 (1951).
- [38] *Pénasse, L., M. Jutisz, C. Fromageot, H. Fraenkel-Contrat*: *Biochim. and Biophys. Acta*, **9**, 551 (1952).
- [39] *Vogl, O., M. Pöhm*: *Monatsh. f. Chem.*, **83**, 541 (1952).
- [40] *Ikuma, S., M. Nagawa*: *J. Pharm. Soc. Japan*, **72**, 310 (1952).
- [41] *Jutisz, M., de Garilhe, Privat, M. Suquet, C. Fromageot*: *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **36**, 117 (1954).
- [42] *Bretschneider, H., H. Hörmann*: *Monatsh. f. Chemie*, **84**, 1033 (1953).
- [43] *Fodor, G., J. Kiss, I. Sallay*: *J. Chem. Soc.*, 1858 (1951).
- [44] *Bruckner, V.*: *J. prakt. Chem.*, **138**, 268 (1933).
- [45] *Bruckner, V., A. Krámlí*: *J. prakt. Chem.*, **148**, 5 (1937).
- [46] *Bruckner, V., A. Krámlí*: *J. prakt. Chem.*, **143**, 287 (1935).
- [47] *Gilsdorf, R. T., F. F. Nord*: *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1837 (1952).
- [48] *Nystrom, R. F., W. G. Brown*: *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3738 (1948).
- [49] *Hamlin, K. E., A. W. Weston*: *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2210 (1949).
- [50] *Gilsdorf, R. T., F. F. Nord*: *J. Org. Chem.*, **15**, 807 (1950).
- [51] *Hochstein, F. A., W. G. Brown*: *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3484 (1948).
- [52] *Mc Phee, W. D., E. Klingsberg*: *Organic Synthesis*, J. Wiley and Sons, New York, 1946, vol. 26. p. 13.
- [53] *Lewis, H. H., M. Nierenstein, E. M. Rich*: *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1728 (1925).
- [54] *Cherbuliez, E., Fr. Neumeir, H. Lozeron*: *Helv. Chim. Acta*, **14**, 191 (1931).

## CONTRIBUTION TO THE CORRELATION OF STERIC STRUCTURE WITH DISSOCIATION CONSTANTS IN ORGANIC COMPOUNDS. I. BASES

By L. ÖTVÖS and F. SIROKMÁN

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received April 12, 1956)

The correlation of steric hindrance with basic strength has been established in  $\alpha$ -substituted aryl and alkyl amines. Solvent effect, indicating primary steric effect has been determined in the field of *o*-substituted anilines on the basis of increased steric compression. A method was offered for the detection of H bonds. Steric effects acting from  $\alpha$  and  $\beta$  positions in aliphatic amines have been discussed and in connection with that conformational analyses of some saturated amines were carried out as well.

Organic chemists studied since long the correlation of steric structure with the stage of dissociation in organic compounds. In the course of investigations of molecular structure two effects were taken into account, i. e. the correlation of dissociation constants with polar effect and that of steric with dissociation constant, resp. The comparison of the values of dissociation constants of various organic acids and bases contributed markedly to the development of the electron displacement theory. LUCAS studied the changes of dissociation constants in the field of differently substituted derivatives of acetic acid [1a] and benzoic acid [1b], which led to the numerical expression of the inductive effects of various groups. Early efforts directed at the determination of the acid strength of *o*-, *m*-, *p*- substituted benzoic acids were made by FLÜRSCHHEIM [2], in 1909, according to which considerable steric effects were suggested. Recently THOMSON [3], DIPPY [4, 5, 6], INGOLD [9] and BROWN [7, 8] investigated the correlation of electro-kinetic forces with steric effects; further experiments on this subject are carried out in the same way as well.

According to INGOLD the steric effect of a certain group in the case of a one-molecular dissociation is due to three factors:

- 1) a *primary steric effect*, that is steric compression exerted in different degrees in the conjugated acid and base. 2) a *secondary steric effect*, that is, a pressure-produced twisting of the acidic or basic group, with a consequent breakdown of conjugation, and therefore a modification of the mesomeric effect on acid strength; 3) *chemically specific interactions* of groups near to the acidic or basic centre, for example: hydrogen bridge or coordination.

The published investigations refer mostly to aromatic or doublebond systems. Saturated systems were, however, scarcely studied so far, excepting that of *c*-hexane-carboxylic acid. The possibility of different conformations makes difficult the close examination of the steric effect, while just the knowledge of

the interrelation of steric effect to dissociation constants renders possible the elucidation of the fine structure of the molecule. Investigations on the correlation of  $\beta$ -substituted compounds with dissociation constants including saturated systems not yet discussed, are the main subject of the present work.

### I. The *ortho*-effect in the field of aromatic amines

In connection with the dissociation of aniline compounds FLÜRSCHHEIM pointed out that in the case of *ortho*-substitution basicity is significantly decreasing. This effect was explained with the overlap exerted by the *ortho*-positioned alkyl group, which corresponds to the more up to date interpretation of the primary steric effect [1]. This may have risen from two causes, 1.) in the aniline-anilinium equilibrium the ionic form is hydrated at a larger scale and equilibrium has been shifted towards the »non-protonated« form due to the increased compression energy, 2.) the effect of steric restriction caused by an *ortho*-substituent, hindering the proton uptake on the amino group. Both effects weaken the basicity of arylamines. In the field of carboxylic acids the dissociation constant is explained independently of steric effects — in terms of proton activity, that is of solvation differences between ionic and non ionic form, resp. [11]. FLÜRSCHHEIM's overlapping effect is to be considered as one of the factors of proton activity.

Table 1 gives the values  $K$  for differently substituted *o*-, *m*-, *p*-aniline derivatives.

Table 1

Basicity of aniline and substituted aniline derivatives in water at 25° C

Compound	$\log K_B$	$K_B \cdot 10^{12}$
Aniline	9,42	381
<i>o</i> -Fluoroaniline	11,04	9,13
<i>o</i> -Chloroaniline	11,38	4,17
<i>o</i> -Bromoaniline	11,40	3,99
<i>o</i> -Toluidine	9,62	240
<i>o</i> - <i>t</i> -Butyl-aniline	10,22	61
<i>o</i> -Anisidine	9,51 <sup>1</sup>	310
<i>o</i> -Phenetidine	9,53 <sup>1</sup>	296
<i>m</i> -Chloroaniline	10,68	21
<i>m</i> -Bromoaniline	10,49	32
<i>p</i> -Chloroaniline	10,19	65
<i>p</i> -Bromoaniline	10,09	81
<i>p</i> -Anisidine	8,71 <sup>1</sup>	1950
<i>p</i> -Phenetidine	8,75 <sup>1</sup>	1780

The figures unlabelled are due to different authors, values are cited by McDaniel and H. C. Brown.: J. Amer. Chem. Soc., 77, 3756 (1955).

<sup>1</sup> Hall N. F., M. S. Sprinkle: J. Amer. Chem. Soc., 54, 3469 (1932).

Thus, according to the data of Table 1, the *ortho*-effect — as the outcome of proton activity and solvent effect — causes the basic strength to fall gradually with the increased number of *o*-methyl groups in methyl substituted derivatives, though the inductive effect of the methyl group should increase

basicity. Since no steric effect seems to be operative, the basic strengths of *p*-toluidine increase with the inductive effect, when compared to that of aniline. Whereas the dissociation constant of *ortho*-substituted compounds — independently of the inductive effect of various *ortho* substituents — show a decrease on basic strength — the values *K* for *para*-substituted derivatives are governed by inductive effects. This shows unequivocally that the correlation of the *ortho*-effect with dissociation constants is very largely responsible for the above mentioned findings.

*Solvent effect.* Solvent effects regarding steric compression in primary steric effects are of considerable interest. The size of solvation shell varies according to the solvation abilities of different solvents. The size of the solvation molecule together with the dielectric moment constitute the major factor of this effect, in the case of a given ion. Dissociation constants, depending upon dielectric moments and steric features represent different values. Solvent effect, in *ortho*-substituted compounds arises from two factors: 1.) General solvent-effect, depending conclusively on the specific nature of solvent, 2.) Specific solvent-effect, being in connection with the electronic and steric nature of the substituent. A numerical expression for the correlation of the dielectric constant with ionotropy was given by BORN [12]. In the case of two differently polar solvents having various molecular bulks, — the larger solvation shell bound by the same energy will be found in the most polar solvent — provided that the molecular volume of the solvent does not exert conclusive effects on polarity differences.

If the increase of size arising from the molecular bulk of the less polar solvent, exceeds the decrease of solvation shell, which may be regarded as the consequence of lower polarity, then the bulk of the solvation shell will be approximately in proportion to molecular dimensions. Obviously, in the case of a sterically hindered solvation ion, the larger solvation shell enhances steric restrictions. This, in turn, increases the compression energy, which leads to the decreasing of solvation shell belonging to the sterically hindered ion. As the result of this interaction an equilibrium between solvation and compression energy takes place. Since compression energy is, in general, of a lower

Table 2  
 $K_D \cdot 10^{12}$  data of aniline and its substituted derivatives by variation of the percentage of aqueous ethanol

Compound	30 % aqueous EtOH	50 % aqueous EtOH
Aniline	126 <sup>1</sup>	175 <sup>2</sup>
<i>o</i> -Fluoroaniline	2,95 <sup>1</sup>	—
<i>o</i> -Chloroaniline	1,35 <sup>1</sup>	—
<i>o</i> -Bromoaniline	1,00 <sup>1</sup>	—
<i>o</i> -Toluidine	—	96,5 <sup>2</sup>
<i>m</i> -Chloroaniline	8,51 <sup>1</sup>	—
<i>p</i> -Chloroaniline	28,8 <sup>1</sup>	—

<sup>1</sup> Benneth, G. M., G. L. Brooks, S. Glastone: *J. Chem. Soc.*, 1821 (1935).

<sup>2</sup> Thomson G.: *J. Chem. Soc.*, 1113 (1946).



value than that of solvation, the bulk of solvation shell — of a given ion, will be by no means, equivalent, according to the different solvents applied, but exhibits some sort of solvent effect. Data of dissociation constants, measured in aqueous alcohol are compiled in Table 2.

The data of Table 2 show that, for example, in water and water-alcohol relations, the solvation shell of aqueous alcohol raises steric compressions stronger than pure water, thus the increased quantity of alcohol results in a larger ammonium solvation shell, which, in turn, strengthens steric compression. The rise of steric compression relating to aniline-anilinium equilibrium dominates in those cases, where ortho-situated groups are of larger size. Consequently, the dissociation constants of aniline and *o*-substituted aniline derivatives are showing smaller differences in pure water, than in aqueous alcohol, in which solvent the solvation shell induces more powerful compression energies.

Table 3 shows how  $K_{\text{aniline}} / K_{\text{substituted aniline}}$  values, evaluated from Tables 1 and 2, vary in pure water and water-ethanol, resp.

Table 3

The values and the corresponding quotients of  $K_{\text{aniline}} / K_{\text{substituted aniline}}$  evaluated from Tables 1 and 2

$K_{\text{substituted aniline}}$	H <sub>2</sub> O (A)	Aqueous ethanol (B)	B/A
<i>o</i> -Toluidine	1,59	1,81	1,14
<i>o</i> -Fluoroaniline	41,7	42,7	1,02
<i>o</i> -Chloroaniline	91,4	93,3	1,02
<i>o</i> -Bromoaniline	95,5	126,0	1,33
<i>m</i> -Chloroaniline	18,1	14,8	0,82
<i>p</i> -Chloroaniline	5,9	4,37	0,74

The quotients clearly demonstrate that in the field of *o*-methyl and *o*-bromo anilines, the steric effects caused by solvation are more powerful in water-alcohol medium.  $K_{\text{aniline}} / K_{\text{subst. aniline}}$  values for *o*-fluoro- and *o*-chloro derivatives, measured in water and in aqueous alcohol, resp. are rather close to each other. The deviation exhibited, however, is due to hydrogen bonds and will be discussed more extensively later on. Quotients of *m*-chloro and *p*-chloro aniline show reverse variations, which arise largely from differently polar solvents in the absence of steric effect. This points also to the conclusion that in *o*-substituted derivatives the specific solvent effect is due to steric hindrances. The method discussed may be applied at least qualitatively to detection of the mentioned steric effect, mainly in the field of *-I* groups, where basic strength is weakened by polar and steric effects as well.

#### Other factors affecting dissociation constants

The basicity of *o*-substituted amino-derivatives was explained so far in terms of primary steric effect. It was mentioned, however, already in the introduction that apart from the latter also other effects, that is: a secondary steric effect and a specific chemical one exist.

In the field of *o*-fluoro and *o*-chloro aniline also hydrogenbonding exerts influence on dissociation constants that is, increases basicity [8]. Since the formation of an intramolecular hydrogen bridge is less probable in a less polar solvent, i. e. in water, an intramolecular hydrogen bridge increases stronger basic strengths in water-alcohol solvent. Furthermore as the probability of the formation of a hydrogen bridge is greater in a »solvation shell forming« solvent, consequently  $K_{\text{aniline}} / K_{\text{substituted aniline}}$  values measured in water and water-alcohol approximate each other, because of the contrasting influences. Attempts to distinguish the chloro- and fluoro-compounds by considering the probability of a hydrogen bridge formation failed due to the limited exactness of experimental data. The method of measuring dissociation constants in different solvents offers some informations apart from the primary steric effect on hydrogen bridge.

Considering the above examples, the existence of a secondary steric effect may be presumed in the case of *o*-*t*-butyl-aniline to certain extent. The secondary steric effect operating in the field of *N*-dimethyl-aniline derivatives is, however, of major significance.

## II. The basic strengths of $\beta$ -substituted acridine derivatives

$\beta$ -substituents decrease the basic strength also in compounds containing hetero nitrogen atoms. The discussion of steric effects is simpler since in these cases secondary steric effects may be disregarded and further because the formation of a hydrogen bridge is probable only in the field of  $\beta$ -hydroxyl compounds. The effect of  $\beta$ -substituents on carbazol derivatives has been scarcely studied. CRAIG [13], on dealing with the problem of the proton uptake of 1,9 diamino-acridine and 1-amino-9-methyl-acridine, confirmed that the ionization of ring nitrogen decreased stronger by comparison with that of acridine. This is due to overlapping effect of the ring-nitrogen on 1- and 9-groups, as illustrated below.

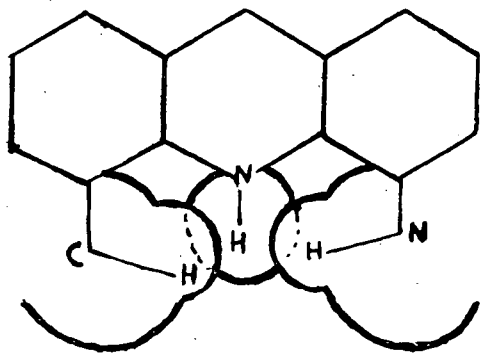


Fig. 1.

## III. Basic strengths of saturated bases

The correlation of basicity with the order of different alkylamines has been studied extensively. It was confirmed that when an alkyl substituent is introduced into ammonia, the basicity increases according to the sequence of primary, secondary amines, whereas it decreases in tertiary amines [14]. This may be explained in terms of steric effect dominating over inductive effect. If the steric effect is of such a great importance even in the substitution of amino group, as it has been revealed in the case of tertiary amines, then it may be expected, that  $\alpha$ - or  $\beta$ -situated groups

increase steric effects more effectively on account of decreasing inductive effect.

As can be seen in Table 4 the conformations of the methylamine derivatives referred are of no determinative importance. The basic strength of tertiary butylamines weakens when compared to that of propylamines, indicating clearly the effect of steric hindrances exerted by  $\alpha$ -situated alkyl substituents. This is in contrast to earlier conclusions of VEXLEARSCHI [15] according to which the steric effects of  $\beta$ -substituents may be neglected. In the field of  $\beta$ -substituted amines, steric interaction becomes more evident, because of the decreasing inductive effect.

Table 4

$10^5 K_B$  values of methylamine derivatives, substituted at  $\alpha$ -C atom at 25°C in water

Compound	$10^5 K_B$
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	43,7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	46,8
$\text{CH}_3\text{-CH-NH}_2$	42,7
 CH <sub>3</sub>	
 CH <sub>3</sub>	
 CH <sub>3</sub> -C-NH <sub>2</sub>	28,2
 CH <sub>3</sub>	

Table 5

$10^5 K_B$  values of  $\beta$ -substituted alkylamines in water at 25°C

Compound	$10^5 K_B$
$\text{CH}_3\text{H}_2\text{CNH}_2$	46,8 <sup>1</sup>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	38,1 <sup>1</sup>
$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	26,4 <sup>1</sup>
 CH <sub>3</sub>	
 CH <sub>3</sub>	
 CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	24,0 <sup>2</sup>
 CH <sub>3</sub>	

<sup>1</sup> Hall, N. F., M. R. Sprinkle: J. Amer. Chem. Soc., 54, 3469 (1932).

<sup>2</sup> Vexlearschi, G.: Compt. rend., 233, 1630 (1951).

The configuration and constellation of the amino group and the  $\beta$ -substituent, respectively, proved to determine steric hindrance and hereby the basic strength of the molecule as well. The stronger effect of this type is exhibited by the  $\beta$ -alkyl substituted derivatives of amino-*c*-pentane, but experimental data are not yet available.

The correlation of the steric hindrance of  $\beta$ -substituents with basic strength makes possible, in the knowledge of basicity, a certain distinction of the various steric positions. This is in connection with conformational analysis quite important, since the ground state of molecule is not influenced energetically by the method discussed. For example, on the ground of basicity, the conformation of *i*-butylamine may be determined, as follows. The rotational isomers of neopentylamine are identical with themselves, thus only one conformation may be ascribed to the molecule.

In the field of *i*-butylamines two steric structures may be considered. In one of the cases the (b) configuration of both methyl and amino groups are identical with that of neopentylamine. As to the other »c« conformation, only

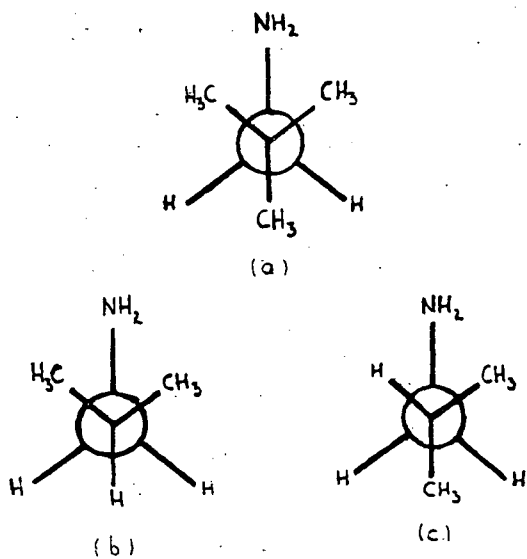


Fig. 2

one methyl is situated in the vicinity of amino group. The decrease of this type of steric hindrance must result in an enhanced basicity. On comparing the dissociation constant of neopentylamine with that of *i*-butylamine, the »c« conformation of the latter seems to be supported. Conclusions regarding the conformation of propylamine, may be drawn from that of *i*-butylamine. Of the two possible configurations that may dominate in a solution in which the terminal methyl and amino groups form a  $180^\circ$  angle, i. e. in this case steric hindrance exerted by the only methyl group, becomes irrelevant. Consequently the basic strength has been found to increase.

Whereas the falling basicity of propylamine in comparison to that of ethylamine is attributed largely to steric effects — an increase of size in methyl, ethyl sequence as »basicity weakening factor« may be explained only by the presence of an »a« configuration to a considerable degree. The determination of the numerical proportions of various conformations requires exact measurements of dissociation constants at different temperatures. Activation energies of the transition state may be calculated from the latter as well.

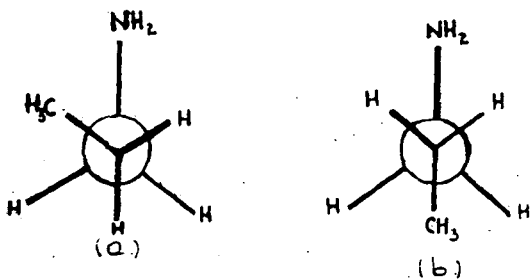


Fig. 3.

Dissociation constants of 2-amino-cyclohexanol are:

$$K_{\text{cis}} = 9,6, K_{\text{trans}} = 9,5 [16].$$

Conformational alternatives of this compound will be seen from the following figure.

*K* values — as it has been shown above — lie rather close to each other, consequently amino and hydroxy groups are equatorial in the *trans* compound, which is in full agreement with the experimental data. In the equilibrium of *cis* compounds, the conformation will dominate in which an equatorial amino group is preferred. Namely, in the case of an axial amino group basicity should decrease, owing

to steric hindrance. In the case of an equatorial amino group basicity should increase, owing to the absence of steric hindrance.

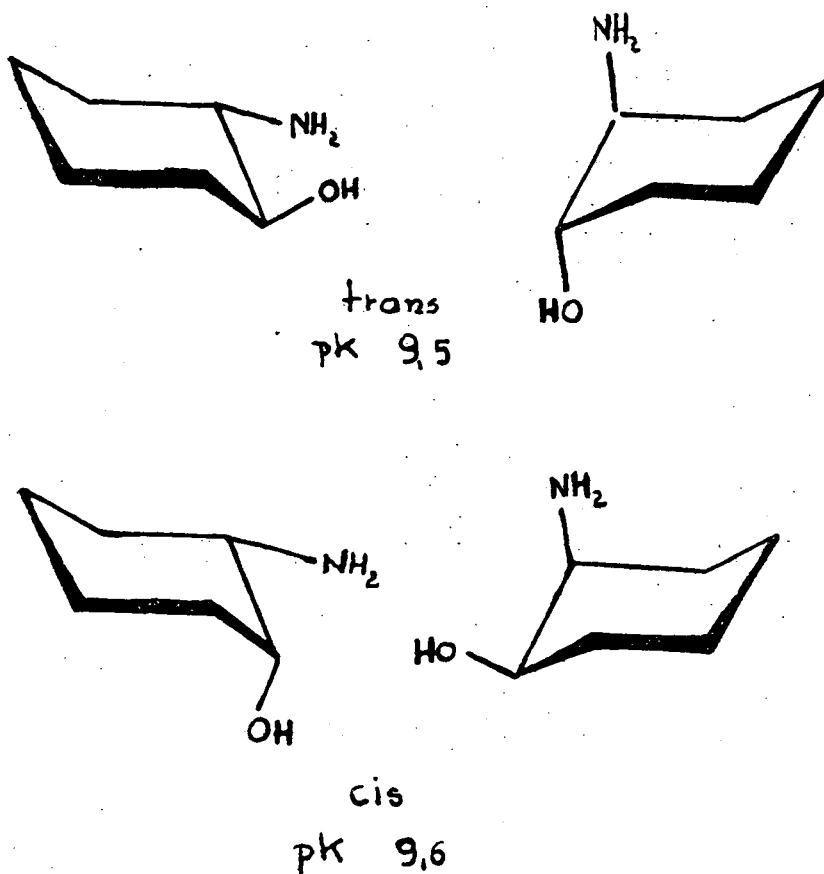


Fig. 4

to the operative steric hindrance between the amino and the two adjacent methylen groups. The effect of the steric hindrance of axially placed methylen groups may be seen below:

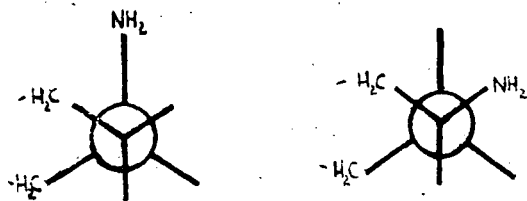


Fig. 5

## References

- [1a] Lucas, H. J., T. P. Simpson, J. M. Carter: *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1462 (1925).
- [1b] Lucas, H. J.: *ibid.*, **48**, 1827 (1926).
- [2] Flürscheim, B.: *J. Chem. Soc.*, **95**, 718 (1909).
- [3] Thomson, G.: *J. Chem. Soc.*, 1113 (1946).
- [4] Dippy, J. F. J.: *Chem. Rev.*, **25**, 151 (1939).
- [5] Jenkins, H. O., J. F. J. Dippy: *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 384 (1940).
- [6] Dippy, J. F. J., S. R. C. Hughes, J. W. Laxton: *J. Chem. Soc.*, 1470 (1954).
- [7] Brown, H. C., A. Chan: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2939 (1950).
- [8] McDaniel, D. H., H. C. Brown: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3756 (1955).
- [9] Ingold, C. K.: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, G. Bell and Sons Ltd., London, 1953, p. 743.
- [10] Ingold, C. K.: *ibid.*, p. 745.
- [11] Biegleb, G.: *Z. Naturforsch.*, **4a**, 171 (1949); *C. A.*, **44**, 4313/i (1950).
- [12] Born, M.: *Z. Phys.* **1**, 45 (1920).
- [13] Craig, D. P.: *J. Chem. Soc.*, 534 (1946).
- [14] Hall, N. F., M. R. Sprinkle: *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 3469 (1932).
- [15] Vexlearschi, G.: *Compt. rend.* **228**, 1655 (1949).
- [16] McCasland, G. E.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2295 (1951).

## CONTRIBUTION TO THE CORRELATION OF STERIC STRUCTURE WITH DISSOCIATION CONSTANTS IN ORGANIC COMPOUNDS. II. CARBOXYLIC ACIDS

By F. SIROKMÁN and L. ÖTVÖS

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

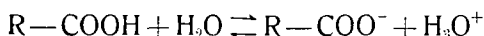
(Received April 12, 1956)

The correlation of dissociation constants of carboxylic acids with steric structure has been studied and the sign of operative primary steric effect in some compounds determined. Primary steric effect has been found to cause a fall in acid strength, when non-aqueous solvents are used. On the basis of the latter, conformational analyses of a few compounds were carried out. It has been stated that certain anomalies, recorded in literature, exist only in an aqueous solution due to specific effects unknown so far. For the detection of hydrogen bonds formation in carboxylic acids a new method was suggested.

In part I, the correlation of steric effect with basicity has been studied in the field of  $\beta$ -substituted aliphatic amines and ortho-aromatic amines [1].

Although the correlation of dissociation constants with steric structure has been more intensively investigated in the field of carboxylic acids than in the case of amines, some of the problems remained unsolved.

The quotient of the first and second dissociation constants of dicarboxylic acids has been applied lately to stereochemical considerations [3], [4], [5], [6] according to the well-known BJERRUM formula [2]. After laying down the ruling principles in the case of monocarboxylic acids, the application of the corresponding dissociation constants was greatly extended in order to determine the steric relation of carboxyl to the adjacent group [7], [8], [9], [10]. This could be carried out easiest in the field of unsaturated carboxylic acids [11], [12], [13], [14] since the *cis*-modification had been found to have higher dissociation constants than the corresponding *trans* stereoisomer. Thus, on the basis of dissociation constants, one can distinguish *cis* and *trans* modifications. Data of saturated carboxylic acids, however, does not allow a similarly unequivocal deduction. The question is: which of the two stabilities may be supported to a greater extent by steric effects acting in an aqueous solution; in the equilibrium of



the stability of the undissociated carboxylic acid or rather that of the carboxylate anion will be more promoted. In other words, what will be the pro-

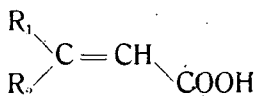
portion between proton cleavage and reassociation. Consequently, two inconsistent views dealing with the problem have been simultaneously developed in the chemical literature, according to which steric hindrance may increase or decrease, respectively, the dissociation constant of saturated carboxylic acids.

Obviously, the solvent effect has to be taken into account; this problem, however, will be discussed in detail later on.

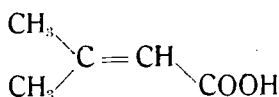
*Dissociation constants of geometrically isomeric carboxylic acid*

1. *Olefinic-carboxylic acids.* The effect of double bond on dissociation constants has been the subject of many interesting investigations [12], [13], [16]. In the course of the present experiments olefinic bond has been found to give rise to increased acidity, owing to its electron-attractive nature. This effect, however, is weaker in the field of  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated acids, than in the  $\gamma$  compounds, which may be explained in terms of mesomeric effects. Similarly extensive investigations on the correlation of steric structure with dissociation constants in the field of stereoisomeric carboxylic acids made it clear that dissociation constants of  $\beta$ -alkyl substituted geometric isomers decrease as compared to those of acrylic acid. INGOLD [14] explained this type of variation of the dissociation constants in terms of secondary steric effects. Accordingly, steric pressure would twist carboxyl group out of the olefinic plane in *cis* compounds. This effect, by weakening the mesomeric effect leads to the increase in strength of acidity, compared to that of the *trans* compound. Obviously, dissociation constants depend partly on primary steric effects and electronic effects as well, though generally no such effects are taken into account in this respect. The reason of this is that the proportion of primary and secondary effects can be analysed only with difficulty. This problem, however, is quite important, since in the knowledge of the primary steric effect of a given group the principal problem, mentioned in the introductory part, may be solved.

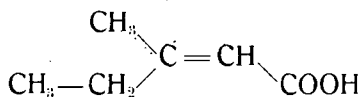
Since no more data were available, analysis could be carried out only in one case.



The increase of the bulk of  $R_2$  group in a given system owing merely to secondary steric effect ought to increase the dissociation constant, since the mesomeric effect decreases. Similar results were anticipated as to the outcome of inductive and hyperconjugative effects in  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  order. In contrary to expectation, the dissociation constants of  $\beta$ -*cis* methyl and  $\beta$ -*cis* ethyl crotonic acids were as follows [15].



$$K = 0,76 \cdot 10^{-5}$$



$$K = 0,71 \cdot 10^{-5}$$

These data indicate that methyl groups, when displacing ethyl groups, cause a decrease in acid strength — instead of strengthening it — which makes



clear that primary steric effects as a dissociation hindering factor are of considerable importance.

2. *Cyclo-pentane carboxylic acid*. In the field of saturated compounds — when an alkyl group is fixed by a ring system in a *cis* position to carboxyl group — acidity exhibits a falling tendency. This may be seen from the following example.

The dissociation constant of *meso-cis*-2,5-dimethyl *cyclopentane* carboxylic acid containing two *cis* positioned methyl groups is smaller, than that of *dl*-2,5-dimethyl-*cyclo*-pentane, in which compound only one *cis* placed methyl group can be found. The *K* value for *meso-trans*-2,5-dimethyl-*cyclo*-pentane carboxylic acid — having no methyl group in a *cis* position with respect to carboxyl — is greater [17]. The dissociation constant of *meso-cis*-dimethyl compound is even lower, than that of *c*-pentane-carboxylic acid. Data are compiled in Fig. 1.

The dissociation constant of *meso-trans*-dimethyl *c*-pentane carboxylic acid in water is higher than that of *c*-pentane carboxylic acid, which is analogous to the examples, discussed in the field of dialkyl acetic acid.

H. C. LOCHTE and P. BROWN used in their experiments  $\alpha$ -substituted *c*-pentane carboxylic acids measuring the dissociation constants in aqueous dioxane [18]. Though the application of these two factors simplifies the question, the steric effect arising under such condition may be seen quite clearly from the data cited by the authors.

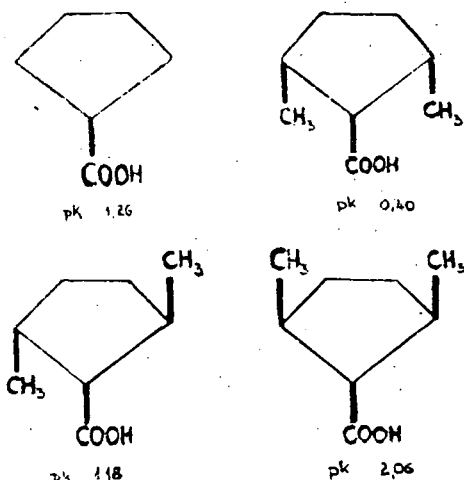


Fig. 1.

Table 1

Dissociation constants of some *c*-pentane-carboxylic acid in 25% aqueous dioxane at 25° C

Compound	$10^5 K$
<i>c</i> -Pentane carboxylic acid	0,126
1, 2, 2-Trimethyl <i>c</i> -pentane carboxylic acid	0,0348
1, 2, 2, 3-Tetramethyl <i>c</i> -pentane carboxylic acid	0,0353

#### Saturated aliphatic carboxylic acids

The correlation of steric structure with dissociation constants in the field of saturated carboxylic acids has been less studied. DIPPY compared butyric acid to *cis* and *trans* crotonic acids in order to gain some explanation of the so

called »anomal« dissociation constant of the former and drew the conclusion that the constellations of carboxyl and methyl groups are similar to that of *cis*-crotonic acid, which strengthens acidity compared to propionic acid. Obviously, the increase in acid strength in this case may be attributed either to the primary steric effect or to the existence of hydrogen bridge between the carboxyl and methyl groups. Since the latter could not be proved and olefinic carboxylic acids have been found to decrease acidity — instead of increasing it — propionic acid — and not butyric acid — has to be considered as anomalous. This can be interpreted neither in terms of polar nor of steric effects. The improbability of the existence of a hydrogen bridge is strongly supported by the fact that the above mentioned anomaly exists only in an aqueous solution. In alcohol and also in aqueous alcohol of a certain concentration, acidity varies according to the inductive effect. The existence of an intramolecular H-bridge in pure water is less probable than that of an intermolecular H-bridge by comparison with aqueous ethanol. Changes of the dissociation constant, however, show reverse effects.

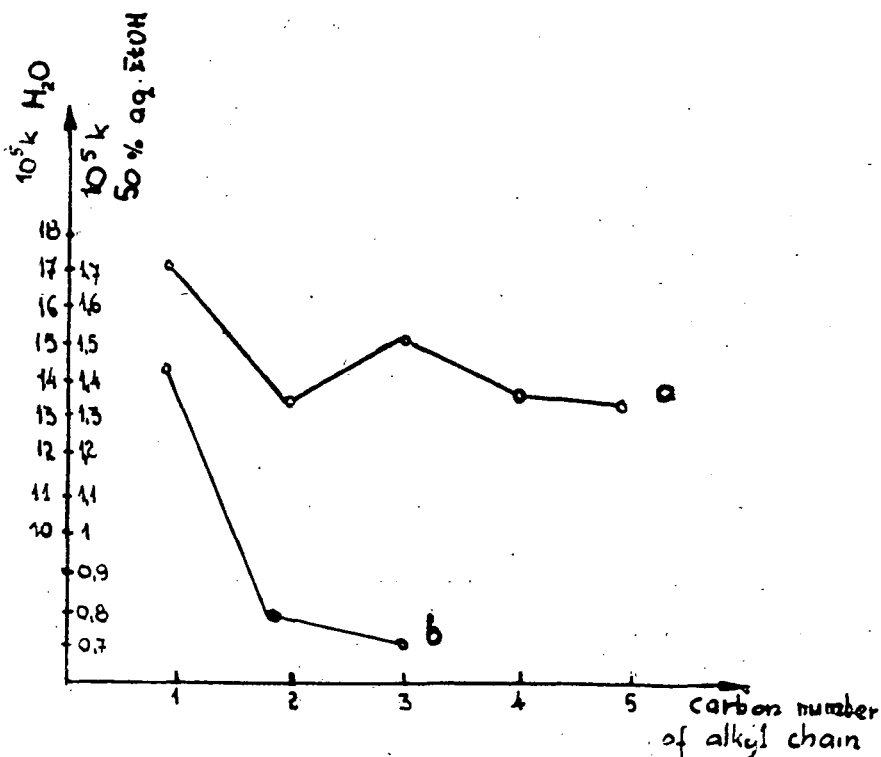


Fig. 2. Correlation of dissociation constants of saturated aliphatic carboxylic acids with the number of carbon atoms in water (a) and in aqueous alcohol (b)

The formation of a hydrogen-bridge is less probable in water, than in aqueous alcohol, which holds even for hydrogen bonds arising from a phenolic hydroxyl group.

Table 2

Dissociation constants of benzoic and *o*-hydroxybenzoic acids

Compound	Water	25 % Aqueous EtOH
Benzoic acid	$10^5 K = 6,27$	$10^5 K = 2,29$
<i>o</i> -Hydroxybenzoic acid	$10^5 K = 105$	$10^5 K = 63,8$
<i>o</i> -Hydroxybenzoic acid/benzoic acid	16,8	27,9

Above data indicate that the dissociation constants of *o*-hydroxy-benzoic acid in aqueous alcohol increase a greater extent, than those of benzoic acid. Thus, on the basis of dissociation constants measured in water and in aqueous alcohol of different concentration, the formation of a H-bond may be traced.

Recently HAMMONT<sup>H</sup> studied [19] the correlation of dissociation constants with steric effect in saturated aliphatic carboxylic acids. He found that the increase of the bulk of substituents causes *K* to fall gradually. Thus the strength of methyl *i*-butyl neopentyl acetic acid is by 26 times smaller, than that of acetic acid, and also essential weaker than trimethyl acetic acid. Though this statement is in agreement with that already discussed in the field of geometrically isomeric carboxylic acids according to which primary steric effect decreases acidity, we wish to add some more remarks to this problem. Data reported by HAMMONT<sup>H</sup> refer to water-ethanol systems, in which solvent anomalies, being traceable in pure water, can not be revealed. Primary steric effects have been found to appear only in the field of trialkyl acetic acids in pure water. In the system of  $R_1-R_2-R_3-COOH$ , by increasing the bulk of any substituent, a permanent diminution of the dissociation constant could be observed.

When the bulks of substituents are increased in the order



the inductive effect becomes simultaneously enhanced, which similarly brings about a fall in *K*. This, however, makes somewhat questionable the role of steric effect in establishing the permanent diminution in dissociation constants. The existence of steric effect is strongly supported by the following fact. The introduction of a third methyl group into dimethyl acetic acid should reduce the value of *K* to an extent, which corresponds to the inductive effect of a methyl group. Consequently — taking into consideration only the inductive effect alone — the difference of the values *K* of dimethyl- and trimethyl-acetic acids should be equal or rather higher — because of the different inductive effects of methyl and ethyl groups — than in the field of methyl-ethyl- and dimethyl-ethyl-acetic acids, resp. Inspection of data reveals, however, that in the latter case the introduction of methyl group causes greater alterations.

Table 3

 $10^5 K$  values of a few substituted acetic acid in water at 25° C

Compound	$10^5 K$	Quotient
Dimethyl acetic acid	1,38	1,55
Trimethyl acetic acid	0,891	
Ethyl, methyl acetic acid	1,67	1,75
Dimethyl, ethyl acetic acid	0,957	

*J. F. J. Dippy: Chem. Rev., 25, 151 (1939)*

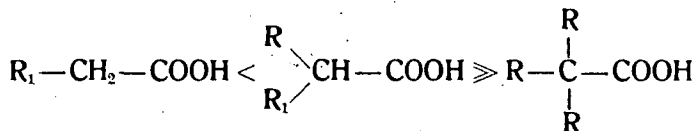
Hitherto only steric effects, giving rise to diminution in dissociation constants of various  $\alpha$ -trialkyl substituted carboxylic acids, have been discussed. These findings, however, do not hold for derivatives of dialkyl substituted acetic acid. The fall of the acid strength with increasing R-bulks in a smaller degree was expected, but the reverse is actually the case. The dissociation constants show an increase instead of decrease in acid strength, by enhancing the bulks of the alkyl groups.

Table 4

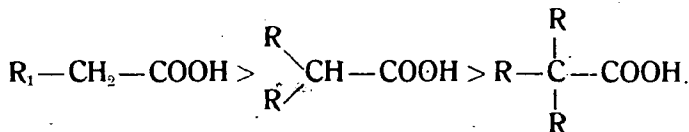
Dissociation constants of substituted acetic acid derivatives in water at 25° C

Compound	$10^5 K$
Propionic acid	1,33
Dimethyl acetic acid	1,38
i-Valeric acid	1,67
Diethyl acetic acid	1,77
di-n-Propyl acetic acid	2,85

The above data are in contrast to the effect as well as to the inductive effect. Thus, the generally accepted order of falling strength

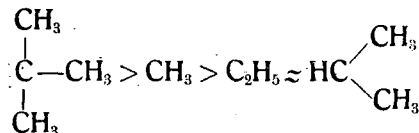


is no more valid. Moreover in the knowledge of all the examples on this subject the following sequence of strength, measured in pure water, has to be considered:

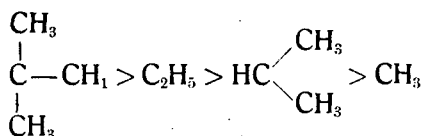


An explanation for this was given by DIPPY in the case of the sequence of propionic, isobutyric and trimethylacetic acids, according to which, the al-

terations of dissociation constants are similar to those of the corresponding para-substituted carboxylic acids. This is the necessary outcome of hyperconjugative and inductive effects. Thus, the substituents being attached directly to the carboxyl group, would represent the following order of falling strengths.



Apart from this sequence which proved to be correct for p-alkyl substituted benzoic acids, if acetic acid is taken into account as well, the following order is given regarding the diminution of  $K$  for formic acid



Even if the hyperconjugative effect would also be considered, the dissociation constant of diethyl acetic acid higher than that of dimethyl acetic acid could not be explained. Accordingly, diethyl acetic acid should have a dissociation constant approximately equal to that of *cyclo*-pentane-carboxylic acid. However, the  $p_K$  values are as follows:

<i>c</i> -pentane carboxylic acid	1,26
diethyl acetic acid	1,77.

These data show, that steric and polar effects, as discussed in the field of tertiary alkyl derivatives, do not give adequate explanations. Perhaps also the interaction of solvent effect with carboxylic acid should be considered, regarding the dissociation constant, which results in the stabilization of ionic form and is in connection with the polarity of solvent. Thus, for instance, the dissociation constant of butyric acid in water is of higher value, than that of *i*-valeric acid, whereas in water-alcohol solutions alterations are as seen below.

Table 5. [20]

$10^5K$ -Values of butyric and *i*-valeric acid in aqueous EtOH of different concentrations

Compound	EtOH %					
	0	20,3	35	50,1	65,1	79,9
Butyric acid	4,82	5,31	5,70	6,15	6,65	7,22
<i>i</i> -Valeric acid	4,78	5,29	5,75	6,22	6,76	7,35

Beyond a certain concentration of alcohol, the alteration of dissociation constants corresponds to that of the inductive effect — as in the field of propionic, butyric acids is already observed. On the basis of the above mentioned correlations of this type proved to exist more distinct in a water-alcohol solvent,

than in pure water. This may be explained by the different solvent effects exerted upon H-bonds (arising e. g. in associations of carboxylic acids). Since the proportion of associated molecules depends partly on the structure of carboxylic acid, this may be recognized as an other intervening factor in the determination of the dissociation constant.

Thus, the correlation of dissociation constants with configuration and conformation, resp., reveals a lot of problems, not yet solved, accordingly, they ought to be dealt with more criticism. In the field of  $\alpha$ -trisubstituted carboxylic acids the decrease in dissociation constant brought about by steric effects seems to be generally accepted. Thus, conclusions may be drawn from steric features.

For instance, the dissociation constant of tetramethyl succinic acid ( $K = 3,14 \cdot 10^{-4}$ ) is higher, than that of succinic acid ( $K = 6,6 \cdot 10^{-5}$ ). The explanation given is that the molecule reflects of the two possible conformations of tetramethyl succinic acid this one, in which carboxyl groups are close to each other and where the H-bridge formation enhances the dissociation constant. Similar conclusions were drawn by Mc DANIEL and BROWN [21] on comparing the first dissociation constant to the second one.

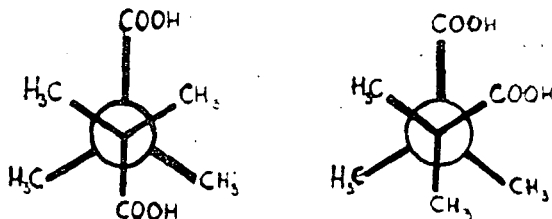


Fig. 3

In a solvent, which does not contain pure water, polar and steric effects cause smaller anomalies. The dissociation constants of *cis*- and *trans*-2,2,6-trimethyl *c*-hexane carboxylic acids, respectively, were measured by LOCHTE and BROWN [18]. The conformations of the compound are illustrated below.

In both energetically stable forms (a, c) the increase of hindering groups from three (being present in *trans* modification) to four in *cis* compounds brings about a significant diminution in the dissociation constant. It is worth to mention, that  $K$  for *c*-hexane-carboxylic acid ( $K = 0,174 \cdot 10^{-5}$ ) and for *trans* 2,6-trimethyl *c*-hexane carboxylic acid exhibits smaller decrease even in the case of increasing number of hindering groups from zero—to three than that of *cis* compound by comparison with the *trans* form when an increase of hindering groups from three to four takes place. These findings show unequivocally that final confirmations regarding the correlation of steric structure with dissociation constants and with solvent effects, respectively, require further extensive investigations.

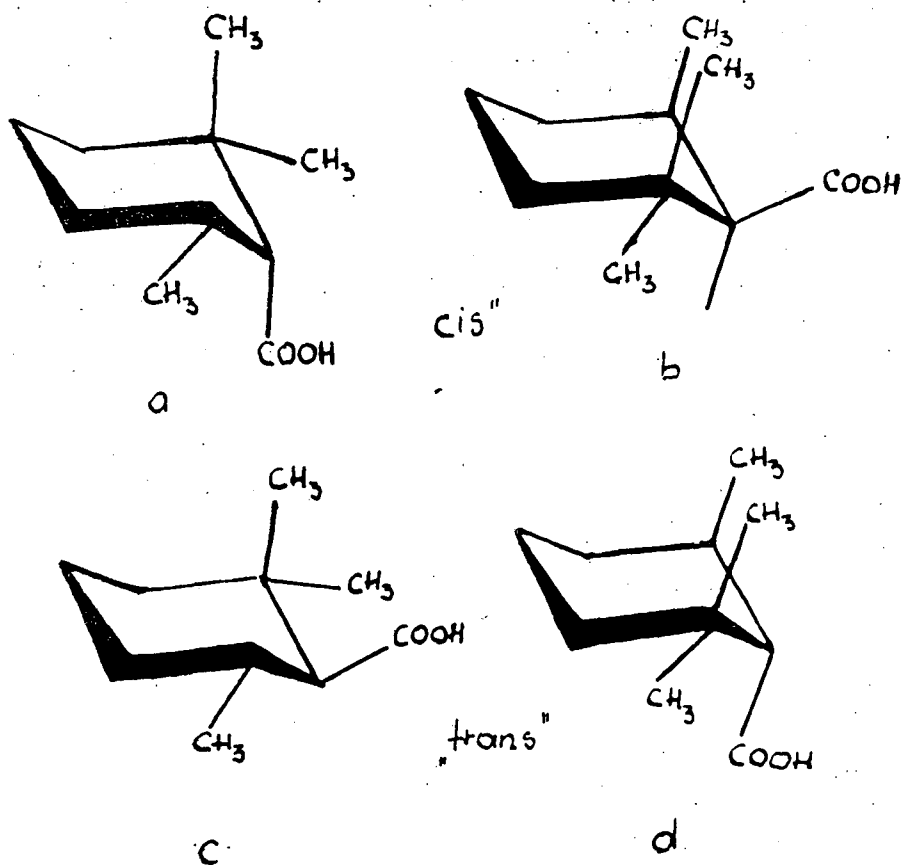


Fig. 4

## References

- [1] Ötvös, L., F. Sirokmán: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **2**, 118. (1956).
- [2] Bjerrum, N.: *Physik. Chem.*, **106**, 219 (1923).
- [3] Kuhn, R., A. Wassermann: *Helv. Chim. Acta*, **11**, 50 (1928).
- [4] Speakman, J. C.: *J. Chem. Soc.*, 490 (1941).
- [5] Gane, R., C. K. Ingold: *J. Chem. Soc.*, 2152 (1931).
- [6] Jones, I., F. G. Soper: *J. Chem. Soc.*, 133 (1936).
- [7] Jenkins, H. O., J. F. J. Dippy: *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 483 (1940).
- [8] Kilpatrick, M., J. G. Morse: *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1846 (1953).
- [9] Dippy, J. F. J., S. R. C. Hughes, J. W. Laxton: *J. Chem. Soc.*, 4102 (1954).
- [10] Siegel, S., J. G. Morse: *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3857 (1953).
- [11] Hey, D. H.: *J. Chem. Soc.*, 2321 (1928).
- [12] Dippy, J. F. J., R. H. Lewis: *J. Chem. Soc.*, 1008 (1937).
- [13] Dippy, J. F. J.: *Chem. Reviews*, **25**, 151 (1939).

- [14] *Ingold, C. K.*: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, G. Bell and Sons Ltd., London, 1953, p. 744.
- [15] *Ives, D. J. G., R. P. Linstead, H. L. Riley*: J. Chem. Soc., 561 (1933).
- [16] *Ingold, C. K.*: op. cit., p. 735.
- [17] *Jacobs, F. C., W. H. Florsheim*: J. Amer. Chem. Soc., **72**, 216 (1950).
- [18] *Lochte, H. C., P. Brown*: J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4287 (1950).
- [19] *Hammond, G. S., D. H. Hogle*: J. Amer. Chem. Soc., **77**, 338 (1955).
- [20] *Grunwald, E., B. J. Berkowitz*: J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4939 (1951).
- [21] *McDaniel, D. H., H. C. Brown*: Science, **118**, 370 (1953).



## PREPARATION OF 2-HYDROXY-4-NITRO-PROPIOPHENONE

By T. SZÉLL and A. BAJUSZ

Institute of Applied Chemistry, the University, Szeged

(Received August 3, 1956)

The FRIES rearrangement of 3-nitro-phenyl-propionate was carried out by the authors. The product of rearrangement proved to be 2-hydroxy-4-nitro-propiophenone, a compound not described so far. This ketone was characterised by its sodium salt and phenylhydrazone, respectively.

In the course of our work [1], [2] undertaken in connection with the investigation of the mechanism of the FRIES-reaction we succeeded in carrying out the rearrangement of 3-nitro-phenyl-propionate (I). The rearrangement was conducted both in a solvent and without it. The reaction afforded 2-hydroxy-4-nitro-propiophenone (II) in yields of 20,0% and 14,0%, respectively. Lower yields may be due to the effect of deactivation of the nitrogroup.

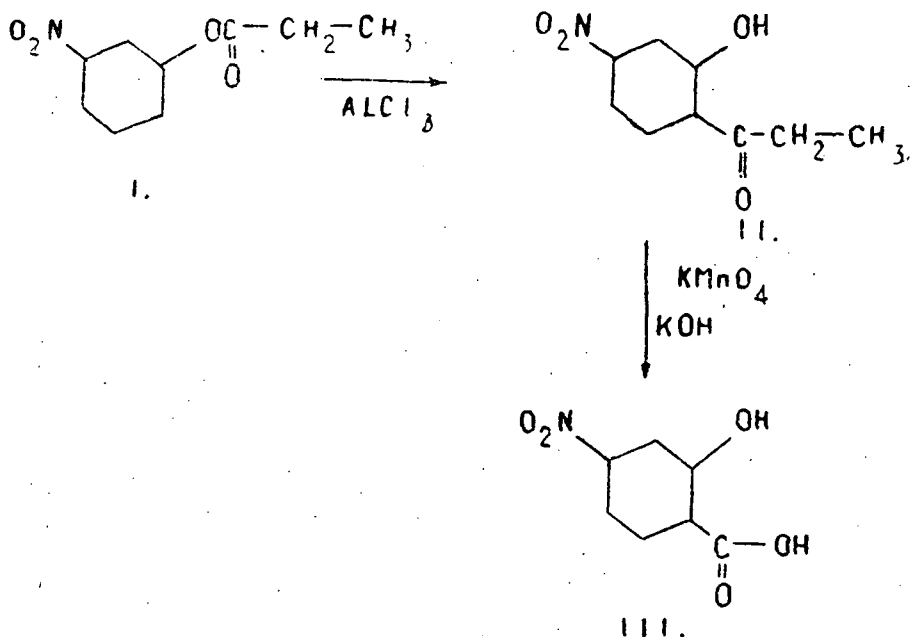


Fig. 1

The structure of 2-hydroxy-4-nitro-propiofenone (II) was proved by oxidation with potassium permanganate in alkaline medium leading to 2-hydroxy-4-nitro-benzoic acid (III). The *ortho*-positioned hydroxy-group of the ketone takes part presumably in a chelate structure, for its phenylhydrazone can only be acetylated under drastic conditions, and it hydrolyses at a far lower rate than the phenylhydrazones of the appropriate 4-hydroxy-ketones e. g. 3-nitro-4-hydroxy-acetophenone and propiofenone, respectively, in aqueous alcoholic hydrochloric acid.

We characterized 2-hydroxy-4-nitro-propiofenone, a compound not described so far by preparing its sodium salt and phenylhydrazone, respectively.

### Experimental<sup>1</sup>

A./ *3-nitro-phenyl-propionate* was obtained from 3-nitro-phenol (20 g) crystallized from toluol by acylation with propionic anhydride (40 ml) by heating on steam bath for an hour and a half. The propionate (16 g; 98% yield) was isolated by pouring the mixture in water (100 ml). After recrystallization from petrolether m. p.: 49°.

B./ *Preparation of 2-hydroxy-4-nitro-propiofenonephenylhydrazone; Fries reaction of 3-nitro-phenyl-propionate in nitrobenzene.* 10 g 3-nitro-phenyl-propionate and 7,3 g anhydrous aluminium chloride (freshly sublimed) were dissolved in 60 ml nitrobenzene (freshly distilled), the mixture was poured into a flask provided with a reflux condenser fitted with a tube filled with calcium-chloride, then heated in an oil bath at 125°—130° for 25 hours. The cooled solution was poured onto the mixture of 50 g of ice and 10 ml of concentrated hydrochloric acid, the nitrobenzene layer was washed until neutral to Congo, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), the solvent removed *in vacuo*. The residual oil was dissolved in 30 ml of methanol, then mixed with a calculated amount of phenylhydrazine and allowed to stand overnight in a refrigerator. The separated brick-red needles (2,91 g; 20% yield) melted at 192°—194°. After recrystallization from butanol the phenylhydrazone of 2-hydroxy-4-nitro-propiofenone was obtained. Long carmine coloured needles, m. p.: 195°—196°. (Found: N 14,44 C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> = 285,3 requires: N 14,73%)

C./ *Preparation of 2-hydroxy-4-nitro-propiofenone by Fries reaction without solvent*

10 g 3-nitro-phenyl-propionate and 7,3 g anhydrous aluminium chloride (freshly sublimed) were mixed. The mixture was allowed to stand for 20 hours at 125° in a thermostat in a flask provided with a calcium chloride tube. Hydrogen chloride evolved vigorously at the beginning of the reaction. When the material was cooled, 40 g of ice and 10 ml of concentrated hydrochloric acid was added to the solidified mixture. The oily-aqueous mixture of deep brown colour was extracted, in turn, by 4 × 20 ml of CCl<sub>4</sub>, dried and the solvent removed. The oily residue containing 3-nitro-phenol and the hydroxy-ketone was completed with methanol to 20 ml, and 15 ml of sodium-ethylate (0,75 g sodium-metal was dissolved in 15 ml of 99% ethanol) added, then allowed to stand

<sup>1</sup> Melting points are not corrected.

overnight in a refrigerator. The sodium salt of 3-nitro-phenol remained dissolved while the red-coloured sodium salt of 2-hydroxy-4-nitro-propiofenone separated. After filtration it was liberated into the hydroxy-compound by treating with 15 ml of N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on a steam bath, allowed to stand overnight in a refrigerator. The solidified material was recrystallized from ethanol. Yellowish-brown needle crystals were obtained (1,4 g; 14% yield). After several recrystallizations from 96% ethanol m. p.: 68°—69°. (Found C 55,03; H 4,74; N 7,09, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N = 195,17 requires: C 55,38; H 4,65; N 7,18%)

D./ Oxidation of 2-hydroxy-4-nitro-propiofenone into 2-hydroxy-4-nitro-benzoic acid

0,3 g of 2-hydroxy-4-nitro-propiofenone was dissolved in 1,3 ml of equimolecular (10%) potassium hydroxide, then 22,2 ml of a 5% solution of potassium permanganate (25% excess) was dropped at the temperature of the water bath, the mixture allowed to stand on the water bath for an hour and a half. Then the unchanged potassium permanganate was decomposed by NaHSO<sub>3</sub>, the mixture filtered through cotton, washed with 3 × 10 ml of water and the filtrate acidified with 1,5 ml of concentrated hydrochloric acid. The rose-red filtrate was extracted with 3 × 10 ml of chloroform, then the combined chloroformic solutions dried and distilled *in vacuo*.

The residue was recrystallized from 5 ml of water furnishing 2-hydroxy-4-nitro-benzoic acid (0,18 g). M. p.: 224°—225°. (Found: C 45,94; H 2,81; N 7,89, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N = 183,12 requires: C 45,90; H 2,73; N 7,65%)

\* \* \*

The authors wish to express their gratitude to Professor Á. GERECs for his valuable advices, to the Hungarian Academy of Sciences for a grant and to Mr. EUGENE KISZELY for his technical assistance. Thanks are due to Mrs. ÉVA FODOR-VARGA, to miss CORNELIA LÁNG and to miss ROSE MINÁROVICS (Institute of Organic Chemistry of the University of Szeged) for the microanalyses.

#### References

- [1] Gerecs, Á., T. Széll, M. Windholz: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 3, 459 (1953).
- [2] Széll, T., Gy. Sipos, P. Szentgáli: Magyar Kémiai Folyóirat, 59, 148 (1953).

# THE LIGHT ABSORPTION OF SOME CYANINE DYES ADSORBED ON CELLOPHANE

By G. L. SZEPESY

Institute of General and Physical Chemistry, the University, Szeged

(Received June 5, 1956)

On the basis of experimental data the shifts of the bands toward the longer wave lengths caused by the adsorption could be stated. It means the diminution of excitation energy in consequence of adsorption. The energy values of the shifts as compared with each other prove that the shift is caused not only by processes like polymerizations, but also by the release of the energy of adsorption.

It was stated, especially in the case of V compounds, that polymerization may occur in solution. So the longer wave length side band appears even in solution.

In this laboratory a series of investigations has been started aiming to establish the relation between the adsorption and light absorption mechanism of dyes. The present paper contains the first part of these examinations. These investigations involved some cyanine dyes adsorbed on cellophane. For these studies: 1./ the absorption spectra of dyes were determined in alcoholic solution 2./ one or more cellophane lamellae adsorbed were set between two quartz plates depending on the measure of the adsorption and the spectra were determined again as compared to the same number of cellophane lamellae unadsorbed.

## 1. Experimental results

The absorption spectra of cyanine dyes of different type are shown in the figures to compare the spectra of the solutions with those of adsorbed dyes. The investigations were made with the following dyes: 4-(2-ethyl-1-benzoxazylidene-ethylidene)-3-methyl-rhodanine (I), 3-methyl-5-(2-ethyl-1-benzoxazylidene-ethylidene)-2-thio-2,4(3,5)-oxazoldione (II), 1,1'-ethyl- $\beta$ -naphthoxazolo-carbocyanine Iodide (III), 1,2-diethyl-benzoxo-carbocianine Iodide (IV), 4-(2-ethyl-1-benzthiazolidene-ethylidene)-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone (V), 3-methyl-(2-ethyl-1-benzthiazolidene-ethylidene)-2-thio-2,4(3,5)-oxazol-dione (VI.)

A band of high intensity was found in the spectra of the solutions in the visible range, while bands of strikingly lower intensity in the u. v. range. The cyanine dyes themselves are flat molecules containing two heterocyclic nuclei which are bound with polymethyne chain in coplanar arrangement [1]. The shifting of the bands toward the longer wave lengths and the increase of extinction were stated by HAUSSER et al. [2] with the enhancement of poly-

methyne chain. If chromophores are on the end of the chain, the bands of double bonds are superposed on those of chromophores. In addition the band arisen in the visible range, the appearance of a weaker band was demonstrated by BLOUT and FIELDS [3] at the shorter wave lengths. In SCHEIBE's opinion [4] the cause both of the colour of the dye and of the appearance of the first band is the excitation of the electrons of the chromophores conjugated

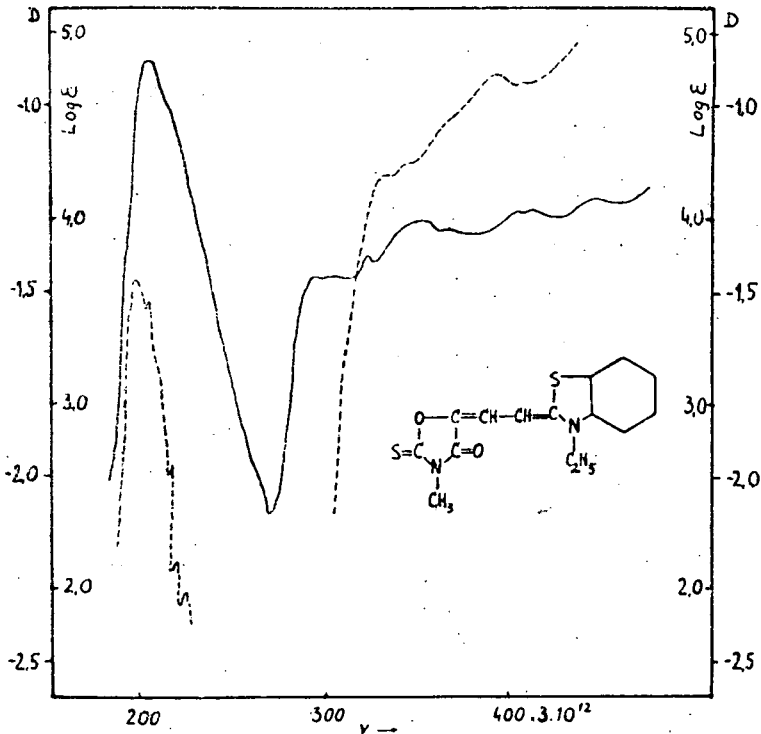


Fig. 1. — The ultraviolet absorption spectra of 5-(2-ethyl-1-benzoxazolidene-ethylidene)-3-methyl-rhodanine.  
soln. ———; ads. - - - - -

in the mesomeric state. This is proved by the effect of planarity or non-planarity of the molecule exerted on the light absorption. The extent of conjugation depends on planarity or non-planarity, respectively.

According to KORTUM and DREESEN [5] the spectrum due to the excitation of the chromophores disappears in consequence of the uniform conjugation connecting the chromophores with polyenic chain, when the molecule behaves like a uniform chromophore. By an earlier statement [6] it was supported that the longer the polyenic carbon chain is the less the difference of the energy between the ground and excited state. Further BROOKER et al. [7] proved that the place and intensity of the first band depend on the basicity of nuclei, i. e. on the oscillation of the charge among the nuclei.

In the present paper the shift of the visible spectrum toward the longer wave lengths due to the influence of adsorption on cellophane surface was stated for the above cyanine dyes. Moreover, a shift to the same direction for the bands in the u. v. range was also observed. It was accounted for the value of energy corresponding to the band shift. This was done taking the difference between the value of the energy of the first band of the solution and that of

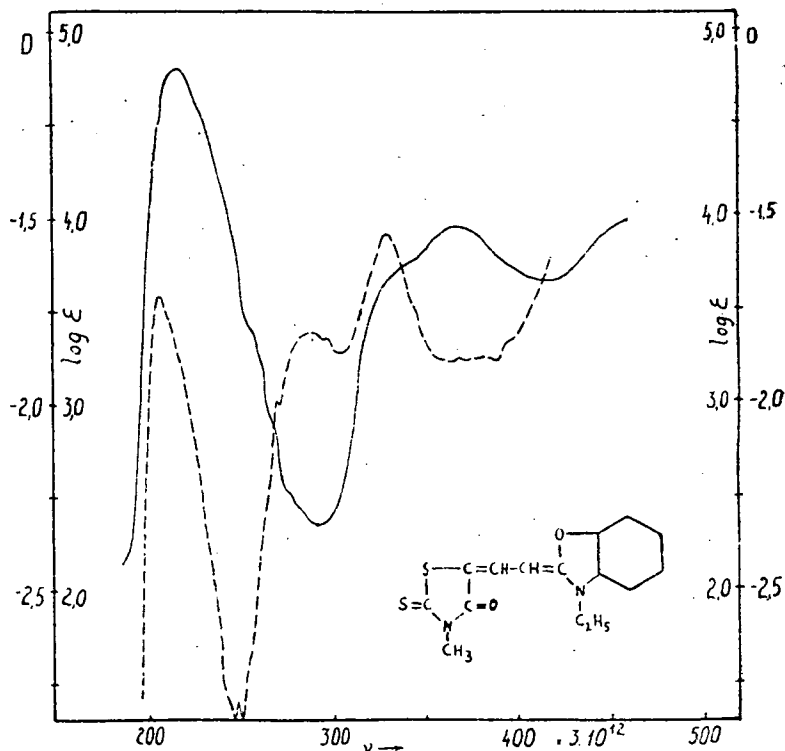


Fig. 2. — The ultraviolet absorption spectra of 3-methyl-5-(2-ethyl-1-benzoxazylidene)-2-thio-2,4(3,5)-oxazoldione, soln. ———; ads. ———

the adsorbed layer. In consequence of the adsorption the change of the relative intensity of the bands appearing in the visible and u. v. range is striking, if compared with each other, as after the adsorption the difference in intensity between the bands diminished. Besides, a sharp additional peak appeared at the side of the longer wave length of the first band.

## 2. Discussion

In one of his papers [8] JELLEY has published that many dye suspensions in liquid show a very narrow light absorption band at the longer wave lengths, with accompanying fluorescence too and that this band disappears in crystalline

state. In his opinion a transition from the dissociated state to the crystalline state through an intermediate molecular state occurred in a true solution showing a characteristic absorption and fluorescence. SCHEIBE et al. [9] observed a change of absorption with the concentration in aqueous solution for such saltlike compounds as polymethyne dyes, and moreover, they noted the appearance of a new band at higher concentrations. This band was attributed to

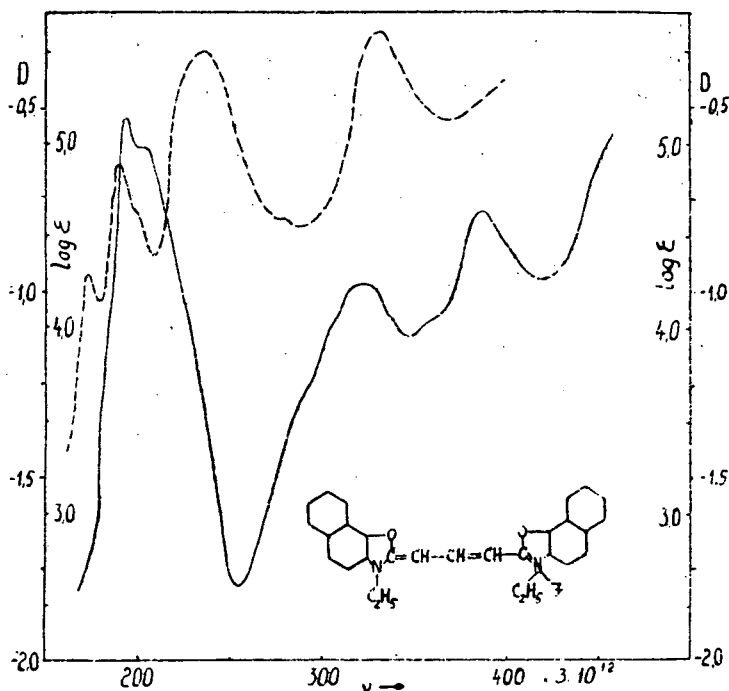


Fig. 3. — The ultraviolet absorption spectra of 1,1'-ethyl- $\beta$ -naphthoxazolo-carbocyanine iodide.  
soln. —————; ads. - - - - -

polymerization. This polymerization was observed especially for isocyanine where the electron-jump is so screened that an extremely narrow and intense band accompanied by noticeable fluorescence band appears. The polymerization, however, turns out to be reversible owing to the disappearance of the narrow band on influence of heating or dilution. Their statement was supported by a strong adsorption of the polymer form on different surfaces, which shifts the bands perceptibly. Besides, they stated that the freshly cut fluorite and the polystyrol do not adsorb. The latter was interpreted by the reduced possibility of the conjunction of the negative ions of dyes owing to the negative charges on the surface. On the other hand the adsorption of the CH-radicals on the surface of polystyrol hinders the polymerization resulting in non-appearance of the characteristic sharp band. Consequently, SCHEIBE stated that the band was not due to the molecular state as assumed by JELLEY, but to polymeriza-

tion, though according to JELLEY's further examinations [10] a polymerization rather than nematic aggregates arose.

As to the adsorption of cyanine dyes on an anisotropic surface like cellophane a reference concerning the fact that the molecules have edge-on orientation, could be found only in the literature. SHEPPARD et al. [11] examining the adsorption on silverhalide grain observed the adsorption to take place ac-

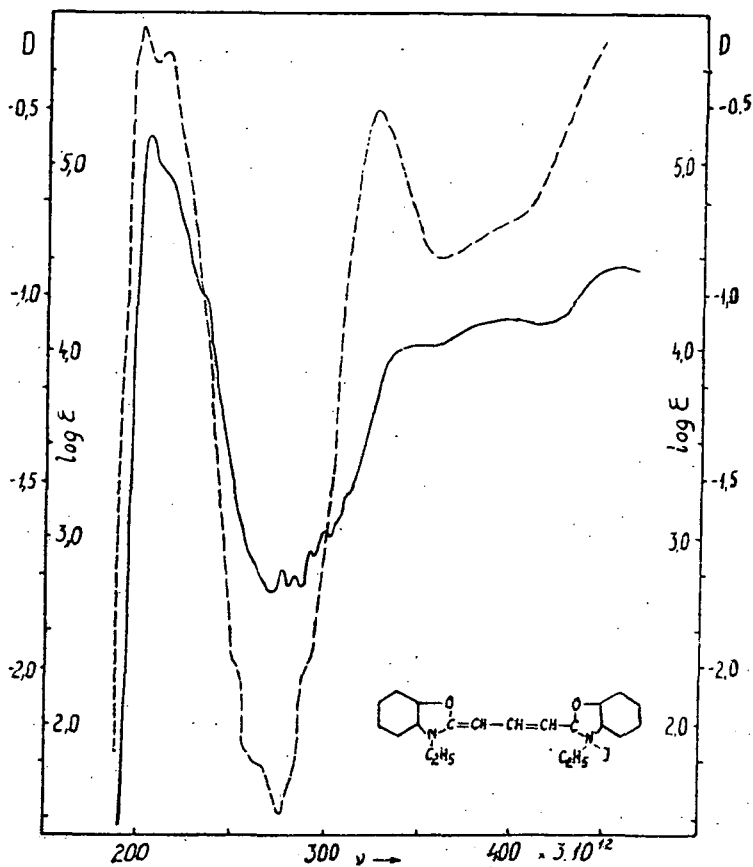


Fig. 4. — The ultraviolet absorption spectra of 1,2-diethyl-benzoxo-carcyanine Iodide, soln. ———; ads. - - - -

According to the LANGMUIR's isotherm. Consequently the edge-on monomolecular layer of dye cations comes into being. The adsorption of cyanine dyes was also thoroughly studied by WEST et al. [12] on photographic emulsion. Besides, the less adsorbing dyes show often discontinuity; isolated molecules and so called »coöperative« phases arise with varying spectral characteristics. Adsorption of several layers has also been supposed and it was stated that the merocyanines, which are not considered as dye-cations, obey the LANGMUIR's



isotherm. Further, the weaker adsorption of the non-planar than that of planar dyes was observed, and in their opinion the adsorption bonds are caused by electrostatic and VAN DER WAALS forces. Particularly strong VAN DER WAALS forces occur for cyanine dyes caused by the unlocalized electrons of conjugated chain and by the amplitude of the movement of the charge through the conjugated chain [13].

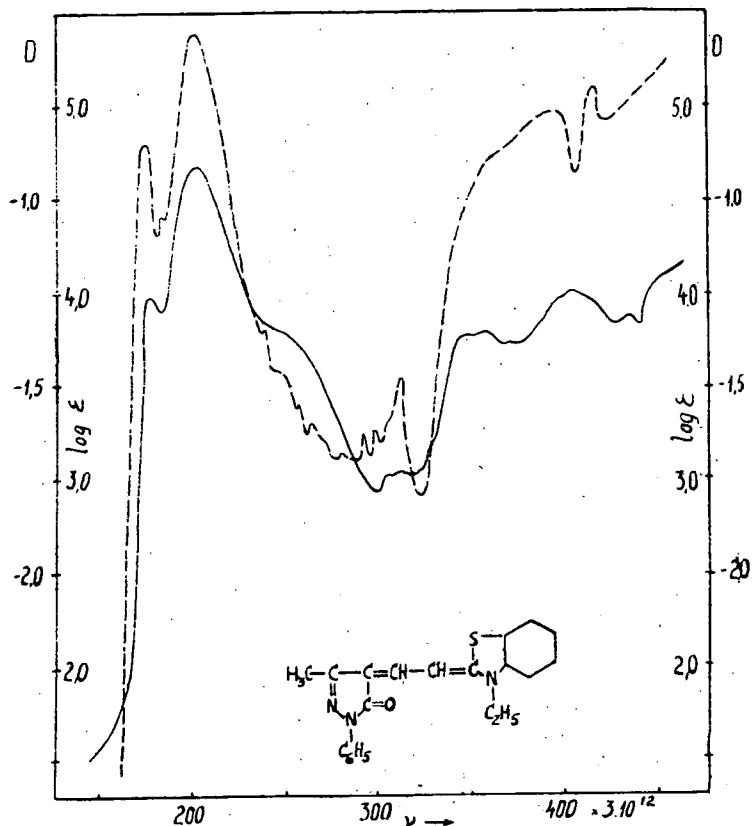


Fig. 5. — 4-(2-ethyl-1-benzthiazolidine-ethylidene)-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone, soln. ———; ads. - - - -

The light absorption of the adsorbed layer on silverhalide was also studied by WEST et al. They observed the change of the absorption with both the increasing covering of the surface (with increasing adsorption) and increasing concentration in solution. By an adsorption of a very slight degree the spectrum shifted toward the shorter wave lengths as compared to that of aqueous solution. This shift was attributed to the isolated adsorbed molecules of dye, the electron levels of which was affected rather by the surface of adsorbent than by other molecules. On adsorption of higher degree the hypsochromic shift was observed to be analogous to the dimeric or polymeric bands in more concentrated aqueous solutions. In the case of some dyes the appearance of a re-

lative sharp band was found on the adsorption of a still higher degree at longer wave lengths. This was attributed by JELLEY and SCHEIBE to the rise of thread-shaped aggregates. On the basis of the investigation of LEERMAKERS et al. [14] many dyes, from which alcoholic or aqueous solutions of higher concentration can not be prepared, show this sharp band in an adsorbed state.

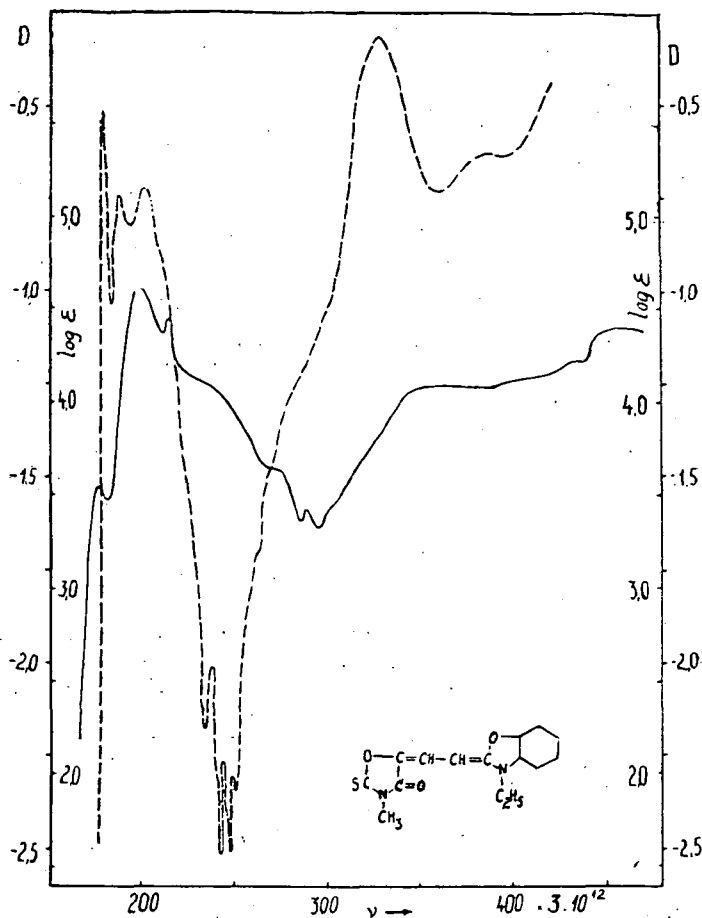


Fig. 6. — The ultraviolet absorption spectra of 3-methyl-(2-ethyl-1-benzthiazolidine-ethylidene)-2-thio-2,4(3,5)-oxazolidene, soln. —; ads. — — —

Bearing in mind the above mentioned facts the process of adsorption would bring about such changes of the spectra as the dimerization or polymerization do in solution of higher concentration. This is supported by the sharp, intensive band appearing at the longer wave length side for III, V, and VI compounds. The shift toward the longer wave lengths proves the di-

minution of excitation energy. The shift occurred in the following order: VI > I = III > II > IV > V. Owing to the slight shift its reason was supposed to be not completely the processes like dimerization or polymerization but only partly. Nevertheless, the appearance of the longer wave length band would prove to play a greater part of polymerization in consequence of adsorption for the VI and III compounds, where the shift is the largest. On the other hand, for the V compound, where the shift is the slightest, the longer wave length band appeared already in the solution which showed the occurrence of polymerization in spite of dilute solution.

It is known, however, that the adsorption involves the release of energy [15]. Thus an other energy is required to excite the free than the adsorbed molecules. This difference of the energy corresponds to the adsorption energy. If greater energy is absorbed in the adsorbed state than in the free one, then the spectrum shifts to the shorter wave lengths. In this case the adsorption energy is less in the excited than in the ground state, and vice-versa.

Hence the differences of energy obtained by the experiments are proportional partly to the adsorption energy. This value is the lowest for the V compounds, showed in the table, where a stronger polymerization may be assumed even in the solution on the basis of the appearance of the longer wave length side band. These data verify LONDON's statement cited above. On the basis of the diminution of the relative differences of heights among the bands in the visible and the u. v. range, however, can be concluded, that the adsorption diminishes the probability of transitions. Again this means the adsorption induced by electrostatic forces diminishes the probability of charge-oscillation among the nuclei.

Table

Compds.	Solution		Adsorbed layer		
	$\nu_{\max}$ cm <sup>-1</sup> x 3 · 10 <sup>12</sup>	$\Delta E_s$ in Kcal	$\nu_{\max}$ cm <sup>-1</sup> x 3 · 10 <sup>12</sup>	$\Delta E_a$ in Kcal.	$\Delta E_s - \Delta a$ Kcal
I	204	58,28	197	56,28	2
II	213	60,85	206	58,99	1,86
III	104	55,43	187	53,43	2
IV	207	59,14	202	57,71	1,43
V	204	58,28	202	57,71	0,57
VI	198	56,57	180	51,43	5,14

### 3. Experimental

The adsorption of the lamellae of cellophane run in the following way. A glass of 200 ml closely tied with wet cellophane — on having been dried — was put in a Petri dish filled with an alcoholic solution of the dye, so as to have a layer of a solution of 0,5 cm over and under the cellophane. Having the pattern adsorbed it was washed thoroughly to eliminate the crystals of the dye deposited on the surface. The lamellae were cut in dry condition.

The absorption curves were determined using a BECKMAN Model DU Photoelectric Quartz Spectrophotometer in the interval of 3 m $\mu$ . On the absorption curves of the solutions the molar extinction coefficients were plotted against the wave lengths, while in the case of the adsorbed layers the optical density ( $\log I_0/I$ ). The values of energy were computed by the usual formula:  $E = h \cdot \nu \cdot N$ .

\* \* \*

I wish to extend my thanks to prof. A. KISS for calling my attention to the problem and for his appreciable suggestion.

### References

- [1] Sheppard, S. E., R. H. Lambert, R. L. Keenan: *J. Phys. Chem.*, **36**, 174 (1932).
- [2] Hausser, R. W.; R. Kuhn, A. Smakula: *Z. phys. Chem., B.* **29**, 321 (1935); *ibid.*, **B. 29**, 328 (1935); *ibid.*, **B. 29**, 384 (1935).
- [3] Blout, E. R., M. Fields: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 189 (1948).
- [4] Scheibe, G.: *Z. Angew. Chem.*, **52**, 631 (1939); *Z. Elektrochem.*, **47**, 73 (1941).
- [5] Kortüm, G., G. Dreesen: *Ber.*, **84**, 182 (1951).
- [6] Hertel, E., U. Siegel: *Z. phys. Chem., B.* **52**, 167 (1942).
- [7] Brooker, L. G. S. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 199 (1942); *ibid.*, **67**, 1869 (1945); *ibid.*, **67**, 1875 (1945); *ibid.*, **67**, 1889 (1945); *ibid.*, **73**, 5326 (1951); *ibid.*, **73**, 5332 (1951).
- [8] Jelley, E. E.: *Nature*, **138**, 1009 (1936).
- [9] Scheibe, G., A. Mareis, H. Eczer: *Naturwissenschaften*, **25**, 474 (1937); G. Scheibe, A. Kandler: *ibid.*, **26**, 412 (1938).
- [10] Jelley, E. E.: *Nature*, **139**, 631 (1937).
- [11] Sheppard, S. E., R. H. Lambert, R. D. Walker: *J. Chem. Phys.*, **7**, 265 (1938).
- [12] West, W. B. H. Carrol, D. H. Whitcomb: *J. Phys. Chem.*, **56**, 1054 (1952).
- [13] London, F.: *J. Phys. Chem.*, **46**, 305 (1942).
- [14] Leermakers, J. A., B. H. Carrol, C. J. Stand: *J. Chem. Phys.*, **5**, 878 (1937).
- [15] Roberts, J. K.: *Some Problems in Adsorption*, Cambridge University Press, 1939

## STUDIES ON THE LIGHT ABSORPTION OF WATER-ALCOHOLIC SOLUTIONS IN THE NEAR INFRARED SPECTRUM RANGE

By G. L. SZEPESY, J. CSÁSZÁR and L. LEHOTAI

Institute of General and Physical Chemistry, The University, Szeged

(Received June 5, 1956)

In this paper the effect of alcohol, LiCl, CsCl and  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  on the light absorption of the water in the near infrared was studied.

1. On the basis of our examinations made on the series of alcohol-water it was found that the band at  $1,2 \mu$  may be attributed to mole-association, while at  $0,99 \mu$  is the overtone of some O-H ground vibration. Besides, the change of the absorbability of water is due to the influence of alcohol in consequence of the formation of alcohol-water collective associata. The formation of these associata reaches equilibrium at the alcohol-water ratio of 1:4 molecules, i. e., one mole alcohol associates with 3-4 moles of water in the collective associata.

2. Due to the influence of LiCl and CsCl, respectively the absorbability of water increased in the spectrum range at  $1,30-0,99 \mu$  stronger in the case of CsCl. On the basis of our interpretation of this fact it was supposed that the  $\text{Li}^+$  and  $\text{Cs}^+$  ions play a part similar to that of the nuclei in the formation of associata, so the increase of the associata causes the increase of the absorbability.

3. That the  $\text{Ni}^{++}$  ion has its own absorption of light in the range of  $1,20-0,99 \mu$  was shown by the examinations made with aqueous solutions of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ .

The electronic origin of the band appeared in this range, was stated, i. e., this band is not due to the overtone of the ground vibration of the hydrated ion.

Concerning the examinations of the solutions of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ , the slight effect of  $\text{ClO}_4^-$  ions on the absorption of water in the near infrared was shown.

On the basis of the investigations by ILSE, HARTMANN and SCHLÄFER [1], [2] and KISS [3] the absorption bands — appearing in the visible range — of unoccupied d-orbital of hydrated metal ions and electrostatical complexes are caused by splitting of the *d* term into several terms or by intercombination. There appears as many bands as are the transitions possible among the split terms. The number of terms arising from the splitting of the ground term again depends on the potential-symmetry of the bound radicals, on the number of the unshared electrons and on the ground term.

The aim of this paper is to investigate in what wave length range the term-splitting band appears. Examinations were made regarding the absorption spectrum of  $\text{Ni}^{++}$  ion in the range  $0,9-1,3 \mu$ .

### Experimental

Metal salts LiCl and CsCl and  $\text{HClO}_4$  »Merck p. a.« were used for solutions.  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  was prepared from cobalt free  $\text{NiCl}_2$  »Merck p. a.« solving its carbonate in  $\text{HClO}_4$  and crystallising it. Ethanol and tridistilled water were used as solvents. The concentrations of the solutions were given in mol/1000 g solution and the following equation for its calculation:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{(a+b) \cdot M}$$

where  $a$  is the quantity of the material in question in grams,  $b$  means grams of the other component present i. e. of the solvent,  $M$  the molecular weight of the substance solved. The series of alcohol-water, LiCl-water and  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ -water were prepared with dilution, the concentrations were given in weight concentration measuring the volume of the solution and calculated the weight concentrations on the basis of the determinations of the specific gravities. Both the weighing and the dilution were made by weight.

The spectra were determined by BECKMAN Model DU spectrophotometer using standard cells of 1,0 cm and reading at intervals of 10  $m\mu$ .

### Results and discussion

a) *Series of alcohol water.* Since water or mixture of alcohol and water are employed in general as solvents for inorganic salts i. e. complexes, it was the absorption bands of these solvents that were studied in the range of 0,9—1,3  $\mu$  (Fig. 1, curve 1). The bands were obtained for distilled water, as compared to air, at 1,2 and 0,99  $\mu$  in fair agreement with the examinations of COLLINS [4] and other authors [5], [6]. In MECKE's opinion [7], [8]; [9]. infrared spectrum of pure water may be attributed to valency and deformative vibrations. PLYLER [10] observed the ground vibration of  $\nu_2$  and  $\nu_3$  at 6,27 and 2,60  $\mu$ . According to MECKE et al. [11], [12], [13] the other bands of water appeared in the visible and in the near infrared are the overtones of these ground vibrations. STANSFELD [14] demonstrated that, the temperature, especially of higher degrees, shifts the

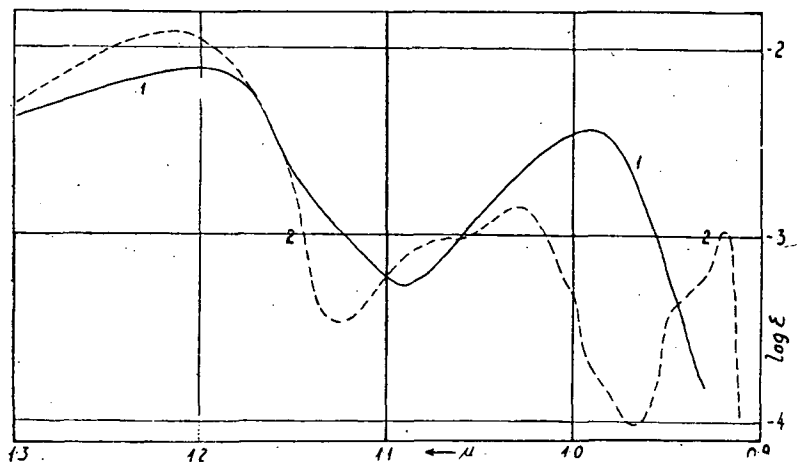


Fig. 1. Curve 1.:  $\text{H}_2\text{O}$ , Curve 2.:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (measured with reference to air, calculated with the concentration of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , respectively).

bands to a slight extent in the range at 1,2—3,2  $\mu$ , making the molecular association responsible for it [15]. In COLLINS' opinion [4] a difference may be found between the spectrum of liquid water and that of its vapor in the bands at 0,97 and 1,2  $\mu$  owing to the presence of molecules of various kinds.

Absorption bands may be also found in the same range for ethylalcohol [16], [17], [18]. Our measurements are somewhat differing from those in the literature. The appearance of a new band has been observed at 0,92  $\mu$  with an inflection about 0,94  $\mu$ . A sharp band was noted at 1,03  $\mu$ , besides a weak one appeared at 1,08  $\mu$ . The above mentioned authors must have likely observed the overlapping of these two bands (Fig. 1, curve 2).

The band at 1,2  $\mu$  lies about there where these authors had observed it. The band appeared at 0,92  $\mu$  is missing for pure water, consequently may be attributed to the overtone of some of the C—H ground vibrations.

The spectra of alcohol-water mixtures at various proportions with reference to air and the validity of BEER's law have been examined. The log molecular extinction coefficient of both the alcohol and of water was calculated with  $D_{\max}$  values obtained experimentally for the mixtures by the law of BEER and LAMBERT:

$$\log \varepsilon = \log D - \log c,$$

where  $c$  means the molarity of alcohol and of water, respectively, and  $D$  is the optical density  $\log I_0/I$ . The optical density of mixed solutions, at a given wave length, is composed of the optical densities of the components in pure state obtained at same wave length, unless the components affect each other.

$$D_{\text{mixt.}} = D_1 + D_2.$$

The molecular extinction values,  $\log \varepsilon_a$  and  $\log \varepsilon_w$  have been read for the spectra of pure alcohol and of pure water, respectively, at wave lengths where the mixed solutions had their maximum, wherefrom the optical densities are:

$$D_a = \varepsilon_a \cdot c_a \quad \text{and} \quad D_w = \varepsilon_w \cdot c_w,$$

where  $c_a$  and  $c_w$  mean the concentration of the alcohol and that of water, respectively, contained in the mixtures. So:

$$D_{\text{mixt.}} = \varepsilon_a \cdot c_a + \varepsilon_w \cdot c_w.$$

If the value of the  $D_{\max}$  thus obtained is derived by the concentration of the alcohol or of the water contained in the mixture, the molecular extinction coefficient of the alcohol or of the water present in the mixture can be calculated on the basis of the spectrum of pure alcohol and that of pure water. Should the extinction values agree with those of the experiment, then the absorption of the mixture obeys BEER's law.

On the basis of the logarithms of the data thus obtained it could be stated with increasing concentration of the alcohol, as follows:

1.  $\log \varepsilon_{a, \max}$  of the band found about 1,20  $\mu$  considerably differs from the calculated one, this deviation being positive and decreasing when the concentration of the alcohol increases. However BEER's law appeared to hold true from about eight molecules and further increased alcoholic concentration.

2. At the same wave length the deviation of  $\log \varepsilon_{w,\max}$  found is negative as compared to the calculated one and increases in the negative direction with increasing alcohol concentration. The deviation becomes positive and of a low value at about 8—12 molecular alcoholic concentration and, on increasing further the concentration, BEER's law appears to hold true.

3. The data of our calculations indicate that at the band of about  $1,00\mu$  BEER's law is valid for both the alcohol and water, except the first mixture where significant negative deviation was shown in both cases.

In the opinion of earlier authors these bands may be attributed to molecular association verified by COLLINS [19] on the basis of the influence of temperature of these bands. Thus they are caused by di- and trihidrol molecules, respectively. According to our calculations the absorbability of the alcohol-water mixture is greater, regarding the alcohol, and less, regarding the water, as compared to the computed one. In both cases the absorbability decreases with the concentration of the alcohol. This may be explained when the decrease of the concentration of the associata of alcohol and water, respectively, is assumed, as the collective associata of alcohol-water arise. At about a medium mole-ratio this process leads to equilibrium proved — in spite of the further increase of the alcoholic concentration — by the validity of BEER's law. No such deviations could be found for the band at about  $1,00\mu$ . This suggests that this band cannot be attributed to the mole-association, though a deviation was found between the observed and calculated values at a lower alcoholic concentration. At present no interpretation of this phenomenon can be given.

The afore-mentioned opinion is supported by Fig. 2, which contains the spectra of the series of alcohol-water mixture with reference to alcohol and calculating the  $\log \varepsilon$  value with water concentration. For the reference cell contains

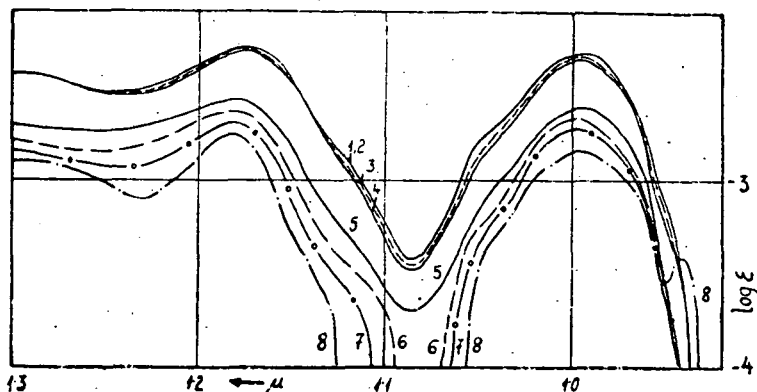


Fig. 2. Series of alcohol-water measured with reference to alcohol, calculated with the concentration of  $H_2O$

	Conc. of $H_2O$	Conc. of $C_2H_5OH$		Conc. of $H_2O$	Conc. of $C_2H_5OH$
1.	32,68 mol/l	8,92 mol/l	5.	23,98 mol/l	12,33 mol/l
2.	40,80 "	5,75 "	6.	16,55 "	15,23 "
3.	64,66 "	4,24 "	7.	13,23 "	16,53 "
4.	46,92 "	3,36 "	8.	11,35 "	17,77 "



the alcohol in higher concentration than the mixture, the absorption due to alcohol-alcohol associata is filtered. The split of the band into two bands (1,30 and 1,19  $\mu$ ) at about 1,20  $\mu$  can be seen in Fig. 2 and because of the coincidence of the spectra BEER's law is valid up to medium alcoholic concentrations. For those alcoholic concentrations, whence — with reference to the air — the BEER's law became valid, however, gradually increasing deviations have been shown.

The interpretation of this phenomenon is as follows. The spectrum, with reference to the air, is due to three components: water-, alcohol- and alcohol-water associata. Using alcohol in the reference cell the alcohol associata are filtered and this is proved by the splitting of the band and by the decrease of the absorbability as compared to the absorption of pure alcohol or water and that of alcohol-water mixture determining the absorption with reference to air. In case of pure water the alcohol used for reference diminishes the height of the first band of the water due to absorption at the same spot. The alcohol added to the mixture draws a part of the molecules of the water to produce alcohol-water associata, thus the number of di- or trihidrol molecules are diminished. Consequently, the absorbability has to decrease with increasing alcoholic concentration. So the validity of BEER's law was found up to medium alcoholic concentration. An equilibrium of the formation of the alcohol-water associata was stated above at medium alcohol-water ratio. To attain this equilibrium, the concentration of the di- or trihidrol molecules decreases owing to the fact that molecules of water are drawn to produce alcohol-water associata followed by the decrease of absorbability. On the other hand, the concentration of the alcohol-water associata increases which presumably increases the absorbability too. Owing to the two contradictory effects the BEER's law is valid as long as the equilibrium is not attained. Having attained it, no more alcohol-water associata are produced, the concentration of the alcoholic molecules will simply diminish, decreasing simultaneously also the concentration of alcohol-water associata. Owing to the coöperation of these effects the extinction of the resulting curve will decrease. As the turning point is at about eight moles of the alcohol and thirty-two moles of the water, respectively, for both series, it may be supposed that the associatum is produced by one molecule of the alcohol and 3 to 4 molecules of the water. On the basis of these and owing to the shift of the curve toward the shorter wave lengths a greater interaction may be assumed between the molecules of alcohol and that of water than between the alcohol-molecules of the alcohol or the water-molecules of the water itself. Consequently the quasi crystalline structure of the water is disturbed not only by ions [20], but also by other liquids able to associate e. g. alcohols.

b) *Series of LiCl and CsCl solutions.* COLLINS [19] noted, as mentioned above, the spectra of the pure water and those of the solution will not coincide if the dissolved material has its effects on the absorption of water, or it has its own absorption. If the solution has less absorbability compared with that of the pure water, the dissolved material exerts its effect on the absorption of the water. On the basis of solvation theory this means the dissolved material produces a compound loosely bound with water whereby the solution absorbs less. On the other hand dehydrated materials have no effect on the absorption of the water, COLLINS, however, observed deviations from these statements, the inter-

pretation of which was given by LIVENS [21]. If the dissolved material possesses stronger absorption bands than the pure solvent, then the solvent absorbs less. Besides, earlier [22] it was found, that fixed water has a less absorbability than free one, and GANZ [23] established an agreement between the effect of the temperature and that of the dissolved salt on the basis of his examinations made on the solutions of colourless salts.

Bearing in mind the above mentioned facts the spectra of the solutions of LiCl, H<sub>2</sub>O and those of CsCl were examined with reference to air in ten various dilutions and calculated the values of  $\log \epsilon_{\max}$  with the concentrations of the water in every case at the bands of 1,02 and 0,99 $\mu$ . At both bands the absorbability increased with increasing concentration of the salt reference to that of pure water. At the same time it was examined whether the ions mentioned above possess their own absorption on this range determining the absorptions of the solutions with reference to water.

In these cases, however, the absorption of light was not observed showing that the ions possess no absorption on this spectrum range. AZZAM [24] computed by means of statistical mechanics that the hydration number of Li<sup>+</sup> ion is six. The ion of Cs, however, does not hydrate shown on the basis of density measurements [20] and partial mole-volume [25], respectively. Moreover STEWART [26] has shown — examining the alcoholic solution of LiCl — the participation of both Li<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions with the molecules of solvents in the development of the cibotactic structure of the liquid. GANZ [23] studying the influence of dissolved salts pointed out the slight effect of Cl<sup>-</sup> ions exerted on the absorption of water. It is known, however, that the complex-formation starts at higher concentration, which, in GANZ's opinion, would decrease the effect exerted on the absorption of water.

Considering the afore-said statements LiCl.H<sub>2</sub>O would exert an effect on the molecules of water. In spite of this effect the absorbability of the solution increased. The same was shown in the case of CsCl, though to a greater degree. It was repeatedly verified that the band at 1,2 $\mu$  may be attributed to molecule-association. Accordingly, the increase of the absorption means the increase of the number of associated molecules. Taken into consideration STEWART's statements, Li<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions may be supposed to play such a role as the nuclei in forming the associata with the molecules of the solvent involving the increase of the concentration of the associated molecules and consequently that of the absorbability. The absorption was found greater in the case of the solution of CsCl than in that of LiCl. Its possible reason is that Cs<sup>+</sup> ions do not hydrate, thus there is no binding of water molecules. So it may be interpreted the apparent contradiction that the mentioned ions, though they do not possess their own absorption, still increase the absorption related to water.

c) *Series of Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> solutions.* Coloured metal ions possess definite absorption in the visible range attributed to the electrons of 3d-orbital [28], [29], [30]. The question arises, whether the bands in the near infrared are of electronic origin. DREISCH and KALLSCHEUER [31] studying various Cu, Ni and Co salts found qualitatively and quantitatively the same absorption in the near infrared shown by the salts of the same cation with various anions except the cupric acetate. The studies were extended also on the solutions of other coloured metal salts

with similar results [5]. Besides it was stated that the spectra of all the solutions of salts examined showed more or less a fine structure and the absorption bands of the same cation but with various anions differ from each other only in the fine structure, which can be explained by the appearance or arising of the effect of hydrated ions. Studying the infrared spectra of Co-amine complexes [32] vibrational bands in the far infrared were found, the overtones of which may spread to the near infrared. On the other hand, definite electronic bands were found in the near infrared investigating uranium and plutonium salts [33].

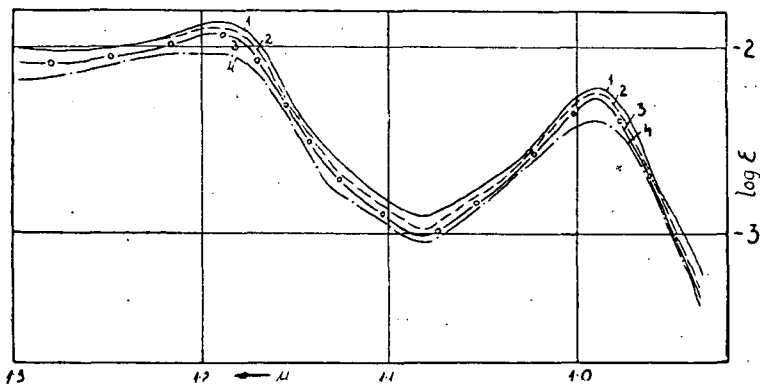


Fig. 3. Series of  $\text{HClO}_4$ , measured with reference to air, calculated with concentration of  $\text{H}_2\text{O}$

	Conc. of $\text{HClO}_4$	Conc. of $\text{HClO}_4$
1.	5,128 mol/l	3,369 mol/l
2.	4,542 "	0,761 "

For further examinations  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  was used as the  $\text{Cl}^-$  ions may have an effect on the absorption of water and owing to the slight complex-forming ability of the  $\text{ClO}_4^-$  ions [3], [35], [36]. In a series of examinations the effect of  $\text{HClO}_4$  on the absorption bands of water has been studied (Fig. 3). In JÖRGENSEN's statement [6] the  $\text{HClO}_4$  exerts only a third of the effect of the  $\text{HNO}_3$ . Our examinations, extended to the near infrared, stated the appearance of a new band at about  $1,3 \mu$  and the slight shift of the band at about  $1,2 \mu$  to the shorter wave lengths. The increasing concentration of the  $\text{HClO}_4$  increased the absorption. These effects may be assumed to be due to the formation of  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions. Namely, LECOMTE [37] observed the appearance of new bands at about  $3,4$  and  $2,4 \mu$  attributed to hydrate bond of  $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$  and  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions, respectively. Owing to the appearance of a new band also at about  $1,3 \mu$  for the series of alcohol-water with reference to alcohol, the close agreement between the vibrational energy of the hydrate bond of  $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$  and that of the alcohol-water associatum may be assumed. The effects themselves are not too strong, thus the effect of  $\text{ClO}_4^-$  anions has to be slight for metal perchlorates.

In the serial measurements with the solution of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  of various concentrations with reference to air and computing the extinction with the concentration of water, the gradual appearance of the two well-known absorption bands of water was observed when decreasing the concentration of  $\text{Ni}^{++}$  ion (Fig. 4, a. series). On the other hand determining the spectrum with reference

to solvent and computing the extinction with the concentration of  $\text{Ni}^{++}$  ions a twin band was observed at about  $1,12 \mu$  which more or less obeys the BEER'S law (Fig. 4 b. series). The extinctions of spectrum series were calculated:

$$\frac{\epsilon_{\text{Ni}} \cdot c_{\text{Ni}} + \epsilon_{\text{W}} \cdot c_{\text{W}}}{c_{\text{W}}}$$

where  $\epsilon_{\text{Ni}}$  means the molar extinction coefficient of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  (on the basis of the data of Fig. 4 b.),  $\epsilon_{\text{W}}$  is the molar extinction coefficient of water (on the basis of Fig. 1),  $c_{\text{Ni}}$  and  $c_{\text{W}}$  mean the concentrations of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  and water, respectively. The deviations between the observed and calculated extinctions are positive and taking the fluctuations as experimental error, constant. Owing to the positive deviation the  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ , apart from its own absorption, in-

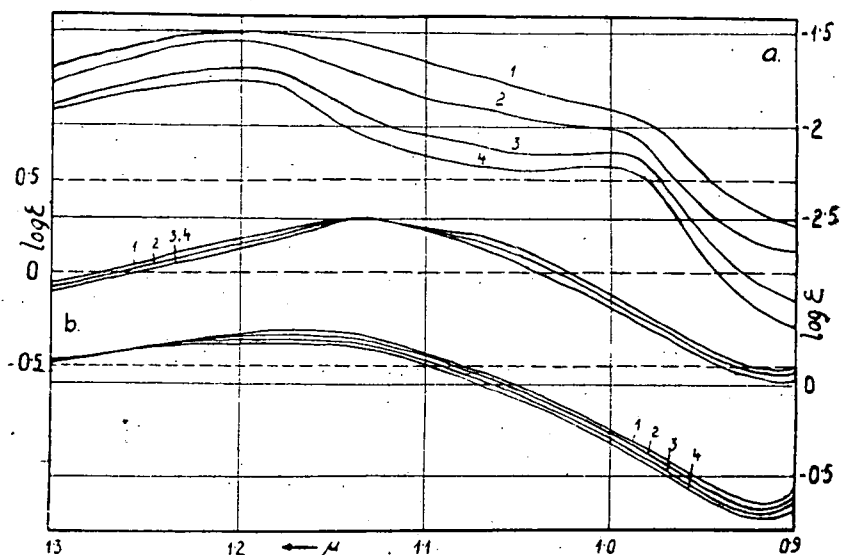


Fig. 4. a: Series of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  measured with reference to air, calculated with the concentration of  $\text{H}_2\text{O}$  (concentration values in Table 5.; values of  $\log \epsilon$  on the right).

b: Series of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  measured with reference to  $\text{H}_2\text{O}$ , calculated with the concentration of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  (values of  $\log \epsilon$  on the left).

	Conc. of $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$		Conc. of $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$
1.	1,011 mol/l	3.	0,569 mol/l
2.	0,763 "	4.	0,419 "

c: Series of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  in the mixture of alcohol-water measured with reference to the same mixtures of solvents, calculated with the concentration of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  (values of  $\log \epsilon$  on right).

	Conc. of $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	Conc. of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Conc. of $\text{H}_2\text{O}$
1.	0,078 mol/l	3,565 mol/l	46,156 mol/l
2.	0,088 "	7,665 "	35,904 "
3.	0,092 "	14,432 "	18,602 "
4.	0,099 "	20,002 "	4,357 "

creased the absorbability of the water related to pure water. Thus it was assumed that the own absorption of  $\text{Ni}^{++}$  ion present dominates in the solution. This was verified by the series of measurements followed. Making several mixtures of nearly identical concentrations of  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  but with various alcohol-water ratio the spectra were determined with reference to the mixture of the same alcohol-water ratio (Fig. 4 c. series). The curves of the spectra have the same slopes thus supporting their electronic origin. Should this band be attributed to the ground vibration or to the overtone of any ground vibration, the various mixing ratios of the solvent mixture would have an effect on the vibrational state of the solvated  $\text{Ni}^{++}$  ion which would result a change in the spectrum.

The spectra of the same series were determined in the range of 700  $\text{m}\mu$  with reference to alcohol-water mixture but finding the band of each solution at the same place proves that the cause of the appearance of this band in the visible range is identical with that of the band in the near infrared. The correctness of our assumption is proved also by BALLHAUSEN's recently published quantummechanical calculations [38].

\* \* \*

The authors wish to express their appreciation to Prof. Á. KISS for his interest and helpful advice in the course of their work.

#### References

- [1] Ilse, F. E., H. Hartmann: Z. Naturforschung, **6a**, 751 (1951).
- [2] Hartmann, H., H. L. Schläfer: Z. Naturforschung, **6a**, 754 (1951).
- [3] Kiss, Á.: a) Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. O. Közl. **6**, 37, 77 (1955).  
b) Z. anorg. allg. Chem., **282**, 141 (1955).  
c) Sonderdruck Tagungsber. Chem. Ges. D. D. R. Hauptjahrestagung (1954).
- [4] Collins, J. K.: Phys. Rev., II. S, **20**, 486 (1922).
- [5] Dreisch, T. H., N. Trommer: Z. phys.-Chem., **B37**, 37 (1937).
- [6] Jörgensen, K.: Acta Chem. Scand., **8**, 175 (1954).
- [7] Mecke, R.: Elektrochem., **36**, 589 (1930).
- [8] Mecke, R.: Z. Phys., **64**, 173 (1930).
- [9] Mecke, R.: Z. phys. Chem., **B16**, 409, 421, 171 (1932).
- [10] Plyler, E. K.: Phys. Rev., **39**, 77 (1932).
- [11] Mecke, R.: Z. Phys., **81**, 313 (1933).
- [12] Baumann, W., R. Mecke: Z. Phys., **81**, 445 (1933).
- [13] Fraudenberg, K., R. Mecke: Z. Phys., **81**, 463 (1933).
- [14] Stansfeld, B.: Z. Phys., **B74**, 460 (1932).
- [15] Rao, R.: Proc. Roy. Soc. London, (A) **130**, 489, 814 (1931).
- [16] Weniger, W.: Phys. Rev., **31**, 388 (1910).
- [17] Sappenfield, J. W.: Phys. Rev., **33**, 37 (1929).
- [18] Plyler, E. K., T. Burdine: Phys. Rev., **35**, 605 (1930).
- [19] Collins, J. K.: Phys. Rev., **26**, 771 (1925).
- [20] Bernal, H. D., R. H. Fowler: J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933).
- [21] Livens: Phys. Z., **41**, 660 (1913).
- [22] Schäffer, E. J., M. G. Paulus, M. C. Jones: Z. phys. Chem., **A90**, 561 (1915).

- [23] Ganz, E.: Z. phys. Chem., **33**, 163 (1936).  
[24] Azzam, A. M.: Z. Elektrochem., **58**, 889 (1954).  
[25] Darmoir, E.: J. Phys. Radium, **2**, 2 (1941).  
[26] Stewart, G. W.: J. Chem. Phys., **2**, 147 (1934).  
[27] Doehleman, E., H. Fromherz: Z. phys. Chem., **A171**, 355 (1935).  
[28] Ladenburg, R.: Naturwissenschaften, **8**, 5 (1920).  
[29] Pestemer, M., P. Bernstein: Z. anorg. all. Chem., **223**, 121 (1935).  
[30] Kato, S.: Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo, **13**, 49 (1930).  
[31] Dreisch, Th., O. Kallscheuer: Z. phys. Chem., **B45**, 19 (1940).  
[32] Duval, R., C. Duval, J. Lecomte: Compt. Rend., 1632 (1947).  
[33] Rohmer, R., R. Freymann, A. Chevet, P. Hamon: Compt. Rend. 347 (1950).  
[34] Fajans, K.: Naturwissenschaften, **11**, 165 (1923).  
[35] Fromherz, H., W. Menschik: Z. phys. Chem., **B3**, 1 (1929).  
[36] Fromherz, H., Kim Hau Lin: Z. phys. Chem., **A153**, 321 (1931).  
[37] Lecomte, J.: J. Chim. Phys., **50**, C. 54 (1954).  
[38] Ballhausen, J. C.: Dan. Mat. Fys. Med., **29**, no. 8 (1955).





## INDEX

F. Berencz—W. Kojós—R. Pauncz: Theoretical Examination of the Dibenzo-Derivatives of Perylene .....	3
J. Dombi—R. Horvai: Über die Konzentrationsabhängigkeit der spektralen Wirkung der Sekundärfluoreszenz .....	9
A. Budó—J. Dombi—L. Szöllösy: Über die Bestimmung der absoluten Quantenausbeute fluoreszierender Lösungen .....	18
L. Gombay—M. Zöllei: Über den Zersetzungsprozess bei der Verdampfung des Kadmiumsulfidpulvers .....	28
L. Gombay—N. Marek: Über die lichtelektrischen Eigenschaften der durch Sulfidierung von aufgedampften Kadmiumschichten hergestellten Halbleiter .....	34
J. I. Horváth—J. Gyulai: Über die Erhaltungssätze des elektromagnetischen Feldes in bewegten Dielektriken .....	39
J. Császár—E. Horváth—L. Lehotai: Der Lichtabsorptionsmechanismus der $\alpha,\alpha'$ -Dibrydyl und o-Phenantrolin Komplexe .....	49
J. Császár—J. Balog—L. Lehotai: Über die Lichtabsorption von koordinativ gesättigten Chlorokomplexen .....	56
G. Fodor, unter Mitarbeit von J. Lestyán—K. Koczka—J. Tóth—Ö. Kovács—M. Halmos—I. W. Vincze: Die Bestimmung der absoluten Konfiguration einiger tertiärer Amine und quaternärer Ammoniumsalze .....	62
G. Fodor—K. Koczka: Une nouvelle réaction de cyclisation des amino-alcools. Préparation: du 2-imido-4,5-cyclopentano-1,3-oxazolidine .....	74
G. Fodor—I. Sallay—F. Dutka: Quaternary Ammonium Salts Derived of (—) Lupinine .....	77
G. Fodor—I. Sallay—F. Dutka: The Configuration of Retronecine and of Related Compounds (Stereochemistry of Pyrrolizidine Alkaloids. Part II) .....	80
M. Halmos: Preparation of Pure Hypophosphorous Acid .....	85
J. Hires—J. Balog: Untersuchungen über die cis-trans-Isomeren von Schiff-Basen auf Grund des Absorptionsspektrums .....	87
J. Hires—H. Jancsó: Refraktometrische Untersuchung der Azomethin-Bindung in Schiff-Basen .....	95
A. Kiss: Über die Bedeutung der Absorptionskurven in der Strukturforschung gelöster Komplexe .....	101
Ö. Kovács—G. Paszt—K. Grüner: New Syntheses of ( $\pm$ ) Phenilalaninol .....	111
L. Ötvös—F. Sirokmán: Contribution to the Correlation of Steric Structure with Dissociation Constants in Organic Compounds. I. Bases .....	118
F. Sirokmán—L. Ötvös: Contribution to the Correlation of Steric Structure with Dissociation Constants in Organic Compounds. II. Carboxylic Acids .....	127
T. Széll—A. Bajusz: Preparation of 2-Hydroxy-4-nitro-propiofenone .....	137
G. L. Szepesy: The Light Absorption of Some Cyanine Dyes Adsorbed on Cellophane .....	140
G. L. Szepesy—J. Császár—L. Lehotai: Studies on the Light Absorption of Water-Alcoholic Solutions in the Near Infrared Spectrum Range .....	149

A kiadásért felelős: Budó Ágoston  
1956.

A kézirat nyomdába érkezett: 1956 október. Megjelenés: 1956 december.

Példányszám: 500

Ábrák száma: 62.

Terjedelem: 14 (A/5) ív

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



TOMI PRIORES:

Acta Chemica, Mineralogica et Physica, Tom. I,	Fasc. 1—2, 1928—29.
” ” ” ” ”	Tom. II, Fasc. 1—2, 1932.
” ” ” ” ”	Tom. III, Fasc. 1—3, 1934.
” ” ” ” ”	Tom. IV, Fasc. 1—3, 1934.
” ” ” ” ”	Tom. V, Fasc. 1—3, 1937.
” ” ” ” ”	Tom. VI, Fasc. 1—3, 1938.
” ” ” ” ”	Tom. VII, Fasc. 1—3, 1939.
Acta Chemica et Physica	Tom. I, Fasc. 1—2, 1942.
” ” ” ” ”	Tom. II, Fasc. 1—6, 1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series, Tom. I,	Fasc. 1—4, 1955.

